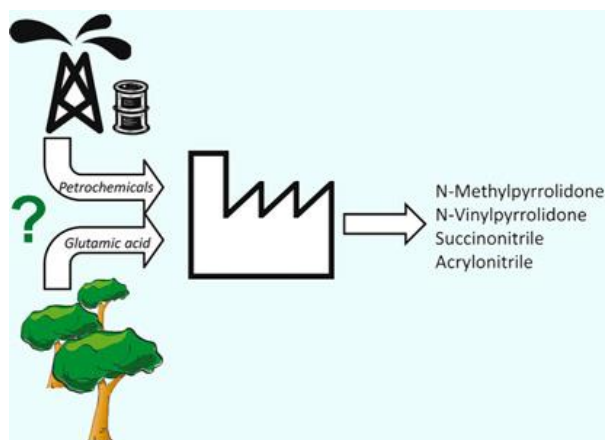


PRODUZIONE DI BIOACRILONITRILE: ANCORA UNA SFIDA

Robert K. Grasselli¹ - Ferruccio Trifirò

¹University of Delaware Newark (USA)

In questa nota sono state esaminate le diverse vie che è possibile individuare nella letteratura scientifica e brevettuale per la sintesi da biomasse di propilene, acroleina e acrilonitrile. Varie sono possibilità di produrre questi intermedi da biomasse, le quali possono essere scarti dell'agricoltura e dell'alimentazione, per trasformarli in prodotti utili per la chimica, mettendo a punto nuovi catalizzatori, partendo da quelli utilizzati nella trasformazione di materie prime petrolchimiche, ma modificati per introdurre nuove funzionalità ed ridurre la formazione di sottoprodotti.



Nel campo della chimica specialistica, ed in particolare nella farmaceutica, nella detergenza e nella cosmetica, i prodotti ottenuti da biomasse sono già in grandi quantità, mentre nella chimica di base nonostante siano state proposte più di una ventina di molecole piattaforma (gli equivalenti dei mattoni della petrolchimica) per ottenere i primi intermedi ed i polimeri, le quantità utilizzate sono ancora modeste [1, 2]. In questa comunicazione sono riportati i dati della letteratura scientifica e brevettuale sull'uso della biomassa per la produzione di propilene, acroleina ed acrilonitrile. In particolare sono riportate le molecole piattaforma ottenute da biomasse diverse, utilizzate per ottenere le precedenti molecole. Le forze motrici per la produzione di questi intermedi da biomassa sono la possibilità di aggiungere il *bio* prefisso ai prodotti, diminuire le emissioni di gas serra, ridurre la produzione di rifiuti tossici e sottoprodotti e la possibilità di utilizzare materie prime rinnovabili (rifiuti alimentari dell'agricoltura e dei boschi e coprodotti da bioraffinerie), avere un ulteriore guadagno per l'agricoltura e in alcuni casi ottenere anche una semplificazione del processo e una riduzione dei costi energetici. In un precedente lavoro [3] avevamo cercato di dare una risposta alla domanda se la fotochimica avesse fornito un'alternativa all'utilizzo di materie prime fossili per la chimica di base, come Ciamician si era augurato molti anni fa, e non avevamo trovato una risposta legata alla chimica di base, mentre in questo lavoro abbiamo trovato la risposta affermativa, prendendo in considerazione le biomasse come materie prime, indirettamente legate alla fotochimica.

Produzione di biopropilene

Il propilene è ottenuto per il 75% come coprodotto dello steam cracking di frazioni leggere di petrolio per produrre olefine fra le quali, in minoranza, il propilene e come sottoprodotto di idrocracking di frazioni pesanti di petrolio per ottenere benzina e, in minore misura, per deidrogenazione del propano presente nei gas naturali e per reazioni di metatesi di etilene e buteni ottenuti nello steam cracking [4, 5]. Il biopropilene può essere ottenuto per idrogenazione della glicerina coprodotta nella produzione di biodiesel e da propano coprodotto nell'idrogenazione di oli vegetali per ottenere "green diesel" [6]. Il biopropilene può anche essere prodotto da bioetanolo con le seguenti reazioni: deidratazione ad etilene, dimerizzazione a buteni e metatesi dei buteni ottenuti con l'etilene non reagito a propilene. Un impianto doveva essere realizzato in Brasile [7] ma non è stato mai costruito a seguito del basso prezzo delle materie prime da petrolio.

