



di Anna Maria Raspolli Galletti
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Università di Pisa
roxy@dcci.unipi.it

NUOVI PROCESSI CATALITICI MIRATI AD APPLICAZIONI INDUSTRIALI

L'esperienza diretta di un ricercatore accademico

In generale la ricerca in catalisi applicata ha come scopo finale la messa a punto di processi innovativi che garantiscano prestazioni superiori a quelle dei processi in uso. Ma anche allorché in scala di laboratorio si riescano a mettere a punto tali nuovi processi, notevoli sono le difficoltà incontrate nei successivi stadi di sviluppo di processo. In questo articolo verranno esemplificate le problematiche incontrate in due ben diversi processi catalitici: la conversione di carboidrati in fine chemicals e la copolimerizzazione dell'etilene con monomeri polari.

La ricerca nell'ambito della catalisi applicata è costantemente rivolta all'individuazione di nuovi sistemi catalitici che offrano sempre migliori prestazioni in termini di resa nel prodotto target, garantendo al tempo stesso un sempre più ridotto impatto ambientale.

Di significativo interesse risulta l'impiego nei processi catalitici di materie prime rinnovabili di provenienza agricola per l'ottenimento di "fine chemicals", in quanto possono offrire l'accesso a molecole polifunzionali attraverso processi in pochi stadi. Quale può essere il ruolo e l'approccio più corretto per un ricercatore accademico in

questo settore?

Vengono di seguito presentati due esempi di esperienza vissuta in prima persona, con in entrambi i casi risultati scientificamente significativi ma con conseguenze applicative diverse. Nel primo caso (Caso A) si tratta di una ricerca non commissionata da una ditta, che si proponeva di ottenere da

materie prime a basso costo un intermedio assai versatile già presente sul mercato ma ottenuto con procedimenti diversi; nel secondo esempio (Caso B) in collaborazione con un'azienda ci si proponeva di ottenere prodotti con nuove prestazioni o con un approccio innovativo.

Caso A

Il nostro interesse si era da tempo focalizzato sulla reazione di conversione catalitica di soluzioni acquose di carboidrati, quali fruttosio, saccarosio, inulina a dare 5-idrossimetil-2-furaldeide (HMF), un importante intermedio per l'ottenimento di un'ampia gamma di prodotti ad alto valore aggiunto quali polimeri speciali, prodotti farmaceutici (uno per tutti la

stadi di separazione e riciclo. In quest'ottica abbiamo studiato le prestazioni di diversi catalizzatori eterogenei, quali i fosfati di niobio, di titanio e di zirconio nonché il fosfato di vanadile, come tale o parzialmente sostituito con metalli trivalenti (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} ecc.). Quest'ultimo tipo di sistemi catalitici ha permesso di raggiungere le migliori prestazioni, in termini di resa in HMF, finora mai riportate in letteratura. Infatti il catalizzatore riesce a convertire con selettività maggiori del 90% anche soluzioni acquose di fruttosio o inulina ad alta concentrazione, permettendo di raggiungere i valori di produttività più elevati finora mai riportati (circa 400 mmoli di HMF/g cat. x h). In virtù della scarsissima deposizione di sottoprodotti

quindi apparire di potenziale interesse per l'industria. Ovviamente passare dalla ricerca allo sviluppo industriale avrebbe richiesto un ulteriore lavoro per confermare la convenienza e la robustezza di tale processo catalitico rispetto alle tecnologie esistenti e quindi un partner industriale interessato a tale tematica e disponibile a finanziare il passaggio di scala. Di fatto, come questa esperienza ci ha confermato, è molto difficile dirottare l'interesse di un'azienda verso una precisa tematica scelta autonomamente dall'università come argomento di ricerca, soprattutto se il prodotto finale non è mai stato prodotto con un procedimento simile su scala industriale e risulta complesso prevedere sulla carta i costi di pro-

Ranitidina), fungicidi ed antibatterici (Schema1).

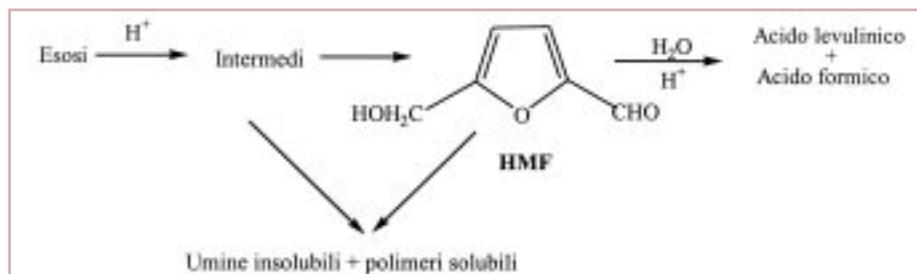
Per tale reazione i catalizzatori acidi eterogenei sono di gran lunga preferibili a quelli omogenei perché garantiscono migliori selettività minimizzando le reazioni indesiderate di formazione di umine insolubili e di polimeri solubili o la successiva trasformazione dell'HMF stessa in acido levulinico ed acido formico. Inoltre i catalizzatori eterogenei offrono indubbi vantaggi per quanto riguarda gli

solidi, questi catalizzatori mantengono invariate le loro prestazioni catalitiche anche dopo numerosi ricicli. Dall'analisi dei risultati ottenuti con i diversi tipi di catalizzatori a base di fosfato di vanadile appare evidente che sia i siti acidi di Brønsted che quelli di Lewis sono coinvolti nel processo catalitico: all'aumentare della forza acida dei siti di Lewis si osserva un incremento della resa in HMF. Tali risultati, oggetto di brevettazione da parte dell'Università di Pisa [1], potevano

