

## COME STA CAMBIANDO LA CHIMICA INDUSTRIALE. NOTA 2: “ON PURPOSE” PROPILENE DA BIOMASSE

Ferruccio Trifirò

In questa nota è stata esaminata la sintesi di propilene da biomasse a partire da diverse materie prime e con catalizzatori differenti. In particolare il biopropilene è stato ottenuto da glicerina per reazioni di idrogenazione e deidratazione, da etanolo per deidratazione ad etilene, oligomerizzazione e reazioni successive di metatesi, o di cracking, da etanolo per deidrogenazione ad acetaldeide e reazioni successive di condensazione ad acetone, da idrogenazione di acido propionico ottenuto per fermentazione da zuccheri, da deidrogenazione di propano ottenuto come coprodotto nella sintesi di green diesel da oli vegetali e da gas di sintesi per via diretta o indiretta ottenuto per gassificazione di materiale lignocellulosico.



In una precedente nota [1] si era trattata la produzione di propilene “on purpose” per metatesi, dove venivano utilizzate altre olefine provenienti essenzialmente da combustibili fossili. In questa nota saranno trattate le diverse possibili vie di produzione di propilene “on purpose” a partire da biomasse. Diverse sono le vie per produrre biopropilene a partire da biomasse [2], che però non sono state ancora ottimizzate per diventare reali alternative di quelle a partire da idrocarburi fossili. In questa nota approfondiremo solo le vie riportate in Tab. 1 [3], non verranno trattate la produzione di biopropilene dalla deidratazione del biobutanolo a buteni e successiva reazione di self-metatesi, l'utilizzo di oli vegetali in un impianto di cracking catalitico di frazioni petrolifere per ottenere bio-olefine e la produzione di biopropanolo direttamente per fermentazione. In questa nota saranno riportati solo dati ricavati da recenti pubblicazioni, proprio per evidenziare come sta cambiando la ricerca nel campo della chimica industriale.

**Tab. 1 - Le diverse vie per ottenere biopropilene**

Da glicerina per idrogenazione e deidratazione
Da bioetanolo via etilene o via acetaldeide
Da acido biopropionico per idrogenazione e deidratazione
Da gassificazione di biomasse a gas di sintesi e sua successiva trasformazione
Da propano ottenuto come coprodotto per idrogenazione di oli vegetali

### Biopropilene da glicerina

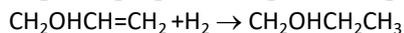
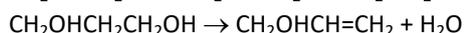
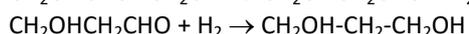
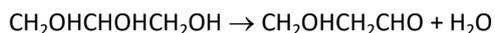
La glicerina viene ottenuta in quantità elevata come sottoprodotto [4] di processi quali la transesterificazione di oli e grassi, la produzione di sapone, la produzione di acidi grassi, la produzione di esteri grassi, la fermentazione microbica o catalisi enzimatica, come pure da lignocellulosa via decomposizione catalitica e attraverso idrogenolisi catalitica del sorbitolo. In particolare il biodiesel è prodotto da trigliceridi per transesterificazione con metanolo attraverso catalisi da alcali con la coproduzione di enormi quantità di glicerina. Di conseguenza il glicerolo è considerato una materia prima a basso costo, alternativa, per produrre propilene. Il propilene può essere prodotto in alte rese da glicerina per idrogenazione a 1-propanolo e deidratazione successiva (Fig. 1). L'1-propanolo può essere prodotto con tre diverse vie, come riportato in Fig. 2 secondo il tipo di catalizzatore utilizzato: via 1,2-propandiolo, via 1,3-propandiolo e via acroleina. Sun *et al.* [5] hanno realizzato la sintesi di propilene con una concentrazione di glicerolo in acqua del 30% con 1 Mpa di H<sub>2</sub> a 250 °C in un reattore con un primo catalizzatore a base di Ir-ZrO<sub>2</sub> per produrre 1-propanolo e un secondo catalizzatore a valle basato su HZSM5 (con Si/Al = 30) per la sua

disidratazione a propilene. I due catalizzatori in serie hanno presentato una conversione del glicerolo del 100% e una selettività in propilene dell'85% fino a 45 ore di "time on stream" (TOS). Blass *et al.* [6] hanno realizzato la trasformazione del glicerolo in propilene in tre fasi: per disidratazione del glicerolo a 400 °C con un catalizzatore a base di HZSM5 (Si/Al = 11,5) per produrre essenzialmente acroleina con una selettività del 68% e conversione completa della glicerina; nella seconda fase l'acroleina veniva idrogenata a 1-propanolo con Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> come catalizzatore a 150 °C con 60% di selettività; nella terza fase veniva trasformato 1-propanolo ad olefine con zeolite HBA (con Si/Al = 12,5) con una conversione dell'80% e selettività in C2 + C3 del 78% a 550 °C dopo 50 min. di TOS.

