

THE TECHNOLOGY OF CATALYTIC OXIDATIONS

di P. Arpentinier, F. Cavani, F. Trifirò
Editions Technip (Parigi, F)
2 volumi: pagine XXXI+324 e XXXI+764, rilegati,
840 franchi francesi

Più del 25% della produzione chimica mondiale è basata sull'ossidazione diretta di un substrato idrocarburico. È prevedibile che questa situazione persista ancora per diversi decenni. Nonostante i successi ottenuti, con produzioni e impianti ormai ben consolidati, le reazioni di ossidazione degli idrocarburi costituiscono ancora una delle aree di ricerca più complesse della petrolchimica e, proprio a causa di ciò, presentano notevoli margini di approfondimento e opportunità d'innovazione. La complessità deriva soprattutto dalla diversità e molteplicità delle specie chimiche coinvolte; dall'incompleta conoscenza delle proprietà chimico fisiche (soprattutto termodinamiche) di tutti i costituenti; dalla quasi certezza della contemporanea presenza di reazioni parallele e consecutive (cinetica complessa); dalla varietà dei sistemi catalitici impiegati e dalla loro rigenerazione. Possiamo ancora ricordare le difficoltà nel controllo dell'esotermicità delle reazioni coinvolte (possibilità di formazione di miscele infiammabili o esplodibili) e le complesse operazioni di purificazione e di separazione dei prodotti. Questo testo di oltre 1.000 pagine, suddivise in due volumi, affronta in modo completo tutte le problematiche ricordate in precedenza: sono illustrati gli aspetti fondamentali (soprattutto in termini di meccanismi di reazione) delle reazioni desiderate e sono evidenziati i fattori ancora suscettibili di ottimizzazione. Sono considerati anche gli aspetti tecnologici riguardanti le apparecchiature e il loro inserimento nel contesto ambientale; particolare enfasi è stata posta agli aspetti produttivi e agli aspetti di sicurezza (reazioni secondarie o fugitive).

Il primo volume (otto capitoli) copre i più importanti aspetti chimici, catalitici e di processo delle reazioni di ossidazione.

Dopo i primi tre capitoli di carattere generale in cui sono trattati l'ossigeno e la sua storia, le sue proprietà chimico fisiche, le tecnologie della sua produzione e le sue applicazioni industriali si passa, con dovizia di schemi illustranti i meccanismi di reazione per i diversi substrati, alla chimica delle reazioni di ossidazione. Seguono gli aspetti ingegneristici nella progetta-

zione dei reattori per sistemi multifase, i criteri tecnici di scelta delle migliori condizioni operative, i vantaggi e gli svantaggi dell'impiego del mezzo ossidante scelto (ossigeno, aria, aria arricchita). Il volume si chiude con i capitoli che passano in rassegna i principali processi industriali, sia in fase liquida sia in fase gas, con particolare enfasi sull'ossidazione selettiva delle paraffine.

Il secondo volume (sette capitoli) è completamente dedicato agli aspetti di sicurezza connessi con l'impiego dell'ossigeno nelle reazioni catalitiche di ossidazione.

Per questi processi è fondamentale la conoscenza dei limiti di infiammabilità o di esplosività delle miscele di reazione nelle reali condizioni operative (non sempre questi dati sono disponibili in letteratura). Ugualmente importante è la comprensione dei fenomeni che governano l'accensione dei gas e dei vapori (innesco esterno o autoaccensione). Una sorgente casuale di energia o l'autoaccensione di una parte della miscela infiammabile possono innescare reazioni indesiderate di combustione che se si propagano attraverso l'intera miscela provocano nelle apparecchiature innalzamenti di temperatura e di pressione con conseguenze spesso rilevanti.

L'aver completato la trattazione con questo secondo volume, che non deve essere considerato come riservato ai soli specialisti della sicurezza e che non deve essere letto e studiato indipendentemente dal resto è, a nostro parere, il merito principale (il valore aggiunto) degli Autori. Senza questa parte, l'opera sarebbe stata ugualmente di pregio ma monca.

In molti altri libri monografici, spesso molto ambiziosi, su particolari tecnologie o processi chimici unitari, gli aspetti di sicurezza non vengono quasi mai trattati: un breve cenno e subito il rimando alla letteratura specializzata con la frase ormai classica "una trattazione esauriente sugli aspetti di sicurezza è al di fuori degli scopi di questo libro".

