

LE INNOVAZIONI DEL PROSSIMO FUTURO

Tecnologie prioritarie per l'Industria - VIII ed.

Milano, 30 gennaio 2013

CHIMICA

F. Pignataro, Mapei S.p.A.



MEMBRI DEL GRUPPO DI LAVORO

Settore Chimica

MAPEI

(coordinatore)

CNR- DPM

CNR- ICCOM

COLOROBIA

ELETTRA-SINCROTRONE

ENEA

MAPEI

MOSSI & GHISOLFI

NOVAMONT

PIRELLI

VERSALIS

SYNDIAL

Francesco Pignataro

Luigi Ambrosio

Maurizio Peruzzini

Irene Mellone

Giovanni Baldi

Luca Petaccia

Pasquale Spezzano

Amilcare Collina

Sandro Cobror

Giulia Gregori

Paola Caracino

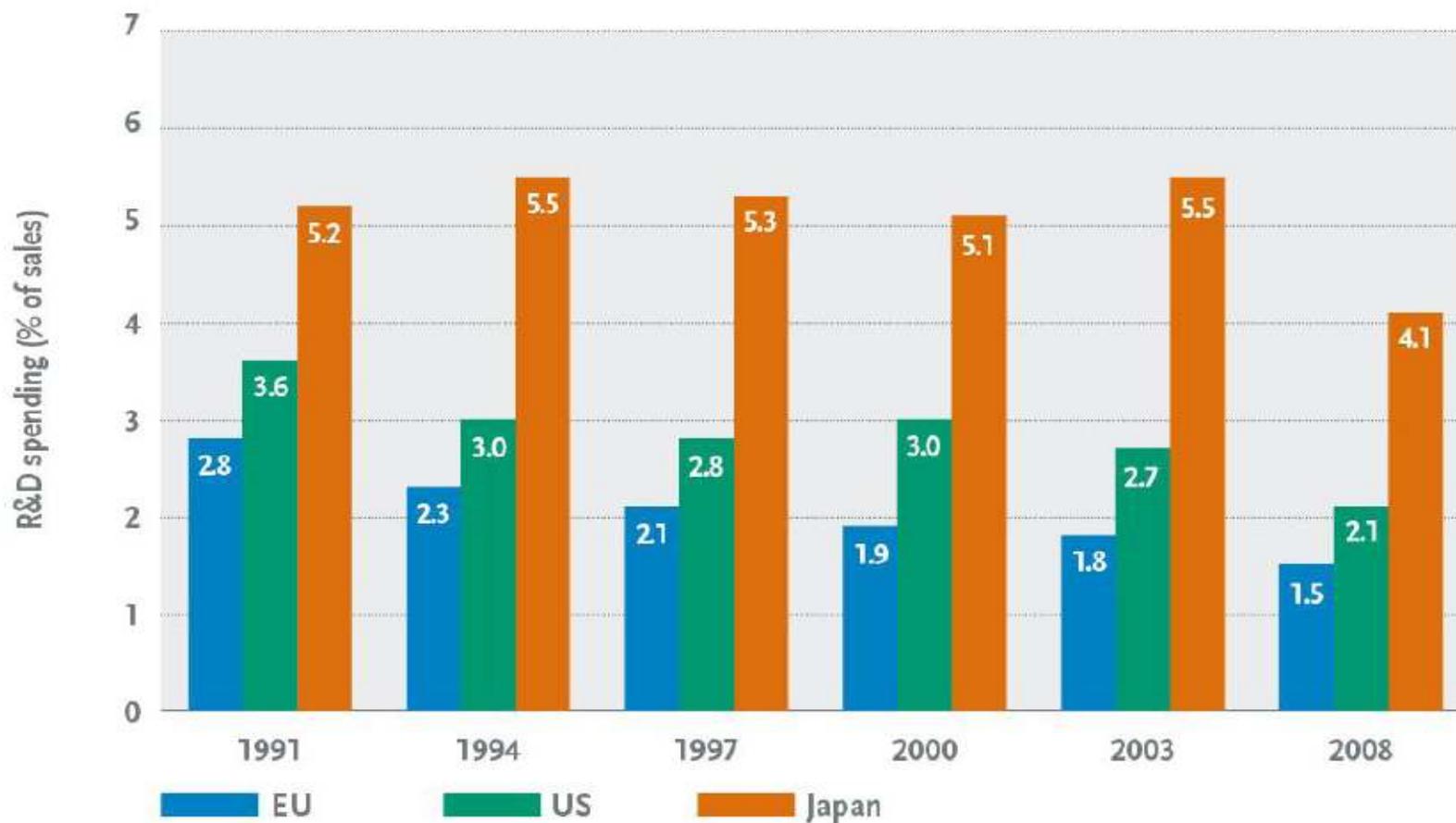
Francesco Menconi

Luciano Zaninnetta

La Chimica nel Contesto Internazionale

- Negli ultimi 10 anni la produzione chimica mondiale è cresciuta del 4,1 % annuo: il tasso di crescita di Europa e USA è inferiore alla media.
- Gli investimenti produttivi nell'Industria Chimica sono maggiormente concentrati in Asia Orientale a conferma di un trend iniziato negli anni '90.
- Il valore della produzione dell'Industria Europea nel 2010 è stato di 491 Mld Euro, pari al 21 % della produzione mondiale.
- L'intensità di R&S sul valore della produzione cala dal 2% nel 2000 all'1,5% nel 2008.

La Chimica nel Contesto



La Situazione Italiana

- **Valore della produzione nel 2010: 53 Mld Euro (6% della Industria Manifatturiera).**
- **114 mila Addetti, di cui 5000 n R&S (2008) di cui 2000 Ricercatori**
- **Spese in R&S (2008) stimate in ca. 600 MI Euro, pari all'1,1% del fatturato, sensibilmente inferiori alla media europea.**
- **Poche Industrie chimiche con strutture di ricerca dedicate (ca. 50 su 3000).**

La Situazione Italiana

- **L'Industria Chimica italiana vede la presenza di tre tipologie di attori:**
 - **Imprese medio-grandi a proprietà italiana con il 22% del valore della produzione**
 - **Imprese multinazionali, con capitale prevalentemente estero, con quota del 37%**
 - **PMI italiane con una quota del 41%**
- **Il valore della produzione è suddiviso al 50% fra Chimica di Sintesi e di Formulazione.**

