

Ossido di propilene: una tecnologia in continua evoluzione

di Francesco Conti e Marco Ricci

Dopo decenni di ricerca e sviluppo nel campo dei grandi intermedi petrolchimici è raro incontrare processi che non hanno ancora trovato una via di sintesi consolidata. Non è così per il processo di produzione dell'ossido di propilene che periodicamente ha trovato e continua a trovare spazio sulle riviste scientifiche e commerciali.

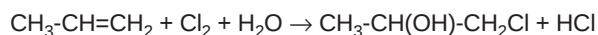
La richiesta mondiale di ossido di propilene supera i 4 milioni di t/a, con una crescita del 3-4% all'anno. Da esso, infatti, si ricava tutta una vasta famiglia di derivati. In particolare, il 60% della produzione è destinato alla sintesi di polioli per poliuretani, mentre il 20% viene trasformato in glicole e utilizzato, per lo più, nella preparazione di poliesteri. La restante produzione è divisa fra la sintesi di glicol-eteri (3%), del glicole dipropilenico (2%), dell'1,4-butandiolo, del propilencarbonato, dell'alcol allilico, di isopropanolammine e la produzione di additivi antifiamma, di lubrificanti sintetici, di additivi per perforazioni, di tensioattivi e di amidi modificati [1].

Allo stato attuale la produzione dell'ossido di propilene è basata su due famiglie di tecnologie ma esiste un grande fermento per lo sviluppo di processi di nuova generazione che puntano allo sviluppo di processi esenti dalla formazione di coprodotti.

Vie di sintesi commerciali

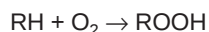
La produzione commerciale dell'ossido di propilene si basa su due approcci differenti:

- la via cloridrina:

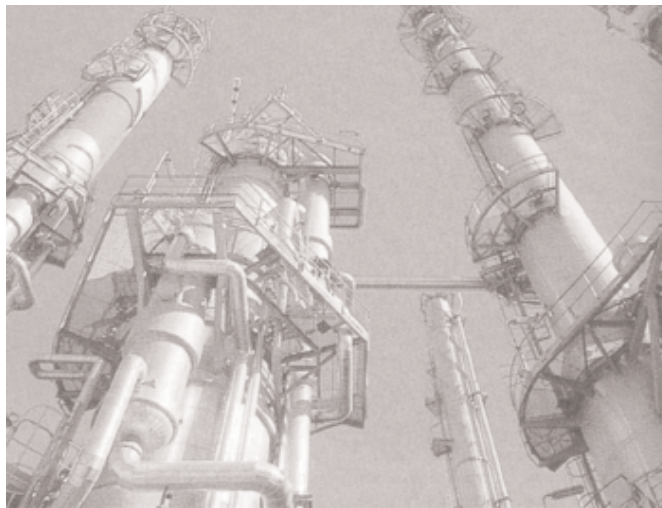


in cui, nella pratica, l'idrossido di calcio può essere sostituito da altre basi quali, ad esempio, il carbonato di calcio o la soda; e

- la via idroperossidi:



Questi metodi sono più che soddisfacenti per quanto riguarda la sintesi dell'eossido, ma entrambi presentano l'inconveniente di portare necessariamente alla formazione di un coprodotto. L'influenza di questo coprodotto sull'economicità del processo varia considerevolmente da caso a caso ma la sua formazione resta sempre un punto critico. In particolare, l'eliminazione di cloruri inorganici contaminati da prodotti organici clorurati pone problemi di carattere ambientale. Per quanto riguarda invece la



