

Le sfide della chimica industriale

di Patrizia Ingallina e Paolo Pollesel

Lo scorso ottobre, a Milano presso la Fiera Rich-Mac, si è tenuto il XIV Congresso Nazionale della Divisione di Chimica Industriale. Il convegno, articolato in diverse sessioni di rilevante interesse per l'industria chimica, ha rappresentato un'utile occasione per la discussione dei più recenti avanzamenti ottenuti nel campo della ricerca e sviluppo.



Una sessione del XIV Congresso Nazionale della Divisione di Chimica Industriale

All'inizio del nuovo millennio l'industria chimica europea, come parte di una più ampia evoluzione mondiale, sta conoscendo un profondo cambiamento per rispondere alle nuove sfide. Innovazione tecnologica quale fattore chiave di competizione, sfida ambientale, e-chemistry, concentrazione nel core business creano uno scenario in continua evoluzione che offre grandi prospettive ma richiede una nuova mentalità e una maggior tempestività nel trasformare una buona idea scientifica in un nuovo processo a mercato. In questo contesto, il XIV Congresso Nazionale della Divisione di Chimica Industriale si è proposto come snodo tra i trend evolutivi della chimica europea e le risposte di ricerca e sviluppo che la comunità accademica e industriale italiana sono in grado di offrire.

Il Congresso si è tenuto a Milano nei giorni 3-4 ottobre all'interno del Rich-Mac 2001, con un programma denso di contributi e numerosi partecipanti. Il congresso è stato anche l'occasione per l'assegnazione della Medaglia d'oro Mario Giacomo Levi. La Divisione di Chimica Industriale istituì la medaglia nel 1958, in memoria di Mario Giacomo Levi, che operò nella prima metà del secolo scorso e si distinse, nel campo della chimica industriale, con studi sui combusti-

bili e sui problemi dell'industria petrolifera e dell'azoto. Illustri tecnologi e scienziati hanno ricevuto la medaglia nel passato e, fra tutti, si ricordi Oronzio Denora e il Sergio Carrà. Quest'anno, il presidente della Divisione di Chimica Industriale Carlo Perego, alla presenza del Sottosegretario del Ministero delle Attività Produttive Giuseppe Galati, ha conferito la Medaglia Mario Giacomo Levi 2001 a Giorgio Squinzi, Presidente di Federchimica, Amministratore unico di Mapei e Presidente di Vinavil, in riconoscimento dell'ampio e significativo contributo portato allo sviluppo e all'innovazione della chimica industriale italiana, sia sul piano scientifico sia imprenditoriale. I lavori sono stati suddivisi in sei sessioni, oltre alla consueta sessione poster:

- Chimica e ambiente
- Catalisi omogenea ed eterogenea nella chimica fine
- Reattori innovativi
- Chimica delle formulazioni
- Polimeri e processi di polimerizzazione
- Catalisi nella trasformazione degli idrocarburi.

Chimica e ambiente

In questa sessione sono stati affrontati temi di attualità quali l'impiego della catalisi eterogenea per la sostituzione di acidi minerali mediante solidi con proprietà acide, la sicurezza delle reazioni chimiche ed il trattamento di sottoprodotti

ad impatto ambientale, quali ossidi di azoto e composti organici clorurati. Tra le diverse presentazioni di interesse possiamo citare il lavoro illustrato da Leonardo Dalloro (EniChem, Novara), sulla nuova tecnologia per la produzione del caprolattame. Il caprolattame è un importante intermedio per la produzione di nylon 6. Le tecnologie di produzione correnti prevedono l'impiego di prodotti tossici e corrosivi per i due step principali della sintesi di caprolattame, in particolare il solfato di idrossilammina nell'ossidazione del cicloesanone ed oleum per il riarrangiamento finale dell'ossima a caprolattame. Oltre alle problematiche di sicurezza legate all'utilizzo di tali composti, va rilevata l'ingente co-produzione di solfato di ammonio (più di 4 kg per kg di caprolattame), un sale con scarse proprietà fertilizzanti, che comporta svantaggi sia economici sia ambientali per i produttori. EniChem ha messo a punto un processo di ossimazione diretta del cicloesanone che non richiede l'impiego di acidi o sali inorganici. La reazione avviene in presenza di ammoniaca ed acqua ossigenata con catalizzatore zeolitico proprietario TS-1 (titanio-silicalite). EniChem è stata coinvolta anche nello studio del secondo stadio, ovvero il riarrangiamento dell'ossima. Risultati interessanti sono stati ottenuti con un catalizzatore a base di silicalite-1 difettiva. Il catalizzatore consente conversione quantitativa dell'ossima, con selettività

