

LA SINTESI DI ANIDRIDE MALEICA DA *n*-BUTANO, UNO DEI PRIMI PROCESSI DI GREEN CHEMISTRY

Ferruccio Trifirò, Daslav Brkic

*In questa nota sono ricordati i diversi lavori pubblicati nel corso degli anni su "La Chimica e l'Industria" sulla ossidazione del *n*-butano, il cui primo impianto al mondo in un reattore a letto fluido è stato realizzato in Italia, in alternativa a quello che utilizzava benzene. Sono ricordati anche alcuni articoli pubblicati su riviste straniere, collegati ai precedenti articoli. Inoltre, questa nota è l'occasione di ricordare anche i 100 anni della nascita della Scuola (ora Dipartimento) di Chimica Industriale di Bologna, dove la sintesi di anidride maleica fa parte della sua storia degli ultimi 44 anni, ma è anche legata indirettamente alle motivazioni della sua nascita.*



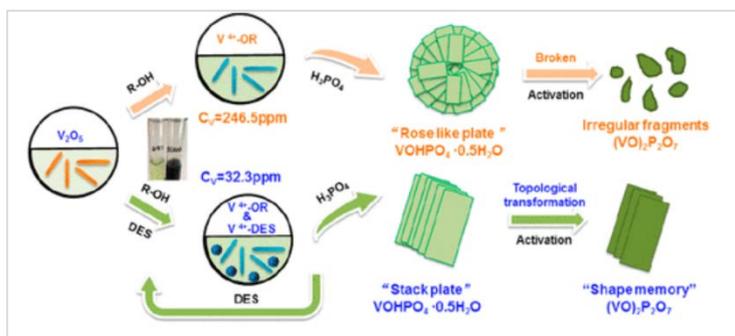
Introduzione

Su questo numero della rivista, dove è riportata la notizia che l'azienda italiana Conser SpA sta mandando in marcia il primo impianto in Russia di sintesi di anidride maleica a partire da *n*-butano, con la tecnologia da loro sviluppata [1], a più basso impatto ambientale rispetto altre tecnologie esistenti al mondo, non si poteva fare a meno di non ricordare i rapporti che ha avuto questa rivista con la produzione di anidride maleica da *n*-butano, uno dei primi processi di chimica verde realizzati al mondo, alternativo all'utilizzo del benzene, una delle prime sostanze chimiche considerate cancerogene. Inoltre, la sintesi di anidride maleica da *n*-butano è stato il primo processo industriale di ossidazione selettiva che utilizzava una paraffina come reagente, che essendo anche una impurezza di molti gas naturali, era anche un esempio di una chimica basata sul gas naturale, non più sul petrolio o sul carbone. Infine, la sintesi di anidride maleica è legata alla storia del Dipartimento di Chimica Industriale di Bologna degli ultimi 44 anni per i diversi lavori realizzati ed anche per la tipologia con la quale la ricerca è stata realizzata che presenta forti legami con alcune caratteristiche della fondazione della Scuola di Chimica Industriale di Bologna (poi Facoltà ed adesso Dipartimento) di cui proprio quest'anno si celebrano i 100 anni.

Il ruolo della nostra rivista nelle informazioni scientifiche sull'anidride maleica

Il primo lavoro del sottoscritto, sulla preparazione di catalizzatori utilizzati nell'industria per l'ossidazione di *n*-butano ad anidride maleica a base di ossidi misti di V e P, è stato pubblicato insieme al tedesco G. Emig dell'Istituto di Ingegneria Chimica di Erlangen (Germania) e a L. Morselli (che è stato poi il primo professore di "Chimica Ambientale" a Bologna) su questa rivista [2]. Successivamente sono stati pubblicati due lavori legati ai catalizzatori riportati nel precedente lavoro, uno sulla cinetica di ossidazione dei buteni ad anidride maleica insieme ad un laureato in ingegneria chimica Daslav Brkic (borsista della ditta O. De Nora al Politecnico di