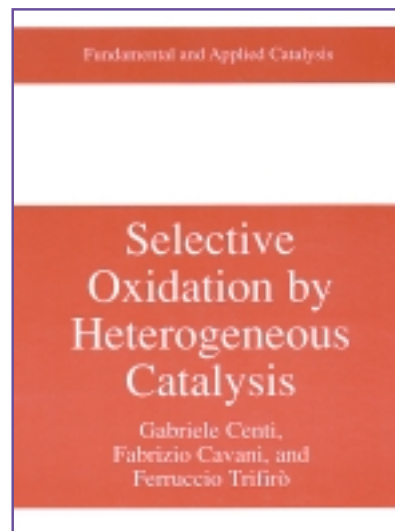
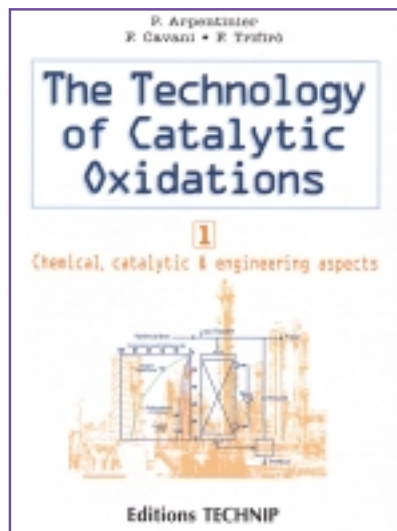
Paolo Cardillo

SELECTIVE OXIDATION BY HETEROGENEOUS CATALYSIS

di G. Centi, F. Cavani, F. Trifirò
Kluwer Academic/Plenum Publishers (New York)
Pagine 505, rilegato, 92 sterline

Gli autori, scrivendo questo libro, si sono posti due obiettivi ambiziosi, che hanno poi raggiunto con successo. Il primo è stato quello di dare esempi importanti e rappresentativi riguardanti nuove ossidazioni catalitiche; queste sono state considerate al fine di raggiungere una soddisfacente comprensione delle reazioni così da fornire un migliore design dei processi di ossidazione catalitici. Il secondo obiettivo degli autori, è stato quello di tenere conto delle idee e dei concetti già stabiliti nel passato, ma attraverso "sguardi" più nuovi e brillanti, accertare i loro limiti, e, quindi, delineare nuove linee guida per il futuro.

Quasi tutte le nuove, e molte delle già consolidate tecnologie, di processo per l'ossidazione catalitica eterogenea sono state prese in considerazione in vari punti di questo volume. Descrizioni dettagliate di quasi tutti gli aspetti dell'ossidazione catalitica eterogenea e dell'am-



monossidazione di alcani, alcheni e alchilaromatici sono state fornite, insieme ad alcune caratteristiche dell'eossidazione di olefine, dell'idrossilazione di aromatici ed altri, considerando differenti punti di vista che includono i catalizzatori, le condizioni di reazioni, le applicazioni, i concetti di processo, la progettazione del reattore e i meccanismi. Gli autori hanno evidenziato anche gli enormi contributi apportati all'industria chimica dalla tecnologia di ossidazione catalitica; in particolare "più della metà dei prodotti ottenuti da processi catalitici, e quasi tutti i monomeri usati per la produzione di fibre e materie plastiche, sono generati attraverso ossidazione selettiva". Gli autori dichiarano che il lettore non deve necessariamente essere un esperto nel campo, ma dovrebbe possedere una conoscenza di base della catalisi omogenea ed eterogenea. I revisori del libro concordano con questa valutazione.

È interessante notare che gli autori, mentre mostravano la varietà e l'unicità di un'ampia classe di processi di ossidazione, sono stati in grado di delineare i principi generali che possono diventare linee guida del modo di pensare. Particolarmente istruttivo è stato il considerare l'ossidazione catalitica eterogenea come un insieme di tecnologie, piuttosto che cercare di interpretare questi processi singolarmente, come è stato fatto fino ad ora, poiché ogni specifico processo ha un suo particolare catalizzatore, ottimizzato per raggiungere le massime prestazioni.

Gli autori hanno considerato concetti derivanti dalla catalisi omogenea, così come quelli derivanti dalla catalisi eterogenea, in quanto presentano informazioni riguardanti il meccanismo ed il sentiero chimico di reazione. Essi forniscono raccomandazioni e conclusioni, ma in particolare illustrano i pro e i contro di ogni approccio considerato, cosicché i lettori possano decidere, da soli, il percorso più opportuno da seguire e il metodo più appropriato di interpretazione dei risultati. Non è solo nell'area d'interpretazione del percorso catalitico che gli autori usano l'approccio del "pro e contro", ma anche nel paragonare i vantaggi e gli svantaggi di ogni progettazione reattoriale, del processo catalitico o del catalizzatore impiegato.