P. Ingallina, P. Pollesel, EniTecnologie SpA - Via F. Maritano, 26 - 20097 San Donato Milanese (MI).

dell'85% a caprolattame. La disattivazione riscontrata nei primi test è stata superata impiegando come solvente metanolo, che interagisce con i gruppi Si-OH della zeolite, modificando la natura dei siti attivi e migliorando le prestazioni della reazione. Recentemente EniChem e Sumitomo, che ha sviluppato un processo per il riarrangiamento dell'ossima con catalizzatore a base di silicalite-1, hanno definito un accordo per combinare le due tecnologie proprietarie (ossimazione e riarrangiamento) e definire un processo economicamente vantaggioso e senza coproduzione di sali inorganici.

Alcuni lavori hanno affrontato il tema del trattamento di prodotti gassosi contenenti clorurati organici. L'abbattimento dei clorurati organici volatili può essere effettuato per ossidazione spinta con catalizzatori a base di metalli nobili o di ossido di cromo. Il trattamento tuttavia soffre di disattivazione piuttosto rapida e dell'elevato costo del catalizzatore o di problemi di tossicità nel caso del cromo. L'eliminazione degli atomi di cloro può essere ottenuta efficacemente anche mediante processi di idrodeclorazione. In questo caso sono necessarie elevate pressioni di idrogeno, con catalizzatori a base di metalli nobili. C. Pistarino (Università di Genova) ha presentato uno studio sulla possibilità di deidroclorinare composti organici volatili a pressione ambiente e con catalizzatori senza metalli nobili. Molecole organiche quali 1- e 2-cloropropano (CP) sono state processate in presenza di idrogeno con catalizzatori a base di silico-allumina. A temperature di 180 °C il CP viene convertito completamente a propilene. La reazione è efficace anche con il dicloropropano, a temperature di poco superiori. Composti maggiormente clorurati quali il tetracloroetilene (TCE) sono più refrattari alla deidroclorazione. Il TCE può essere però sottoposto ad una reazione tipo steam reforming. A temperature superiori a 650 °C, su silico-allumina o su zeolite HY, la conversione è completa, con selettività praticamente totale a CO_x. I risultati mostrano quindi come sia possibile trattare composti organici volatili in processi che non impiegano idrogeno e con catalizzatori acidi. Miglioramenti devono essere raggiunti in particolare per l'abbattimento



La consegna della Medaglia Mario Giacomo Levi 2001 a Giorgio Squinzi, Presidente di Federchimica

di molecole fortemente clorurate, a temperature in cui possa essere esclusa la formazione di diossine (T<400 °C).

Reattori innovativi

C. Espro (Università di Messina) ha illustrato l'applicazione di reattori a membrana catalitica. Questo tipo di reattori permette di condurre reazioni catalitiche multifase in processi che prevedono reazioni competitive e necessitano di separazione dei prodotti in continuo. Il sistema appare particolarmente adatto per processi in cui il prodotto principale è molto reattivo nelle condizioni di reazione e può quindi generare sottoprodotti non desiderati mediante reazioni consecutive. Il reattore è stato provato con successo nell'ossidazione di etilene ad acetaldeide; la reazione procede con elevata velocità e selettività ad acetaldeide del 97%.

Più interessante appare l'applicazione attualmente allo studio per l'ossidazione parziale selettiva di gas naturale. L'ossidazione di paraffine C₁-C₃ è stata provata utilizzando membrane catalitiche planari a base di Nafion. Impiegando H₂O₂ come ossidante in condizioni blande si ottengono rese elevate a prodotti ossigenati. L'acqua ossigenata può essere anche generata *in situ*, con l'impiego di un catalizzatore appropriato. Per uno sviluppo del sistema sarà necessario incrementare la concentrazione dei prodotti desiderati nell'effluente e più in generale incrementare la produttività del processo; tuttavia l'utilizzo di reattori a membrana in presenza di superacidi con agenti moderatamente ossidanti appare una via di potenziale interesse per l'ossidazione selettiva di alcani leggeri.