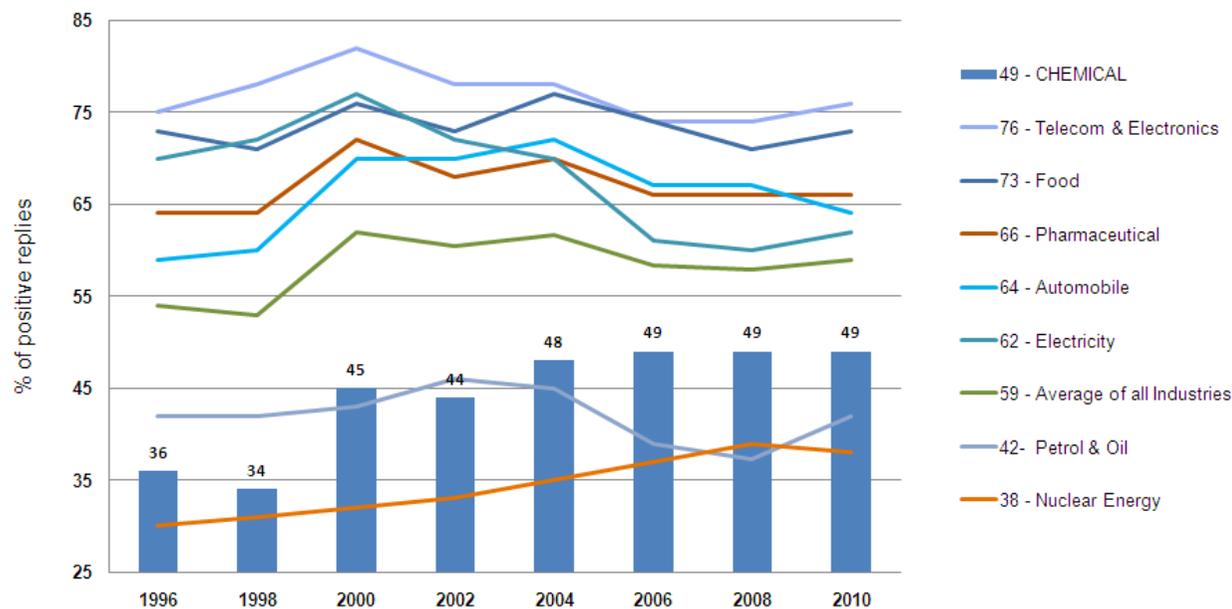
La Situazione Italiana: PMI e Ricerca

- Le PMI con strutture di ricerca dedicate sono una minoranza. Alcune di queste danno vita ad innovazioni di prodotto e di processo adeguandoli con straordinaria rapidità alle esigenze del cliente. Sono in buona parte le Imprese alla base del “Made in Italy”.
- E’ necessario alimentare il sistema delle piccole e micro-imprese chimiche italiane con la necessaria innovazione sia di processo che tecnologica.
- L’attivazione di una interazione sistematica con il sistema pubblico della ricerca, con una ripartizione condivisa e cosciente di costi e rischi, può consentire il superamento di questo punto di debolezza strutturale della Chimica Italiana.

La situazione italiana: immagine della chimica

La chimica non è percepita oggi come sostenibile per tre ragioni:

- È pervasiva, ritenuta poco controllabile e letta come minaccia
- La gente non la utilizza direttamente, non ne vede i benefici ma è raggiunta facilmente dalle notizie negative
- Comunicazione difficile verso l'opinione pubblica che tende a visualizzare i comportamenti non coerenti evidenziati da organizzazioni ambientaliste a scapito dei messaggi positivi



Source: Cefic Pan European Survey on the image of the chemical industry 2010

Occorre imboccare con coraggio la strada dell'innovazione ponendosi ambiziosi obiettivi di sostenibilità di prodotti, processi e tecnologie. In questo senso il regolamento REACH rappresenta un'opportunità.

Tendenze evolutive

- La Chimica ha un ruolo fondamentale per la conservazione delle risorse e dell'ambiente, per la protezione della salute, per innalzare la qualità della vita.
- Il Gruppo di lavoro ha identificato tre direttrici principali che la Chimica italiana deve perseguire :
 - A - Tecnologie per l'ambiente e la sostenibilità**
 - B - Tecnologie da risorse rinnovabili**
 - C - Materiali funzionali per l'industria manifatturiera**

A -Tecnologie per l'ambiente e la sostenibilità