Milano e che aveva lavorato con il sottoscritto in Germania) [3] e poi il secondo con il prof. G. Emig e il prof. H. Hofmann sempre dell'Istituto di Ingegneria Chimica di Erlangen, uno dei padri dell'ingegneria chimica tedesca, sull'ottimizzazione della preparazione del precedente catalizzatore, con un modello matematico sviluppato dai due professori tedeschi [4]. Sulla base di questi primi tre lavori realizzati dal sottoscritto in gran parte a Bologna, dedicati alla preparazione del catalizzatore a base di ossidi di V e P, è stato successivamente pubblicato il primo lavoro del sottoscritto sull'ossidazione del *n*-butano (nei lavori precedenti si era lavorato solo sulla ossidazione dei buteni), realizzato a Bologna, utilizzando una miscela di catalizzatori a base dell'ossido misto di V e P, precedentemente preparato, con un altro di deidrogenazione del *n*-butano sintetizzato da ricercatori francesi, fra cui S. Teichner, uno dei padri della catalisi eterogenea francese, e con Angelo Vaccari (che stava lavorando in Francia con Teichner) che poi è stato il primo direttore del Dipartimento di Chimica Industriale di Bologna [5]. Dopo diversi altri lavori sull'ossidazione di *n*-butano ad anidride maleica, realizzati tutti a Bologna, è stata pubblicata su questa rivista [6] una delle prime review al mondo sulla sintesi di anidride maleica da *n*-butano dal titolo "Anatomy of a catalyst $(VO)_2P_2O_7$ for the selective oxidation of normal butane to maleic anhydride" con G. Centi che aveva realizzato la tesi di laurea in Chimica Industriale su questa tematica (e che attualmente è professore di Chimica Industriale a Messina e presidente dell'"International Association of Catalysis Societies"). Dopo un anno da questa pubblicazione nacque la collaborazione con l'azienda americana "Monsanto", che è stata la prima al mondo a sviluppare il processo da *n*-butano, e con ricercatori di questa azienda è stata scritta una seconda review, molto più ampia della precedente [7]. Nel 1992 è iniziata la collaborazione del sottoscritto con l'azienda Alusuisse Italia (poi Lonza ed adesso Polynt, la settima azienda chimica italiana come fatturato) che produceva anidridi in Italia ed il primo lavoro sulla sintesi di diverse anidridi realizzato insieme a ricercatori dell'azienda è stato



pubblicato nel 1993 [8]. Nel 1994 fu inaugurato a Ravenna il primo impianto a letto fluido al mondo di ossidazione di *n*-butano ad anidride maleica (il processo ALMA) da parte dell'Alusuisse Italia [9] e nel 1995 è stata concessa la Laurea in Chimica Industriale a Bologna al perito chimico Amleto Neri [10], responsabile delle ricerche di

Alusuisse Italia che aveva sviluppato il processo. insieme all'azienda americana Lummus Crest. Successivamente sono state pubblicate tre note, su questa rivista, sulla sintesi di tre importanti intermedi prodotti in Italia dalla Lonza (ex Alusuisse Italia) a partire dall'anidride maleica, in particolare anidride succinica [11], γ -butirrolattone [12] ed acido malico [13] scritte da ricercatori della Lonza. Inoltre, sempre su questa rivista, sono state pubblicate tre note [14-16], tutte sulla sintesi di anidride maleica da *n*-butano, scritte sempre da ricercatori della Lonza, di cui una anche con F. Cavani (che aveva realizzato la tesi di laurea e di dottorato su questa tematica ed è stato direttore del Dipartimento di Chimica Industriale di Bologna fino ad aprile 2021). Un'altra nota, dal titolo "Trasformazione del *n*-butano ad anidride maleica", che aveva come oggetto la certificazione ambientale dell'impianto a letto fluido, è stata scritta da Stefania Albonetti docente della Facoltà di Chimica Industriale di Bologna, che aveva lavorato prima alla Lonza su questa tematica [17].

