

FLASHBACK RIVISITANDO

Franco Rivetti
lyster@tiscali.it

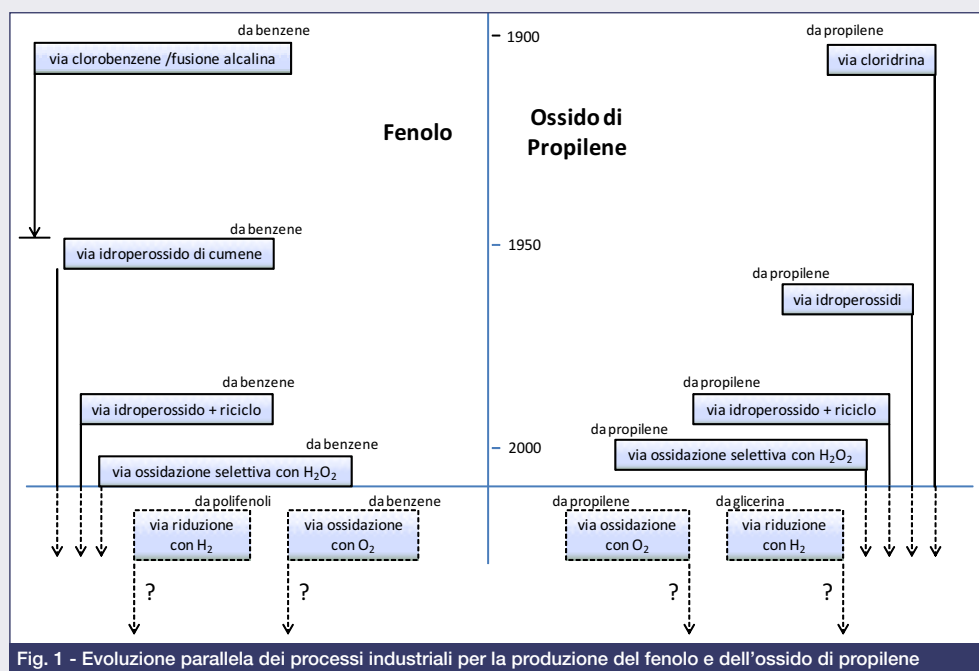


Fig. 1 - Evoluzione parallela dei processi industriali per la produzione del fenolo e dell'ossido di propilene

PARALLELISMI NELL'EVOLUZIONE DEI PROCESSI CHIMICI: FENOLO ED OSSIDO DI PROPILENE

L'esame della storia dei processi di produzione industriale dell'ossido di propilene e del fenolo mette in luce interessanti somiglianze nel dipanarsi delle rispettive linee evolutive.

Introduzione

Il bicentenario della nascita di Charles Darwin, che si è celebrato nel 2009 con dovizia di manifestazioni, ha rifocalizzato l'attenzione sulla teoria dell'evoluzionismo, di cui Darwin, assieme con Wallace, è considerato il padre, almeno nelle sue linee essenziali che vedono nella selezione naturale il motore fondamentale dell'evoluzione della vita sulla Terra e dell'origine delle specie.

Al di là dell'evoluzione degli organismi biologici, fenomeni evolutivi interessano i più diversi settori, cosicché ad esempio si può parlare da un lato di evoluzione cosmica ed evoluzione geologica, dall'altro, in particolar modo con riferimento all'uomo, di evoluzione culturale, tecnologica e così via.

Restringendoci al nostro ambito, è parso interessante in questo quadro

dedicare qualche attenzione anche all'evoluzione nei processi chimici. È ben noto infatti che i processi chimici si sono evoluti e si evolvono nel corso degli anni in risposta a stimoli di natura economica e, con importanza via via crescente nel più recente periodo, sociale e ambientale.

Un classico esempio epocale di questa evoluzione sovente citato ha riguardato, verso la fine della prima metà del secolo scorso, la transizione dalla filiera chimica industriale basata sull'ossido di carbonio e sull'acetilene, derivati del carbone, a quella basata sugli idrocarburi olefinici ed aromatici derivati dal petrolio, che stava soppiantando il carbone come fonte di energia e la cui estrazione in quantità massive era soprattutto spinta dal contemporaneo formidabile sviluppo dell'automobile.

