

# INNOVAZIONI DEL PASSATO E PREVISTE NEL FUTURO NELLA PRODUZIONE DI 1,3-BUTADIENE

Ferruccio Trifirò

*A seguito della notizia che Versalis ha messo a punto, a livello di scala pilota, un nuovo processo per la sintesi di biobutadiene si è voluto ricordare il contributo del nostro Paese nella sintesi di butadiene ed anche i risultati più recenti apparsi nella letteratura scientifica e brevettuale sui processi alternativi a quelli attuali a partire da biomasse, ma anche da materie prime fossili.*

**A** febbraio 2016 è arrivata la notizia che Versalis insieme all'azienda americana Genomatica ha messo a punto, per adesso solo in scala di impianto pilota, un processo per la sintesi di biobutadiene [1] con un brevetto ottenuto da Genomatica [2] dove sono stati rivendicati i microrganismi utilizzati per produrre 1,3-butadiolo.

A Novara in un fermentatore di 200 litri è stata realizzata la fermentazione da zuccheri a 1,3-butadiolo e la sua prima deidratazione, a Mantova la sua seconda deidratazione a butadiene ed a Ravenna la polimerizzazione a polibutadiene. In futuro si pensa di utilizzare come materie prime gli scarti della produzione di zuccheri in particolare le bagasse.

L'1,3-butadiene (BD) è utilizzato per circa il 50% per la produzione di gomme stirene-butadiene (SBR) e di gomma butadiene (BR) e per il 45% per la produzione di copolimeri acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS), di lattici butadiene-stirene (copolimeri), di gomma cloroprene e per la sintesi di adiponitrile, materia prima per produrre nylon 6-6, ed il rimanente per altri settori della chimica e della farmaceutica [3]. Attualmente il 95% del BD proviene dallo steam-cracking di frazioni petrolifere leggere dove si forma in piccole quantità (<5%) come sottoprodotto della produzione di etilene e propilene ed il rimanente viene sintetizzato essenzialmente per deidrogenazione di *n*-butano o dei buteni sempre presenti come sottoprodotti dello steam-cracking o, nel caso del *n*-butano, come impurezza del gas naturale.

La previsione della produzione in futuro di etilene e propilene, non più da steam-cracking di frazioni di petrolio, ma da paraffine presenti nel gas naturale o da metanolo prodotto da metano via gas di sintesi ha spinto a realizzare molta ricerca per trovare vie alternative per la produzione di solo BD [4, 5]. Inoltre l'esigenza di diminuire l'impatto ambientale della produzione chimica, la necessità di utilizzare materie rinnovabili e di potere mettere il prefisso bio ai polimeri ottenuti ha spinto ad utilizzare come materie prime anche biomasse. Prima e durante la seconda guerra mondiale il butadiene veniva prodotto da acetilene o da etanolo e solo negli Stati Uniti era già prodotto in parte dallo steam-cracking di frazioni di petrolio [6, 7]. Da acetilene veniva prodotto in cinque stadi successivi via acetaldeide o in tre stadi per reazione di Reppe fra acetilene e formaldeide per produrre il primo intermedio. Da etanolo il butadiene veniva invece prodotto con il processo Lebedev in un solo stadio, utilizzato in Russia ed in Europa, e con il processo Ostromislensky in due stadi, utilizzato negli Stati Uniti, via acetaldeide come intermedio e poi sua reazione con etanolo.