Nel 2001 Robert Karl Grasselli (ex responsabile delle ricerche della SOHIO, azienda americana) che aveva realizzato uno dei primi brevetti al mondo sull'ossidazione del *n*-butano ad anidride maleica a letto fluido [18], pubblicò su questa rivista una review sull'ossidazione degli

idrocarburi C3 e C4, dove trattò anche l'ossidazione di *n*-butano ad anidride maleica [19]. Inoltre, il sottoscritto, proprio con R.K Grasselli, ha pubblicato una delle ultime review sull'ossidazione di *n*-butano ad anidride maleica, dove è stata sottolineata l'importanza dei brevetti nella letteratura scientifica, con un contenuto quasi unico per un articolo in una rivista scientifica, infatti erano stati riportati solo dati scientifici tratti da brevetti [20], e questo, molto probabilmente è stato possibile, perché come coautore c'era un ricercatore industriale. Successivamente è stata pubblicata una nota [21] sulla storia della produzione di anidridi in Italia, in particolare la sintesi di anidride maleica da benzene e da *n*-butano ed una seconda nota [22] dove si informava sul premio M.G. Levi attribuito dalla SCI al prof. F. Cavani ed all'ing. Mario Novelli direttore della Polynt per la loro lunga collaborazione sulla sintesi di anidride maleica da *n*-butano.



Infine, recentemente è stata proposta un'altra alternativa per la produzione di anidride maleica nel futuro, con un processo più sostenibile (più green) di quello dal *n*-butano, la sintesi a partire da 1-biobutanolo per deidrogenazione ossidativa [23], pubblicata da F. Cavani con ricercatori francesi; questa via alternativa di sintesi di anidride maleica è stata in un certo senso anticipata in questa rivista in due note, dove si erano analizzate le sintesi ottimali di 1-biobutanolo a partire da biomasse [24, 25], ma anche dalla sintesi di anidride maleica da 1-butene citati precedentemente [2-4], dato che l'1-butene può essere prodotto facilmente da 1-biobutanolo.

Quindi, l'aver ricordato i diversi lavori pubblicati sulla sintesi di anidride maleica da *n*-butano, ed anche da 1-butene (utilizzando lo stesso catalizzatore sviluppato per l'ossidazione di *n*-butano), non solo è stato motivato dalla notizia della realizzazione nel 2021 in Russia di un impianto di sintesi di anidride maleica con la tecnologia italiana della Conser, ma anche perché questo processo è stato un esempio emblematico della "Green Chemistry" del passato e forse anche lo sarà del futuro (se sarà realizzato il processo da biomasse), tematica di grande attualità ai nostri giorni, e la rivista ne è stata un testimone a seguito delle pubblicazioni di diversi lavori. Per questo, non si può fare a meno di ricordare, che in questa rivista il fondatore della "Green Chemistry" l'americano P. Anastas ha pubblicato due note [26, 27], dopo che

Anidride succinica	SA	Farmaci, fragranze, biopolimeri
Anidride tetraidroftalica	THPA-D4	Tetraidroftalimmide (THPI), poliesteri
	THPA-D1	Tetrametrina
Anidride esaidroftalica	HHPA	Materia prima per coating, induritore per epossidiche, coating, isolanti
Anidride metiltetraidroftalica	M-THPA/NT o TM, M-THPA/EG, M-THPA/600, M-THPA/PI	Induritore per epossidiche
Anidride metilesaidroftalica	M-HHPA, M-HHPA/WW,	Induritore per epossidiche,
	M-HHPA/SW, 37 e 37/S, 70/30	Led, isolanti, trasformatori, coating
Anidride metil-endometilentetraidroftalica	METH, METH/S, METH/E, METH/ES	Induritore per epossidiche
Anidride dodecilsuccinica	DDSA	Induritore per epossidiche, intermedici
Anidride flessibilizzante	FL	Induritore per epossidiche

erano stati pubblicati i primi lavori sulla sintesi di anidride maleica non più da benzene (per questo non era stata ancora chiamata sintesi green), e la prima di queste due note è uscita proprio lo stesso anno che Anastas pubblicò il suo famoso libro sulla "Green Chemistry" [28].