È degno di nota come l'evoluzione dei processi chimici abbia spesso segui-

to e segua linee guida sorprendentemente simili nel caso di prodotti diversi, a testimonianza del fatto che non è di norma l'evoluzione della tecnica di per sé a trainare il processo. Quest'ultima ha ovviamente il ruolo fondamentale di mettere a disposizione gli strumenti necessari senza i quali ogni cambiamento non risulterebbe possibile, ma l'evoluzione dei processi è dettata da una risposta a variazioni nel (in senso lato) "ambiente" esterno, cioè a nuove esigenze che si manifestano, e non sorprende che proceda parallelamente nel caso di "specie" (prodotti) che si muovono in un intorno sostanzialmente simile. In quest'ottica il ruolo delle nuove tecnologie messe a disposizione dall'attività di R&S, almeno quella più vicina alla ricerca di base, appare in qualche modo simile, benché il paragone possa sembrare a prima vista azzardato, a quello delle mutazioni geniche negli organismi viventi.

Un esempio particolarmente eclatante di questo parallelismo, che verrà qui di seguito approfondito, riguarda i processi di produzione industriale dell'ossido di propilene (PO) e del fenolo, che ad un attento esame evidenziano sorprendenti somiglianze nel dipanarsi delle rispettive linee evolutive, come è illustrato sinotticamente in Fig. 1.

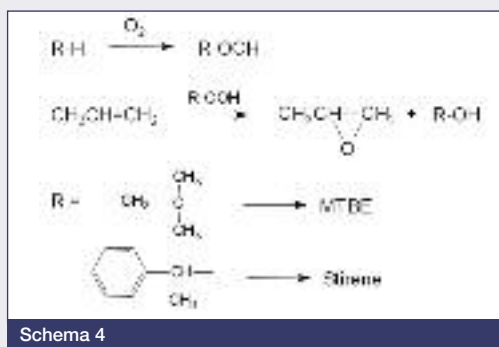
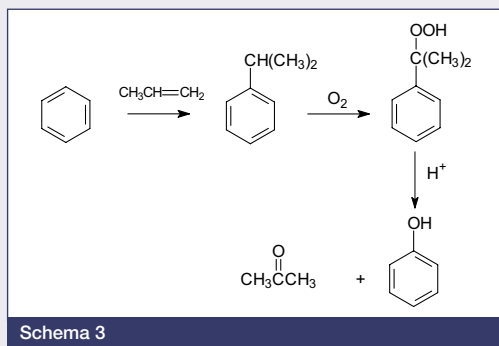
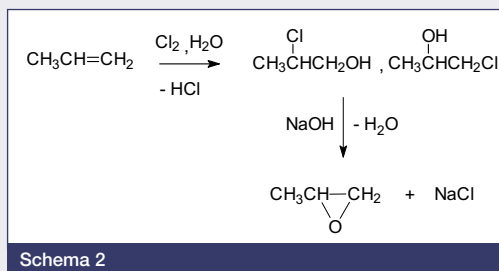
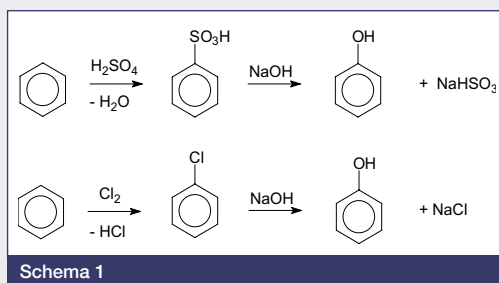
I processi classici

I processi classici per la produzione di fenolo e PO risalgono all'inizio del XX secolo [1]. La produzione del fenolo era basata sulla solfonazione del benzene con oleum o sulla clorurazione del benzene, seguite dalla fusione alcalina del solfonato o, rispettivamente, del cloroderivato. Successivamente si è usata una miscela di HCl e aria al posto del cloro (processo Hooker-Raschig) (Schema 1).

Nella produzione del PO il propilene veniva fatto reagire con il cloro in soluzione acquosa, producendo una miscela di due cloridrine, da cui si ottiene l'ossido di propilene per trattamento con calce o soda [2] (Schema 2).

Questi processi sono gravati dall'impiego in quantità stechiometrica di reagenti pericolosi e corrosivi come il cloro o l'oleum e dalla conseguente formazione di co-prodotti e sottoprodotti inorganici per la cui neutralizzazione si usa calce o soda. Gli effluenti acquosi devono essere sottoposti ai necessari trattamenti ed infine onerosamente smaltiti. Un ulteriore problema nasce dai rischi di corrosione e, quindi, dalla necessità di utilizzare materiali resistenti.