- A1– Tecnologia per il campionamento passivo delle matrici ambientali (Syndial)
- A2– Tecnologia per la bonifica di terreni inquinati (Mapintech)
- A3– Tecnologia di recupero di materiali polimerici da pneumatici usati (Pirelli)
- A4– Sostituzione delle sostanze “very high concern” (Enea)
- **A5– Tecnologia per la produzione di chewing gum antiaderente (Vinavil)**

B – Tecnologie da risorse rinnovabili

- B6 – Processi di bioraffineria (Matrica)
- B7 – Bioetanolo (Mossi&Ghisolfi)
- B8 – Tecnologia per biochemical di II generazione (Mossi&Ghisolfi)
- B9 – Tecnologia per la produzione e l'utilizzo di biopolimeri per il settore pneumatici (Pirelli)
- B10 – Feedstock alternativi per energia e per prodotti chimici (CNR-ICCOM)

C - Materiali funzionali per l'industria manifatturiera

- C11 – Nanotecnologia per formulati cementizi per edilizia (Mapei)
- C12 – Nuovi materiali ibridi organici/inorganici (ENI)
- C13 – Tecnologie per imballaggi alimentari (CNR-DPM)

A1 - Tecnologia per il campionamento passivo delle matrici ambientali

- Sviluppo di tecniche di facile applicazione ed economiche che permettono una mappatura estesa dei siti inquinati
- I sistemi di campionamento sono costituiti da membrane polimeriche idrofobiche
- Il loro funzionamento si basa sugli equilibri di ripartizione dell'inquinante fra l'acqua e la fase lipidica della membrana
- Il progetto prevede lo sviluppo dei nuovi materiali, la progettazione e la messa a punto delle tecniche di campionamento ed il confronto con quelle tradizionali.

A2- Tecnologia per la bonifica di terreni inquinati

- Tecnologia di solidificazione/stabilizzazione che trasforma i terreni inquinati in granuli a matrice cementizia fissando stabilmente i metalli pesanti
- I granuli possono essere sottoposti ad un processo di distillazione sotto vuoto a bassa temperatura (max. 250°C) per rimuovere i contaminanti organici volatili e semivolatili
- I granuli cementizi possono essere riutilizzati “in situ” come materiale di riempimento e inerte per calcestruzzi non strutturali.