Produzione di bioacroleina

L'acroleina è sintetizzata attualmente esclusivamente da propilene ed è utilizzata, in gran parte, per la produzione di acido acrilico e di L-metionina e polimeri, copolimeri, lattici solubili in acqua, adesivi e inchiostri. Diversi sono stati gli studi in questi ultimi anni sulla sintesi di bioacroleina a partire da glicerina, coprodotta nella produzione di biodiesel, ottenuta per transesterificazione di oli vegetali e grassi animali con metanolo [1, 2, 8]. 1 kg di glicerina è coprodotta per 10 kg di biodiesel. La bioacroleina è ottenuta per deidratazione della glicerina a temperatura fra 275-350 °C con diversi catalizzatori acidi per concentrazione in acqua della glicerina dal 10 al 35% con formazione

di diversi sottoprodotti ed oligomeri anche a partire dall'acroleina e che portano alla disattivazione dei catalizzatori per la formazione di coke (Fig. 1). Le proprietà ottimali di un catalizzatore acido per la produzione di bioacroleina sono le seguenti: devono essere presenti solo centri acidi di Bronsted medio forti, perché centri acidi forti portano alla formazione di oligomeri e centri acidi deboli portano a sottoprodotti; devono essere assenti centri acidi di Lewis che sono responsabili della formazione di sottoprodotti; devono essere termicamente stabili dato che tutti i catalizzatori devono essere rigenerati con ossigeno a 500 °C per eliminare il coke ed anche stabili alla presenza di vapore ad alta temperatura per la presenza sempre di acqua con la glicerina.

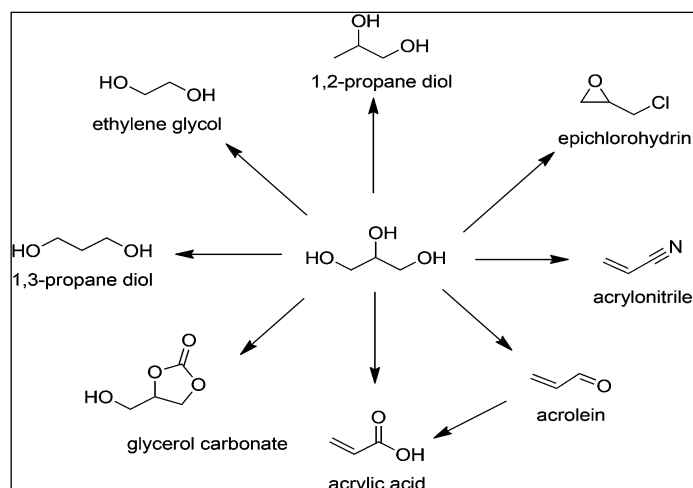


Fig. 1 - Da glicerina ad acroleina

Per diminuire gli effetti negativi della formazione di oligomeri si è cercato di utilizzare solidi mesoporosi che facilitano il desorbimento veloce dell'acroleina formata ed anche l'utilizzo di ossigeno per eliminare il coke formato. I catalizzatori acidi utilizzati per la sintesi di bioacroleina sono stati eteropoliacidi ($H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_4PMO_{11}VO_{40}$) supportati su diversi supporti, zeoliti (ZSM-5, MCM41, Beta zeolite, HY and SBA-15) ed ossidi misti a base di WO_3 [1]. Viswanadham *et al.* [9] hanno usato 30% di acido fosforotungstico (supportato su Nb_2O_5 , come catalizzatore che con 10% glicerina ed acqua a 325 °C, ha presentato una conversione del 99,8% di glicerina con una selettività in acroleina del 92% fino a 5 ore di TOS (time on stream). Lorencao *et al.* [10] hanno utilizzato come catalizzatore silice mesoporosa (SBA-15) modificata con acido solfonico, ottenendo a 300 °C con una soluzione del 10% di glicerina in acqua 100% di conversione di glicerina ed una selettività in acroleina del 92,6%, per 3 ore di TOS. Ginjupolli *et al.* [11] hanno utilizzato un catalizzatore a base del 10% di WO_3 supportato su ZrO_2 monoclinico che, a 300 °C con il 20% di concentrazione di glicerina in acqua, ha presentato una conversione del 100% di glicerina e una selettività in acroleina di 82% per 10 ore di TOS.