È da notare come le sopracitate vie di produzione del fenolo siano divenute del tutto obsolete già verso la metà del secolo scorso, mentre la via clo-



ridrina per la produzione del PO si è dimostrata assai più resistente all'obsolescenza ed è tuttora ampiamente utilizzata, sebbene in misura sempre minore: ancora nell'anno 2000 essa generava circa la metà della produzione mondiale mentre oggi tale quota è scesa al 40% circa. Questo processo può ben essere assimilato a un fossile vivente.

I processi via idroperossidi

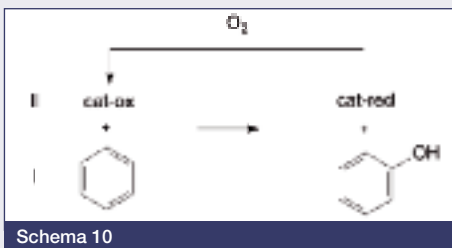
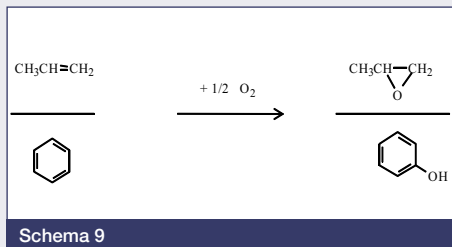
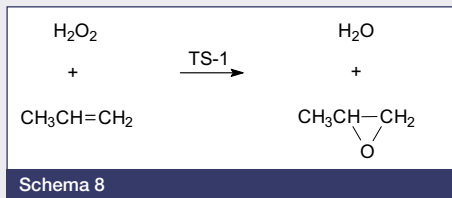
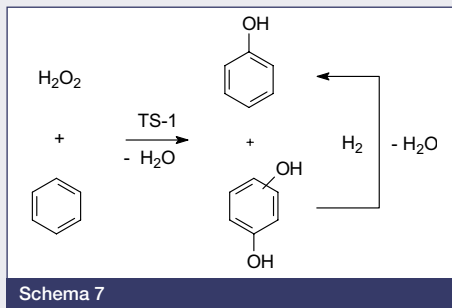
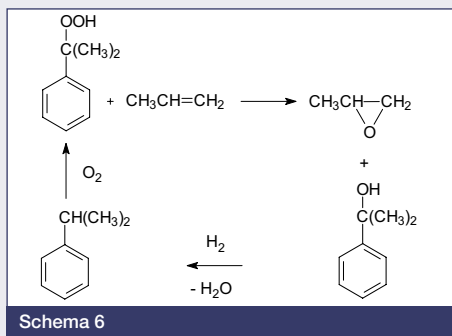
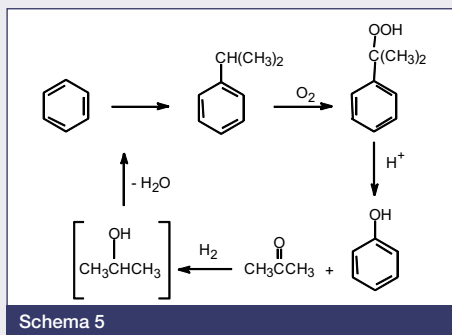
La seconda generazione dei processi per la produzione del fenolo e, con ragguardevole parallelismo, del PO è riuscita ad evitare l'impiego dei reagenti inorganici, ma solo attraverso la messa a punto di processi assai complessi e ingegnosi, da cui risulta una sostanziale coproduzione di intermedi organici industriali: nel caso del fenolo, l'acetone; nel caso del PO, lo stirene o il metil-*t*-butiletere (MTBE). Il processo per la coproduzione di fenolo e acetone [3] è stato sviluppato verso la fine della prima metà del secolo scorso ed è comunemente noto come processo Hock o Hock-Lang. In questo ben noto processo il benzene viene fatto reagire con propilene a formare cumene, il cumene viene ossidato con aria a idroperossido e quest'ultimo viene infine scisso in ambiente acido a fenolo e acetone. È sorprendente come nonostante la complessità del procedimento le rese nei due prodotti risultino praticamente quantitative aprendo la strada ad uno sfruttamento industriale intensivo del processo. Infatti con questo processo viene prodotta attualmente la quasi totalità della produzione mondiale di fenolo (Schema 3).