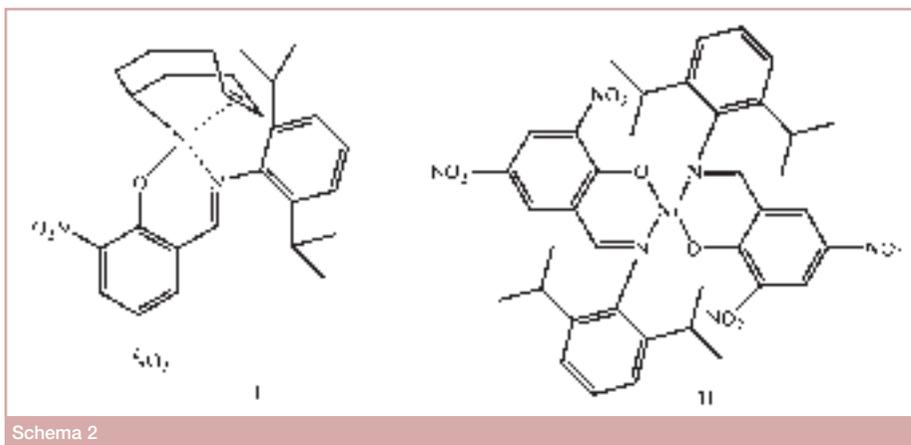
cesso e le eventuali problematiche di passaggio di scala. Come magra consolazione non ci è rimasto che pubblicare i risultati ottenuti [2].

Caso B

Sempre in un'ottica decisamente applicativa in collaborazione con un'azienda italiana è stata affrontata una tematica che attrae un notevole interesse nell'ambito della catalisi di polimerizzazione: la messa a punto di sistemi catalitici attivi nella copolimerizzazione dell'etilene con monomeri polari. L'introduzione, anche in limitata entità (intorno al 2% in moli), di funzionalità polari nella struttura poliolefinica apolare permette infatti di modificarne significativamente importanti proprietà quali adesione, durezza, resistenza ai solventi, miscibilità con gli altri polimeri nonché le caratteristiche superficiali quali tingibilità, bagnabilità ecc. [3]. I tradizionali catalizzatori di polimerizzazione di tipo



Schema 1



Schema 2

Ziegler-Natta vengono irreversibilmente avvelenati dai monomeri polari e non possono essere impiegati in queste copolimerizzazioni. Di conseguenza il polietilene

le modifiche rimangono circoscritte esclusivamente alla superficie. Il secondo metodo funzionalizza la massa polimerica ma causa reazioni indesiderate di reticola-

ti, complessità di procedura e spesso le attività riscontrate nonché le caratteristiche dei polimeri ottenuti sono insoddisfacenti. Soltanto recentemente Brookhart ha messo in evidenza come sistemi α -diiminici di nichel e di palladio attivati da metilalumossano (MAO) sono in grado di copolimerizzare l'etilene ed il propilene con esteri acrilici dando con bassa attività copolimeri ramificati generalmente a basso grado di funzionalizzazione [4]. Finora, comunque, non era stata mai riportata la copolimerizzazione dell'etilene con il metilmetacrilato (MMA) né con un'altra importantissima classe di comonomeri polari quali i vinileteri.

Nel lavoro di ricerca da noi intrapreso si è osservato che i sistemi catalitici di nichel di tipo I e II sono entrambi attivi nella

funzionalizzato viene ottenuto attraverso diverse metodologie:

- 1) post-funzionalizzazione dei polimeri idrocarburici per ossidazione con fiamma o trattamenti al plasma;
- 2) miscelazione reattiva;
- 3) copolimerizzazione radicalica dell'etilene ad elevatissima pressione con α -olefine funzionalizzate;
- 4) copolimerizzazione con intermedi contenenti i gruppi polari protetti, ad esempio sotto forma di derivati del boro o del silicio, condotta in presenza di catalizzatori Ziegler-Natta tradizionali o metallocenici e successiva deprotezione;
- 5) copolimerizzazione con costosi monomeri insaturi recanti i gruppi polari in posizioni lontane dal doppio legame oppure precomplessati con un eccesso di derivati organometallici dell'alluminio.