Anidridi prodotte dall'anidride maleica

La sintesi di anidride maleica ed i 100 anni del Dipartimento di Chimica Industriale di Bologna
 Questa nota sulla sintesi di "green anidride maleica" è anche l'occasione di ricordare che nell'aprile del 1921 (proprio 100 anni fa) è stata fondata la "Reale Scuola di Chimica Industriale" a Bologna, poi diventata Facoltà ed adesso "Dipartimento di Chimica Industriale" ed una nota sulla sua nascita e sul suo primo direttore M.G. Levi è stata pubblicata nel numero precedente della rivista [29]. La sintesi di anidride maleica fa parte della sua storia degli ultimi 44 anni e sembra anche del futuro, infatti la collaborazione dei ricercatori del Dipartimento

con l'azienda Polynt (ex Lonza ed ex Alusuisse Italia), che produce anidride maleica in Italia, continua ancora, dopo essere iniziata nel 1992. Il primo lavoro del sottoscritto a Bologna ed anche la prima tesi del dottorato in Chimica industriale (di F. Cavani) sono state dedicate proprio alla sintesi di anidride maleica con catalizzatori a base di ossidi misti di V e P. È significativo ricordare che la "Scuola di Chimica Industriale" era nata in collaborazione con la "Scuola di Ingegneria" di Bologna, con l'obiettivo di facilitare la creazione di una industria chimica in Italia, mettendo insieme le due culture. Quindi, è emblematico sottolineare che i primi lavori sui catalizzatori di ossidazione a base di ossidi misti di V e P per la sintesi di maleica, sono stati realizzati in collaborazione con professori tedeschi [2, 4] dell'Istituto di Ingegneria Chimica di Erlangen, e con un borsista di ingegneria chimica del Politecnico di Milano [3], mentre il sottoscritto proveniva dalla Facoltà di Ingegneria chimica di Cosenza ed inoltre la collaborazione con l'industria dura da 34 anni e questo forte legame della ricerca accademica con l'industria era anche un obiettivo della fondazione della Scuola. L'idea di lavorare sui precedenti catalizzatori era nata proprio presso l'Istituto di Ingegneria Chimica di Erlangen, dove il sottoscritto si trovava, prima di trasferirsi a Bologna, come borsista della Fondazione Von Humboldt e dove aveva portato con sé anche Daslav Brkic, borsista (Oronzio De Nora) del Politecnico di Milano, che aveva fatto la tesi con lui. I due professori tedeschi avevano messo a punto un metodo matematico di ottimizzazione della preparazione di catalizzatori eterogenei di ossidazione e ci avevano chiesto di applicarlo sperimentalmente al nostro rientro in Italia. Fu scelta la preparazione dei catalizzatori a base di ossidi misti di V e P, perché non ci avevamo mai lavorato e quindi saremmo stati più obbiettivi nell'utilizzare la loro metodologia di preparazione ed inoltre c'erano pochi dati nella letteratura scientifica ed il lavoro è stato iniziato a Bologna proprio al nostro rientro in Italia dalla Germania. Per questo i primi lavori su questa tematica di ricerca sono stati realizzati con H.Hofmann e G. Emig professori di ingegneria chimica di Erlangen e con il borsista del Politecnico di Milano D. Brkic, che aveva lavorato anche lui in Germania. È significativo ricordare che D. Brkic è diventato poi senior vice-presidente della Saipem e c'è un legame indiretto fra lui e M.G. Levi, essendo la Saipem industria dedicata all'estrazione di petrolio e gas, tematica principale di interesse di M.G. Levi primo direttore della Scuola di Chimica Industriale e fondatore anche della Stazione Sperimentale dei Combustibili. Inoltre, il lavoro che il sottoscritto aveva realizzato ad Erlangen con la borsa di studio "Von Humboldt" ad Erlangen insieme a Brkic ed al professore tedesco aveva avuto come obiettivo individuare le condizioni alle quali un reattore a pulso dava risultati comparabili con quelli ottenuti con reattori a flusso [30], aspetti che non erano noti nella letteratura scientifica di allora. Le conclusioni del lavoro furono che le prove catalitiche realizzate in un reattore a pulso potevano essere comparabili in determinate condizioni con quelle con reattore a flusso. Dopo