Nei corrispondenti processi per PO di questa seconda generazione [2], sviluppati originaria-

mente da Halcon, Arco e Shell ed applicati nell'industria a partire dagli anni Settanta si fa uso come ossidanti di idroperossidi organici come il *t*-butil idroperossido (TBHP) o l'1-fenil-1-etil idroperossido (EBHP), ottenuti dall'ossidazione con aria rispettivamente dell'isobutano e dell'etilbenzene. Nei due casi, vengono co-prodotti gli alcoli *t*-butilico e feniletilico destinati alle produzioni dell'MTBE e dello stirene. Con essi si produce, all'incirca, il rimanente 50% del PO commercializzato nel mondo (Schema 4).

Sia nel caso del fenolo che del PO la validità economica di questi processi dipende marcatamente dalla remunerazione dei coprodotti. Questo è un aspetto di intrinseca debolezza: mentre la quantità coprodotta è immutabile, in quanto dettata dalle ferree regole della stechiometria delle reazioni, la richiesta del mercato è aleatoria e variabile. Il pro-

FLASHBACK RIVISITANDO



blema è rimasto sotto controllo nel periodo d'oro della chimica industriale caratterizzato da un aumento generalizzato della richiesta e delle produzioni, per poi iniziare a manifestarsi con crescente evidenza. Ad esempio da almeno un decennio dal punto di vista del mercato il fenolo risulta il coprodotto trainante mentre la richiesta di acetone fatica a tenere il passo. Non dissimile è la situazione per PO e MTBE (in corso di *phase out*) e per PO e stirene, anche se meno critica in quanto lo stirene viene ottenuto largamente anche con processi indipendenti dal PO.

I processi con riciclo del coprodotto

Anche in questo caso con sorprendente parallelismo evolutivo sono stati perciò sviluppati per ambedue le produzioni processi che prevedono il riciclo del coprodotto "fatale". L'acetone coprodotto con il fenolo viene idrogenato a isopropanolo e quest'ultimo viene utilizzato nel processo medesimo, direttamente o indirettamente dopo disidratazione a propilene, per l'alchilazione del benzene a cumene. Processi di questo tipo sono stati sviluppati da Mitsui [4] e da Eni [5, 6] nel corso dell'ultimo ventennio e un impianto della capacità di 200.000 t/a è operativo dal 1992 in Giappone (Schema 5). Sempre in Giappone Sumitomo ha introdotto di recente (in un impianto della capacità di 300.000 t/a operativo dal 2003) una variante del processo a idroperossido per PO, in cui l'alcool co-prodotto è riciclato anziché essere collocato sul mercato [7]. Il processo è basato sul cumil idroperossido come ossidante ed è caratterizzato dal fatto che il coprodotto, l'alcool cumilico, è disidratato, idrogenato a cumene e riciclato alla produzione dell'idroperossido. Si

noti tra l'altro che la tecnologia di idroperossidazione del cumene è direttamente mutuata dal processo Hock per il fenolo (Schema 6).

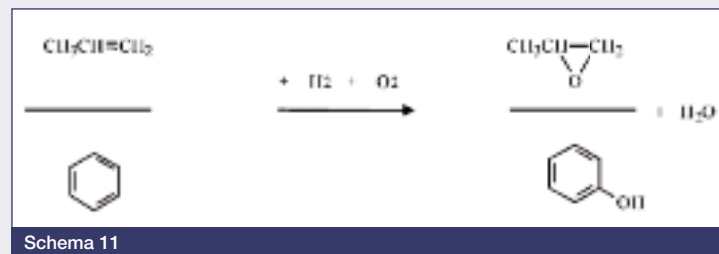
Ossidazione selettiva con H₂O₂

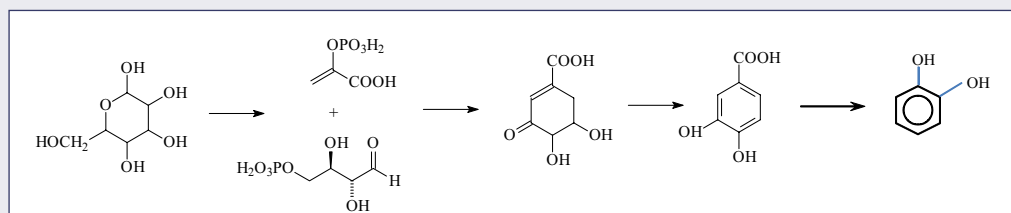
Gli anni più recenti hanno visto però anche intraprendere strategie più ambiziose e innovative, con la messa a punto di processi di ossidazione selettiva diretta, che intendono eliminare alla radice sia il problema delle coproduzioni che quello più annoso dei sottoprodotti inorganici. Tra varie proposte mirate a questo obiettivo, come ad esempio l'impiego di N₂O come ossidante utilizzato per la produzione del fenolo nel processo Solutia-Boreskov [8], ed estensivamente studiato parallelamente anche per la produzione del PO [9], spicca l'impiego come ossidante dell'acqua ossigenata in presenza di sistemi catalitici mirati. Il solo sottoprodotto sostanziale delle ossidazioni selettive con acqua ossigenata è acqua, cosicché questo tipo di processi può ben essere considerato un brillante esempio di "Green Chemistry".