Impianto per la produzione di ossido di propilene della Lyondell a Fos-sur-Mer (Francia) (da *Informations Chimie*, 1994, 361, 192)

via idroperossidi, i problemi sono assai diversi a seconda che l'idrocarburo RH utilizzato come substrato nella reazione con l'ossigeno sia l'isobutano o l'etilbenzene. Nel primo caso, l'alcol ROH che si forma è il *terz*-butanolo che, finora, è stato largamente utilizzato nella sintesi dell'Mtbe, previa la sua disidratazione a isobutene. Tuttavia, sull'Mtbe gravano serie minacce e non si può escludere che, in futuro, la produzione di *terz*-butanolo (2,5-3,5 t per t di eossido [2]) diventi un peso insostenibile per la produzione dell'ossido di propilene. Nel caso in cui, invece, RH sia l'etilbenzene, l'alcol ROH che si viene a formare (1-fenil-1-etanolo) è disidratato a stirene, che viene destinato al mercato: anche in questo caso la quantità di coprodotto (2,2-2,5 t di stirene per t di ossido di propilene [2]) fa sì che si tratti di un vero e proprio processo per stirene, assai più che di uno per ossido di propilene. Allo stato attuale, il processo ossido di propilene/stirene è utilizzato da Lyondell e Shell in Olanda, da Ellba (*joint-venture* Shell-Basf) a Singapore e da Repsol (in Spagna). Gli altri produttori, in particolare Dow ed EniChem, utilizzano invece il processo via cloridrina. Si può stimare che i due processi via cloridrina e via perossidi rendano conto di circa l'80 e il 20% della produzione, rispettivamente.

Tale rapporto è destinato a mutare nel medio termine sotto la spinta di diversi fattori che rendono complicata la valutazione della competitività delle due famiglie di processi. In linea di principio è ragionevole ritenere che il problema ambientale tenderà sempre di più a sfavorire il processo via "cloridrina". In questo contesto si spiega il fatto che Dow, produttore per eccellenza di ossido di propilene via cloro, ha acquisito una tecnologia ossido di propilene/stirene nell'intento di utilizzarla in nuove realizzazioni. Le previsioni sull'evoluzione della tecnologia ossido di propilene non possono tuttavia non tener conto degli avanzamenti raggiunti da diverse società ed enti di ricerca nello sviluppo di tecnologie di nuova generazione.

Nuove vie di sintesi

Come già accennato, entrambe le tecnologie utilizzate per la produzione dell'ossido di propilene presentano inconvenienti. In particolare il processo via "cloridrina" richiede la disponibilità di cloro e comporta la sottoproduzione di cloruri, mentre la via "perossidi" comporta la formazione di ingenti quantità di coprodotti. A questi inconvenienti si deve il consistente impegno dei maggiori produttori di ossido di propilene nella ricerca di tecnologie di nuova generazione in grado di sganciare la formazione del prodotto desiderato dalla formazione di coprodotti.

Epossidazione diretta del propilene con acqua ossigenata

Tra le vie di sintesi esenti dalla formazione di coprodotti si colloca quella basata sulla reazione di epossidazione diretta del

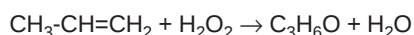
da una trascurabile decomposizione dell'acqua ossigenata. La tecnologia, trasferita da EniChem a Dow Chemical nel 2001 a seguito dell'acquisizione del business Poliuretani, è stata verificata su un impianto pilota, realizzato a Ferrara, con una capacità di circa 6 t/giorno [4]. Anche Dow, Basf, Degussa, Uhde, il Dalian Institute cinese ed altre società stanno, comunque, sviluppando nuove tecnologie per l'eossidazione del propilene (Tabella).

Le vie di sintesi basate sull'ossidazione del propilene con acqua ossigenata presentano l'indubbio vantaggio di sganciare la produzione dell'ossido di propilene da coprodotti inorganici ed organici. L'eliminazione dei cloruri nella via cloridrina elimina una notevole criticità ambientale mentre la possibilità di pianificare impianti di ossido di propilene senza coprodotti appare attraente sul piano economico*. Va detto tuttavia che il mercato

