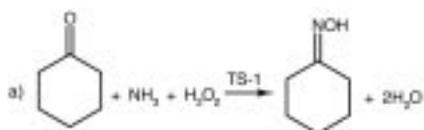




## La titanio silicalite ancora in evidenza

L'ossidazione selettiva con acqua ossigenata, promossa da sistemi catalitici a base di titanio silicalite (TS-1), figura a pieno titolo tra le più importanti innovazioni apparse nell'ultimo decennio. Sfruttando le particolari caratteristiche chimico-fisiche della TS-1 sono stati studiati e sviluppati processi innovativi, tra i quali la produzione di cicloesanossima, precursore del caprolattame e di ossido di propilene. I contenuti scientifici dell'innovazione e la ricaduta sul piano tecnologico, economico ed ambientale sono stati riportati in più occasioni anche su questa rivista. Il denominatore comune del grande sforzo di ricerca, che ha assorbito per diversi anni alcuni tra i più importanti gruppi industriali, è stato lo sviluppo di processi a basso impatto ambientale.

Le tecnologie attualmente applicate nella produzione di caprolattame (a), intermedio con una volume di mercato di ca. 4 milioni di t/anno, utilizzato principalmente per la produzione di nylon 6, comportano la sottoproduzione di elevate quantità di solfato ammonico (da 2 a 4,5 t/t di caprolattame). Il processo più diffuso prevede infatti la sintesi del solfato di idrossilammina mediante riduzione di nitrito d'ammonio con  $\text{SO}_2$ , ossimazione del cicloesanone e trasposizione dell'ossima con oleum a caprolattame. L'amossidazione del cicloesanone su TS-1, sviluppata da ricercatori italiani, e la sua trasformazione mediante una particolare zeolite, sviluppata da Sumitomo, è invece esente dalla sottoproduzione di sali (L. Forni, G. Fornasari, *Chimica e Industria*, 2005, **87**(6), 32). Il nuovo processo è stato portato su scala industriale nel 2003 dalla stessa Sumitomo con un impianto di caprolattame da 65 kt/anno a Niihama (Giappone).



### a) Reazione

L'introduzione su scala commerciale di processi per ossido di propilene mediante ossidazione del propilene con acqua ossigenata in presenza di TS-1 (vedi in particolare l'annuncio riguardante la realizzazione di un impianto da 300 kt/anno in Belgio nel 2008, nell'ambito di una joint-venture tra Dow Chemical e Basf), sembra destinato a segnare un'altra tappa importante nello sviluppo di tecnologie

Caro Direttore,

un significativo sviluppo industriale dell'ossidazione selettiva catalizzata da titanio silicalite è stato recentemente annunciato da Basf-Dow con la costruzione di un impianto per la produzione di ossido di propilene da 300.000 t/anno usando come materie prime propilene ed acqua ossigenata (*Chem&Eng News*, 2004, **82**(36), 15). L'acqua ossigenata necessaria verrà prodotta da un impianto congiunto Solvay-Basf.

Il catalizzatore titanio silicalite è il frutto della attività di ricerca svolta negli anni Ottanta dal gruppo di studio sui catalizzatori, guidato da B. Notari nei laboratori di ricerca industriale dell'Eni. Numerosi processi furono quindi brevettati in collaborazione con gli esperti di sintesi organiche degli stessi laboratori (vedi *Chimica e Industria*, 2003, **85**(1), 55) e realizzati negli stabilimenti dell'EniChem. La International Zeolite Association ha conferito, nel 1992, il Breck Award al gruppo di ricercatori dell'Eni che hanno contribuito allo sviluppo di questa importante tecnologia. Un contributo importante è stato anche quello relativo alla ossidazione selettiva dell'ammoniaca e alla ammonossidazione del cicloesanone, sempre con titanio silicalite, portato da Roffia e collaboratori dell'allora Montedison.

Successivamente, con la decisione dell'Eni di ritirarsi dal settore chimico, la tecnologia è stata ceduta a Dow, che ora la utilizza insieme a Basf per questo sviluppo industriale.

È significativo il fatto che l'interesse per le ossidazioni selettive e per la titanio silicalite rimangono di grande interesse dopo oltre 20 anni dalla loro scoperta.

Una misura di questo interesse si può rilevare dalla classifica che il *Chemical Abstract* compila annualmente riguardo ai brevetti più citati nella letteratura tecnica e scientifica mondiale. In questa classifica il brevetto sulla titanio silicalite (Porous crystalline synthetic material consisting of silicon and titanium oxides, G. Perego, M. Taramasso *et al.*, *Belg. BE 886812*) si è collocato fra i primi dieci in tutti gli anni dal 1999 al 2003, mentre nel 2004 questo brevetto è risultato al primo posto.

È fin troppo ovvio chiedersi se una tecnologia così importante non avrebbe potuto essere meglio utilizzata all'interno dell'industria italiana. Sono purtroppo note le disavventure dell'industria chimica in Italia e non stupisce pertanto che con la perdita di tutta un'industria si siano perse le relative risorse di ricerca e anche delle ottime possibilità di sviluppo di tecnologie originali.

Vittorio Fattore e Bruno Notari



“pulite”. Come è noto, oltre 85% della produzione di ossido di propilene, intermedio con una domanda mondiale superiore a 4 milioni di t/anno, utilizzato in una vasta famiglia di derivati, in particolare i polioli per poliuretani, è basata sulla via “cloridrina” che comporta la sottoproduzione di sali (tipicamente 40 t di soluzione acquosa al 5-

6% di  $\text{CaCl}_2$  per t di ossido di propilene). L'ossidazione diretta del propilene con acqua ossigenata catalizzata da TS-1 ha invece come unico prodotto di reazione l'ossido di propilene (b).

#### **b) Reazione**

È da tener presente che l'applicazione del nuovo processo richiede la realizzazione di un impianto dedicato per la produzione di acqua ossigenata, di capacità del 50% più grande di quelli attualmente in esercizio (*Chem. Mark. Rep.*, 29/09/03). Per questa ragione, lo sviluppo di processi di sintesi di acqua ossigenata di nuova generazione, applicabili a impianti di grandi dimensioni, è una sfida che vede impegnati da diversi anni importanti aziende multinazionali e diversi gruppi accademici.

Chiunque abbia avuto occasione di occuparsi di questi processi e dei sistemi catalitici coinvolti ha sicuramente tratto l'impressione di trovarsi di fronte a filoni di ricerca di grande originalità e di alto contenuto scientifico e tecnologico. Purtroppo lo sfruttamento del grande potenziale innovativo collegato a questi processi di nuova generazione non riguarderà il patrimonio tecnologico nazionale. In questo senso non si può non associarsi alle conclusioni amare di Notari e Fattore.