A3- Recupero di materiali da pneumatici usati

- Diminuire la dipendenza dalla gomma naturale che risulta corta in prospettiva.
- Definire una metodologia di depolimerizzazione che permetta di ottenere un polimero simile a quello originale (microonde, ultrasuoni, fasci elettronici, microorganismi zolfo-estrattori, etc.).
- Funzionalizzare il polimero ottenuto per renderlo compatibile in alte percentuali con la mescola vergine.
- Sviluppare studi di compatibilità e di miscelazione con le mescole vergini.

A4 – Sostituzione sostanze “very high concern”

- Eliminare l'uso di sostanze pericolose soggette ad autorizzazione elencate nell'allegato XIV di REACH (prevedibilmente più di 1000 negli anni a venire).
- Vantaggi: miglioramento salute lavoratori, riduzione oneri dell'impresa, potente leva competitiva.
- PVC: utilizza il 93% degli ftalati prodotti in Europa (1 milione di ton). Orientarsi verso ftalati meno pericolosi ad alto peso molecolare. Utilizzare plastificanti diversi accettando l'incremento di costo. Orientarsi verso polimeri diversi.
- E' importante che tutto il sistema pubblico di ricerca supporti le industrie (in particolare le PMI).

B6 – Tecnologie di bioraffineria

- Bioplastiche biodegradabili e compostabili, comonomeri e chemicals da bioraffinerie integrate come driver di innovazione capace di generare lavoro, recuperare siti dismessi e ridurre le emissioni di gas serra.
- Valorizzazione di terreni marginali non idonei all' alimentare ma anche di risorse povere come scarti cellulosici e rifiuti organici.
- Posizioni di leadership tecnologica consolidata anche brevettualmente. Partnership con Genomica.
- In fase di avviamento produzioni di bio butandiolo e di diacidi a catena lunga da risorse rinnovabili.
- Progetto di dimensioni economiche relevantissime (600 milioni di Euro in 3 anni)

B9 - Gomma naturale da culture alternative

- La metà della produzione di gomma (ca. 23 milioni di ton) è di origine naturale (*Hevea Brasiliensis*) e non può essere sostituita dal polimero sintetico (poliisoprene).
- Proviene da zone dell'Asia del Sud a rischio politico e di infezione. Deficit previsto: 1,5/3 milioni ton nel 2021.
- Culture alternative: Guayule (climi caldi semiaridi già coltivato negli anni '30) e Tarassaco (climi freddi).
- In corso: studio agronomico ed eventuali modifiche genetiche per massimizzare la resa, studio analitico per isolare e recuperare sottoprodotti (p.e l'inulina), studio della prestazione nelle applicazioni critiche su scala significativa.

B10 - Feedstock alternativi

- Idrogeno come vettore energetico da risorse rinnovabili.
- Eccesso di glicerolo da biodiesel di prima generazione può essere reformato a H_2 e CO_2 . Questa può essere trasformata in acido formico da alimentare direttamente o indirettamente (dopo decomposizione ad H_2 e CO_2) alle celle a combustibile per produrre energia.
- Sono necessari: studi per ottimizzare il reforming del glicerolo in fase gas o liquida, per massimizzare la resa in $HCOOH$ da CO_2 (che è sfavorita termodinamicamente) e per favorire la decomposizione di $HCOOH$ a $CO_2 + H_2$ minimizzano la reazione di disidratazione a $CO + H_2O$.

C11 – Nanotecnologie per l'edilizia

- Chimica per l'edilizia rappresenta ca il 10% del valore del mercato delle costruzioni (ca. 4,5 milioni di Euro).
- Settore maturo ma con esigenze nuove di sostenibilità, durabilità e multifunzionalità che richiedono il controllo della strutturazione della materia su scala nanometrica.
- Strutturare la materia su scala nanometrica significa essere in grado di controllare e regolare le dimensioni per correlare la nanostruttura con le funzionalità desiderate.
- Necessità di apparecchiature di alta specializzazione.
- Necessaria intensa collaborazione tra Impresa e Comunità Scientifica

C12 – Materiali ibridi organici/inorganici

- Forte richiesta per nuovi materiali da proporre per applicazioni specialistiche in diversi settori.
- Come derivazione delle sintesi di zeoliti vengono pro–posti una famiglia di alluminosilicati ibridi cristallino–porosi denominata ECS (Eni Carbon Silicates).
- Sintesi idrotermale da disilani, sodio alluminato ed alcali.
- Da definire struttura e proprietà chimico–fisiche per individuare i possibili campi di applicazione.
- Possono trovare impiego nelle sintesi di chimica fine, nella catalisi, nella purificazione dei gas e nella chimica analitica, nell’ottica, nella sensoristica e nel campo dei rotori molecolari.

