



# HIGHLIGHTS INNOVAZIONE

di Francesco Conti

## Ossido di propilene via cumil idroperossido

Il rinnovamento delle tecnologie di produzione di ossido di propilene (PO), intermedio con una domanda di mercato mondiale di 5 milioni t/a ed una capacità di 7,5 milioni di t/a, continua ad attirare l'interesse del mondo industriale ed accademico. Notizie riguardanti la realizzazione commerciale di impianti con tecnologie di nuova generazione, che non richiedono il cloro come materia prima, sono infatti sempre più frequenti. Stando ai più recenti annunci commerciali merita segnalare che Rabigh Refining & Petrochemical Co., joint venture 50-50 tra Saudi Aramco e Sumitomo Chemical Co., ha in costruzione un impianto da 200 kt/a di PO con una tecnologia di nuova generazione, sviluppata da Sumitomo e già utilizzata dalla stessa società in Giappone in un impianto prototipo da 150 kt/a realizzato nel 2003 e incrementato a 200 kt/a nel 2005 (*Chem. Eng.*, Nov. 2007, 18). Il processo prevede tre stadi principali di reazione: a) l'ossidazione termica con aria a cumil idroperossido tra 90-130 °C e 1-10 bar con una selettività del 95%; b) la reazione del cumil idroperossido con propilene in reattore a letto fisso con un sistema catalitico proprietario costituito da titanio silicalite (Ti-SiO<sub>2</sub>) a 25-200 °C e a 1-100 bar con formazione di PO (selettività del 95%) e di α-dimetil benzil alcool; c) l'idrogenazione di α-dimetil benzil alcool a cumene che viene riciclato al reattore di ossidazione. La tecnologia si basa sulla reazione di ossidazione di idrocarburi già applicata industrialmente nella produzione di PO, ma non comporta la formazione di coprodotti (stirene o ter-metil butiletere nel caso di impiego, come materia prima, rispettivamente di etilbenzene o isobutano) con il vantaggio di sganciare la produzione di PO da coprodotti la cui valorizzazione dipende da vincoli logistici e di mercato.

Anche se la via a "ciclo chiuso" introdotta da Sumitomo è presente attualmente solo per il 3% sulla capacità mondiale di PO, coperta, secondo stime Nexant Chem Systems, per il 43% dalla via "cloridrina", 36% dalla via "stirene" e 18% dalla via "ter-metil butiletere", indica una forte tendenza all'utilizzo di tecnologie esenti da co-prodotti. Si prevede infatti il completamento nel corso del 2008 di una seconda unità da 200 kt/a con tecnologia Sumitomo a Rabigh, in Arabia Saudita, e di nuove unità basate sull'epossidazione del propilene con acqua ossigenata. Questa seconda via sarà utilizzata negli impianti in costruzione da parte di una joint venture tra Dow e Basf (300 kt/a ad Anversa, Belgio), con una tecnologia sviluppata dai due partner e da SKC (100 kt/a a Ulsan, Corea del Sud) che utilizzerà un processo messo a punto da Evonik (ex Degussa) e Uhde. Dow e Basf stanno

inoltre progettando un altro grande impianto di PO (390 kt/a) a Map Ta Phut, Thailandia, il cui completamento è previsto entro fine 2010. Per le iniziative Dow e Basf l'acqua ossigenata sarà fornita da Solvay che costruirà appositamente nuovi grandi impianti contigui, mentre SKC reperirà la materia prima da un adiacente impianto di Evonik.

## Copolimeri ottenuti dalla reazione di epossidi con CO<sub>2</sub>

Un nuovo catalizzatore per la copolimerizzazione di CO<sub>2</sub> con epossidi è stato sviluppato da Kyoko Nozaki del Department of Chemistry and Biotechnology dell'Università di Tokio (*Chem. Eng.*, Nov. 2007, 16). La reazione, nota fin dagli anni '60, non ha trovato fino ad ora applicazione commerciale a causa della formazione concomitante di propilencarbonato ciclico, originato da una reazione di degradazione (back-biting) che porta a copolimeri a basso peso molecolare. La chiave di successo è stata l'impiego come catalizzatore di un complesso, ottenuto dalla reazione di acetato di cobalto con un derivato della salicilendiammina, seguita da ossidazione con aria in acido acetico. L'uso di questo catalizzatore ha portato all'ottenimento di copolimeri con distribuzione regolarmente alternata CO<sub>2</sub>-epossido e con peso molecolare 26.500. Come epossidi sono stati utilizzati quelli del propilene, dell'1-butene e dell'1-esene.



Conducendo la copolimerizzazione con CO<sub>2</sub> a 14 bar e in 1,2-dimetossietano come solvente ed utilizzando un particolare terminatore di catena, la prof.ssa Nozaki ha ottenuto copolimeri lineari con una resa del 99% ed una selettività del 97%. L'interesse commerciale del prodotto risiede nell'alta temperatura di decomposizione (250 °C), caratteristica adatta allo stampaggio ad iniezione, nella bassa rifrangenza, alta permeabilità ai gas, alta flessibilità e biodegradabilità. I risultati raggiunti su scala di laboratorio attendono il lungo lavoro di sviluppo nell'ambito di un progetto consortile finanziato dal New Energy & Industrial Technology Development Organization e che prevede il coinvolgimento di tre università e quattro aziende.

Al di là della novità scientifica e del potenziale l'interesse commerciale del nuovo policarbonato alifatico non mancano aspetti di attualità derivanti dall'utilizzo di CO<sub>2</sub> che contribuisce alla riduzione dei gas serra.