Così in un processo sviluppato da Eni [10, 11] negli scorsi anni, ma non ancora industrialmente applicato, il benzene viene ossidato con elevata selettività a fenolo (e a polifenoli, che vengono poi ridotti a loro volta a fenolo mediante idrogenazione catalitica) attraverso l'impiego dell'acqua ossigenata in presenza di un catalizzatore zeolitico a base di titanio silicalite (TS-1) (Schema 7).

Degno di attenzione ancora maggiore per gli impressionanti esiti industriali già conseguiti in un brevissimo periodo di tempo è l'analogo processo per l'ossidazione diretta selettiva del propilene a PO con H₂O₂, sviluppato circa contemporaneamente al precedente da Eni [12-14] (tecnologia poi trasferita a Dow), Basf e Evonik (in precedenza Degussa). Anche in questo caso il catalizzatore di elezione è la TS-1 con la quale la resa in PO basata sul propilene è superiore al 95%. Su iniziativa congiunta di Basf e Dow è entrato in funzione ad Anversa a fine 2008 un impianto *worldscale* per la produzione di PO da 300.000 t/a basato su questa tecnologia, mentre un secondo analogo è stato annunciato in Thailandia. Un impianto di dimensioni più modeste (100.000 t/a) basato su analoga tecnologia Evonik-Uhde opera in Corea dal 2008 (Schema 8).

Si noti come in questo caso la tecnologia più recente ed innovativa sia stata più prontamente recepita ed adottata su scala industriale nel caso del PO rispetto al fenolo. Ne deriva una situazione abbastanza curiosa, chiaramente in rapido divenire nel prossimo futuro, che vede l'ossido di propilene prodotto industrialmente al tempo stesso con un processo quanto mai obsoleto ma ancora ampiamente utilizzato come la via cloridrina e con la nuova tecnologia di epossidazione diretta con H₂O₂ che può ben definirsi un fiore all'occhiello della nuova chimica.





Schema 12

questi intermedi sia avvenuta unicamente in un'ottica di reazioni di ossidazione variamente formulate. Ora, la spinta verso l'utilizzo di materie prime di origine naturale al posto di idrocarburi apre il campo all'opportunità di ottenere il PO e il fenolo per riduzione di composti polioidrossilati.

Il futuro: O₂ e/o H₂?

Passando a chiederci che cosa riserverà il futuro, si può sin da ora percepire che l'evoluzione successiva di questi processi non potrà che essere l'uso dell'ossigeno molecolare come ossidante. In questa direzione sono attivi molti gruppi di ricerca sia per quanto riguarda il fenolo [15] sia per quanto riguarda il PO [16] con l'obiettivo di garantire l'elevata selettività necessaria allo sfruttamento industriale (Schema 9).

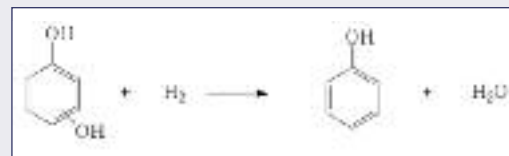
In questo quadro una proposta interessante per la sintesi del fenolo consiste nell'utilizzo di un catalo-reagente che agisce come agente di trasferimento di ossigeno al benzene riducendosi e che è successivamente in grado di venire riossidato dall'ossigeno molecolare [17] (Schema 10).

