



Caprolattame

Nuove tecnologie di produzione

di Leonardo Dalloro, Franco Rivetti

L'attuale tecnologia di produzione del caprolattame è gravata da un'elevata coproduzione di solfato ammonico di scarso valore commerciale e di difficile smaltimento e da emissioni inquinanti che richiedono misure onerose per rientrare nei limiti di legge.

La combinazione del processo EniChem di ammassimazione del cicloesanone con il processo Sumitomo di trasposizione catalitica dell'ossima a caprolattame consentirà la completa eliminazione della coproduzione di sali e l'azzeramento delle emissioni oltre ad una significativa riduzione dei costi d'investimento ed operativi.

Il caprolattame, monomero per la produzione del nylon 6, è un materiale di largo impiego nel settore delle fibre tessili artificiali, ma trova un utilizzo crescente anche nel settore dei materiali polimerici ad elevate prestazioni. La produzione mondiale di caprolattame ammonta a 4 Mt/anno, con una tendenza di crescita pari al 2% circa per anno.

La produzione di caprolattame con la tecnologia corrente (Figura 1) pone il problema di un'elevata coproduzione di solfato ammonico, che costituisce un onere perché il prodotto ha scarso valore commerciale. Inoltre essa è gravata dalla complessa serie di operazioni legate al ciclo delle materie prime ed intermedi inorganici e dai conseguenti problemi derivanti dalla loro elevata tossicità e dalla presenza di emissioni inquinanti (SO_x e NO_x), che vengono rigorosamente contenute entro i limiti di legge solo attraverso adeguate misure di onerosa applicazione. La messa a punto di processi non gravati dalla coproduzione di sali presenta quindi, oltre ai vantaggi economici, anche un notevole vantaggio in termini di riduzione d'impatto ambientale.

Come si vede dalla Figura 1, la coproduzione di sali riguarda sia il primo stadio del processo, cioè l'ossimazione del cicloesanone (~2.8 kg/kg nel classico processo Raschig con idrossilammina solfato), sia lo stadio successivo di trasposizione dell'ossima a caprolattame (1,3-1,6 kg/kg nel processo con oleum).

Nel tentativo di modificare la situazione esistente, da decenni il ciclo di produzione del caprolattame è stato oggetto di una costante e significativa attività di ri-

cerca, ma i risultati sono stati fino a tempi recenti solo parziali, ottenuti su l'uno o l'altro dei due stadi. Solo disponendo di adeguate tecnologie innovative per entrambi gli stadi è possibile invece eliminare dal ci-

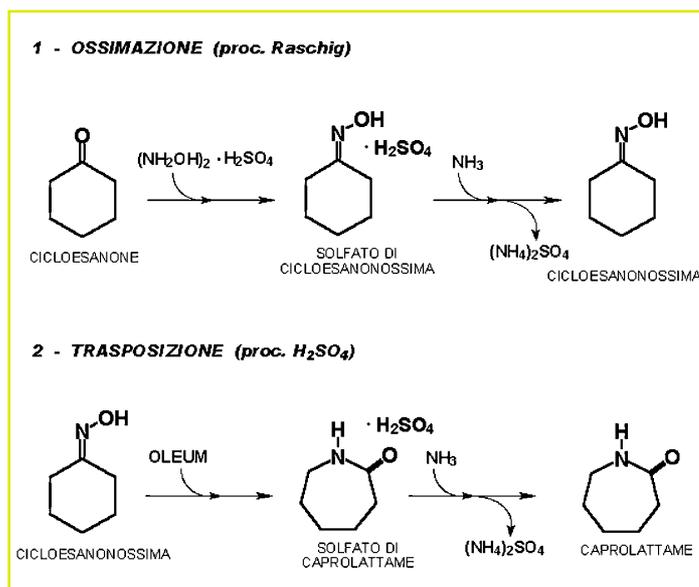


Figura 1 - Schema di produzione del caprolattame con ossimazione e trasposizione convenzionali

clo produttivo tutte le operazioni che coinvolgono i prodotti inorganici, a partire dalla produzione di idrossilammina ed acido solforico, fino all'ottenimento del solfato ammonico adatto alla commercializzazione. Per la preparazione dell'ossima sono state proposte numerose varianti del processo Raschig, come ad esempio i processi via H_3PO_4 (Dsm/Stamicarbon) o via riduzione catalitica degli ossidi di azoto (BASF), che hanno portato alla diminuzione o all'eliminazione della coproduzione di solfati, a scapito tuttavia di una maggiore complessità del ciclo produttivo. Solo il processo di ammassimazione (Figura 2), sviluppato da EniChem a partire dalla fine degli anni ottanta ed industrializzato su scala dimostrativa (12 mila t/a)