Produzione di bioacrilonitrile

L'acrilonitrile è un importante e versatile monomero e intermedio nell'industria petrolchimica: circa 7 miliardi di kg di acrilonitrile vengono prodotti ogni anno in tutto il mondo ed è polimerizzato a poli(acrilonitrile), che viene utilizzato per produrre fibre per tessuti e tappeti. È anche copolimerizzato con butadiene e stirene per produrre gomme ABS e con stirene per dare resine SAN, utilizzate come materie plastiche per componenti automobilistici, dispositivi elettronici, giocattoli e attrezzature sportive. L'acrilonitrile è utilizzato anche per una vasta gamma di prodotti speciali come fibre di carbonio, additivi per il trattamento dell'acqua e detersivi [12].

Prima del 1960 era stato prodotto da acetilene e HCN, ma successivamente, con la nascita della petrolchimica e la disponibilità di propilene a prezzi bassi (bruciato a quei tempi nelle torce delle raffinerie), è stato sviluppato il processo SOHIO basato sull'ammonossidazione (reazione con NH_3 e O_2) del propilene, uno dei primi processi rispettosi dell'ambiente e più sostenibili. Entrambi gli autori di questa nota sono stati tra i primi a lavorare sull'ammonossidazione del propilene: Grasselli (un ricercatore della SOHIO-USA) è stato coinvolto nello sviluppo e nella comprensione del processo di ammonossidazione del propilene della SOHIO e delle proprietà del suo catalizzatore [13, 14] e Trifirò [15] ha pubblicato il suo primo lavoro dal titolo "Ammonossidazione del propilene ad acrilonitrile" su questa rivista, occasione grazie alla quale incontrò Grasselli, arrivato da Cleveland (USA) per discutere riguardo la pubblicazione. Negli anni Ottanta con la disponibilità di grandi quantità di gas naturale, che contiene il propano come impurezza, è iniziato lo studio dell'amossidazione di propano ed i due coautori di quest'articolo hanno lavorato insieme in questo settore. Un loro lavoro è stato pubblicato proprio su questa rivista, dal titolo "Design of catalysts for propane amoxidation to acrylonitrile" [16]; successivamente Grasselli ha scritto un articolo di rassegna dell'ammonossidazione di propano e propilene, sempre su questa rivista [17].

Pensando al futuro, da diversi anni si fa ricerca sull'uso di colture amidacee, zuccherine, lignocellulosiche e semi oleosi, per la produzione di bioacrilonitrile. L'interesse per la produzione di acrilonitrile da biomasse è dimostrato

dall'annuncio del Department of Energy (DOE) negli Stati Uniti nel luglio 2014 [18] che avrebbe finanziato con 11 milioni di dollari la ricerca nel campo della produzione di fibre di carbonio ottenute da poliaccrilonitrile, sintetizzate da bioaccrilonitrile ricavato dalle biomasse. L'iniziativa DOE è una conseguenza dell'iniziativa Manufacturing Clean Energy dell'amministrazione Obama. Sulla base di questa iniziativa, l'Istituto di Ricerca del Sud (SRI) di Birmingham (Alabama) riceverà fino a 5,9 milioni di dollari per sviluppare un processo catalitico a più fasi per la conversione degli zuccheri da biomasse non alimentari in bioaccrilonitrile e il National Renewable Energy Laboratory (NREL) di Golden (Colorado) riceverà fino a 5,3 milioni di dollari per esplorare le molteplici vie di sintesi di bioaccrilonitrile. L'elevato interesse in fibre di carbonio derivate da poliaccrilonitrile è dovuto al fatto che questo settore crescerà significativamente, spinto dalla motivazione di ridurre il peso dei veicoli automobilistici.