Un approccio per così dire intermedio tra l'utilizzo dell'H₂O₂ e l'utilizzo dell'ossigeno molecolare è rappresentato dall'impiego di miscele di O₂ e H₂, in altri termini si mira in pratica alla sintesi *in situ* dell'acqua ossigenata che costituisce il vero ossidante nella reazione. Questo approccio è portato avanti in particolare per la sintesi dell'ossido di propilene impiegando catalizzatori bifunzionali a base di oro/TiO₂ o metalli nobili e TS-1 [18, 19] ed è stato sviluppato da Lyondell almeno fino alla scala pilota [20] (Schema 11). Una strada del tutto diversa viene contemporaneamente perseguita con sempre maggiore insistenza. Abbiamo sin qui visto come la produzione di

In tale prospettiva il PO, o almeno il glicole propilenico che ne rappresenta il principale derivato commerciale, potrebbe essere ottenuto dalla glicerina - un sottoprodotto del biodiesel già disponibile in enormi quantità a basso costo - attraverso la riduzione di quest'ultima con idrogeno, un procedimento che appare ormai consolidato e disponibile per un'applicazione industriale [21]. Il PO, se richiesto, si otterrebbe poi dal glicole propilenico per successiva disidratazione, anche se in questo stadio non sono state finora ottenute rese adeguate [22].

Analogamente anche il fenolo potrebbe essere ottenuto per idrodeossigenazione di polifenoli di origine naturale. Ad esempio il glucosio, attraverso un percorso bio-sintetico che non esiste in natura, attivato dall'impiego di un biocatalizzatore microbico geneticamente modificato, può essere trasformato in pirocatecolo [23] (Schema 12).

La idrodeossigenazione (HDO, *hydrodeoxygenation*) del pirocatecolo ad opera dell'idrogeno con formazione selettiva di fenolo è stata recentemente già dimostrata [24] (Schema 13).



Schema 13

Bibliografia

- [1] A. Chauvel, G. Lefebvre, *Petrochemical Processes: Major Oxygenated, Chlorinated and Nitrated Derivatives*, Vol. 2, Editions Technip (1989).
- [2] T.A. Nijhuis *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 3447.
- [3] R.J. Schmidt, *Appl. Catal. A: General*, 2005, **280**, 89.
- [4] H. Fukuhara, F. Matsunaga, *US Patent* 5,017,729 (Mitsui Petrochemical), 1991.
- [5] G. Girotti *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **204-205**, 571.
- [6] G. Girotti *et al.*, *US Patent* 7,524,788 (Polimeri Europa), 2009.
- [7] O. Noriaki, S. Tateo *US Patent* 6,646,138 (Sumitomo Chemical), 2003.
- [8] V.N. Parmon *et al.*, *Catal. Today*, 2005, **100**, 115.
- [9] T. Thoemmes *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 2624.
- [10] L. Balducci *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 4937.
- [11] D. Bianchi *et al.*, *US Patent* 7,038,093 (Polimeri Europa), 2003.
- [12] M.G. Clerici *et al.*, *J. Catal.*, 1991, **129**, 159.
- [13] M.G. Clerici, U. Romano, *US Patent* 4,824,976 (EniChem Sintesi), 1989.
- [14] G. Paparatto *et al.*, *US Patent* 6,300,506 (EniChem), 2001.
- [15] M. Tada, Y. Iwasawa, Active ensemble structures for selective oxidation catalysts, in N. Mizuno (Ed.), *Modern heterogeneous oxidation catalysts: design reactions and characterization*, Cap. 2, Wiley-VCH, 2009.
- [16] A. Corma, M.E. Domine, *US Patent Appl.* 2009 234,145 (Univ. Valencia), 2009.
- [17] L. Dalloro *et al.*, *US Patent Appl.* 2008 132,735 (Polimeri Europa), 2008.
- [18] W. Laufer, W.F. Hoelderich, *Appl. Catal. A: General*, 2001, **213**, 163.
- [19] E.M. Haruta, J. Kawahara, Epoxidation of Propylene with Oxygen-Hydrogen Mixtures, in S.T. Oyama (Ed.), *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*, Elsevier, 2008.
- [20] T. Chang *et al.*, *US Patent* 7,649,102 (Lyondell Chem. Tech.), 2010.
- [21] M.W.M. Tuck, S.N. Tilley, *US Patent* 7,355,083 (Davy Proc. Tech.), 2008.
- [22] Z. Yu *et al.*, *Chem Commun.*, 2009, **26**, 3934.
- [23] J.W. Frost, K.M. Draths, *US Patent* 5,629,181 (Purdue Res. Found.), 1997.
- [24] L. Dalloro *et al.*, *US Patent* 6,936,738 (Polimeri Europa), 2005.