L. Dalloro, F. Rivetti, EniChem - Centro Ricerche Novara - Istituto Guido Donegani - Via Fauser, 4 - 28100 (NO) - leonardo.dalloro@enichem.it.





Innovazione

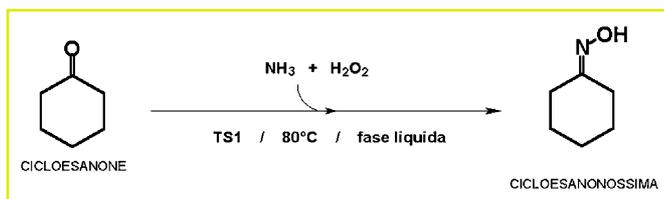


Figura 2 - Schema di ossimazione diretta del cicloesanoone (processo di ammassimazione)

nel 1994, ha consentito infine un'innovazione radicale: per questa via, infatti, si realizza l'ossimazione diretta del cicloesanoone in presenza di ammoniaca e acqua ossigenata eliminando completamente da un lato l'impiego dell'idrossilammina e dall'altro la coproduzione di solfati [1]. Il catalizzatore del processo è la TS1, zeolite di tipo Ti-MFI originale, attraverso il cui impiego EniChem ha sviluppato, in aggiunta all'ammossimazione, una serie di altri processi industriali innovativi di ossidazione selettiva con H_2O_2 , come la produzione dei difenoli (idrochinone, pirocatecolo) per ossidrilazione del fenolo e la produzione di ossido di propilene da propilene.

Anche relativamente al processo di trasposizione dell'ossima a caprolattame non sono mancati studi aventi l'obiettivo di realizzare un processo senza coproduzione di sali. Già negli anni settanta un sistema catalitico eterogeneo a base di boro supportato fu sviluppato fino allo stadio pilota. Il progressivo estendersi negli anni a seguire dell'utilizzo delle zeoliti come catalizzatori ha fatto prendere in considerazione questi materiali, considerati una logica alternativa alla catalisi acida convenzionale. Inizialmente sono stati utilizzate zeoliti fortemente acide a struttura Al-MFI, come la H-ZSM-5, rivelatesi eccessivamente attive e poco selettive. Progressivamente ci si è poi orientati verso materiali meno acidi con un ridotto contenuto di alluminio o con un diverso eteroelemento strutturale, come le silicaliti [2] e le boro-silicaliti [3]. L'impiego di queste zeoliti, associato al benefico utilizzo di alcoli nella miscela di reazione [4], ha avuto un impatto notevole sulla possibilità di realizzare la trasposizione catalitica, consentendo di raggiungere conversioni quantitative dell'ossima e selettività superiori al 95%. Tali prestazioni sono pur sempre inferiori a quelle del processo tradizionale con oleum (resa >99%), ma in vista della maggior semplicità del processo e dell'assenza di coproduzione di sali hanno reso comunque la trasposizione catalitica suscettibile di un vantaggioso sfruttamento industriale. Il processo (Figura 3) è condotto in fase vapore a pressione atmosferica (o sotto vuoto) tra 300 e 400 °C e, per l'inevitabile disattivazione causata dal deposito di peci organiche, deve prevedere una frequente rigenerazione del catalizzatore.