Nuove tecnologie per la produzione di ossido di propilene

Società	Via di sintesi	Note	Stadio di sviluppo
Dow-Basf	Ossidazione propilene con H ₂ O ₂	Richiesto impianto H ₂ O ₂	Esperienza su scala pilota
Degussa-Uhde		Richiesto impianto H ₂ O ₂	Previsto impianto pilota in Germania
Dalian Institute of Chemical Physics	Catalizzatore a base di tungsteno	Processo utilizzabile in piccoli impianti Previsto impianto pilota in Germania Richiesto impianto H ₂ O ₂	Esperienza su scala di laboratorio
Sumitomo Chemical	Ossidaz. propilene con cumilidroperossido e catalizzatore di titanio	Riciclo del dimetil benzil alcool previa conversione a cumene	Previsto un impianto da 200 kt/a nel 2003 in Giappone
Lyondell Chemical	Conversione diretta del propilene con ossigeno e idrogeno	Vantaggi annunciati pari a 10 cts/lb sul costo di produzione	Previsto impianto pilota in USA

propilene con acqua ossigenata. L'unico prodotto di riduzione dell'acqua ossigenata è l'acqua, così che l'impatto ambientale del processo risulterebbe estremamente limitato:



L'eossidazione del propilene (o di altre olefine) con acqua ossigenata è stata oggetto, fin dagli anni Settanta, di numerose ricerche in ambienti sia accademici sia industriali. I primi pionieristici tentativi prevedevano la formazione di acidi percarbossilici intermedi (Degussa) o reazioni catalitiche in ambiente anidro, mantenuto tale grazie al continuo allontanamento mediante distillazione azeotropica dell'acqua formata in reazione (Ugine Kuhlmann). Queste ricerche non hanno però raggiunto lo stadio industriale, almeno per quanto riguarda l'eossidazione del propilene (l'attivazione dell'acqua ossigenata con quantità catalitiche di acidi carbossilici è invece comunemente utilizzata nell'eossidazione dell'olio di soia).

Tra le linee di ricerca dirette all'eossidazione del propilene con acqua ossigenata merita citare quella intrapresa da EniChem nella seconda metà degli anni Novanta e che sfrutta le proprietà catalitiche della titanio silicalite, una zeolite sintetica preparata per la prima volta nel 1979 nei laboratori Eni di San Donato Milanese. La titanio silicalite ha una struttura MFI, analoga a quella della più nota ZSM 5: come tutte le zeoliti, presenta un'elevata microporosità dovuta alla presenza di canali il cui diametro medio è di 5,6 Å. Sulle pareti di questi canali sono esposti alcuni atomi di titanio che costituiscono altrettanti siti in grado di catalizzare un gran numero di ossidazioni con acqua ossigenata [3]. In particolare, l'eossidazione del propilene raggiunge selettività fino al 98%, accompagnate

attuale dell'acqua ossigenata non è in grado di servire uno sbocco massivo per la sintesi di un prodotto commodity come l'ossido di propilene. La realizzazione di un impianto di ossido di propilene su scala competitiva deve infatti prevedere un impianto dedicato di acqua ossigenata di analoga dimensione. L'iniziativa Basf-Dow, volta alla realizzazione di un impianto da 250 kt/a di ossido di propilene, prevede un accordo con Solvay per la realizzazione di una unità da 200 kt/a di acqua ossigenata [5]. Se l'iniziativa andasse a buon fine ci troveremmo di fronte ad un significativo salto di qualità sotto il profilo tecnologico e dell'entità degli investimenti.

Tali considerazioni spiegano anche lo sforzo di alcune aziende, in particolare di Sumitomo Chemical, per sviluppare un processo di eossidazione via idroperossido a ciclo chiuso con impiego di cumene al posto di etilbenzene (il dimetil benzil alcool, disidratato ad α -metil stirene, viene riciclato al reattore di ossidazione dopo idrogenazione a cumene). Il vantaggio dell'assenza di coprodotti viene indubbiamente pagato dalla complessità del processo, caratterizzato però dalla più facile formazione e dalla maggiore stabilità dell'idroperossido del cumene in confronto a quello dell'etilbenzene.