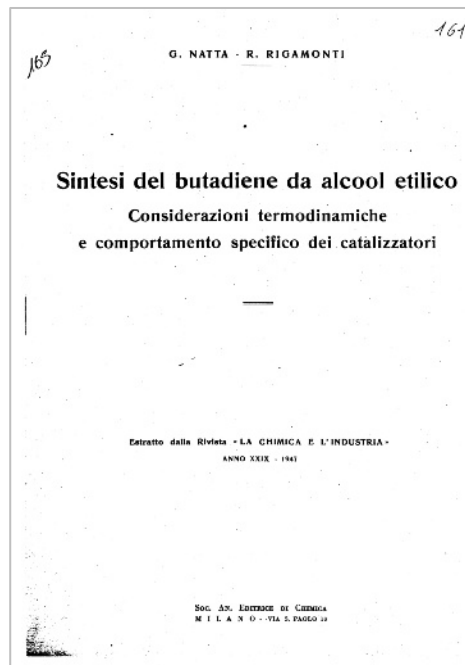
La notizia appena arrivata riguardo la messa a punto di un nuovo processo per la produzione di biobutadiene da parte della più grande industria chimica italiana, ci ha spinto a ricordare il ruolo dei ricercatori del nostro Paese nello studio dei diversi processi di sintesi di BD e di riportare anche alcune delle più recenti informazioni sull'utilizzo di nuove reazioni e di nuovi catalizzatori per i vecchi processi per la sua sintesi, apparse nella letteratura scientifica e brevettuale.

### Il ruolo dell'Italia nella produzione di butadiene

Prima della seconda guerra mondiale la gran parte delle gomme per i pneumatici era di origine naturale e provenivano dalla Malesia o dal Brasile, ma per tutti Paesi, in vista di una possibile guerra, era necessario mettere a punto processi per produrre gomme sintetiche a base di BD prodotto *in situ* [6]. Uno dei problemi maggiori nella



produzione di butadiene era la sua separazione dai buteni e dal *n*-butano, avendo tra loro punti di ebollizione molto vicini, e trovare un metodo di separazione a basso costo era fondamentale per la produzione di butadiene soprattutto dallo steam-cracking di frazioni petrolifere. Natta nel 1938 depositò un brevetto [8] (tutti i lavori di Natta si trovano nel suo archivio sul web <http://www.giulionatta.it/ITA/archivio.html>) con l'Istituto della Gomma Sintetica in cui si rivendicava la messa a punto per la prima volta della tecnologia della distillazione estrattiva, dove nella distillazione della miscela C4 veniva aggiunto un solvente che permetteva l'estrazione dal basso del



butadiene e la fuoriuscita degli altri componenti dall'alto. Nel 1942 [9] fu pubblicato il primo articolo che descriveva il processo in questa rivista. Sempre nel 1938 [10] Natta depositò un secondo brevetto, sempre con l'Istituto della Gomma Sintetica, dove si rivendicava il miglioramento del processo di deidrogenazione dei buteni a butadiene, realizzando la reazione con catalizzatori a base di nichel in presenza di CO<sub>2</sub>, il cui ruolo non solo era di diluire i buteni per spostare l'equilibrio, senza essere costretti ad operare sotto vuoto, ma anche per facilitare l'eliminazione del coke sottoprodotto della deidrogenazione formando CO, evitando così la disattivazione del catalizzatore. Negli stessi anni la Pirelli, insieme all'IRI e all'azienda SAIGS (Società Anonima Italiana Gomma Sintetica) in collaborazione con Natta e con un fuoriuscito russo Maximov, allievo di Lebedev (inventore dell'omonimo processo), avevano messo a punto a Bollate un processo per la sintesi del biobutanolo a partire da etanolo con il processo Lebedev. Il processo andò in marcia a Ferrara nel 1942 e operò fino al 1944. Nel 1947 Natta *et al.* [11] scrissero un lavoro dove venne descritto il processo Lebedev e la natura del catalizzatore che era a base di MgO-SiO<sub>2</sub>, ma che poteva essere drogato da cromo per aumentarne le proprietà deidrogenanti. Quest'articolo è stato storico

per il processo Lebedev e proprio in un recente articolo [12] di ricercatori brasiliani è stato ricordato che è stato il primo dove era stata riportata la vera natura del catalizzatore utilizzato, che per più due decenni era rimasto sconosciuto. Al miglioramento del catalizzatore di Lebedev si sta lavorando ancora adesso [4, 5]. La realizzazione del butadiene con il processo Lebedev è anche stato storico per l'industria chimica organica italiana, poi diventata petrolchimica.