Tutti questi metodi presentano numerosi svantaggi che li rendono complessi ed onerosi. Infatti con la prima metodologia

zione e/o degradazione del polimero stesso. Il terzo metodo risulta eccessivamente oneroso a causa delle condizioni di reazione estremamente drastiche. I metodi 4) e 5) coinvolgono costi elevati dei reagen-



copolimerizzazione dell'etilene non soltanto con il metilmetacrilato, ma anche con i vinileteri. Ai fini dell'attività catalitica è indispensabile la presenza di MAO come co-catalizzatore (Schema 2).

Il complesso I viene facilmente ottenuto per addizione ossidativa del legante imminico libero al bis(ciclootta-dienil)Ni(0). Tale sistema (preparato *in situ* o opportunamente isolato) in presenza di MAO

come co-catalizzatore risulta capace di copolimerizzare l'etilene con il metilmetacrilato dando polietileni lineari ad alto peso molecolare contenenti tra il 3 e il 6% in moli di unità polari. Il frazionamento dei

polimeri grezzi aveva permesso di evidenziare che si trattava di un vero copolimero e non della miscela dei due omopolimeri. Lo stesso sistema catalitico è stato quindi impiegato nella copolimerizzazione dell'etilene con vinileteri a diverso ingombro sterico quali il *n*-butil-viniletere, l'*isobutil*-viniletere ed il *tert*-butil-viniletere. Si è così osservato che il sistema catalitico è attivo nella copolimerizzazione dell'etilene con tutti i vinileteri sopracitati, dando luogo a copolimeri ad alto peso molecolare (peso molecolare medio viscosimetrico 200.000-300.000 Dalton) con apprezzabili produttività [fino a 25 kg di copolimero/(moli nichel x ora)]. Il grado di funzionalizzazione risulta compreso tra il 3 ed il 5% in moli, un valore più che sufficiente per modificare le caratteristiche del polietilene

della copolimerizzazione etilene/MMA si è riscontrata una buona produttività [fino a 35 kg di copolimero/(moli nichel x ora)] a dare un polimero lineare ad alto peso molecolare contenente dall'1 al 9% in moli di unità metacriliche. È interessante osservare che questi risultati vengono ottenuti in condizioni di reazione blande, a temperatura ambiente e pressioni di etilene comprese tra 2 e 6 MPa, in presenza di un modesto eccesso di MAO



nel senso desiderato [5].

Poiché il complesso I, per quanto di facile sintesi, è assai sensibile a tracce di impurezze, quali ossigeno o umidità presenti nell'ambiente di reazione, si sono volute studiare le prestazioni del sistema II/MAO, di cui avevamo già evidenziato l'attività elevata nell'omopolimerizzazione dell'etilene. II è un precursore facilmente sintetizzabile a bassissimo costo, insensibile all'aria e all'umidità. È stato così trovato che anche questo semplicissimo sistema catalitico offre ottime prestazioni nella copolimerizzazione dell'etilene. Nel caso

(rapporto molare Al/Ni: 30-100). La composizione dei copolimeri ottenuti risulta inoltre modulabile proprio in funzione delle condizioni di reazione adottate [6]. Ancora una volta il frazionamento dei polimeri grezzi e la caratterizzazione delle frazioni ottenute ha permesso di evidenziare la loro natura di reali copolimeri.

Lo stesso tipo di sistema catalitico ha mostrato attività ancora più elevate nella copolimerizzazione dell'etilene con i vinileteri, permettendo di conseguire un intervallo di contenuto di unità polari veramente ampio: dall' 1% fino al 20% in moli [7].

Questi risultati appaiono particolarmente interessanti dal punto di vista applicativo anche perché questi ultimi copolimeri possono essere impiegati come tali o dopo essere stati sottoposti ad idrolisi, così da ottenere polietilene variamente funzionalizzati con gruppi idrossilici. Tuttavia l'azienda proprietaria dei risultati e detentrica delle domande di brevetto italiane, avendo cambiato strategia e filosofia di prodotti, ha deciso di non estenderle all'estero.

Rimane quindi in conclusione la domanda: che fare?

Bibliografia

- | | |
|--|--|
| <p>[1] C. Carlini <i>et al.</i>, <i>It. Pat. Appl. TO2003A 000148</i> (Università di Pisa), 3 marzo 2003.</p> <p>[2] C. Carlini <i>et al.</i>, <i>Applied Catal., A: General</i>, 2004, 275, 111.</p> <p>[3] L.S. Boffa, B.M. Novak, <i>Chem. Rev.</i>, 2000, 100, 1479.</p> <p>[4] S.D. Ittel <i>et al.</i>, <i>Chem. Rev.</i>, 2000, 100, 1169.</p> | <p>[5] A.M. Raspolli Galletti <i>et al.</i>, <i>It. Pat. Appl. MI2003A 001180</i> (Eni-Polimeri Europa SpA), 12 giugno 2003.</p> <p>[6] A.M. Raspolli Galletti <i>et al.</i>, <i>It. Pat. Appl. MI2003A 001181</i> (Eni-Polimeri Europa SpA), 12 giugno 2003.</p> <p>[7] G. Sbrana <i>et al.</i>, <i>It. Pat. Appl. MI2003A 001359</i> (Eni-Polimeri Europa SpA), 3 luglio 2003.</p> |
|--|--|