Un'altra via di eossidazione diretta del propilene mediante formazione di acqua ossigenata *in situ* è quella studiata da Lyondell Chemical. È evidente che nella famiglia di tecnologie basate sull'impiego di acqua ossigenata come agente ossidante la via "idrogeno/ossigeno" appare molto attraente, certa-

* Per l'impianto di ossido di propilene di Ellba (250.000 t/a di ossido di propilene 550.000 t/a di stirene) è stato previsto nell'anno 2000 un costo di investimento di 500 milioni di \$.

mente sul piano del costo di investimento. Occorre attendere i risultati della sperimentazione sull'impianto pilota che Lyondell ha recentemente annunciato di voler realizzare [6].

Epossidazione diretta del propilene con ossigeno

Tra gli sforzi diretti allo sviluppo di processi esenti dalla formazione di coprodotti sono da citare anche quelli diretti all'individuazione di un metodo per l'epossidazione del propilene (e di altre olefine) con ossigeno, l'ossidante ovviamente più economico. Finora, però, questo obiettivo è rimasto assolutamente elusivo. In particolare, l'applicazione al propilene della tecnologia utilizzata per l'etilene (o di altre simili) dà selettività deludenti (spesso intorno al 30%) a causa dell'elevata reattività degli atomi di idrogeno in posizione alillica, reattività che dà origine a tutta una serie di prodotti secondari.

Nella seconda metà degli anni Ottanta, Olin (che sarebbe stata in seguito acquisita da Arco, a sua volta acquisita da Lyondell) annunciò un nuovo processo di epossidazione diretta del propilene con ossigeno su una miscela di sali fusi (nitrati di metalli alcalini). Sebbene siano state riscontrate selettività abbastanza elevate in ossido di propilene (41-68% a seconda delle condizioni, a conversioni del propilene pari al 5-15%), il processo non è stato ulteriormente sviluppato, probabilmente a causa dell'elevato numero di sottoprodotti che rendeva difficile la purificazione dell'epossido.

Negli anni successivi, l'analisi della letteratura brevettuale non evidenzia breakthrough particolarmente significativi. Tuttavia, Arco ha studiato, anche in reattori a impulsi, l'impiego di catalizzatori a base di argento (analoghi, quindi, a quelli utilizzati nella sintesi dell'ossido di etilene) supportato su carbonati (per lo più di calcio) e impiegati con vari promotori. I risultati migliori sono probabilmente quelli descritti in [7]: in questo caso, l'argento è utilizzato insieme a del nitrato di potassio e a un promotore a base di molibdeno (il potassio e il molibdeno possono essere anche forniti contestualmente utilizzando un molibdato di potassio). La reazione ha la massima efficienza con un'alimentazione costituita da propilene/ossigeno/anidride carbonica/azoto in rapporto volumetrico 5/5/20/70. Sempre nell'alimentazione sono presenti anche piccole quantità di un promotore clorurato (200 ppm di cloruro di etile). In queste condizioni, a conversioni di propilene pari al 4,5%, si ottiene una selettività in epossido pari al 59-61%.

Nella letteratura più propriamente scientifica, alcuni lavori suggeriscono che il rutenio possa catalizzare reazioni di epossidazione delle olefine con ossigeno. I risultati più convincenti furono ottenuti, già a metà degli anni Ottanta, da Groves, attualmente alla Princeton University, utilizzando dei porfirinati di rutenio bivalente, (por)Ru^{II} [8]. Più recentemente, nuovi indizi sono stati prodotti da Neumann e collaboratori alla Hebrew University di Gerusalemme utilizzando un eteropoliacido piuttosto complicato che, comunque, contiene due atomi di rutenio ritenuti responsabili dell'attività osservata: il sale di triottilmetilammonio dell'anione $[\{WZnRu_2(OH)(H_2O)\}(ZnW_9O_{34})]^{11-}$ [9]. In entrambi i casi si tratta di reazioni ancora ben lontane da qualunque interesse industriale.