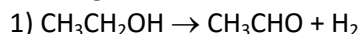
In alcune lettere pubblicate su "La Chimica e l'Industria" nel 1998 [13] sono riportate tre notizie del passato legate alla produzione del butadiene.

Gianfranco Scorrano ricordò che nel 1947 Primo Levi aveva inviato una lettera alla nostra rivista, riprodotta poi nel 1998, dove comunicava che era appena tornato da Auschwitz, dove era stato prigioniero dei tedeschi e dove aveva lavorato in un impianto di produzione di butadiene a partire da carburo di calcio via acetilene e che aveva tutte le competenze da offrire a chi era interessato a costruire un processo simile. Dobbiamo ringraziare l'impianto di produzione di BD da carburo di calcio per avere salvato la vita a Primo Levi, come lui stesso aveva scritto nella lettera.

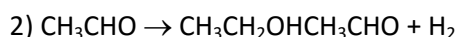
Mario Ghezzi, all'epoca presidente dell'Associazione Degli Ingegneri Chimici, ne inviò un'altra sempre pubblicata sullo stesso numero della rivista, dove ricordò che mentre Levi lavorava su un impianto di produzione di butadiene da carburo di calcio, a Ferrara si stava costruendo un impianto a partire da etanolo con il processo Lebedev e che la costruzione di quell'impianto era stato importante per il nostro Paese. Ghezzi nella lettera scrisse a proposito del presidente della SAIGS che aveva diretto la costruzione dell'impianto: "Egli seppe impostare in modo efficace l'avventura della creazione dal nulla di una nuova e grande fabbrica chimica organizzando il lavoro d'equipe dei suoi giovani collaboratori, per lo più neo laureati. Si formò così parte della classe dirigente che avrebbe in seguito poderosamente dotato l'Italia di impianti petrolchimici". Io ho conosciuto il tecnico Franco Gabriele che aveva curato insieme ad un ingegnere tedesco dell'I.G. Farbenindustrie le saldature dell'impianto e che appositamente andava da Carrara a Ferrara durante la guerra (essendo richiesto un esperto saldatore) che mi confermò la sua complessità, dovendo il processo operare ad alta temperatura in presenza di sostanze corrosive ed infiammabili.

Infine un ultimo contributo italiano alla sintesi di butadiene con il processo Lebedev è stata data recentemente da Cavani *et al.* [14] che hanno dimostrato la presenza di un nuovo meccanismo per la sintesi del BD alternativo a quello accettato per settant'anni riportato qui di seguito:

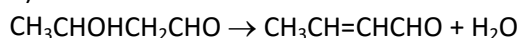
### Deidrogenazione



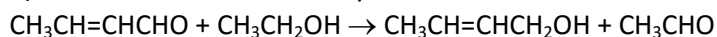
### Condensazione aldolica



### 3) Deidratazione del 3-idrossibutanale



### 4) Meerwein-Ponndorf-Verley riduzione della crotonaldeide con etanolo

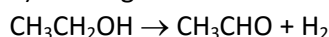


### 5) Deidratazione dell'alcool crotilico a butadiene

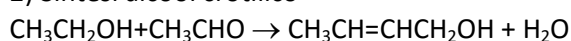


Il nuovo meccanismo proposto da Cavani è il seguente:

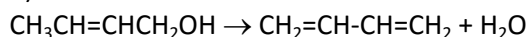
#### 1) Deidrogenazione



#### 2) Sintesi alcool crotilico

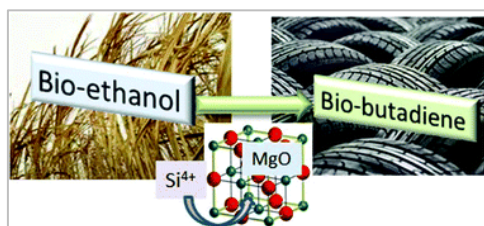


#### 3) Deidratazione dell'alcool crotilico



Secondo Cavani il primo stadio avviene con catalizzatori di deidrogenazione, il secondo con catalizzatori basici ed il terzo con catalizzatori acidi.

