

La Filiera chimica in Italia

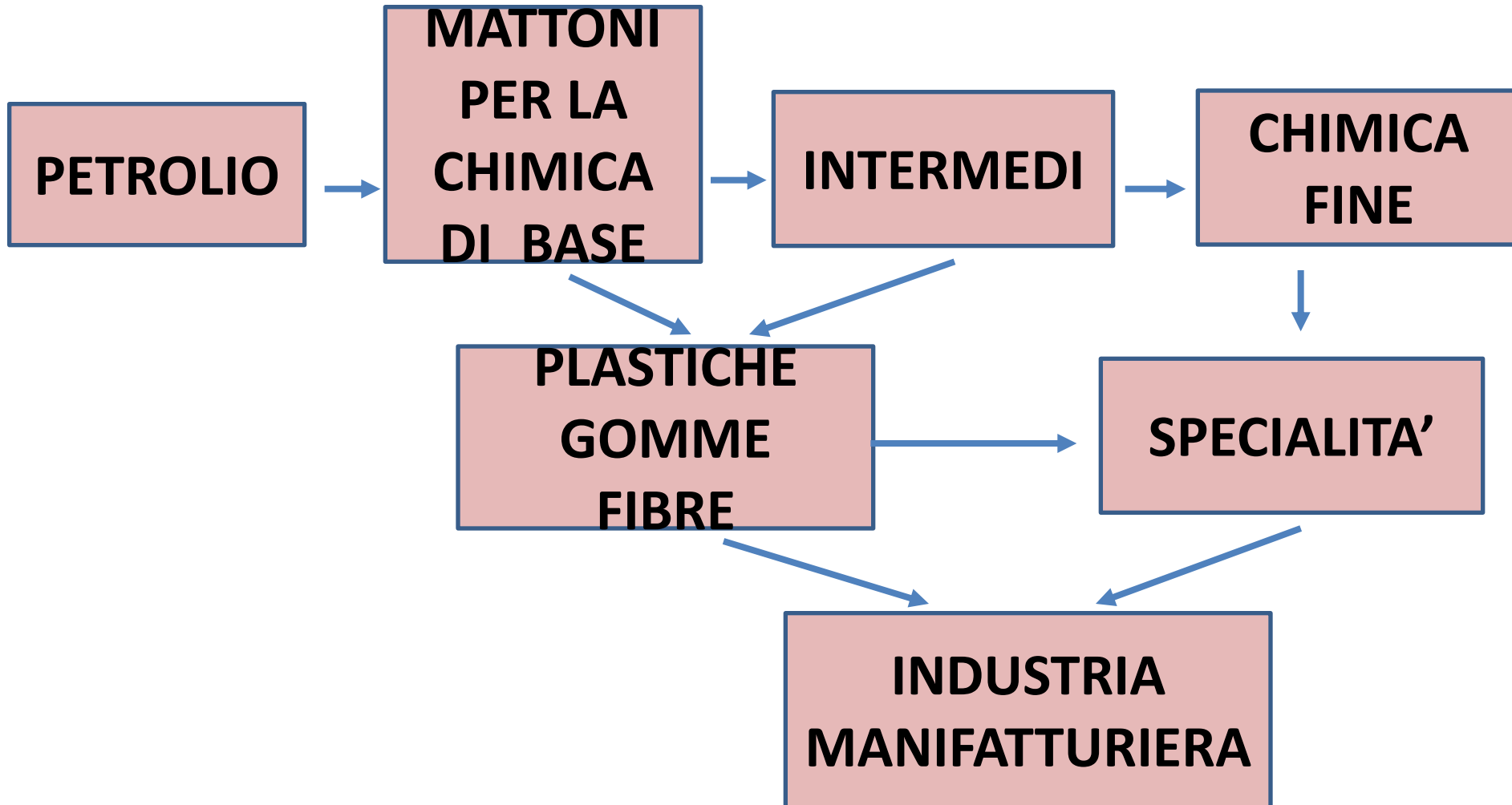
F.Trifirò

Facoltà Chimica Industriale

Bologna

**Come cambierà l'industria
chimica al variare del prezzo
e della disponibilità delle
materie prime**

LA FILIERA CHIMICA



**P
E
T
R
O
L
C
H
I
M
I
C
A**

**C
A
R
B
O
C
H
I
M
I
C
A**

**G
A
S
N
A
T
U
R
A
L
E**

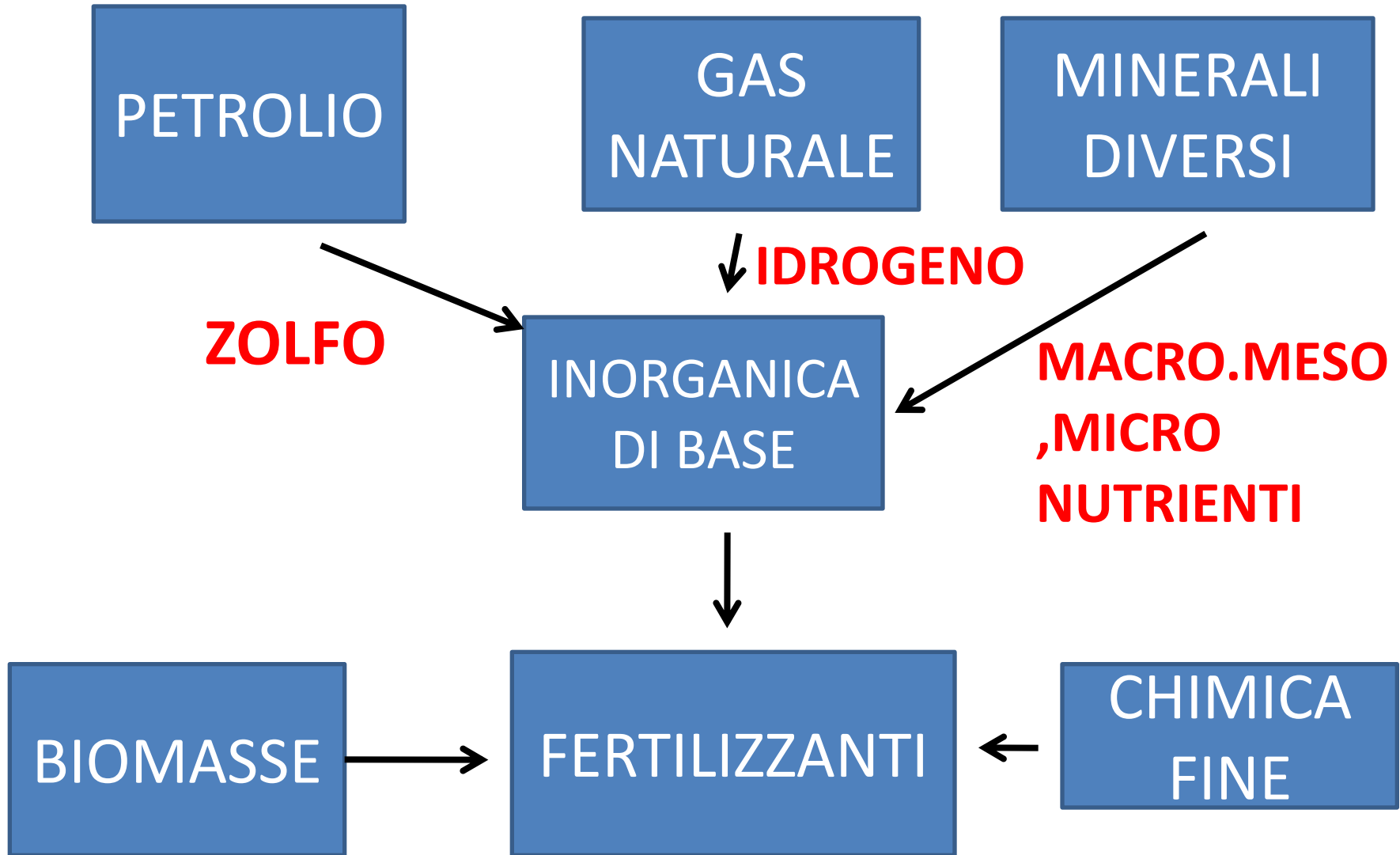
**I
N
O
R
G
A
N
I
C
A**

**B
I
O
M
A
S
S
E**

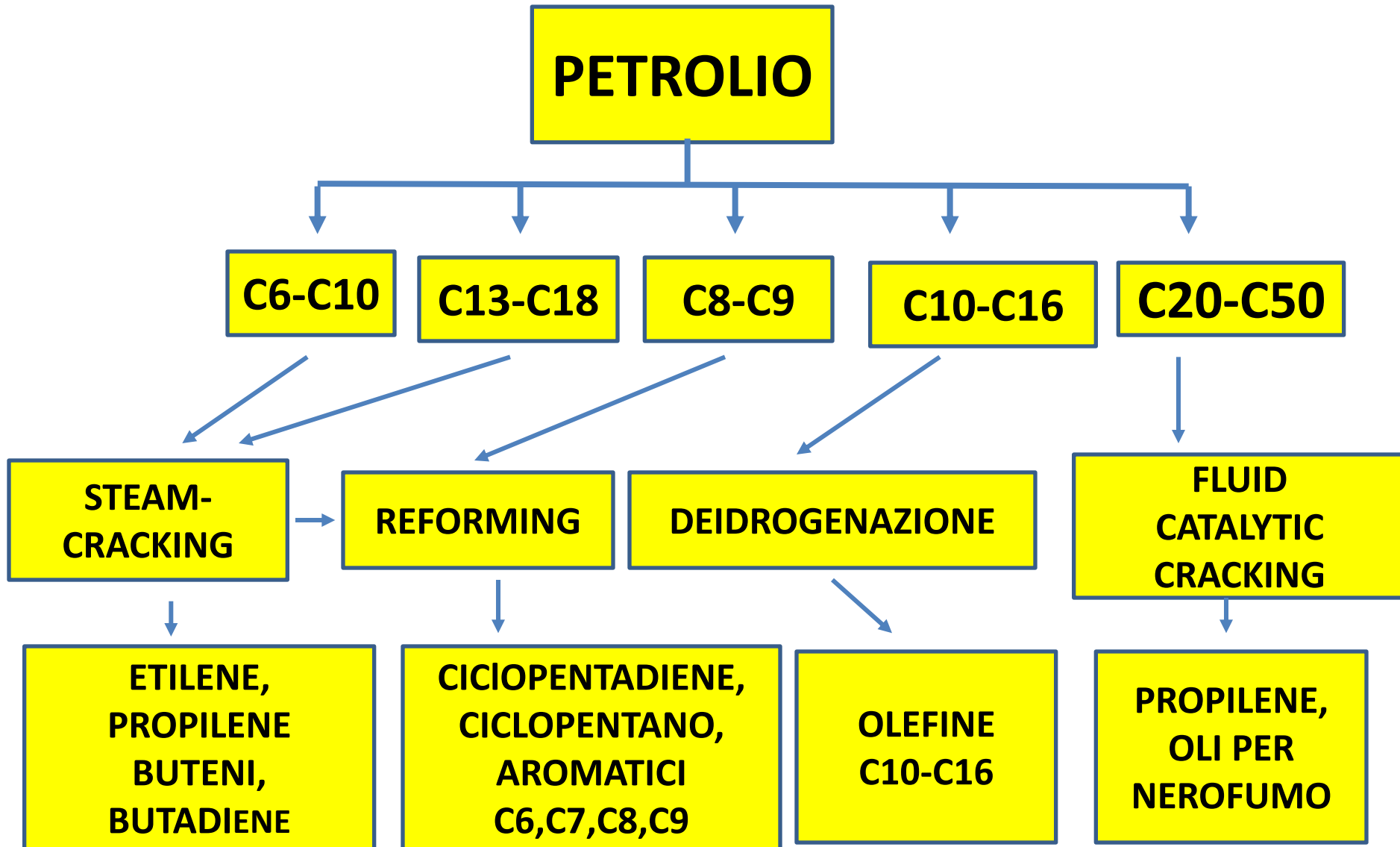


**C
H
I
M
I
C
A
 F
I
N
E**

FILIERA FERTILIZZANTI



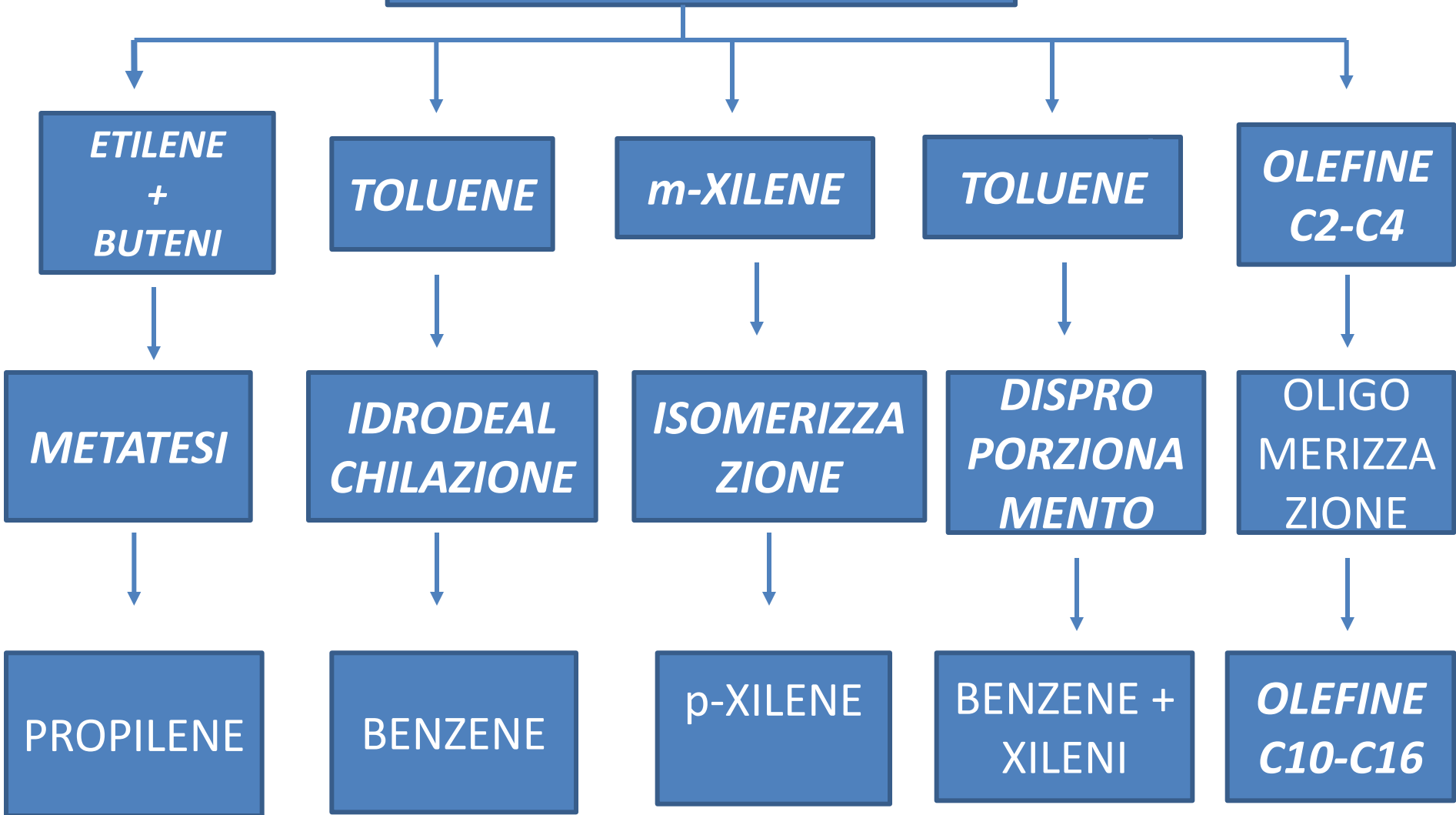
MATTONI PER LA CHIMICA DI BASE



Quale futuro per la chimica ?

- Si possono individuare cinque diverse strategie:
 - 1) Intercambiare i mattoni petrolchimici
 - 2) Produrre i primi mattoni attuali della petrolchimica da materie prime diverse
 - 3) Cambiare i primi mattoni e la via di sintesi dei primi intermedi a partire da materie diverse
 - 4) Sintetizzare i secondi e successivi intermedi a partire da biomasse
