



Ossido di propilene

Nuova tecnologia produttiva

di Ugo Romano

EniChem ha sviluppato una nuova tecnologia, basata sulla reazione diretta di propilene con acqua ossigenata, in presenza di titanio silicalite come catalizzatore zeolitico proprietario già utilizzato industrialmente per altri processi. Il processo viene condotto in metanolo, in condizioni blande, consente complete conversioni, elevatissime selettività e presenta numerosi vantaggi.

Le tecnologie convenzionali per la produzione industriale di ossido di propilene sono via cloridrina e via coproduzione. La prima ha lo svantaggio principale di produrre sottoprodotti clorurati (principalmente dicloropropano), la seconda si caratterizza per l'elevata intensità di capitale investito ed è fatalmente legata all'andamento economico del coprodotto (stirene o MTBE).

EniChem ha sviluppato una nuova tecnologia, basata sulla reazione diretta di propilene con acqua ossigenata, in presenza di una nuova generazione del catalizzatore zeolitico proprietario titanio silicalite, già utilizzato industrialmente per altri processi.

Tale catalizzatore è entrato in produzione a metà degli anni ottanta ed è elemento fondamentale in processi quali la produzione di idrochinone e catecolo da fenolo o di caprolattame via ammassimazione. La nuova formulazione combina elevata selettività sui reagenti, completa conversione dell'acqua ossigenata e migliorata resistenza meccanica. Un ulteriore importante aspetto consiste nel fatto che il catalizzatore nella sua versione più avanzata mostra un'elevatissima stabilità di prestazioni e non necessita di particolari procedimenti di rigenerazione.

Presso il Centro Ricerche Corporate di Novara, dove è stata messa a punto la formulazione, è stata di recente avviata un'unità semicommerciale in grado di fornire il catalizzatore necessario all'utilizzo captivo nell'industrializzazione della tecnologia ossido di propilene.

Ossido di Propilene: il mercato

La richiesta globale di ossido di propilene è di circa 4 milioni di tonnellate, con una crescita che è stata del 3-4% negli anni ottanta e nella prima metà degli anni novanta, avvicinandosi poi, più recentemente, al 4-5%.

I maggiori produttori mondiali sono Dow Chemical (oltre 1,65 milioni di tonnellate di capacità) e Lyondell, che ha rilevato le attività della Arco (oltre 1,55 milioni di tonnellate di capacità).

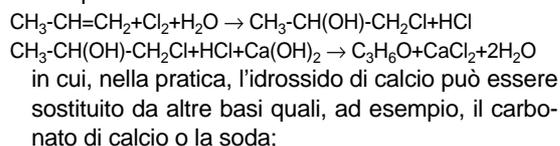
Il 65% della produzione di ossido di propilene è destinato alla sintesi di polioli per poliuretani, mentre il

21% viene trasformato in glicole e utilizzato, per lo più, nella preparazione di poliesteri. Il restante 14% della produzione è diviso fra la sintesi di glicol-eteri (4%), dell'1,4-butandiolo, del propilencarbonato, dell'alcol allilico e la produzione di additivi antifiama, di lubrificanti sintetici, di additivi per perforazioni, di tensioattivi e di amidi modificati.

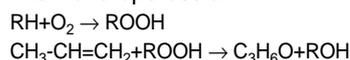
I processi industriali

La produzione commerciale dell'ossido di propilene si basa su due approcci differenti:

- la via cloridrina, per reazione del propilene con cloro in ambiente acquoso, e successiva reazione di saponificazione:



- la via idroperossidi:



Questi metodi sono più che soddisfacenti per quanto riguarda la sintesi dell'epossido, ma entrambi presentano l'inconveniente di portare necessariamente alla formazione di un coprodotto.

L'influenza del coprodotto sugli *economic* del processo varia considerevolmente da caso a caso ma la sua formazione resta sempre un punto critico.