A partire dagli anni ottanta, un contributo sostanziale agli sviluppi in questo settore, testimoniato anche da numerose pubblicazioni e brevetti, è stato fornito dalla società giapponese Sumitomo Chemical, che è infine pervenuta alla realizzazione indu-

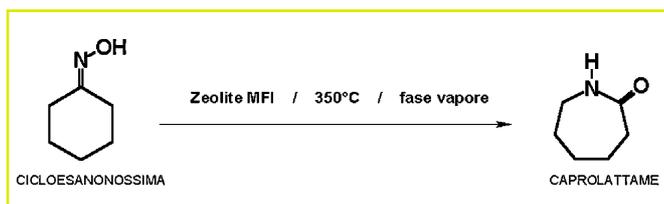


Figura 3 - Schema di trasposizione catalitica della cicloesanoonossima a caprolattame

striale su scala dimostrativa (5 mila t/a) di un processo di trasposizione catalitica in fase gas, con l'utilizzo di un catalizzatore proprietario ad elevate prestazioni.

È stato di recente annunciato il raggiungimento di un accordo fra EniChem e Sumitomo Chemical [5], volto allo sviluppo congiunto di una nuova tecnologia per la produzione di caprolattame. Il nuovo processo farà uso in combinazione delle due tecnologie proprietarie opportunamente integrate: la tecnologia EniChem di ammassimazione del cicloesanoone con catalizzatore TS-1 e la tecnologia Sumitomo di trasposizione catalitica dell'ossima in fase vapore. Il processo combinato concretizza l'obiettivo di una significativa riduzione dei costi di investimento e di quelli operativi. Contemporaneamente la produzione del caprolattame diventa completamente esente dalla coproduzione di solfato ammonico, con il rilevante vantaggio ambientale di azzerare tutte le emissioni gassose di NO_x e di SO_x (Figura 4), eliminando gli impianti di ossidazione dell'ammoniaca e dello zolfo. Con lo stesso accordo EniChem ha concesso a Sumitomo Chemical una licenza d'uso della propria tecnologia di ammassimazione per il primo impianto basato sul nuovo processo, da realizzare a Ehime (Giappone).

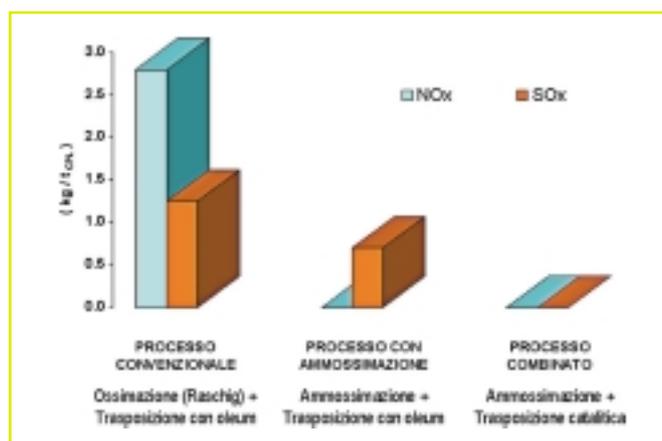


Figura 4 - Emissioni gassose nella produzione di caprolattame

La nuova tecnologia, in vista delle sue caratteristiche tecniche e dei benefici economici attesi, è destinata ad acquisire il ruolo di leader tra i processi di produzione del caprolattame a partire da cicloesanoone. Essa si pone inoltre come nuovo punto di riferimento e confronto nei riguardi delle vie alternative, come ad esempio quelle da butadiene attualmente in fase di sviluppo da parte di Dsm via carbossilazione ossidativa e di Basf/DuPont via idrocianazione, processi il cui vantaggio competitivo sembra essere legato soprattutto a disponibilità locali di feedstock a basso costo, quali gas naturale e butadiene da grandi impianti di steam cracking.

Bibliografia

- [1] G. Petrini, G. Leofanti *et al.*, Green Chemistry, P.T. Anastas, T.C. Williamson (Eds.), Acs Symp. Ser. 626, Acs, Washington Dc, 1996, 33.
- [2] H. Sato, K. Hirose *et al.*, Zeolites: facts, figures, future, P.A. Jacobs *et al.* (Eds.), Elsevier Sc.Publ., Amsterdam, 1989, 1213.
- [3] J. Röseler, G. Heitmann, W.F. Hölderich, *Appl. Catal. A*, 1996, **144**, 319.
- [4] M. Kitamura, H. Ichihashi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, **90**, 67.
- [5] *Eur. Chem. News*, 16/11/2000.