Catalisi omogenea ed eterogenea nella chimica fine

Nell'ambito di questa sessione, M.G. Clerici (EniTecnologie SpA - San Donato Milanese) ha aperto i lavori con una keynote, intitolata *Catalizzatori zeolitici acidi e redox in sintesi organica. Ruolo del sito attivo e della superficie*. La keynote è stata molto ben accolta ed è stata concentrata sulla descrizione delle principali proprietà che governano il corso delle reazioni organiche, quali i siti attivi, le dimensioni dei pori e soprattutto le proprietà legate

alla polarità e alla composizione della superficie (per esempio idrofilicità/idrofobicità). Clerici ha illustrato con numerosi esempi che le elevate energie di adsorbimento, i fenomeni di adsorbimento selettivo, la natura e la densità dei siti attivi sono fattori critici per l'attività, la selettività e l'aging dei catalizzatori zeolitici. In particolare Clerici ha concluso che:

- 1) le proprietà del sistema superficie/solvente/reagenti determinano la natura e la concentrazione delle specie organiche all'interno dei canali zeolitici;
- 2) l'adsorbimento è fortemente correlato all'attività, la selettività e l'aging;
- 3) un controllo fine del rapporto Si/Al permette di ottimizzare il grado di idrofilicità/idrofobicità dei canali zeolitici;
- 4) usando un forte eccesso del reagente meno adsorbito e operando in continuo si ottiene una diminuzione dell'aging.

Polimeri e processi di polimerizzazione

Questa sessione si è aperta con un'interessante presentazione di M. Galimberti (Pirelli Pneumatici SpA, Milano) sul concetto di elasticità correlato alla nuova generazione di polimeri ottenibili mediante catalisi single-site. In particolare si è parlato di elastomeri poliolefinici (copolimeri etilene-propilene) sintetizzati con catalisi a base di metalloceni. Gli elastomeri ottenuti mediante la sintesi classica brevettata da Giulio Natta, con catalizzatori al vanadio, non manifestano proprietà elastiche allo stato non vulcanizzato. L'impiego di catalizzatori single-site consente invece di conferire elasticità al po-

limero non vulcanizzato. La proprietà deriva dal grado di ordine più elevato che si ottiene nell'inserzione di propilene con la sintesi via metalloceni. Il polimero presenta una sequenza più ordinata, con assenza di regio e stereo-difetti, che consente di sviluppare nel materiale un'elasticità, che è ovviamente di tipo entropico, come per tutti gli elastomeri. Questo comportamento rende ora gli elastomeri poliolefinici più simili alla gomma naturale, che è nota possedere proprietà elastiche allo stato non vulcanizzato. Un effetto analogo si ottiene anche per il polipropilene sintetizzato con metalloceni. Il materiale acquista proprietà elastiche allo stato non vulcanizzato, grazie alla trasformazione solido-solido fra due forme cristalline. Il ritorno del materiale è dovuto alla minore stabilità della forma cristallina che si forma sotto tiro. Questa trasformazione è resa possibile dall'elevato grado di ordine nella sequenza del propilene, con assenza di regio-difetti. Nel caso del polipropilene sindiotattico, si tratta dunque di elasticità entalpica. La catalisi single-site permette quindi di ottenere, anche per i polimeri all'apparenza tradizionali, caratteristiche sostanzialmente diverse rispetto a quelli ottenuti via catalisi classica. G. D'Alfonso (Dip. Chim. Inorg., Metallorganica e Analitica, Centro Cnr Csmto, Milano), ha partecipato alla sessione dedicata ai polimeri con una memoria dal titolo *The first example of addition polymerization of an olefin like inorganic molecule*. Il monomero alla base di questa polimerizzazione è l'idruro $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8]$, che, sulla base della nota relazione isolobale fra i frammenti CH_2 e $d^8 \text{M}(\text{CO})_4$, può essere descritto come l'analogo isolobale dell'etilene. D'Alfonso ha dimostrato che tale analogia esiste concretamente con la sintesi di una serie di oligomeri ciclici di formula $[\text{HRe}(\text{CO})_4]_n$, un analogo dei cicloalcani. È noto l'interesse per i polimeri contenenti atomi metallici nello scheletro, ma la maggioranza dei risultati ottenuti permettono di sintetizzare polimeri inorganici e organometallici dove i leganti organici legano gli atomi metallici. Questo lavoro rappresenta invece il primo esempio di polimero inorganico con legami metallo-metallo.