 - 5) La sintesi di nuovi intermedi e nuovi prodotti a partire da biomasse

RIEQUILIBRIO MATERIE PRIME DI BASE



PRODUZIONE OLEFINE

METANO

CARBONE

BIOMASSE

REFORMING

GASSIFICAZIONE

FERMENTAZIONE

METANOLO

CO+H₂

PARAFFINE

ALCOOLI

**MTO, MTP,
SDTO**

**STEAM
CRACKING**

DEIDRATAZIONE

OLEFINE

PRODUZIONE OLEFINE

```
graph TD; A[PRODUZIONE OLEFINE] --> B[GAS NATURALE]; B --> C[PARAFFINE C2-C4]; C --> D[DEIDROGENAZIONE]; C --> E[STEAM CRACKING]; D --> F[OLEFINE]; E --> F;
```

The diagram illustrates the production process of olefins. It starts with 'PRODUZIONE OLEFINE' (Olefin Production) in a yellow box at the top. This leads to 'GAS NATURALE' (Natural Gas) in a blue box. From 'GAS NATURALE', an arrow points down to 'PARAFFINE C2-C4' (C2-C4 Paraffins) in a blue box. From 'PARAFFINE C2-C4', two arrows branch out: one to the left pointing to 'DEIDROGENAZIONE' (Dehydrogenation) in a blue box, and one to the right pointing to 'STEAM CRACKING' (Steam Cracking) in a blue box. Finally, arrows from both 'DEIDROGENAZIONE' and 'STEAM CRACKING' point down to 'OLEFINE' (Olefins) in a blue box at the bottom.

