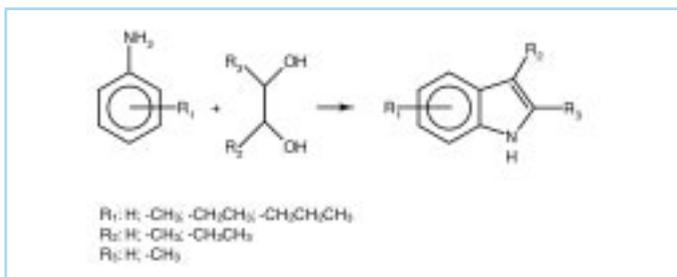


Sintesi di indoli su catalizzatori di ZrO_2/SiO_2

Un gruppo di ricercatori dell'Università di Bologna, coordinati da Angelo Vaccari, hanno individuato una via di sintesi per la produzione di indolo e numerosi alchil-indoli, che, oltre a presentare vantaggi economici rispetto alla vie convenzionali (Lonza e Mitsui), è anche preferibile sotto il profilo ambientale. I derivati indolici hanno una domanda mondiale di oltre 20.000 t/anno, trovando applicazione come intermedi nella produzione di coloranti, farmaceutici, erbicidi, ecc.

I risultati della ricerca, condotta in collaborazione con la società Chemi di Cinisello Balsamo, attiva nell'intermediaristica farmaceutica, sono stati presentati da Franceschini nel Meeting di Venezia del 2-3 settembre 2004, organizzato dal Consorzio Interuniversitario Nazionale Chimica per l'Ambiente (INCA, Marghera). L'aspetto più innovativo della sintesi consiste nella reazione in fase vapore a circa 300 °C di anilina o alchilaniline con glicol etilenico o altri dioli, operando in presenza una nuova famiglia di catalizzatori a base di ossido di zirconio su silice (O. Piccolo, A. Vaccari, M. Campanati, P. Massardo, *Italian Patent Application*, MIA02,307, 1998):



I catalizzatori ed il relativo processo messi a punto dai ricercatori dell'Università di Bologna presentano una serie di vantaggi rispetto a quelli convenzionali. In primo luogo il processo viene condotto a temperature molto inferiori a quelle del processo Lonza (500-700 °C). Inoltre, questi catalizzatori consentono di condurre la sintesi in un solo stadio con rese elevate, impiegando quantità quasi stechiometriche di reagenti, a differenza dei cromiti attualmente utilizzati che richiedono elevati rapporti ammina/diolo per evitare ulteriori alchilazioni, evitando pertanto i costi ed i rischi derivanti da un forte riciclo di ammine aromatiche. Ulteriori vantaggi risiedono nel fatto che i catalizzatori ZrO_2/SiO_2 sono facilmente rigenerabili e, sotto il profilo processistico, consentono l'impiego di acqua come gas di trasporto, che può essere facilmente separata per condensazione e riciclata direttamente nel reattore, senza alcuna purificazione, riducendo così drasticamente i volumi di gas da riciclare. Recentemente, gli stessi autori hanno pubblicato uno studio det-

tagliato sul possibile meccanismo di reazione e sulla reattività di differenti ammine aromatiche e dioli. Questo processo non sembra essere economicamente competitivo rispetto a quello ad alta temperatura per la produzione di indolo, viceversa esso appare particolarmente conveniente per la sintesi di numerosi alchilindoli, dove le reazioni secondarie giocano un ruolo importante. Infine, va sottolineata la flessibilità del processo, in quanto variando la temperatura, l'alimentazione ed il catalizzatore si possono ottenere varie classi di composti azotati (chinoline, pirroli e pirrolidine).

Sintesi di caprolattame catalizzata da liquidi ionici

I processi industriali attualmente applicati per la produzione di caprolattame comportano generalmente la sottoproduzione di solfato ammonico (fino a 4,2 kg/kg di caprolattame). Fa eccezione in questo contesto il processo, senza sottoproduzione di solfato ammonico, applicato da Sumitomo in un impianto in Giappone basato sulla tecnologia sviluppata da EniChem (sintesi di cicloesanonossima mediante ossidazione del cicloesanone con acqua ossigenata in presenza di titanio silicalite) e Sumitomo (trasposizione della cicloesanonossima a caprolattame mediante un catalizzatore zeolitico). Lo sviluppo di processi a minor impatto ambientale figura da lungo tempo tra gli obiettivi più ambiziosi di organizzazioni di ricerca industriale e accademica.

In questo quadro merita di essere citato un risultato raggiunto dall'Institute for Multidisciplinary Research for Advanced Materials della Tohoku University (Giappone) nel campo dell'impiego di liquidi ionici come catalizzatori della trasposizione della cicloesanonossima a caprolattame. L'aspetto innovativo dei ricercatori giapponesi consiste nell'impiego di *N*-metilimidazolio (liquido ionico con funzione di acido di Lewis), di cloroformio come cosolvente e di CO_2 in condizioni ipercritiche (20-50 °C e 80 atm). Secondo quanto annunciato la reazione procede con selettività del 95% per una conversione del 70%. Al di là delle rese, l'interesse del procedimento, attualmente ad uno stadio preliminare, è la possibilità di separare il caprolattame e l'ossima dal catalizzatore che può essere riciclato.