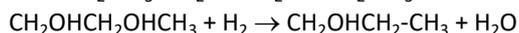
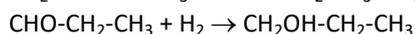
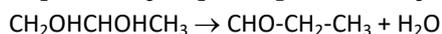
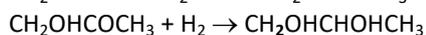
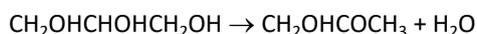


Fig. 1 - Da glicerina a propilene

### Via alcool allilico



### Via acetolo



### Via acroleina

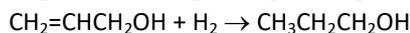
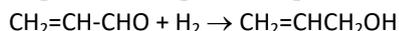
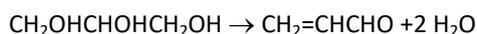


Fig. 2 - Da glicerina a 1-propanolo

Zacharopoulou *et al.* [7] hanno realizzato la reazione di idrogenolisi in fase liquida del glicerolo in propilene in un unico passaggio utilizzando Fe-Mo supportato su carbonio ed hanno ottenuto una conversione dell'88% e selettività in propilene del 76%, a 300 °C e pressione di H<sub>2</sub> di 8 MPa dopo 6 ore di TOS. Il catalizzatore aveva un contenuto di Fe del 2,7% e 19,7% di Mo. Dopo quattro prove catalitiche la conversione è diminuita del 10%, ma la selettività è rimasta costante.

Sun *et al.* [8] hanno studiato in un reattore a letto doppio con 20% di glicerolo in acqua ed H<sub>2</sub> la trasformazione del glicerolo in propilene: nel primo letto hanno usato come catalizzatore WO<sub>3</sub>-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per produrre 1-propanolo via 1,2-propandiolo e nel secondo letto, per deidratare l'1-propanolo con SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 242 °C, ottenendo il 100% di conversione e l'84,8% di selettività in propilene dopo 2,5 ore di TOS.

Wu *et al.* [9] hanno studiato la produzione di propilene da glicerina con glicerina contenente metanolo (residuo della transesterificazione degli oli vegetali) con una composizione dei reagenti di: 1 kPa di glicerina, 1,2 kPa di metanolo, 2,2 kPa di H<sub>2</sub>O e 95,6 kPa di H<sub>2</sub>. Una selettività in propilene del 76% è stata ottenuta in un processo via idrogenolisi selettiva della glicerina a 1-propanolo con catalizzatori a base di Pt/ZSM-5 (Si/Al = 15) a 250 °C seguita da disidratazione catalitica del propilene con catalizzatori a base di ZSM-5 (Si/Al = 127) a 190 °C. Il metanolo presente veniva trasformato sulla zeolite a propilene con il processo MTP. Dopo 500 ore di TOS la conversione era del 100% e la selettività in propilene era scesa al 64%.

## Biopropilene da etanolo

Il bioetanolo è prodotto in grandi quantità negli Stati Uniti per fermentazione dal mais ed in Brasile dalla canna da zucchero, mentre l'azienda italiana Chemtex ha messo a punto un impianto dimostrativo a Crescentino (Va) per la produzione da cellulosa con il processo Proesa. Da etanolo ci sono quattro vie per produrre propilene: per deidratazione ad etilene e reazioni di metatesi successive, per produzione di acetone con reazioni di condensazione diverse e riduzione e deidratazione dell'acetone formato con etanolo o con H<sub>2</sub> o per oligomerizzazione di etilene, ottenuto per deidratazione e cracking successivo degli oligomeri ad olefine [10, 11] (Fig. 3).