GAS NATURALE

PARAFFINE C2-C4

DEIDROGENAZIONE

STEAM CRACKING

OLEFINE

PRODUZIONE AROMATICI

CARBONE

PARAFFINE
C3-C4

LIGNINA

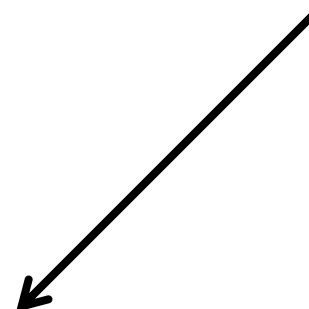
CATRAME

PROCESSO
CYCLAR

IDROCRACKING

DISTILLAZIONE

AROMATICI



NUOVI MATTONI

CARBONE

GAS
NATURALE

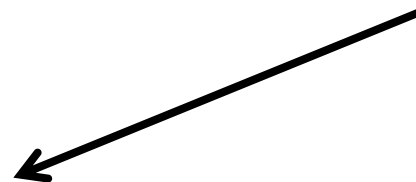
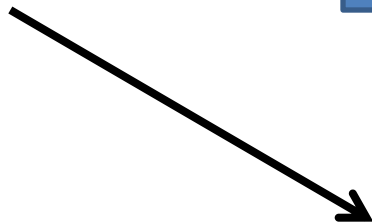
BIOMASSE

ACETILENE

CHIMICA
DELLE
PARAFFINE

LE MOLECOLE
PIATTAFORMA

CHIMICA DI BASE
ORGANICA



Produrre i primi intermedi petrolchimici dai nuovi mattoni

- In **Cina** da carbone si produce acetilene
da acetilene → cloruro di vinile → PVC
- In **India** benzene + etanolo → etilbenzene
- In **Brasile** da etanolo → acido acetico e da etanolo → etilacetato
- In **Arabia Saudita** da etano ad acido acetico
- In **Giappone** da propano ad acrilonitrile
- In **Italia** da n-butano ad anidride maleica
- In **Francia** da glicerina a epicloridrina
-