Le molecole piattaforma ottenute da biomasse ed utilizzate nella letteratura scientifica e brevettuale per la produzione di bioaccrilonitrile sono: glicerina, ottenuta come coprodotto di biodiesel nella transesterificazione di oli vegetali con metanolo; acido glutammico, un rifiuto della produzione di sostanze alimentari che contengono proteine; intermedi ossigenati, ad esempio, acido 3-idrossipropionico e acido propionico, ottenuti per fermentazione di zuccheri derivati da rifiuti agricoli e da biomasse lignocellulosiche.

In letteratura, sono riportate quattro diverse vie di sintesi di bioaccrilonitrile da glicerina: in uno stadio, direttamente dalla glicerina con un catalizzatore a base di VSbO_4 drogato da Nb ($\text{V/Sb/Nb} 1/1/1$ supportato su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [19]; in due stadi dalla glicerina via formazione di acroleina e poi sua ammonossidazione, in cui la deidratazione della glicerina è catalizzata da WO_3/TiO_2 (13,2% in peso di WO_3) e l'ammonossidazione dell'acroleina è catalizzata da ossidi misti di FeSb ($\text{Fe/Sb}=0,6$) [20, 21]; in tre stadi dalla glicerina via acroleina, sua depurazione a bassa temperatura e poi ammonossidazione dell'acroleina purificata ad acrilonitrile, in cui il primo stadio è realizzato con catalizzatori a base di WO_3/ZrO_2 (9,3% WO_3) e l'ammonossidazione con catalizzatori a base di ossidi misti di Fe/Sb [22]; in uno solo stadio dalla glicerina, con forno a microonde impiegando H_2O_2 e NH_3 e catalizzatori a base di $\text{Sb}_3/\text{V}/\text{Al}$ a 100°C [23].

In tutte queste diverse strategie il meccanismo di reazione è sempre lo stesso: la formazione di acroleina per disidratazione di glicerina, seguita dalla sua ammonossidazione ad acrilonitrile (Fig. 2).

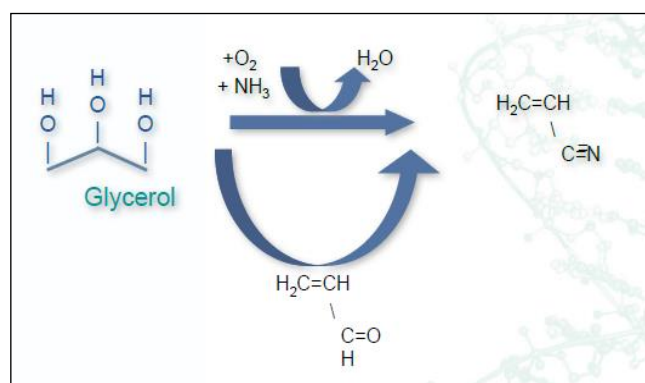


Fig. 2 - Da glicerina ad acrilonitrile

Utilizzando glicerina come materia prima sono state ottenute le seguenti rese in acrilonitrile: con un solo reattore 48,5%, con due reattori in serie 40%, con due reattori in serie e purificazione intermedia di acroleina 60%, con un reattore con H_2O_2 come ossidante e microonde 32%.

La seconda molecola piattaforma utilizzata è stato l'acido glutammico che non ha alcun uso come precursore di alimenti o come mangime per animali ed è il sottoprodotto di trasformazioni di biomasse che contengono proteine, come vinaccia, barbabietole da zucchero, canna da zucchero, cereali, da semi oleosi, come semi di palma, colza e jatropha e da residui colturali.