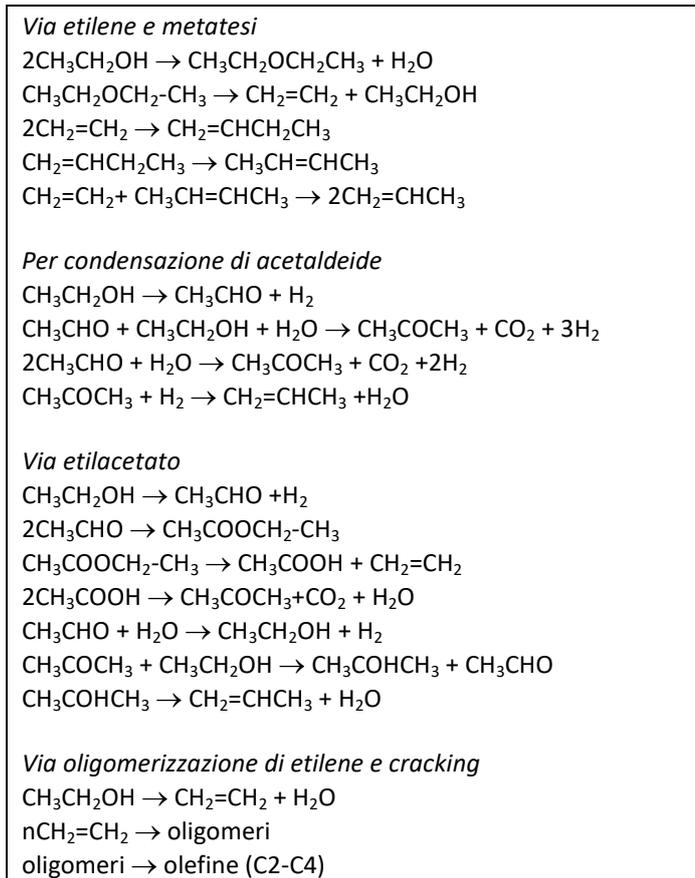


Fig. 3 - Sintesi di propilene da etanolo

Con una zeolite mesoporosa del tipo Ni-M41 (Si/Ni=15) Iwamoto [12] ha ottenuto con 5,5% di etanolo in H<sub>2</sub>O a 400 °C una conversione del 100% ed una selettività in propilene del 17%. La sintesi di propilene è avvenuta secondo le reazioni di Fig. 3, per deidratazione dell'etanolo ad etilene, sua dimerizzazione a 1-butene, isomerizzazione dell'1-butene a 2-butene e sua reazione di metatesi con etilene non reagito.

Hayashi *et al.* [13] con glicerina e 30% di H<sub>2</sub>, utilizzando catalizzatori a base di Sc-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 550 °C, hanno ottenuto una selettività in propilene del 62% con 100% di conversione dell'etanolo via formazione di acetaldeide e condensazione aldolica.

Iwamoto [14] con un catalizzatore a base di Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> a 430 °C in presenza del 30% di H<sub>2</sub>O e 30% di glicerina hanno ottenuto una conversione del 99%, una resa in propilene del 37%. La sintesi di propilene avviene per dimerizzazione dell'acetaldeide ad etilacetato e successiva riduzione dell'acetone formato per sua riduzione con etanolo (Fig. 3). Il ruolo dell'acqua era di facilitare la presenza di etanolo necessario per la riduzione.

Apelde *et al.* [15] con un catalizzatore a base di HZSM5 drogato con K a 500 °C hanno prodotto propilene da etanolo per deidratazione dell'etanolo ad etilene, sua oligomerizzazione e cracking successivo degli oligomeri ad olefine con una resa in propilene del 23,8%.

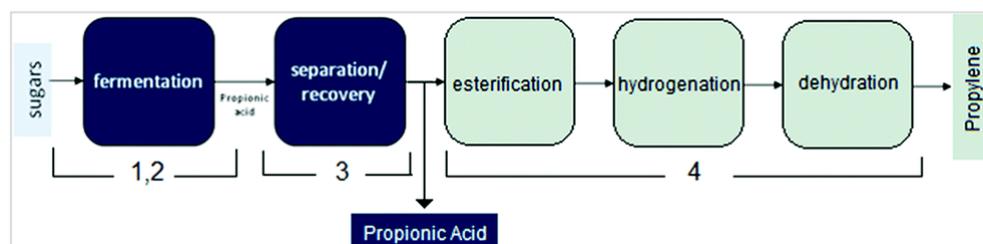


Fig. 4 - Produzione di biopropilene via acido biopropionico

### Biopropilene da acido biopropionico

L'acido biopropionico può essere prodotto per fermentazione anaerobica di sostanze zuccherine con *propionibacterium* [16]. In Fig. 4 sono riportati i diversi stadi proposti a partire dalla fermentazione ad acido propionico per ottenere 1-propanolo, che poi può essere facilmente deidratato a propilene. L'acido biopropionico deve prima essere purificato ed acidificato, poi non viene scelta l'idrogenazione diretta