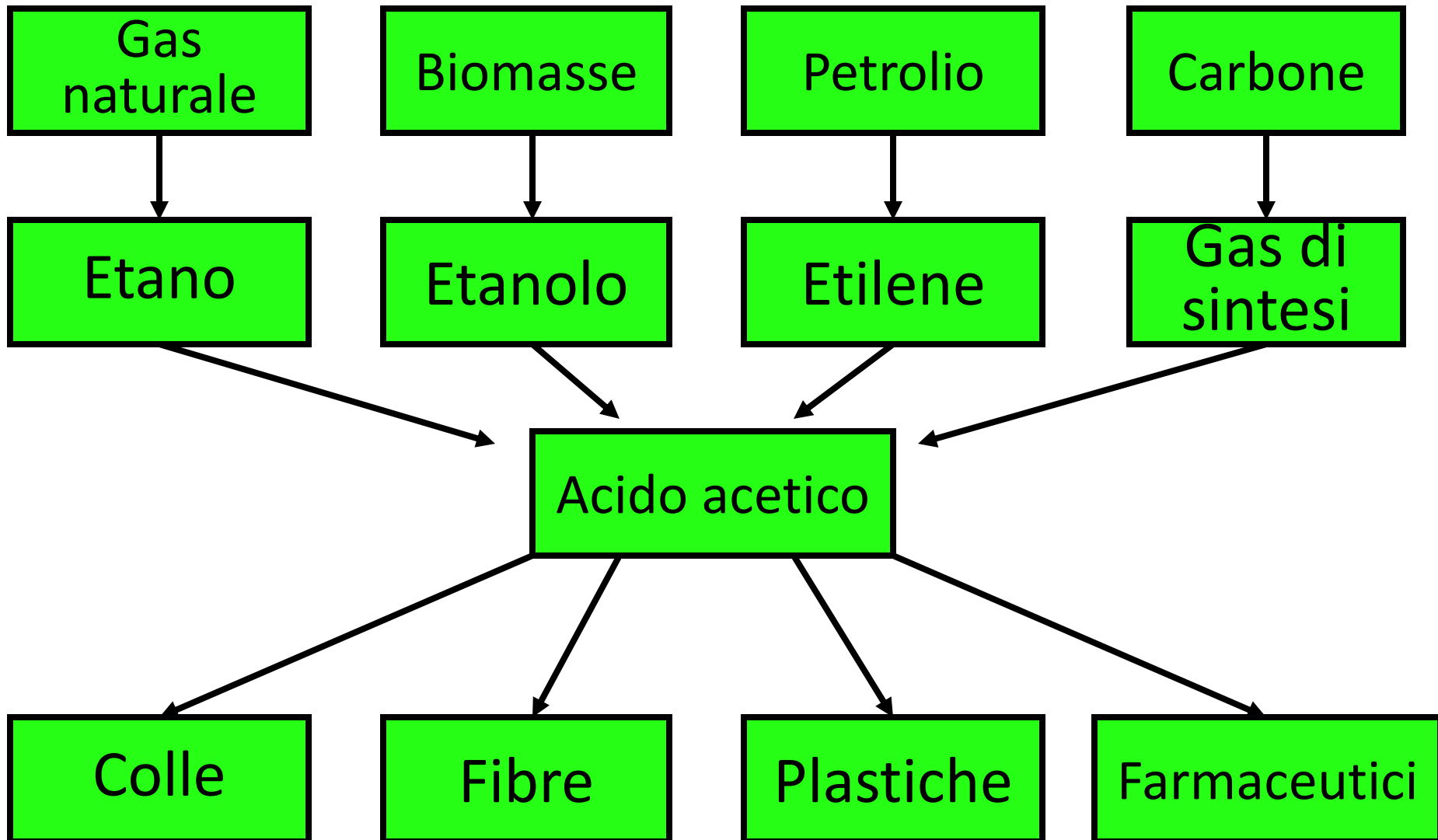
Produzione dei primi intermedi

La sintesi da glicerina di epicloridrina

Solvay ha messo a punto il processo Epicerol[®] per la sintesi di epicloridrina a Tavaux (Francia), alternativo a quello attuale che utilizza propilene e cloro e che ha il vantaggio di usare :

- 1) meno cloro
- 2) minore utilizzo di materie prime tossiche o infiammabili
- 3) di ottenere meno sottoprodotti clorurati.

Le vie di produzione di acido acetico



I primi mattoni da (molecole piattaforma) da biomasse

- Acido Fumarico e Malico
- Acido 2,5-Furan Dicarbossilico
- Acido 3-Idrossipropionico
- Acido Glucarico
- Acido Glutammico
- Acido Aspartico
- Acido Itaconico
- Acido Levulinico
- Idrossibutirrolattone.
- Glicerina
- Sorbitolo
- Xilitolo .

Tecnologie ponte

Da biomasse

1.3 propandiolo comonomero

- **Sorona** azienda legata a Dupont ha sviluppato per fermentazione del glucosio ottenuto dal mais **1,3 propandiolo** il quale è utilizzato come comonomero per produrre insieme **all'acido tereftalico** fibre termoplastiche. Questo polimero contiene dal 20 al 37% in peso di materie prime rinnovabile ed ha proprietà meccaniche simili a quelle del butile tereftalato

Acido valerico per additivi per benzina e diesel

- **Shell** ha realizzato l'idrolisi della cellulosa ad acido levulinico ed acido formico con rapporto 3/1 e poi l'idrogenazione successiva dell'acido levulinico a **ad acido valerico**.



- **L'acido valerico** dopo esterificazione con alcool metilico, etilico e propilico permette di ottenere additivi per benzina miscelabili fino al 20% , mentre la esterificazione con alcool butilico e pentilico produce un combustibile utilizzabile come diesel e miscelabile a tutte le proporzioni con il diesel convenzionale



GREEN CHEMISTRY AWARDS 2011



Green chemistry awards

Acido biosuccinico

- La Bioamber ha realizzato un processo di produzione di acido succinico per fermentazione di carboidrati
- Un impianto dimostrativo da 3000 t è stato già realizzato in Francia e nel 2013 sarà realizzato un impianto più grande in USA

Acido succinico via petrolchimica

- L'acido succinico si ottiene attualmente per idrogenazione di anidride maleica a sua volta sintetizzata per ossidazione di n-butano o benzene o per reazione di carbonilazione di acetilene con CO e H₂O

Acido biosuccinico in Italia

L'azienda francese Roquette insieme alla DSM hanno messo a punto un processo analogo a quello della Bioamber ed hanno intenzione di realizzare l'impianto più grande in Europa da 10.000 tonn/a a Cassano Spinola (AI) nel 2012,



A Cassano Spinola ci sono competenze di fermentazione, in particolare sui derivati dell'amido per la produzione di acido gluconico

Green Chemistry awards

Bio 1-4 butandiolo

- La Genomatica é stata premiata per avere messo a punto un processo per la produzione per fermentazione da sostanze zuccherine di
- 1- 4 butandiolo monomero per diversi polimeri.

Via petrolchimica

- Attualmente il monomero è prodotto da anidride maleica in diversi passaggi via idrogenazione dell'estere metilico dell'acido maleico o da acetilene per reazione
- con formaldeide per dare 1-4 butindiolo che poi viene idrogenato..

