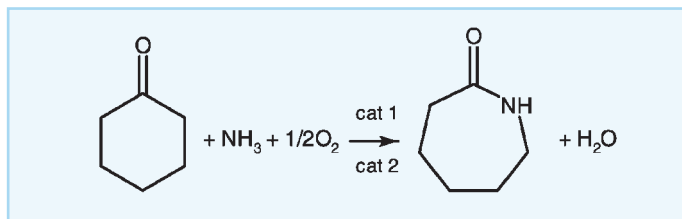


Sintesi diretta di caprolattame da cicloesanone, ammoniaca e aria

La produzione di caprolattame con tecnologie a basso impatto ambientale è stata da decenni negli obiettivi di ricerca industriale ed accademica. I risultati non sono mancati ed hanno contribuito ad incoraggiare gruppi di ricerca industriale ed accademica verso obiettivi sempre più ambiziosi. Un processo senza coproduzione di solfato ammonico è stato introdotto nel 2003 su scala commerciale da Sumitomo in un impianto da 65 Kt/anno in Giappone. L'aspetto più significativo del processo risiede nella sintesi di cicloesanonossima, a partire da cicloesanone, ammoniaca ed acqua ossigenata, catalizzata da titanio silicalite (*Chimica e Industria*, 2005, **87**(9), 90). Un tentativo del superamento dello stato dell'arte viene da J.M. Thomas e R. Raja dell'Università di Cambridge con la sintesi diretta del caprolattame, in assenza di solvente.

Chiave di volta della reazione è un sistema catalitico a base di fosfato di alluminio, avente pori di dimensione nanometrica, contenente siti di cobalto con proprietà redox (Cat 1) e siti acidi di silicio,



magnesio o zinco incorporati nella struttura del catalizzatore (Cat 2). Secondo gli autori i centri redox di cobalto catalizzano l'ossidazione *in situ* dell'ammoniaca a idrossilammina la quale si trasforma in caprolattame senza coproduzione di sali. Resta da vedere se la reazione potrà raggiungere lo stadio applicativo.

Ossidazione selettiva di idrocarburi insaturi

L'ossidazione è la reazione più diffusa nei processi applicati nell'industria chimica. In uno studio del 2003 della Commissione Europea, dal titolo "Integrated Pollution Prevention and Control", l'ossidazione occupa il primo posto nella lista di 34 tipi di reazioni chimiche applicate nell'industria petrolchimica e compare nella produzione di più di 60 intermedi e prodotti. Ciò spiega perché gli impianti basati su processi di ossidazione contribuiscano a poco meno della metà delle emissioni complessive. È anche vero che una larga parte della ricerca industriale ed accademica ha sempre dedicato molta attenzione all'ossidazione per tentare di migliorarne le rese. In questo contesto si colloca il filone di ricerca aperto da Haruta e seguito da molti ricercatori, tra i quali un consistente grup-

po, diretto da Hutchings della Cardiff University, che punta sull'oro come catalizzatore selettivo nell'ossidazione di olefine (*Nature*, October 2005, **437**/20, 1133). Hutchings riporta che un catalizzatore costituito da nanoparticelle d'oro supportate su carbone, modificato con sali di bismuto, promuove l'ossidazione selettiva con aria di cicloolefine, come cicloesene e cicloottene, a epossidi e chetoni. Nel caso del cicloesene, l'ossidazione a 80 °C ed a pressione atmosferica avviene con una conversione del 23% con una selettività in idrocarburi C₆⁺ del 93,4%, così ripartita: cicloesenossido (42,4%), 2-cicloesen-1-one (50%) e 2-cicloesen-1-olo (1%). Gli autori hanno dimostrato che la selettività è fortemente influenzata dal solvente, caratteristica che rende ancora più interessante il tipo di sistema catalitico. I risultati rappresentano un notevole progresso nel campo dell'ossidazione selettiva di cicloolefine.

Nuovo catalizzatore per la produzione di cicloesano da benzene

Il cicloesano è uno dei più importanti prodotti di base dell'industria petrolchimica, con una domanda di quasi 6 milioni di t/a. La sua importanza industriale deriva dall'essere la materia prima per la produzione di intermedi del nylon (acido adipico, caprolattame ed esametildiammina). La sua produzione è basata sull'idrogenazione catalitica del benzene. La pratica industriale ha vissuto il passaggio da catalizzatori di prima generazione resistenti allo zolfo (NiS o WS₂) a catalizzatori a base di metalli nobili (Pd o Pt) utilizzabili nell'idrogenazione del benzene contenente bassissime quantità di impurezze solforate.

I processi attualmente utilizzati, sia quelli in fase liquida sia quelli in fase gas, operano generalmente ad alta temperatura e ad alta pressione, con attenzione al controllo della reazione fortemente esotermica al fine di evitare la formazione di metil ciclopentano, reazione favorita a temperatura superiore a 230 °C. L'attenzione della ricerca è tuttora concentrata sull'individuazione e sviluppo di sistemi catalitici dotati di elevata attività e selettività. In questo contesto si colloca la recente notizia riguardante la realizzazione da parte di Basf di un impianto di cicloesano da 130.000 t/a nel sito di Friesenheim Island, nei pressi di Ludwigshafen (*Chem. Eng.*, Jan. 2006, pag. 16). Il nuovo catalizzatore sviluppato dalla società tedesca consente di condurre l'idrogenazione in condizioni meno severe rispetto a quelle adottate nei processi attualmente in esercizio. Nella tecnologia introdotta da Basf l'idrogenazione è condotta in condizioni molto più blande rispetto ai processi convenzionali e comporta la formazione di solo 0,5 kg di sottoprodotti idrocarburi per tonnellata di cicloesano.