Così, finora, i risultati delle ricerche sull'epossidazione del propilene con ossigeno non hanno avuto nessuno sviluppo industriale. Va tuttavia sottolineato che selettività intorno al 60%, come quelle ottenute da Arco (e, in precedenza, da Olin con il suo processo su sali fusi), non sono poi troppo lontane da quelle che caratterizzavano i primi processi industriali per la sintesi dell'ossido di etilene (65-69%).

Quattro famiglie di tecnologie per un prodotto?

La notevole produzione scientifica e brevettuale e l'attenzione della stampa commerciale agli sforzi in R&D di grandi aziende chimiche impegnate nel campo evidenziano l'esistenza di una rincorsa verso tecnologie di nuova generazione.

Le spinte a tale rincorsa nascono da un lato dall'obiettivo di superare le criticità del processo cloridrina in termini di impatto ambientale e, dall'altro, di trovare una soluzione industrialmente valida sul piano economico. Infatti, come è stato evidenziato, le tecnologie di seconda generazione comportano la formazione di coprodotti (stirene, Mtbe), con tutti i vincoli connessi. Al di là degli aspetti tecnici derivanti dalla complessità delle tecnologie legate al problema della formazione di coprodotti, la via idroperossido rende problematico il processo di pianificazione di nuovi impianti.

Tra le vie di terza generazione quella basata sull'eossidazione con acqua ossigenata, stando agli annunci di stampa, potrebbe essere non lontana dalla realizzazione industriale. Il principale elemento di incertezza risiede nella necessità di realizzare impianti di acqua ossigenata dedicati.

Chi volesse tentare una previsione sull'esito della rincorsa di molte aziende verso un nuovo modo di produrre l'ossido di propilene non avrebbe vita facile. Più che in altri casi infatti il confronto economico risulta qui particolarmente incerto. Molte valutazioni tendono infatti a concludere che le due tecnologie commerciali (cloridrina e idroperossidi) e la tecnologia "acqua ossigenata", candidata alla realizzazione industriale nel medio termine, sono tutte e tre competitive in dipendenza dal sito, dalle materie prime e dalla valorizzazione dei coprodotti. Il quadro si complica se si inserisce nel gioco anche la via di ossidazione diretta del propilene con ossigeno, via imitativa della sintesi dell'ossido di etilene, che porterebbe in tempi non lontani allo sviluppo di una quarta tecnologia.

Al di là dell'interesse industriale il caso "ossido di propilene" è molto singolare per diversi aspetti. Un primo aspetto riguarda il ciclo di evoluzione della tecnologia che prosegue da diversi decenni senza segni di consolidamento di una tecnologia a scapito delle precedenti. Un secondo aspetto, che è conseguente al primo, risiede nell'impegno gigantesco di alcuni tra i maggiori operatori chimici, tutti protesi a trovare la tecnologia vincente. Alcuni di questi, tra l'altro, dispongono di conoscenze, esperienze e proprietà brevettuali su molti approcci di ricerca. Merita infine sottolineare l'enorme produzione di conoscenze scientifiche e tecnologiche accumulate nel lungo periodo di R&D come risultato di un impegno eccezionale di discipline nel campo della chimica, della chimico-fisica e dell'ingegneria. Non è da escludere che alcune aree di innovazione vadano a beneficio di altri sentieri di ricerca.

Bibliografia

- [1] *European Chemical News*, 19 August-1 September 2002, 17.
- [2] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Ed., 1993, **A22**, 249.
- [3] M. Ricci, *Chimica e Industria*, 2000, **82**(5), 563.
- [4] U. Romano, *ibid.*, 2001, **83**(3), 30.
- [5] *Chem. Eng. News*, May 27, 2002.
- [6] *Chem. Week*, October 2002.
- [7] *WO Pat. Appl.* 97/28142.
- [8] J.T. Groves, R. Quinn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 5790.
- [9] R. Neumann, M. Dahan, *Nature*, 1997, **388**, 353.