Altre innovazioni sono state proposte alla fine degli anni Settanta da Pasquon *et al.* [15] quando iniziarono a studiare la deidrogenazione ossidativa dei buteni a butadiene, alternativa alla pura deidrogenazione, mediante



ossidazione allilica di buteni, utilizzando i catalizzatori per la sintesi di acrilonitrile da propilene. I primi catalizzatori investigati erano stati a base di ossidi misti di Sb e di Sn, cercando di evitare l'inserimento di atomi di ossigeno e nel 1978 furono messi a punto catalizzatori a base di  $\text{CoMoO}_4$  drogati con Te [16], con i quali si era arrivati a conversione del 40% dei buteni con selettività in butadiene di 80%. Infine Trifirò

insieme a dei ricercatori spagnoli [17] aveva studiato la produzione di butadiene e di buteni per ossidazione di *n*-butano con catalizzatori a base di  $\text{V}_2\text{O}_5$  supportati su  $\gamma$ -allumina, catalizzatori che sono stati ripresi ed ottimizzati in una recente pubblicazione [18].

### Le nuove vie alternative di sintesi di butadiene

Saranno qui di seguito riportati alcuni risultati recenti su vie di sintesi alternative di BD [4, 5]. Le vie di sintesi che saranno esaminate sono le seguenti: deidrogenazione ossidativa di buteni e *n*-butano, reazioni di metatesi, deidratazioni di dioli ottenuti da fermentazione di biomasse, fermentazione diretta di biomasse a BD, nuovi catalizzatori per la trasformazione di etanolo in uno o due stadi a BD, deidratazione e deidrogenazione di *n*-butanolo ottenuto per fermentazione o gassificazione di biomasse.

#### Deidrogenazione ossidativa

La gran parte di BD a partire da *n*-butano e buteni è ottenuto per deidrogenazione, ma è ancora attuale la possibilità di produrlo per deidrogenazione ossidativa.

L'interesse di produrre BD da buteni per deidrogenazione ossidativa consiste nel realizzare un processo esotermico, senza limitazioni termodinamiche ed a più bassa temperatura, per raggiungere elevate conversioni senza ricicli di reagente e non avere la formazione di coke, che disattiva il catalizzatore. Inoltre l'interesse di produrre butadiene direttamente da *n*-butano per ossidazione ha l'ulteriore vantaggio di realizzare il processo in un solo stadio. Madaan *et al.* [18] hanno studiato un catalizzatore per l'ossidazione di *n*-butani a buteni e butadiene a base di  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  con 5%  $\text{V}_2\text{O}_5$  ed hanno ottenuto una selettività a 600 °C in  $\text{C}_4$  alcheni del 56%, dei quali 20-22% è 1,3-butadiene. Quindi la selettività e la resa in butadiene per ossidazione del *n*-butano sono ancora basse. Park *et al.* [19] hanno investigato l'ossidazione di buteni a butadiene con un catalizzatore a base  $\text{BiFe}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}\text{MoO}_x$  che a 429 °C ha dato una conversione dell'80%, con una selettività in butadiene dell'80% valori interessanti per un'applicazione industriale.

### Butadiene per metatesi da olefine

Due lavori sono apparsi recentemente sull'utilizzo di materie prime provenienti da combustibili fossili per ottenere BD. Nestlerode *et al.* [20] dell'Università della Pennsylvania (USA) il 2 aprile 2015 hanno riportato sul sito web dell'Università un loro studio su un progetto di un impianto da 100.000 t/a per la produzione di butadiene da propilene per reazione di metatesi a buteni ed etilene e successiva deidrogenazione ossidativa dei buteni a BD. Trotus *et al.* [21] hanno studiato la reazione di metatesi interattiva (cross metathesis) fra acetilene ed etilene per produrre direttamente BD a 80 °C con catalizzatori a base di Ru con un rapporto etilene/acetilene pari a 20 per evitare la polimerizzazione dell'acetilene ottenendo una conversione del 60% ed una selettività in BD del 49%.