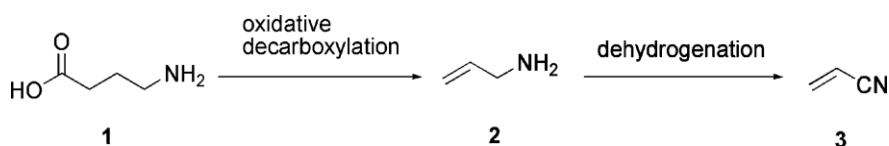


Fig. 3 - Da acido fumarico ad acrilonitrile

La sintesi di acrilonitrile da acido glutammico avviene in due fasi (Fig. 3) [24, 25]: da acido glutammico ad acido 3-cianopropanoico (CPA) e da CPA ad acrilonitrile. Il primo stadio è una decarbossilazione e si realizza a 4 °C con acido glutammico rapporto 1/1 di NaOCl in presenza di NaBr come catalizzatore con formazione di ipobromito di sodio che reagisce con l'acido glutammico per dare il CPA con conversione del 100% e una selettività in CPA del 90%. Il CPA prodotto nel primo stadio deve essere prima purificato e dopo soggetto a una reazione di decarbonilazione ed eliminazione per reazione con anidride acetica con rapporto 1/1 con il CPA in presenza di PdCl₂, trietilammmina ed altre sostanze organiche per produrre acrilonitrile; la reazione avviene a 110 °C con formazione di diversi coprodotti ed una resa in acrilonitrile del 17% così bassa perché dovuta alla sua degradazione.

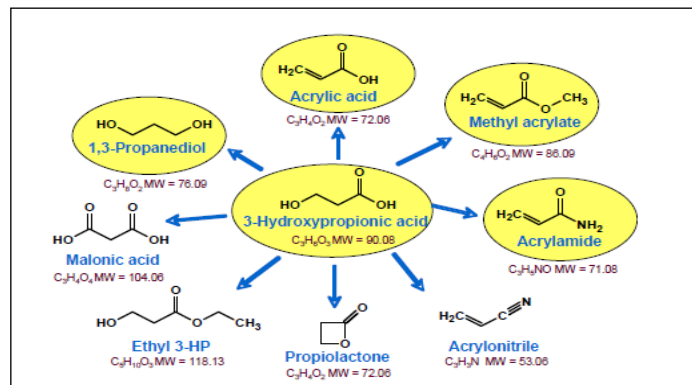


Fig. 4 - Da acido 3-idrossipropionico ad acroleina

Cargill sta producendo 3-HP dalla fermentazione di zuccheri, amidi e materie prime lignocellulosiche. 3-HP può essere successivamente ammonossidato ad acrilonitrile [29]. La produzione di acrilonitrile da biomasse è nella sua infanzia ed è discutibile se sarà mai matura per un processo efficiente ed economicamente vantaggioso, così come la produzione di acrilonitrile dal biopropilene [30].

Finora, i più alti rendimenti di acrilonitrile sono stati ottenuti dalla glicerina, mentre altre biomasse derivate danno finora risultati molto scarsi. Il recente lavoro di SRI di acido propionico [2], se confermato, potrebbe essere di interesse, in quanto si basa su una piattaforma di biomassa non alimentare.

Un'altra promettente molecola piattaforma, pure derivata da biomasse non alimentare, potrebbe essere l'acido glutammico, perché la molecola contiene già azoto e può essere facilmente trasformata in acrilonitrile rispetto al resto degli intermedi biomassa disponibili. Molto probabilmente nuovi catalizzatori dovranno essere sviluppati per la sua trasformazione ad acrilonitrile.

Uno svantaggio della produzione di bioacrilonitrile da glicerina è la breve vita del catalizzatore del primo stadio e l'avvelenamento del catalizzatore del secondo stadio da parte della glicerina non reagita proveniente dal primo reattore. Un altro svantaggio della glicerina come fonte di alimentazione è che viene prodotta da colture alimentari. Se la sintesi di acrilonitrile da un precursore di biomassa dovesse mai diventare commercialmente fattibile, sarà necessario inventare nuovi sofisticati catalizzatori multifunzionali. Un problema serio di fronte a processi industriali basati su biomasse è l'attuale sovrabbondanza di petrolio greggio sul mercato causato dal fracking negli Stati Uniti, dalla produzione di petrolio greggio in Arabia Saudita e in Iran. Questi fattori hanno depresso il prezzo del greggio a 50 dollari/barile. Come naturale conseguenza i prezzi del propilene e propano sono diminuiti, rendendo il processo da propilene (SOHIO) e quello da propano (Asahi/Mitsubishi) più attraenti che mai.