1-4 butandiolo in Italia

E' stato realizzato un impianto pilota da 3.000litri ed entro il 2012 sar  realizzato un impianto dimostrativo. Novamont ha firmato un accordo con Genomatica per realizzare un impianto in Italia, forse a Porto Torres



- Mossi & Ghisolfi ha firmato un accordo con Genomatica per sviluppare a Rivalta Scriva (VA) un analogo processo per fermentazione di materiale cellulosico, tecnologia sulla quale l'azienda italiana ha competenze specifiche

Processi di chimica verde: il futuro

- Questi due processi producono direttamente secondi o terzi intermedi ottenibili da combustibili fossili
- • Utilizzano biomasse come materie prime
- • Consumano circa 70% in meno di energia
- • Costano da 30 a 40% in meno di quelli attuali da petrolio o gas naturale
- • Operano a bassa temperatura e pressione,
- • Producono meno sottoprodotti,
- • Utilizzano acqua come solvente,
- • Assorbono CO₂

Bioprodotti tradizionali e nuovi

- **I bioprodotti tradizionali** che sono
- oramai sul mercato da molti anni sono:
- i biocarburanti, i biodetergenti, i bioadesivi,
- le bioplastiche a base di acetati, le fibre e le gomme, i cosmetici ed i farmaci.
- **I nuovi bioprodotti sono:**
- i biolubrificanti, i biosolventi e le nuove bioplastiche

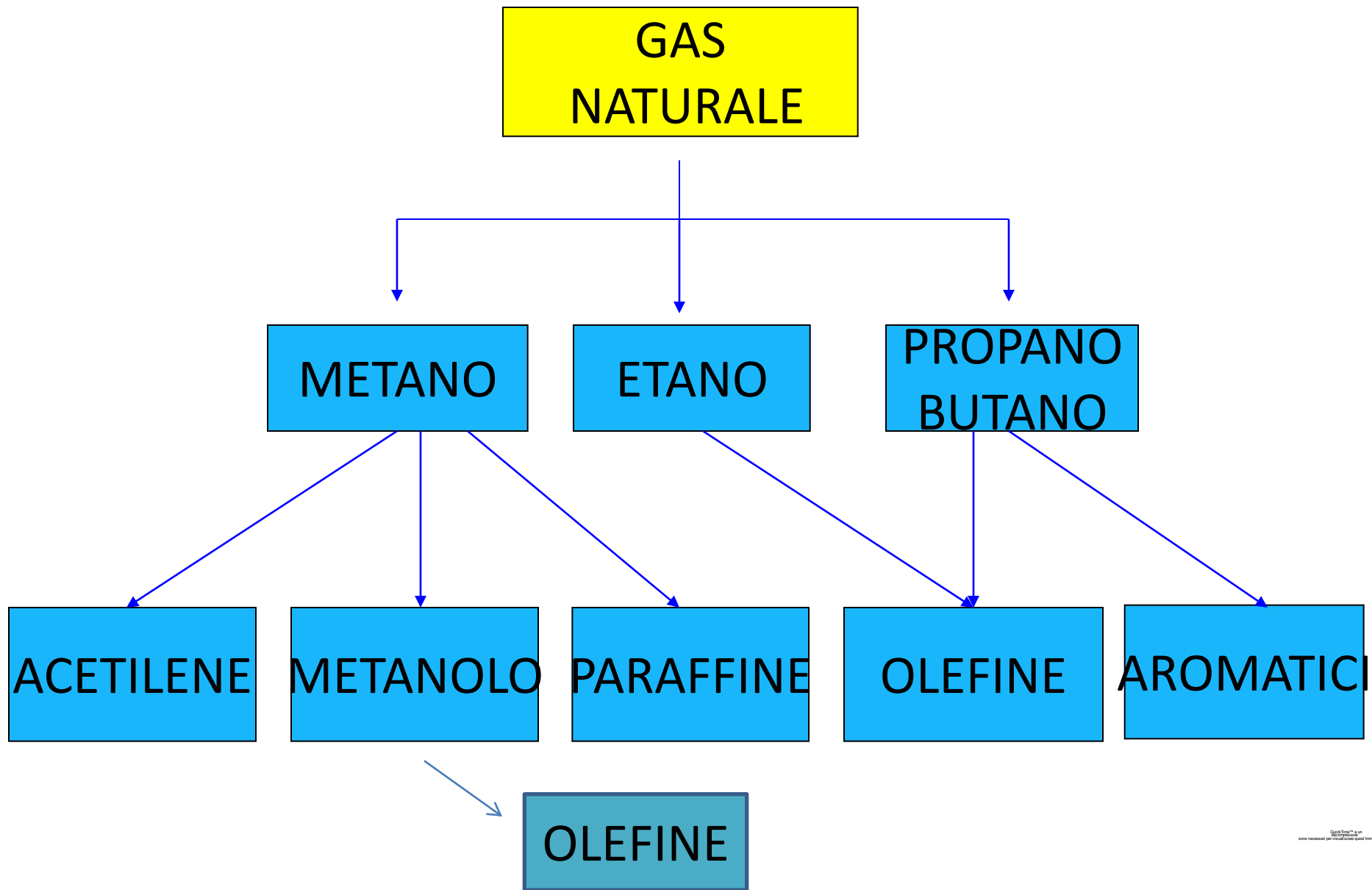
NUOVI BIOPRODOTTI

- **I biolubrificanti** sono utilizzati in tutti i motori ed apparecchiature che sono a contatto con l'acqua, i cibi, le persone o con il terreno agricolo
- **I biosolventi** sono stati sviluppati per sostituire quelli clorurati e quelli volatili(VOC),
- **Le nuove bioplastiche** che hanno la proprietà di essere biodegradabili e biocompostabili sono i polimeri dell'acido lattico (PLA), i copolimeri del 3-idrossibutirrato valerato(il PHBV), il polibutilsuccinato(PBS) , il polidrossi alcanoato (PHA) e molti altri .
- Ci sono inoltre plastiche ottenute non da molecole piattaforma, ma dagli amidi come il Mater Bi biodegradabile e compostabile