perché richiede condizioni drastiche, ma si sceglie una preventiva esterificazione con 1-butano e sua successiva idrogenazione a 1-propanolo e 1-butano vedi Fig. 5. Infatti l'idrogenazione diretta avviene a 1.000-2.000 psi e a T 200-275 °C con catalizzatori a base di Ru o Pd supportato su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mentre l'idrogenazione dell'estere butilico è condotta 180-225 °C e 350 psi con catalizzatori a base di Cu/SiO<sub>2</sub> o rame cromiti.

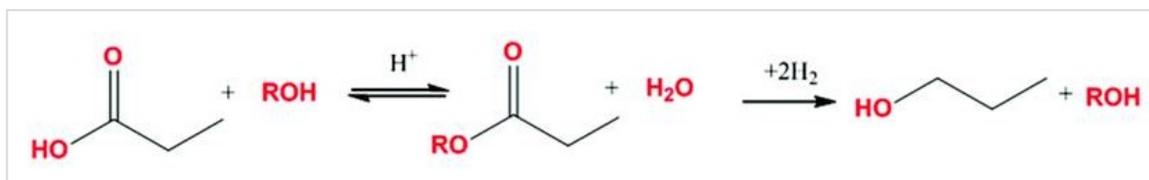
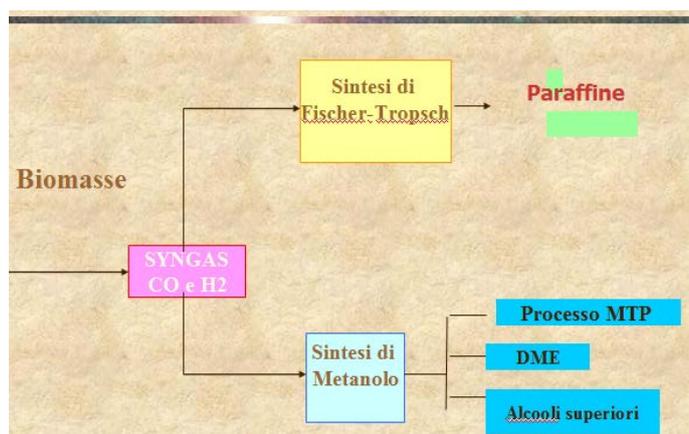


Fig. 5 - Idrogenazione di acido biopropionico a 1-propanolo

### Biopropilene da biomasse via gas di sintesi

Il gas di sintesi (CO+H<sub>2</sub>) può essere ottenuto da masse lignocellulosiche con due processi: la gassificazione e lo steam-reforming dell'olio di pirolisi. In questa nota parleremo solo della gassificazione. I materiali lignocellulosici sono principalmente costituiti da cellulosa, emicellulosa e lignina, quest'ultima presente in maggior quantità in alberi e arbusti. Le materie prime cellulosiche sono legno da deforestazione e tutti i residui da impianti di lavorazione del legno. La gassificazione è la conversione della biomassa per parziale ossidazione ad elevata temperatura (>800 °C) in un flusso gassoso avente difetto di ossigeno, ma un buon potere calorifico, per produrre direttamente gas di sintesi, mentre la pirolisi è un trattamento senza ossigeno a temperatura <500 °C per produrre un olio, che solo successivamente può essere trasformato in gas di sintesi [17]. A partire dal gas di sintesi si può arrivare a propilene per via indiretta [18], per formazione prima di



metanolo o dimetiletere o diretta per trasformazione del gas di sintesi a paraffine utilizzando il processo Fischer-Tropsch o per sintesi di alcoli superiori (etanolo, propanolo, butanolo ecc.) (Fig. 6).

Fig. 6 - Gassificazione di biomasse

Il processo MTP (methanol to propylene) realizzato dalla Lurgi [19, 20] con catalizzatore a base di ZSM-5 a partire da metanolo (sintetizzato prima da gas di sintesi) produce con una conversione del 100% del metanolo propilene con selettività del 70%. La Texaco [21] ha messo a punto un processo a partire dal gas di sintesi per produrre prima acidi carbossilici con catalizzatori a base di rutenio in fase omogenea attivati da sali di fosfonio ed in un secondo stadio viene realizzato il cracking degli acidi ad olefine con una resa in propilene del 55%. Liu *et al.* [22] hanno realizzato la sintesi di propilene trasformando prima il metanolo in dimetiletere (DME) con un catalizzatore a base di  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e facendo successivamente reagire il DME ottenuto con un catalizzatore a base di ZSM-5 per ottenere il 40% di selettività in propilene e il 24% di etilene per una conversione del DME del 100%.