### Sintesi da biobutandioli ottenuti da biomasse

1,3-butandiolo (1,3-BDO), 2,3-butandiolo (2,3-BDO) e 1,4-butandiolo (1,4-BDO) possono essere ottenuti per fermentazione da zuccheri e da altre biomasse e sono stati ampiamente studiati per la produzione di butadiene per successiva deidratazione [4, 5] Le reazioni di deidratazione avvengono in due stadi anche con lo stesso catalizzatore ed in condizioni operative diverse o con diversi catalizzatori.

Jing *et al.* [22] hanno studiato recentemente la deidratazione del 1,3-BDO usando zeoliti a base di HZSM5 ed i migliori risultati sono stati ottenuti con un rapporto Si/Al=260 a 300 °C con una resa in butadiene del 60% a conversione totale del diolo. Sato *et al.* [23] hanno studiato la deidratazione di 1,4-BDO a 3-buten-1-olo, il primo intermedio per ottenere poi butadiene con catalizzatori a base di cerio, ed hanno ottenuto a 375 °C una conversione del 20% ed una selettività del 79%. La deidratazione del 2,3-BDO era considerata la reazione più problematica per produrre butadiene [4] ma recentemente Duna *et al.* [24] hanno studiato la sua deidratazione a 411 °C in due stadi, un primo stadio con un catalizzatore a base di  $SC_2O_3$  ed un secondo stadio con catalizzatore a base di  $Al_2O_3$ , ed hanno ottenuto una conversione del 100% con una selettività del 94% in BD.

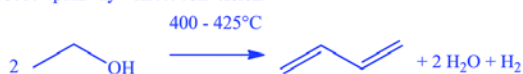
### Butadiene direttamente per fermentazione da biomasse

Nel 2015 è stata data la notizia che la statunitense Genomatica insieme a Braskem, azienda petrolchimica brasiliana, avevano messo a punto un processo per la sintesi diretta con microrganismi da sostanze zuccherine di butadiene senza realizzare processi chimici successivi di trasformazione. Un brevetto appartenente a Genomatica è apparso nel 2016 dove viene rivendicato l'utilizzo di microrganismi a base di Acetil-CoA [25].

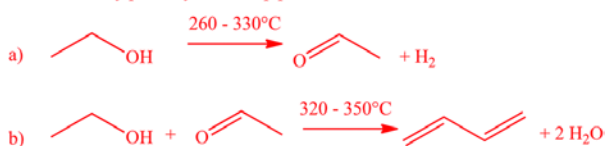
### Da etanolo ottenuto da biomasse

Etanolo può essere ottenuto per fermentazione da carboidrati (amidi o zuccheri) ma anche da sostanze cellulosiche. Esistono due processi storici, sviluppati prima della seconda guerra mondiale: il processo ad uno stadio chiamato Lebedev ed il processo a due stadi chiamato Ostromislensky, previa formazione di acetaldeide e sua successiva reazione con etanolo a butadiene. Entrambi i processi sono stati ripresi recentemente e messi a punto nuovi catalizzatori più selettivi ed a resa maggiore.

Lebedev pathway - direct conversion



Ostromislensky pathway - two-step process



Klein *et al.* [26] hanno studiato il processo a due stadi, utilizzando nel primo stadio un catalizzatore a base di  $Cu/SiO_2$  che ha presentato una selettività del 100% in acetaldeide e nel secondo stadio per trasformare la miscela acetaldeide-etanolo a BD con un catalizzatore a base di beta zeolite drogata con K hanno ottenuto una selettività del 72% in BD con 40% di conversione.

Kyriienko *et al.* [27] hanno studiato la sintesi di butadiene in due stadi e nel secondo stadio hanno utilizzato una zeolite beta modificata con tantalio a 350 °C con rapporto etanolo/acetaldeide=32,2, ottenendo una conversione del 64,6% ed una selettività in BD del 73,1%. Jansenns *et al.* [28] hanno studiato il processo ad un solo stadio con catalizzatore a base di  $Ag-MgO-SiO_2$  ed hanno ottenuto una selettività del 42%, con resa del 50% a 480 °C.

