HIGHLIGHTS
INNOVAZIONE

di Francesco Conti

Sintesi diretta di acqua ossigenata su Pd-Au: ruolo del supporto

Lo sviluppo di una tecnologia per la produzione di acqua ossigenata da idrogeno e ossigeno continua ad essere un tema di ricerca molto seguito in campo industriale ed accademico.

L'interesse commerciale investe sia produttori operanti nel mercato dell'acqua ossigenata, nei settori della sbianca della carta, della detergenza e dell'intermediaristica chimica, come pure aziende interessate alla produzione di intermedi organici con processi a basso impatto ambientale, primo fra tutti la sintesi di ossido di propilene in alternativa alla via cloridrina.

La sintesi diretta si pone in alternativa alla via indiretta basata sugli stadi successivi di idrogenazione e di ossidazione dell'antrachinone. I sistemi catalitici più selettivi sono costituiti da nanoparticelle di metalli nobili depositati su carbone, come riportato nell'ampia letteratura scientifica e brevettuale.

Un gruppo di ricerca molto attivo nel campo da diversi anni è quello della Cardiff University guidato da G.J. Hutchings. In un recente lavoro gli autori hanno trovato che pretrattando un supporto di carbone attivato con acido nitrico o acetico e successivamente seccato prima di depositare Au e Pd si ottiene un sistema catalitico in grado di produrre H_2O_2 con una bassissima conversione in H_2O:

$$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow 2H_2O$$
$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2O_2$$

Prove di idrogenazione di H_2O_2 al 4% in peso in acqua/metanolo su carbone hanno infatti dimostrato che l'idrogenazione non avviene quando il carbone ha subito il pretrattamento acido, evidenziando un importante ruolo del supporto sulla selettività della reazione. Lo stesso comportamento si osserva fino ad una concentrazione di H_2O_2 del 17% (*Science*, 2009, **323**, 1037). Gli autori hanno trovato che operando con una miscela di H_2/O_2 fuori dai limiti di esplosività, a 2,9 MPa e a 2 °C su un catalizzatore 2,5% Au-2,5% Pd su carbone pretrattato con acido, la reazione presenta una selettività superiore al 98% rispetto all'80% con il catalizzatore non pretrattato.

Il sistema catalitico è stato riutilizzato in tre prove successive senza perdita di attività. L'analisi spettroscopica ha evidenziato la presenza di particelle Au-Pd di diametro 2-5 nm e 10-50 nm e, solo occasionalmente, di diametro superiore. Secondo gli autori, l'effetto del trattamento acido è quello di aumentare il grado di dispersione dell'oro in particelle di lega bimetallica, dando origine a nanoparticelle Au-Pd di minori dimensioni che vanno a ricoprire i siti responsabili dell'idrogenazione dell'acqua ossigenata. Il passo successivo prevede una sperimentazione su reattore tubolare in continuo con catalizzatore pellettizzato o estruso. Il beneficio atteso dalla sintesi diretta risiede nella possibilità di produrre H_2O_2, a livelli di concentrazione da 3 a 8% per applicazioni in campo chimico e medico.

Nuovo processo per MMA su scala industriale

Molte volte le innovazioni annunciate non raggiungono la scala industriale. Mentre si attendono gli sviluppi di una nuova via per la produzione di un precursore di MMA per via enzimatica (*Chimica e Industria*, 2009, **91**(3), 126) merita ricordare che nel novembre 2008 è stato avviato a Singapore un impianto da 120 kt/a sulla tecnologia Alpha sviluppata da Lucite International Group.

Il nuovo processo per MMA, basato sull'impiego di un catalizzatore omogeneo palladio-fosfina, utilizza etilene, CO e metanolo, materie prime più disponibili rispetto all'acido cianidrico e all'isobutene richieste dalle tecnologie attualmente in commercio (*Chimica e Industria*, 2007, **89**(9), 126).

Secondo quanto dichiarato dalla stessa società, acquisita da alcuni mesi dalla giapponese Mitsubishi Rayon, il processo Alpha consente un risparmio del 40% rispetto alla tecnologia convenzionale, sia sui costi di investimento che sui costi operativi (*Chem. Eng.,* dicembre 2008).

La nuova tecnologia sarà replicata in un secondo impianto in fase di progettazione da 250 kt/a in un sito non precisato.

Produzione di CaF_2 da acque ricche in HF

Un processo per il recupero di CaF_2 da acque di scarico ricche in HF è stato sviluppato dalla giapponese Organo Corp. (*Chem. Eng.*, settembre 2008, pag. 14).

Il nuovo processo prevede l'invio in continuo di acque di scarico contenenti 1-9% in HF insieme a $CaCl_2$ e NaCl, che fungono da regolatore del pH, ad uno speciale cristallizzatore a doppia camera dotato di uno scarico intermittente di CaF_2 cristallino di purezza superiore al 95% ed un contenuto di umidità del 5-10%.

La nuova tecnologia, che è stata licenziata a un produttore di semiconduttori per la realizzazione di un impianto di scala commerciale, ha un'efficienza di recupero del 90% e può essere applicata anche nelle industrie del vetro e degli intermedi fluorurati.