Un altro processo è stato realizzato sintetizzando il DME direttamente dal gas di sintesi con un catalizzatore a base di Cu-Zn ZSM-5 e poi trasformando il DME ad olefine con un catalizzatore a base di SAPO-34 [22] con una conversione del DME e del 100% ed una selettività in etilene del 60% ed in propilene del 24%.

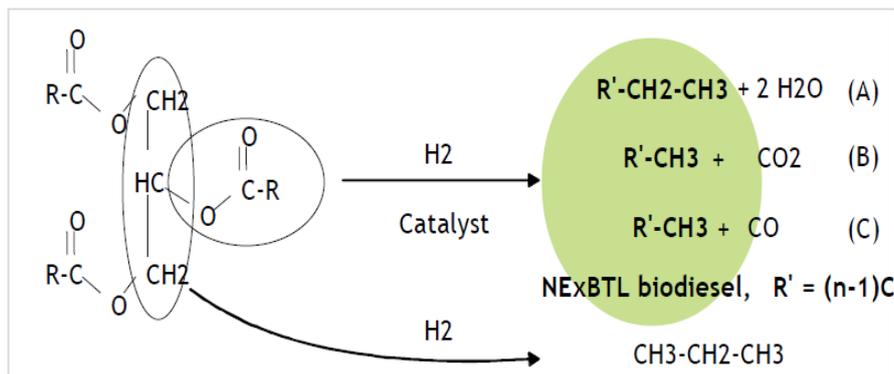
Zhao *et al.* [23] hanno investigato la sintesi di olefine leggere con H-ZSM-5 modificato con zirconio usando DME come reagente ed hanno ottenuto una selettività in propilene del 45%.

La sintesi di Fischer-Tropsch [19] è la sintesi di paraffine realizzata con il gas di sintesi con catalizzatori a base di Fe o Co con diversi promotori e con silice o allumina come supporto. Ci sono altri processi a partire dal gas di sintesi di produzione di alcoli superiori a base di ossidi misti (di Zn-Cr, CuZnCr, CuZnAl) modificati

da metalli alcalini ed a base di Mo-K (ossidi o solfuri) drogato da metalli dell'VIII gruppo [23]. Le olefine C2, C3, C4 possono essere ottenute per deidratazione della miscela degli alcoli.

### Da propano coprodotto nella sintesi di green diesel

Nel processo eni per la produzione di green diesel [24, 25] viene utilizzato olio vegetale che viene idrogenato a paraffine e poi isomerizzato per produrre diesel e si ottiene come coprodotto propano. Il green diesel è prodotto in alternativa al biodiesel ottenuto per transesterificazione di oli e grassi vegetali con metanolo e coproduzione di glicerina. Il green diesel è chiamato anche renewable diesel o HVO (hydrogenated vegetable oil) (Fig. 7). Il propano coprodotto può essere deidrogenato in situ a propilene e l'idrogeno ottenuto può essere utilizzato nella idrogenazione dell'olio. eni ha realizzato una bioraffineria a Marghera modificando la preesistente raffineria di petrolio e ne costruirà una seconda a Gela. Il green diesel ha il vantaggio di produrre diesel con un elevato numero di cetano e di potere utilizzare materie prime diverse.



Il green diesel ha il vantaggio di produrre diesel con un elevato numero di cetano e di potere utilizzare materie prime diverse.

Fig. 7 - Idrogenazione di trigliceridi

La produzione è stata avviata a maggio 2014 e ha una capacità di lavorazione di circa 360 mila tonnellate/anno di materie prime di origine biologica (attualmente quasi esclusivamente olio di palma raffinato). L'impianto utilizza la tecnologia proprietaria dell'eni Ecofining™, sviluppata a partire dal 2005 grazie alla partnership con l'azienda americana Honeywell-UOP (Fig. 8). Questa tecnologia basata sull'idrogenazione completa degli oli vegetali consente ampia flessibilità rispetto alle cariche biologiche da utilizzare come materia prima, che possono essere costituite da biomasse oleose di vario tipo: oli vegetali,

ma anche grassi animali, oli esausti di cottura, oli da alghe, da rifiuti, da materiale lignocellulosico e da jatropha una pianta dalla quale si produce un olio non commestibile.