Tecnologie in risposta alla domanda di propilene

La crescita della domanda di propilene ad un ritmo superiore a quello dell'etilene ha rotto l'equilibrio domanda/offerta che ha caratterizzato il mercato e la struttura produttiva delle due importanti materie prime negli ultimi decenni. L'etilene infatti è sempre figurato come prodotto primario degli impianti di steam cracking di cariche liquide e gassose relegando il propilene a co-prodotto. La forte cre-

scita del polipropilene, che ha acquistato sempre maggior peso negli sbocchi del propilene (17% nel 1970 e 64% nel 2004), ha portato infatti ad un radicale cambiamento della domanda dei due monomeri. Vale come esempio la variazione del rapporto della domanda propilene/etilene registrata negli Stati Uniti (da 0,43 nel 1992 a 0,54 nel 2004) ed il forte aumento del prezzo del propilene. Una prima via per aumentare la produzione di propilene, applicabile su impianti esistenti, è stata individuata nell'aggiunta di additivi ai catalizzatori ZSM-5 utilizzati negli impianti FCC per la produzione di benzina. Tale operazione ed opportune modifiche delle condizioni operative possono incrementare le rese in propilene dal 6 al 10% (il limite della tecnologia è la diminuzione di resa in benzina). La risposta della struttura industriale al grande cambiamento sta mettendo in luce alcune tecnologie rimaste per anni nel cassetto o realizzate parzialmente perché al limite della competitività con propilene da steam cracking. Tra queste merita citare: a) il *disproporzionamento* buteni-etilene (un impianto operativo di Basf-Total nel Texas ed uno di Mitsui in Giappone); b) la *deidrogenazione* del propano, applicata in una decina di impianti); *cracking selettivo* di frazioni idrocarburiche C₅/C₇ contenenti paraffine, olefine e ossigenati, secondo processi sviluppati da diverse società (Lurgi, Total-UOP, Arco Chemical Company, ecc.). Uno di questi processi (*Superflex*), commercializzato da Kellog Brown & Root come licenziante esclusivo di Lyondell Chemical (originariamente Arco Chemical Company), vedrà la sua prima realizzazione commerciale entro la fine del 2005 in Sud Africa ad opera di Sasol Technology Pty. L'impianto produrrà 250.000 t/a di propilene e 150.000 t/a di etilene partendo da un taglio idrocarburico Fischer-Tropsch C₆/C₇. Il processo, basato su un reattore a letto fluido tipo FCC operante a 600-650 °C, ha una resa totale di propilene ed etilene del 50-60 % e presenta una buona flessibilità in propilene/etilene.

Sintesi diretta di acqua ossigenata: joint venture Degussa-Headwaters

La sintesi diretta di acqua ossigenata da idrogeno e ossigeno, su catalizzatori di palladio o platino, appare sempre con maggiore frequenza nella letteratura tecnica e commerciale. L'attenzione non riguarda soltanto i produttori operanti nei settori convenzionali (sbianca della carta, detergenza, intermediaria chimica e farmaceutica, prodotti speciali) ma anche aziende interessate ad utilizzare l'acqua ossigenata nella produzione di intermedi organici di massa con processi a basso impatto ambientale. La ricerca è impegnata pertanto su due fronti: sintesi di acqua ossigenata e suo utilizzo per la produzione di intermedi preferibilmente su unità

integrate. Alcuni progetti hanno già superato con successo la sperimentazione su scala di laboratorio e pilota, altri sono in attesa della fase commerciale.

Il tema della sintesi diretta di acqua ossigenata coinvolge importanti organizzazioni di ricerca accademica e industriale ed ha favorito la nascita di progetti di collaborazione. La *joint venture* (50-50) tra Degussa e Headwaters, è uno degli esempi più recenti. Il punto di forza della collaborazione sta nell'esperienza di una società come Degussa nella produzione di acqua ossigenata e di Headwaters, società impegnata nell'individuazione e produzione di nanocatalizzatori, commercializzati con la denominazione *NxCat*. (*Chem. Week*, September 29/October 6, 2004). Le due società hanno in programma la realizzazione di un impianto pilota che sarà utilizzato per lo sviluppo di processi non soltanto per la produzione di ossido di propilene ma anche di caprolattame, fenolo ed epicloiridrina e prevedono di completare lo sviluppo del processo per la produzione di ossido di propilene da propilene e acqua ossigenata entro il 2007 e la realizzazione di un impianto industriale nel 2008.



Olio di soia con basso contenuto di acido linoleico

Un olio di soia caratterizzato da un contenuto di acido linoleico inferiore al 3% è stato messo in commercio, con il nome "Nutrium Lin Soybean Oil", dalla società statunitense Bunge Ltd. in collaborazione con DuPont. L'olio ricavato da una varietà di semente (93M20) sviluppata da Pioneer, sussidiaria della stessa DuPont, non richiede, grazie al basso contenuto di acido linoleico, l'idrogenazione parziale come richiesto dall'olio di soia convenzionale. La nuova varietà è anche dotata di resistenza alla famiglia di erbicidi Roundup Ready che DuPont ha ottenuto in licenza da Monsanto. Bunge Ltd. ha in programma di produrre 20 milioni di libbre nel 2005 e di realizzare un impianto da 1 milione di libbre/a nel 2009.