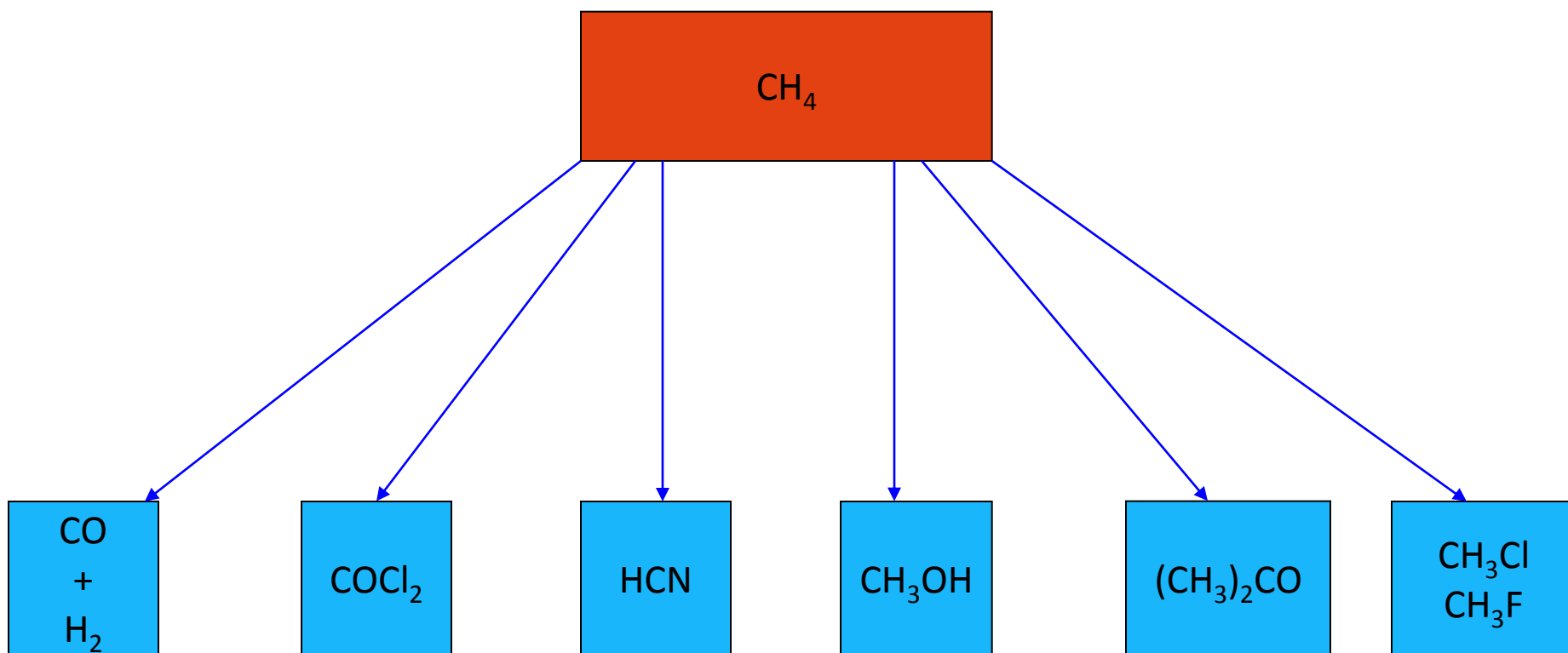
Conclusioni

- Le materie prime per l'industria chimica cambieranno sotto la spinta di queste motivazioni:
- 1) A seguito della forte differenza del loro prezzo.
- 2) Per una maggiore garanzia di una loro reperibilità nel tempo (sicurezza nell'approvvigionamento) .
- 3) Dalla spinta a realizzare processi e prodotti più sicuri e più accettabili dal punto di vista ambientale.
- 4) Dalla messa a punto di nuovi processi a partire dalle biomasse più economici di quelli a partire da idrocarburi fossili.
- 5) Per ottenere nuovi prodotti biocompostabili e biodegradabili
- 5) Per ottenere guadagni addizionali per gli agricoltori a seguito dell'utilizzo delle biomasse .

Chimica del gas naturale



Chimica del C1



CATRAME

```
graph TD; CATRAME --> OLIO_LEGGERO[OLIO LEGGERO]; CATRAME --> OLIO_NAFTALINOSO[OLIO NAFTALINOSO]; CATRAME --> OLIO_PESANTE[OLIO PESANTE]; CATRAME --> OLIO_ANTRACENICO[OLIO ANTRACENICO]; CATRAME --> PECE[PECE]; OLIO_LEGGERO --> BENZENE_TOLUENE_XILENI[BENZENE  
TOLUENE  
XILENI]; OLIO_NAFTALINOSO --> FENOLI_NAFTALINA[FENOLI  
NAFTALINA]; OLIO_PESANTE --> INDENE_FLUORENE[INDENE  
FLUORENE]; OLIO_ANTRACENICO --> ANTRACENE_FENANTRENE_NEROFUMO[ANTRACENE  
FENANTRENE  
NEROFUMO]; PECE --> ALLUMINIO_GRAFITE_CATODI[ALLUMINIO  
GRAFITE  
CATODI];
```