Un altro importante soggetto su cui gli autori hanno insistito, dedicandoci ampia attenzione, è quello concernente i risultati della tecnologia del reattore, che è così determinante nel produrre una tecnologia di successo nell'ambito della nuova chimica di ossidazione catalitica. Gli autori hanno integrato molte di queste discussioni all'interno di sessioni che descrivono la catalisi chimica stessa. Un lavoro dettagliato è stato effettuato utilizzando esempi di applicazioni di varie tecnologie reattoriali per ogni tipo di reattore e fornendo, inoltre, sia i vantaggi sia gli svantaggi di ogni tipo di reattore considerato. I pro e i contro dei reattori a letto fluido e fisso, l'impiego di reattori strutturati, monoliti, membrane ed altri, sono stati mostrati in una varietà di applicazioni già esistenti o potenziali. I chimici senza una forte preparazione ingegneristica riceveranno un beneficio particolare da queste discussioni.

L'organizzazione di questo volume è abbastanza buona. La tavola dei Concetti e l'impaginazione sono eccellenti. Il numero degli errori tipografici è ridotto. Ovviamente, come è per ogni volume di questa dimensione ed importanza, ogni lettore troverà aspetti del lavoro che potrebbero essere migliorati.

In conclusione, questo libro è ben scritto, informativo, interessante e pensato provocante. Sarà una notevole aggiunta alla letteratura sull'ossidazione eterogenea catalitica.

James E. Lyons

(tratto da *Cattech*, 2001, 5 (2), 129)

TARGETS IN HETEROCYCLIC SYSTEMS CHEMISTRY AND PROPERTIES. VOL. 4

a cura di O.A. Attanasi, D. Spinelli

Società Chimica Italiana (Roma)

Pag. XVII+440, cartonato, 60.000 lire (soci Sci),

100.000 lire (non soci)

Il nuovo libro di questa serie segue il formato consolidato dei precedenti volumi e presenta contributi di eminenti autori di dieci nazionalità diverse.

Il volume contiene quattordici review che coprono la sintesi e la reattività, nonché le proprietà farmaceutiche e spettroscopiche di un largo numero di composti eterociclici. Tutti gli argomenti sono di grande interesse per i cultori di questo ampio settore della chimica organica. Essi sono esaurientemente e chiaramente illustrati da schemi e accompagnati da numerose e aggiornate bibliografie. Di particolare interesse dal punto di vista sintetico sono quelli delle reazioni multicomponenti di isonitrili (Ugi et al.), dell'uso di 3-(dimetilammino)propenoati per la sintesi di prodotti naturali (Stanovnik et al.), della reattività di epossidi e aziridine (Bonini et al.), delle reazioni pericliche di eteri corona (Fedorova et al.), della reattività di cromoni (Cavaleiro et al.), dell'utilità di diazochetoni come precursori di β -lattami (Podlech et al.), delle potenzialità sintetiche di chetenimine (Alajarin et al.), della funzionalizzazione ossidativa di acidi nucleici purinici e pirimidinici (Saladino), della versatilità delle betaine eterocicliche (Alcalde et al.). Di particolare rilievo dal punto di vista medicinale sono le review sulla camptotecina un agente anticancro (Ciufolini et al.), sui 4-chinoloni con attività antibatterica (Elguero et al.), sulle proprietà dell'istamina (Raczynska et al.). Per coloro che si cimentano con le caratterizzazioni spettroscopiche di composti eterociclici c'è l'utile contributo di Giorgi et al. sulla spettrometria di massa di isotiazioli biossidi. La presentazione e la stampa del volume è di alta qualità e ciò facilita molto la gradevolezza della lettura.

Il libro, pur presentandosi in apertura con una esauriente *Table of Contents* che permette di mettere a fuoco analiticamente i vari paragrafi in cui si articola ciascuna review, purtroppo non possiede un indice per soggetti che ne faciliterebbe la consultazione. Questa leggera critica non dovrebbe scoraggiare i lettori né tantomeno intacca l'utilità del libro che è una preziosa

fonte di informazioni per tutti coloro che si dedicano a ricerche scientifiche in questo campo. È reperibile peraltro l'indirizzo e-mail dell'autore principale di ciascun contributo al fine di facilitare contatti personali e possibili collaborazioni. In conclusione, questo volume, insieme ai precedenti e ai successivi della serie, dovrebbe essere presente in ogni biblioteca scientifica.

Francesco Fringuelli