In particolare per la tecnologia via cloridrina si producono, per 1 kg di PO, circa 2 kg CaCl₂ e 0,15 kg di dicloropropano e dicloroisopropilene; inoltre l'eliminazione di cloruri inorganici contaminati da prodotti organici clorurati pone problemi di carattere ambientale.

Per quanto riguarda invece la via idroperossidi, i problemi sono assai diversi e sono quelli di valorizzazione del coprodotto (MTBE o Stirene) a seconda che l'idrocarburo RH utilizzato come substrato sia l'isobutano o l'etilbenzene.

Il processo ossido di propilene/stirene, attualmente utilizzato da Lyondell e Shell, è stato adottato di recente anche per i due impianti previsti di Basell (250.000 t, in Olanda) e di Repsol (150.000 t, in Spagna). Anche Dow ha di recente acquisito una tecnologia ossido di propilene/stirene e intende uti-

Ugo Romano, EniChem S.p.A. - p.zza Boldrini, 1 - 20097 San Donato M.se (MI) - ugo.romano@enichem.it.





lizzarla in un impianto da 250.000 t da realizzare in Usa.

Si può stimare che i due processi via cloridrina e via perossidi rendano conto di circa il 60 e il 40% della produzione, rispettivamente.

La tecnologia innovativa EniChem

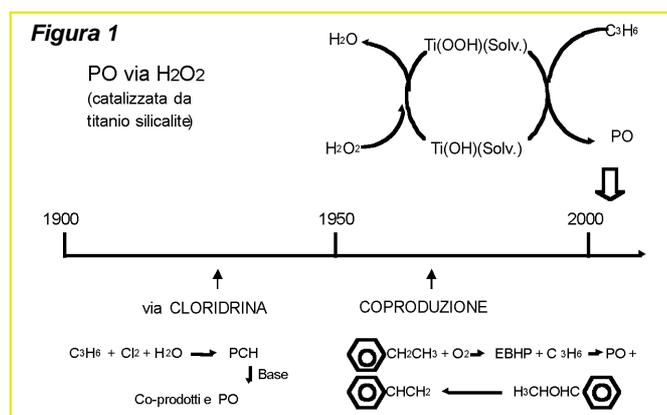
La reazione di epossidazione diretta del propilene con acqua ossigenata è condotta in una miscela solvente $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (Figura 1) ed in condizioni di temperatura e pressione blande:

$\text{TS1-CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$



La reazione è esente da coprodotti fatali. L'impatto ambientale del processo risulta estremamente limitato.

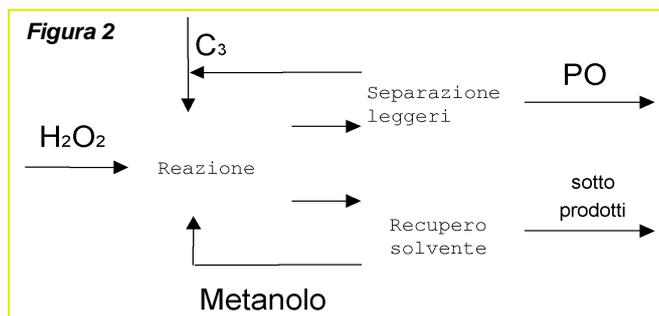
Non si hanno evidenze della comparsa di nuove tecnologie per PO, ma la letteratura segnala un impegno di ricerca di altre compagnie (Degussa, Sumitomo) su processi di ossidazione selettiva senza coproduzioni.