Dietro le disponibilità attualmente prevalenti di materie prime fossili e dei loro rispettivi prezzi ci vorrà una grande quantità di ricerca scientifica e tecnologica e un serio impegno dei governi a sovvenzionare gli sforzi di produzione di acrilonitrile da biomasse. L'etichetta "bio" desiderata avrà un prezzo elevato, ma il suo prezzo potrebbe essere diminuito nei prossimi anni. Per attribuire agli intermedi analizzati in questa nota il prefisso bio dovrà essere fatta una notevole quantità di ricerca fondamentale per studiare i percorsi di reazione dei vari precursori bio e di progettare nuovi catalizzatori multifunzionali per facilitare in modo efficace le reazioni desiderate.

BIBLIOGRAFIA

- ¹A. Talebian-Kiakalaieh, N.A Saidina Amin, H. Hezaveh, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, **40**, 28.
- ²P. Marki-Arvela *et al.*, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 1909.
- ³R.K. Grasselli, F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2014, **5/6**, 24.
- ⁴D. Sanfilippo, I. Miracca. F. Trifirò, *Enciclopedia degli Idrocarburi*. Treccani. 2006 Vol. II, 688.

- ⁵F. Buonomo, D. Sanfilippo, F. Trifirò, Dehydrogenation of alkanes, in Handbook of heterogeneous catalysis G. Ertl *et al.* (Eds.), VCH, Weinheim, 1997, 2140.
- ⁶F. Cavani, S. Albonetti F. Basile, A. Gandini Chemicals and fuels from bio-based building blocks, Wiley VCH 2016.
- ⁷<http://cenblog.org/the-chemical-notebook/2010/10/brakem-to-make-propylene-from-ethanol/>
- ⁸R. Beerthuis *et al.*, *Green Chem.*, 2015, **17**, 1341.
- ⁹B. Viswanadham *et al.*, *Catalysis Letters*, 2014, **144**(4), 744.
- ¹⁰S.R. Giunjpalli *et al.*, *Applied Surface Science*, 2014, **309**, 153.
- ¹¹J.P. Lourenco *et al.*, *Catal. Commun.*, 2012, **19**, 105.
- ¹²R.K. Grasselli, *Catal. Today*, 2014, **238**, 10.
- ¹³R.K. Grasselli, Ammoxidation, in Handbook of Heterogeneous Catalysis, G. Ertl *et al.* (Eds.), 1997, 2302 (Ch. 4.6.6.).
- ¹⁴J.L. Callahan, R.K. Grasselli, *AIChE J.*, 1963, **9**, 755.
- ¹⁵I. Pasquon, F. Trifirò, P. Centola, *Chimica e Industria*, 1967, **49**(11), 1151.
- ¹⁶G. Centi, F. Trifirò, R.K. Grasselli, *Chimica e Industria*, 1990, **72**(7), 17.
- ¹⁷R.K. Grasselli, *Chimica e Industria*, 2001, **83**(4), 25.
- ¹⁸<http://energy.gov/eere/articles/energy-department-announces-11-million-advance-renewable-carbon-fiber-production>
- ¹⁹M.O. Guerrero-Perez, M.A. Banares, *Chem Suschem*, 2008, **1**(6), 511.
- ²⁰C. Liebig *et al.*, *Appl. Catal., B: Environ.*, 2013, **132-133**, 170.
- ²¹C. Liebig *et al.*, *Appl. Catal., B: Environ.*, 2014, **148**, 604.
- ²²J.-L. Dubois, US 2010/0048850 to Arkema.
- ²³M.O. Guerrero-Perez, M.A. Banares, *Appl. Catal., B: Environ.*, 2014, **148**, 601.
- ²⁴J. Le Nôtre *et al.*, *Green Chem.*, 2011, **13**, 807. A. But *et al.*, *Chem Suschem*, 2012, **5**(7), 1199.
- ²⁵A. But *et al.*, *Chem Suschem*, 2012, **5**(7), 1199. M.O. Miranda *et al.*, *Green Chem.*, 2012, **14**, 490.
- ²⁶M.O. Miranda *et al.*, *Green Chem.*, 2012, **14**, 490.
- ²⁷http://energy.gov/sites/prod/files/2015/04/f21/biochemical_conversion_guriel_0200.pdf
- ²⁸<http://www.biorefine.org/prod/3acid.pdf>
- ²⁹<https://aiche.confex.com/aiche/2015/webprogram/Paper429801.html>
- ³⁰<http://www1.eere.energy.gov/bioenergy/pdfs/35523.pdf>