Catalisi nella trasformazione di idrocarburi

La sessione, si è aperta con la keynote di F. Cavani (Dip. di Chimica industriale e dei materiali, Università di Bologna),

dedicata alla conversione catalitica degli idrocarburi e soprattutto agli aspetti chimici, tecnologici e di ingegneria nell'ossidazione selettiva delle paraffine. Cavani, ha presentato un'interessante panoramica dei processi che, sviluppati in alternativa a quelli convenzionali, prevedono la trasformazione delle paraffine leggere. Fra gli innumerevoli vantaggi che possono essere ottenuti perseguendo questa strategia, è stato ricordato:

- 1) una migliore economia del processo, dovuta principalmente al minore costo delle paraffine rispetto alle olefine dei processi tradizionali;
- 2) la possibilità di razionalizzare i consumi energetici, per esempio sostituendo due processi (una esotermica ed una endotermica) con un unico step esotermico;
- 3) la sostituzione di tecnologie caratterizzate da elevato impatto ambientale;
- 4) la possibilità di sostituire un processo multi-step con uno a singolo stadio.

Parallelamente, Cavani ha anche analizzato a fondo i problemi connessi allo sviluppo di tali tecnologie, che possono essere così riassunti:

- 1) lo sviluppo di un catalizzatore, capace di catalizzare la ossifunionalizzazione del reagente, ma anche caratterizzato da una bassa affinità per la trasformazione del prodotto di ossidazione;
- 2) lo sviluppo di materiali capaci di resistere anche a temperature molto elevate unitamente a tecnologie che permettano di allontanare velocemente il prodotto di reazione dal mezzo di reazione stesso;
- 3) la possibilità di adottare condizioni di reazione che permettano la massimizzazione della selettività, per esempio operando in condizioni hydrocarbon-rich piuttosto che hydrocarbon-lean, con la necessità congiunta di migliorare l'efficienza dei metodi di separazione.

Nella stessa sessione, M. Marchionna (Snamprogetti SpA, San Donato Milanese) ha presentato il processo EST (Eni Slurry Technology), per il trattamento di cariche pesanti di natura petrolifera. Re-



Un momento del Congresso

sidui e greggi pesanti vengono normalmente sfruttati mediante conversione ad olio combustibile. Il declino della domanda di fuel oil sta forzando i raffinatori a convertire le cariche pesanti a prodotti di maggior pregio (carburanti). Tra le diverse opzioni disponibili, i processi slurry hanno una grossa potenzialità, soprattutto per il trattamento di cariche ad elevato contenuto di metalli. Il processo EST, sviluppato da Snamprogetti ed EniTecnologie, si basa su un hydrotreating slurry della carica, in presenza di un catalizzatore disperso a base di molibdeno. Il catalizzatore viene riciclato mediante un successivo stadio di solvent deasphalting e ritorna al reattore di idrotattamento con la fase asfaltenica. Parte della carica viene direttamente convertita a distillati, mentre il gasolio vacuum e l'olio deasfaltato rappresentano una carica interessante per processi di cracking (FCC o hydrocracking). I principali vantaggi del processo EST sono la flessibilità sulla carica (tratta anche residui ad elevato contenuto di metalli), utilizzo ottimizzato dell'idrogeno, flessibilità sui prodotti (è possibile massimizzare la benzina da FCC od il gasolio diesel da hydrocracking). La fattibilità tecnica della configurazione di processo è stata dimostrata mediante test in impianto pilota, che hanno confermato le prestazioni emerse dalle prove di laboratorio, con conversione quasi totale (>98%) della carica. È in programma la realizzazione di un impianto dimostrativo da 1.200 barili/giorno.

Moltissime altre sono le memorie che meriterebbero di essere ricordate e che hanno fatto sì che il congresso abbia soddisfatto pienamente le attese: esso, infatti, ha dato una visione complessiva delle forze attive nel panorama italiano, a confronto con la realtà europea in forte e rapida evoluzione.