OLIO
LEGGERO

OLIO NAFTALINOSO

OLIO
PESANTE

OLIO
ANTRACENICO

PECE

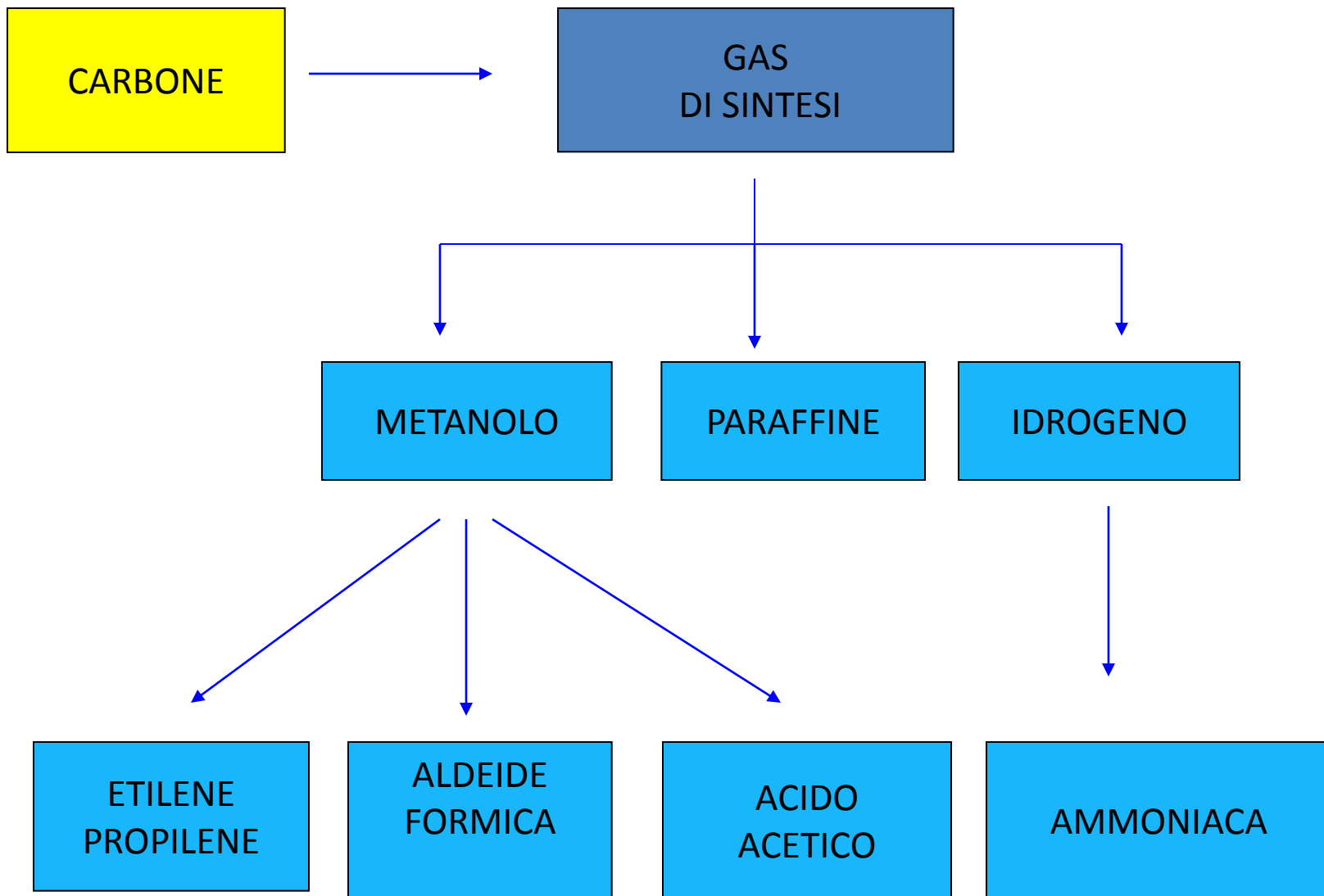
BENZENE
TOLUENE
XILENI

FENOLI
NAFTALINA

INDENE
FLUORENE

ANTRACENE
FENANTRENE
NEROFUMO

ALLUMINIO
GRAFITE
CATODI



BIOMASSE

**GASIFICAZIONE
E
REFORMING**

IDROLIQUEFAZIONE

PIROLISI

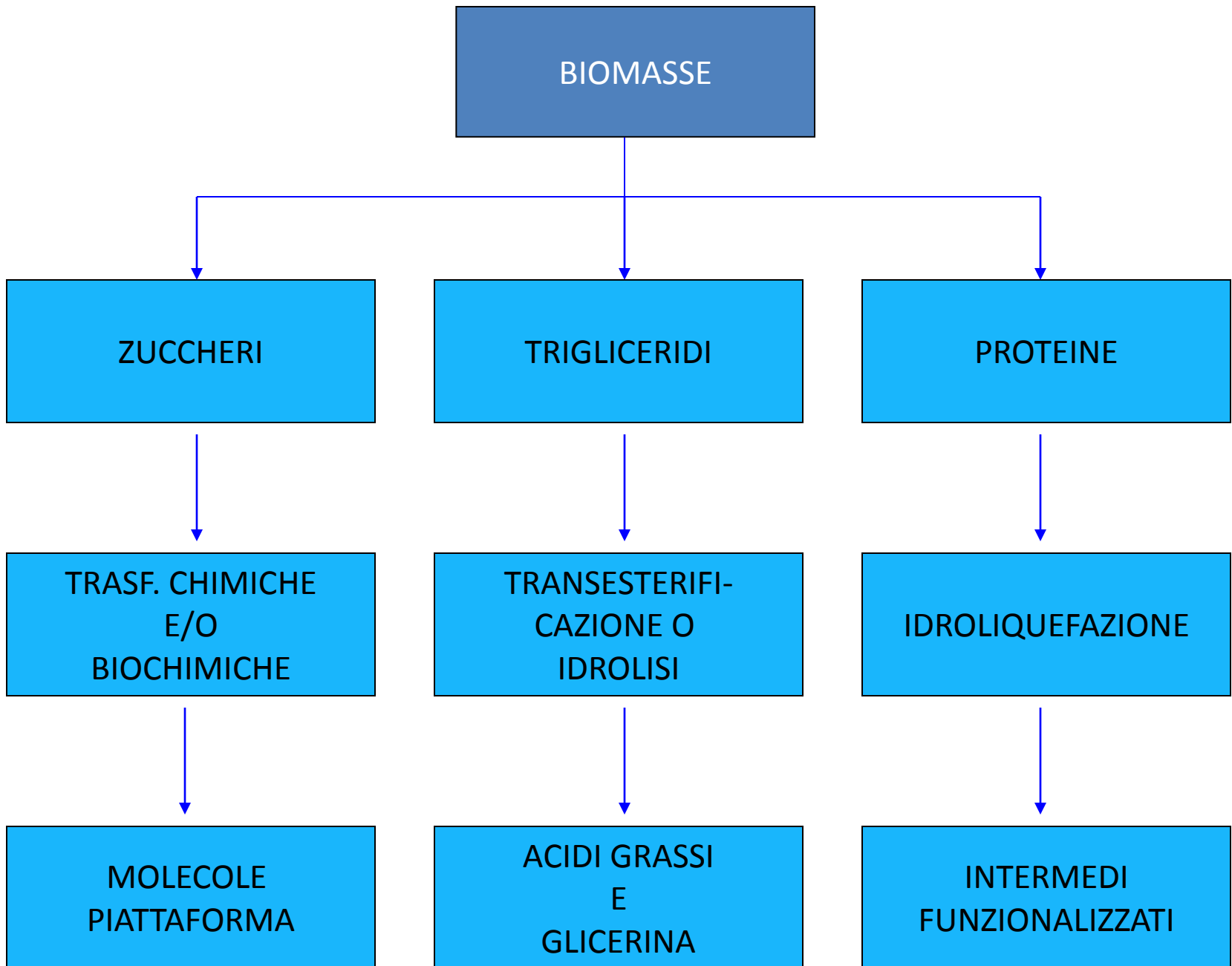
FERMENTAZIONE

GAS DI SINTESI

PARAFFINE, AROMATICI

AROMATICI

METANO



ALCUNI INGREDIENTI DELLA CHIMICA FINE

```
graph TD; A[ALCUNI INGREDIENTI DELLA CHIMICA FINE] --- B[ANTI-OSSIDANTI]; A --- C[AROMI]; A --- D[CONSERVANTI]; A --- E[BIOCIDIDI]; A --- F[CATALIZZATORI]; A --- G[CHELANTI]; A --- H[PIGMENTI];
```