### Deidratazione e deidrogenazione di alcoli

Il *n*-butanolo è considerato il carburante del futuro e sostituirà l'etanolo, ma può essere miscelato anche con il diesel. Può essere ottenuto per fermentazione da carboidrati e rifiuti cellulosici, questi ultimi possono anche trasformati per gassificazione a gas di sintesi e successivamente ad alcoli [29]. Dal *n*-butanolo è possibile ottenere BD per deidratazione a buteni e successiva deidrogenazione, reazioni per le quali non ci sono problemi a sviluppare il

processo. La via puramente chimica da biomasse che utilizza la gassificazione (ed eventuale previa pirolisi) ha il vantaggio rispetto ai processi fermentativi di potere utilizzare qualsiasi tipo di materia prima, inclusa la lignina non utilizzabile nei processi biotecnologici, per i quali inoltre è necessario sempre lo stesso tipo di biomassa.

---

### BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup><http://www.polimerica.it/articolo.asp?id=15895>
- <sup>2</sup>A.P. Burgard, M.J. Burk, R.E. Osterhout, P. Pharkya, US20140295511 A1.
- <sup>3</sup>H.N Sun, J.P. Winsters, Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, 2002, Vol 4, 365.
- <sup>4</sup>E.V. Makishina *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 7917.
- <sup>5</sup>A. Chierigato, J.V. Ochoa, F. Cavani, in Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks, F. Cavani *et al.* (Eds.), Wiley-VCH, 2016, cap. 1, 1.
- <sup>6</sup>G. Natta, estratto *Rivista della Gomma*, 1942, **VII**, 3.
- <sup>7</sup>G. Trincheri, *Industrie Chimiche in Italia dal 1800 ad oggi*, 1996.
- <sup>8</sup>G. Natta, brevetto francese, 1938, 858962.
- <sup>9</sup>G. Natta, *Chimica e Industria*, 1942, **24**(2), 43.
- <sup>10</sup>G. Natta, brevetto inglese, 1938, 532942.
- <sup>11</sup>G. Natta, R. Rigamonti, *Chimica e Industria*, 1947, **29**(3), 195.
- <sup>12</sup>J.M.R. Gallo *et al.*, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2014, **25**(12), 2229.
- <sup>13</sup>G. Scorrano, P. Levi, M. Ghezzi, *Chimica e Industria*, 1998, **80**(2), 218.
- <sup>14</sup>A. Chierigato *et al.*, *ChemSusChem*, 2015, **8**(2), 377.
- <sup>15</sup>F. Trifirò, P. Villa, I. Pasquon, *Chimica e Industria*, 1970, **52**(9), 857.
- <sup>16</sup>P. Forzatti *et al.*, *Chimica e Industria*, 1978, **60**(4), 297.
- <sup>17</sup>T. Basco *et al.*, *Journal of Catalysis*, 1997, **169**, 203.
- <sup>18</sup>N. Madaan *et al.*, *Topics in Catalysis*, 2014, **57**(17), 1400.
- <sup>19</sup>J.H. Park, C.-H. Shin, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, **21**, 683.
- <sup>20</sup>[http://repository.upenn.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1075&context=cbe\\_sdr](http://repository.upenn.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1075&context=cbe_sdr)
- <sup>21</sup>J.T. Trotus *et al.*, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 7124.
- <sup>22</sup>F. Jing *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2016 05 March, published on line.
- <sup>23</sup>S. Sato *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 2009, **356**(1), 64.
- <sup>24</sup>H. Duan *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 2015, **491**, 163.
- <sup>25</sup>P. Pharkya *et al.*, USA WO 2016/007365.
- <sup>26</sup>A. Klein *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 2016, **514**(25), 192.
- <sup>27</sup>P.I. Kyriienko *et al.*, *Catalysis Communications*, 2016, **77**, 12.
- <sup>28</sup>W. Janssens *et al.*, *ChemSusChem*, 2015, **6**, 911.
- <sup>29</sup>F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2010, **92**(4), 112.