Il processo

Il nuovo processo EniChem di produzione di PO via H_2O_2 (Figura 2) con catalizzatore titanio silicalite si caratterizza per la sua semplicità: la reazione avviene per contatto di una corrente gassosa di propilene con la sospensione del catalizzatore in metanolo-acqua nella quale viene alimentata la soluzione di acqua ossigenata fino a raggiungerne la desiderata concentrazione. È possibile operare la reazione anche in un solo *step*. Il catalizzatore è confinato nel reattore e manifesta una attività costante per lungo tempo. Il prodotto viene recuperato per distillazione, purificato dai componenti leggeri ed il propilene non reagito viene riciclato alla zona reazione. Il solvente viene recuperato per distillazione lasciando l'acqua di reazione di fondo. In dipendenza dalla selettività della reazione, le acque possono contenere un certo quantitativo di sottoprodotti della reazione (glicoli, glicoli eteri) che possono essere recuperati prima del trattamento finale in un normale impianto biologico.

Il cuore del processo sta ovviamente nella catalisi il cui primo brevetto risale al 1983. Con il progredire delle attività di ricerca, che hanno visto un continuo studio del catalizzatore, la sua messa a punto per una formulazione industriale, i *test* di ottimizzazione alla scala di laboratorio, le verifiche e gli ulteriori miglioramenti alla scala pilota in impianto continuo, hanno portato la selettività del processo a salire fino a valori del 98%, con una bassissima quota di sottoprodotti (glicole propilenico, glicoli propilenici monometil eteri) derivanti da reazioni consecutive del PO con l'acqua e con il solvente. La decom-



posizione dell'acqua ossigenata è a livelli trascurabili.

Lo studio ha evidenziato la possibilità di mantenere in vita il catalizzatore mediante un accurato controllo delle condizioni operative, tanto che la problematica della disattivazione del catalizzatore, e quindi la necessità di spurgo e di reintegro di catalizzatore fresco, sono oggi un problema di secondo ordine. Comunque sono state studiate con successo le tecniche di riattivazione per lavaggio con solvente o con trattamento termico. Il catalizzatore fresco ed il rigenerato hanno attività simile e stesse caratteristiche chimico-fisiche, ad indicare un completo mantenimento del Ti nel reticolo cristallino.

Nello sviluppo del processo, oltre che alla catalisi, è stata data attenzione anche all'ottenimento di tutte le informazioni necessarie al corretto *scale-up* del processo, ivi compresi le possibili implicazioni degli effetti del *mass-transfer* sulla reazione (che si configura come una reazione gas-liquido-solido) ed anche gli equilibri di fase che condizionano le sezioni di recupero e purificazione del prodotto e di riciclo del solvente.

Vantaggi della tecnologia

Come è stato evidenziato, rispetto ai processi attualmente utilizzati, la nuova tecnologia si caratterizza innanzitutto per un minore impatto ambientale, in particolare nei confronti della tecnologia via cloridrina. I suoi vantaggi principali sono:

- bassi costi variabili, conseguenti all'elevata selettività;
- bassissimo impatto ambientale, anche a seguito della formazione molto limitata di sottoprodotti, peraltro non clorurati e di facile gestione;
- assenza di coprodotti fatali;
- schema di processo semplice, basso investimento e costi fissi molto contenuti.

A titolo di confronto si può evidenziare che gli scarichi acquosi si riducono di cinque volte e la qualità del refluo è molto migliore ed è assolutamente adatta per un trattamento biologico.

Dal punto di vista economico, la nuova tecnologia è altamente concorrenziale, sia come costo di produzione sia come entità dell'investimento.

EniChem ha completato nel dicembre del 2000 la costruzione di un impianto prototipo, dalla capacità di circa 6 tonnellate/giorno. L'iniziativa è localizzata presso lo stabilimento EniChem di Ferrara. La messa in marcia dell'impianto è avvenuta nel gennaio 2001.

L'esercizio dell'impianto dimostrerà la validità del processo, sia dal punto di vista della qualità del prodotto sia della operabilità dell'impianto, con il più ampio riguardo al rispetto delle condizioni di sicurezza, sia allo studio ingegneristico dello *scale-up* delle *unit operation* critiche, con l'obiettivo finale di disporre di tutte le informazioni necessarie, sia tecniche che gestionali, per la progettazione di un impianto *world-scale*.