ANTI-OSSIDANTI

AROMI

CONSERVANTI

BIOCIDIDI

CATALIZZATORI

CHELANTI

PIGMENTI

CHIMICA SPECIALISTICA : CHIMICA DEI FORMULATI

Ingredienti di un formulato

Principi attivi

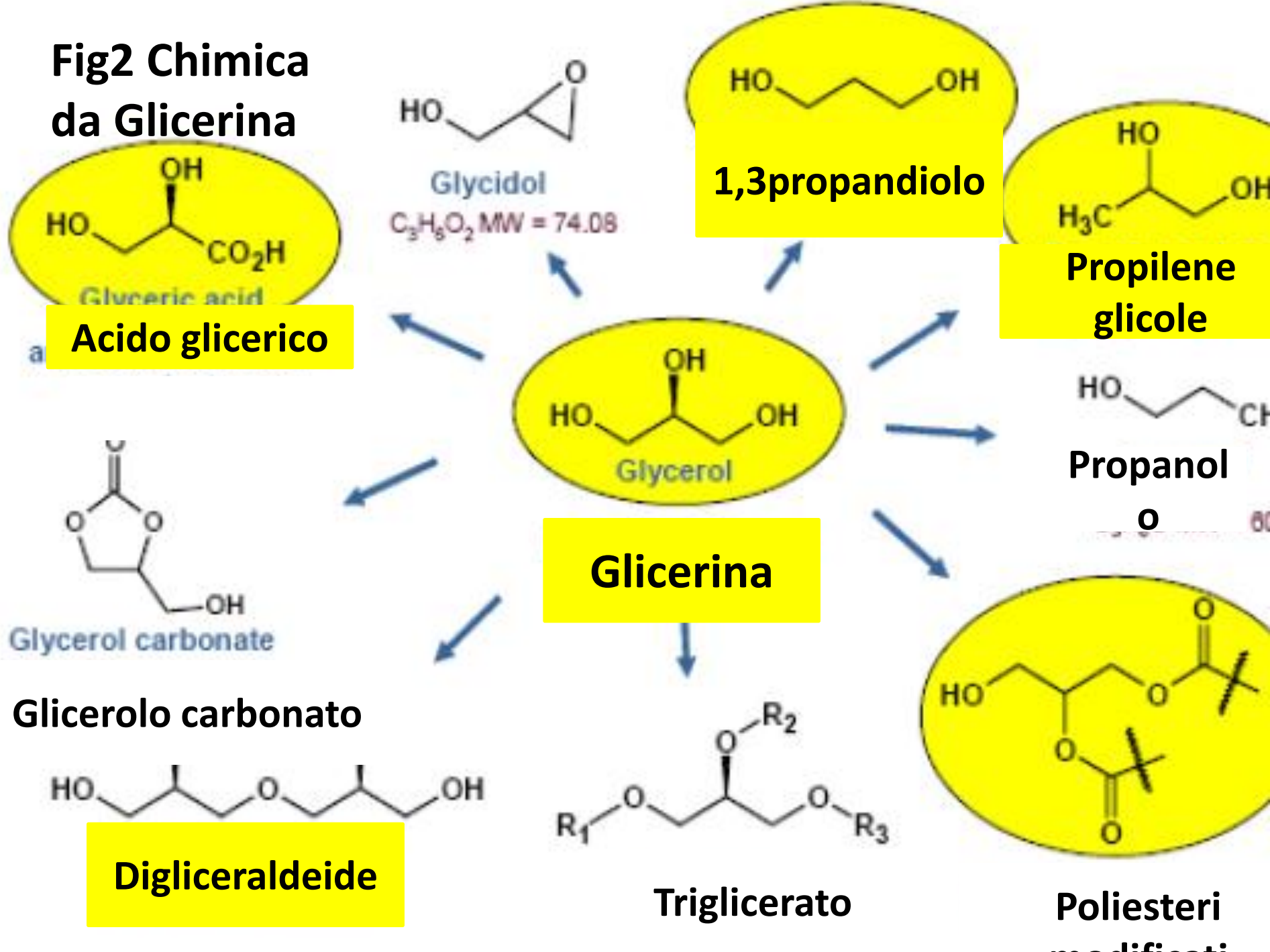
Additivi

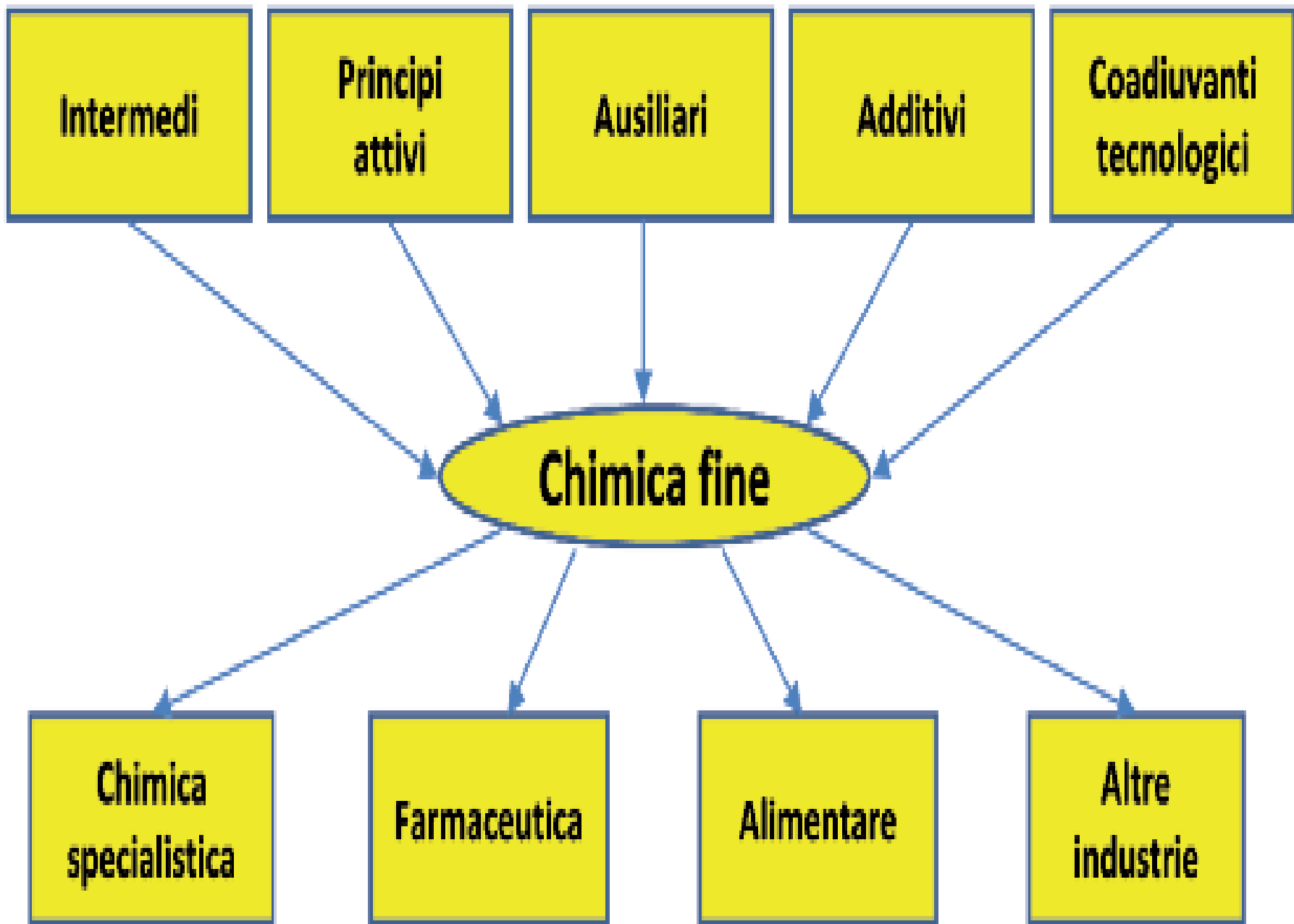
Coformulanti

Cariche

adesivi, pitture, vernici, inchiostri, cosmetici, detergenti per uso domestico, disinfettanti, biocidi, prodotti sensibili per fotografia, prodotti per zootecnia, agrofarmaci e lubrificanti. farmaci da banco, specialità medicinali, biomedicali e diagnostici, fertilizzanti, prodotti chimici per l'elettronica, compositi polimerici e impermeabilizzanti per l'edilizia

Fig2 Chimica da Glicerina





Tab1 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