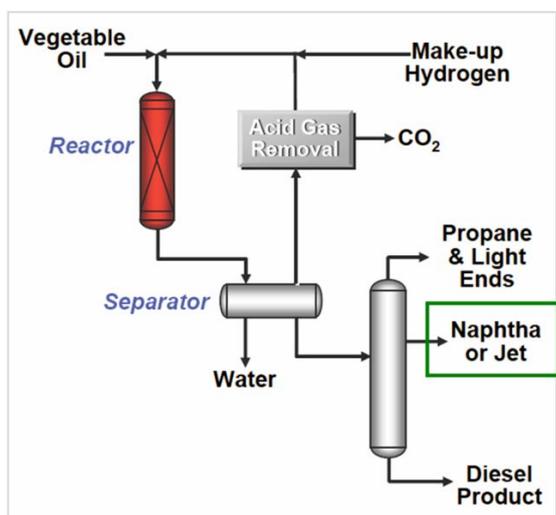


Fig. 8 - Processo Ecofining

### BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup>F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria WEB*, 2016, n. 7(settembre).
- <sup>2</sup><http://greenchemicalsblog.com/2012/10/12/global-bioenergies-in-bio-propylene/>
- <sup>3</sup>F. Cavani, S. Albonetti, F. Basile, A. Gandini, *Chemicals and fuels from bio based building blocks*, Wiley VCH 2016.
- <sup>4</sup>B. Kartrynsk *et al.*, *Green Chem.*, 2010, **12**, 2078.
- <sup>5</sup>D. Sun *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **193**, 75.
- <sup>6</sup>S.D. Blass *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 2014, **475**, 10.
- <sup>7</sup>V. Zacharopoulou, E.S. Vasiliadou, A.A. Lemonidou, *Green Chem.*, 2015, **17**, 903.
- <sup>8</sup>D. Sun, Y. Yamada, S. Sato, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **174**, 175, 13.

- <sup>9</sup>Z. Wu *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016.
- <sup>10</sup>M. Iwamoto, *Catal. Today*, 2015, **242**, 243.
- <sup>11</sup>X. Li, A. Kant *et al.*, *Catalysis Today*, 2016, 1.
- <sup>12</sup>M. Iwamoto, *Molecules*, 2011, **16**, 7844.
- <sup>13</sup>F. Hayshi, M. Tanaka *et al.*, *Journal of Catalysis*, 2014, **316**, 112.
- <sup>14</sup>M. Iwamoto, *Catalysis Today*, 2015, **242**, 243.
- <sup>15</sup>E. Epelde *et al.*, *Applied Catalysis General*, 2014, **479**, 17.
- <sup>16</sup>B.A. Rodriguez *et al.*, *Green Chem.*, 2014, **16**, 1066f.
- <sup>17</sup>F. Basile, S. Albertazzi, F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2006, **82**(2), 64.
- <sup>18</sup>H.M. Torres Galvis, K.P. de Jong, *ACS Catal.*, 2013, **3**, 2130.
- <sup>19</sup>J. Cejka *et al.* (Eds.), *Zeolites and Catalysis. Synthesis, reactions and applications*, 1<sup>st</sup> Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (Germany), 2010, 1056.
- <sup>20</sup>J.F. Knifton, *J. Catal.*, 1983, **79**, 147.
- <sup>21</sup>Z. Liu *et al.*, *Fuel Process. Technol.*, 2000, **62**, 161.
- <sup>22</sup>S. Zhao, T. Takemoto *et al.*, *Catal. Commun.*, 2006, **7**, 647.
- <sup>23</sup><https://www.ihs.com/products/chemical-technology-pep-reviews-dow-union-carbide-process-1986.html>
- <sup>24</sup>[https://www.eni.com/it\\_IT/innovazione/piattaforme-tecnologiche/green-refinery.page](https://www.eni.com/it_IT/innovazione/piattaforme-tecnologiche/green-refinery.page)
- <sup>25</sup>[http://www.federchimica.it/docs/default-source/eventi\\_1015\\_6conferenzanazionalechimica-energia/6-bellussi---eni.pdf?sfvrsn=2](http://www.federchimica.it/docs/default-source/eventi_1015_6conferenzanazionalechimica-energia/6-bellussi---eni.pdf?sfvrsn=2)