questa pubblicazione, le prove catalitiche a Bologna sulla sintesi di anidride maleica sono state realizzate proprio con un reattore pulso, e questo ha permesso di realizzarle velocemente, appena arrivato a Bologna, solo utilizzando un gas cromatografo. In aggiunta, evidenziando ancora i legami fra la sintesi di anidride maleica da *n*-butano e la storia della nascita del Dipartimento è utile ricordare che il primo direttore della Scuola M. G. Levi, che proveniva dalla Facoltà di Ingegneria di Palermo, era stato il promotore dell'utilizzo del gas naturale, come materia prima per la chimica, come risulta in un articolo pubblicato sulla nostra rivista (che a quei tempi aveva un altro nome) [31]. L'ossidazione di *n*-butano ad anidride maleica è stato proprio un esempio emblematico di una chimica, che non utilizzava più petrolio o carbone come materia prima, ma gas naturale, essendo il *n*-butano presente in molti gas naturali come impurezza e quindi, non era necessario realizzare impianti di steam-cracking o di platforming di frazioni di petrolio o distillazione del catrame di carbone per produrre materie prime per la sintesi di anidride maleica e questo poteva essere un esempio per la sintesi di altri intermedi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Iosco, *La Chimica e l'Industria*, 2021, **8**(4),6.
- [2] L. Morselli, A. Riva, F. Trifirò, A. Zucchi, G. Emig, *La Chimica e l'Industria*, 1978, **60**(10),791.
- [3] D. Brkic, F. Trifirò, *Industrial Engineering Chemistry*, 1979, **18**(4), 333.
- [4] G. Emig, F. Trifirò, H. Hofmann, *Chemiker Zeitung*, 1980, **104**(5), 165.
- [5] G. Centi, F. Trifirò, A. Vaccari, G. Pajonk, S.J. Teichner, *Bulletin De La Societè Chimique De France*, 1981, **7-8**, 1.
- [6] G. Centi, F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria*, 1986, **68**(12), 74.
- [7] G. Centi, F. Trifirò, J.R. Ebner, V.M. Franchetti, *Chemical Review*, 1988, **88**(1), 55.
- [8] C. Fumagalli, G. Golinelli, G. Mazzoni, M. Messori, G. Stefani, F. Trifirò, *Catalysis Letters*, 1993, **1**, 19.
- [9] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria*, 1994, **76**, 524.
- [10] [Amleto Neri - Lauree Honoris Causa - Archivio Storico \(unibo.it\)](#)
- [11] C. Fumagalli, *La Chimica e l'Industria*, 1996, **78**(1), 59.
- [12] C. Fumagalli, C. Castiglione, A. Vaccari, *La Chimica e l'Industria*, 1996, **78**(5), 575.
- [13] G. Caramaschi, *La Chimica e l'Industria*, 1998, **79**(9), 1196.
- [14] G. Stefani, *La Chimica e l'Industria*, 2001, **83**(3), 2.
- [15] F. Cavani, F. Pierelli, F. Ghelfi, G. Mazzoni, *La Chimica e l'Industria*, 2001, **83**(9), 56.
- [16] S. Gori, *La Chimica e l'Industria*, 2003, **85**(10), 52.
- [17] S. Albonetti, *La Chimica e l'Industria*, 2002, **84**(4), 14.
- [18] R.K. Grasselli, D.D. Suresh, R.C. Miller "Manufacture of maleic anhydride from butane", US Patent 4,065,468, 27 Dec. 1977, 1.
- [19] R.K. Grasselli, *La Chimica e l'Industria*, 2001, **83**(9), 25.
- [20] F. Trifirò, R.K. Grasselli, *Topics in Catalysis*, 2014, **57**(14-16), 1188.
- [21] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2017, **4**(3), 146.
- [22] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria web*, 2017, **1**(4), 3.
- [23] G. Pavarelli, J.V. Ochea, A. Caldarelli, F. Puzzo, F. Cavani, J.L. Dubois, *ChemSusChem*, 2015, **8**(13), 2250.
- [24] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria*, 2010, **92**(4), 112.
- [25] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria*, 2010, **92**(5), 96.
- [26] P.T. Anastas, T. Williamson, *La Chimica e l'Industria*, 1998, **80**(6), 721.
- [27] P.T. Anastas, T. Williamson, *La Chimica e l'Industria*, 1999, **81**(1), 21.
- [28] P.T. Anastas, J.C. Warner, in *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [29] F. Trifirò, P. Cardillo, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2021, **8**(3), 30.
- [30] D. Brkic, F. Trifirò, H. Hofmann, *Chemiker Zeitung*, 1976, **100**(12), 529.
- [31] M.G. Levi, *Giornale di Chimica Industriale ed Applicata*, 1928, **10**(9), 143.