C13 – Imballaggi per alimenti

- Imballaggi sostenibili efficaci, sicuri di basso costo, prodotti da energie rinnovabili, riciclabili o riutilizzabili.
- *Materiali ad elevata barriera*, ricerca per sostituire i multistrato con materiali polimerici contenenti filler con dimensioni nanometriche (p.e. clay)
- *Materiali per imballaggio attivo*, contengono sostanze con attività antimicrobica (p.e. oli essenziali) veicolate su nano-materiali inorganici.
- *Imballaggio intelligente*, capace di segnalare eventuali discontinuità e di tracciare i singoli prodotti. Allo studio indicatori a radiofrequenza e l'inserimento di nanostrutture rilevabili alla luce ultravioletta.

Due case history:

- A5 – Tecnologia per la produzione di chewing gum antiaderente
- B7 – Bioetanolo + B8 – Tecnologia per biochemical di II generazione

A 5 – Chewing gum antiaderente

- **L'obiettivo** : semplificare la formulazione rendendo rimovibile il prodotto gettato dopo l'uso (almeno 500Kt per una produzione mondiale di 1,5 milioni).
- **La scelta** : è stato sviluppato un terpolimero a base acetovinilica che contiene una parte elastomerica lipofila ed una parte idrofila in proporzioni regolabili. La parte idrofila si ottiene dal copolimero mediante reazione di alcolisi sulla struttura del vinil acetato

Sintesi del copolimero "parent"

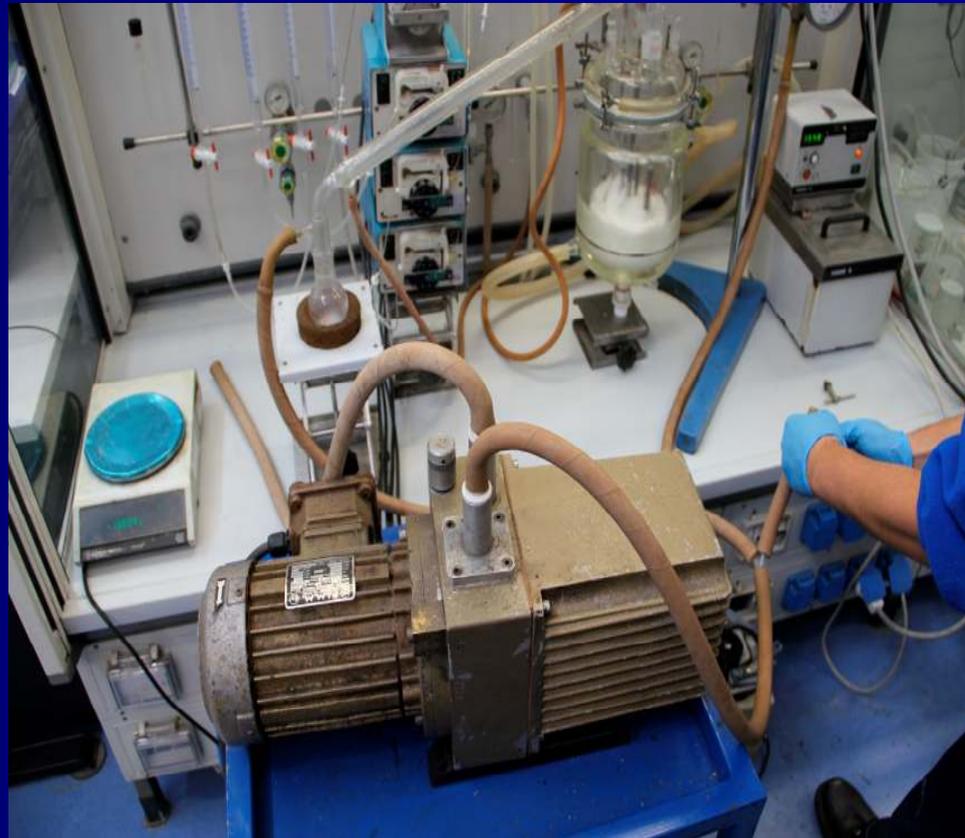
Il processo di polimerizzazione avviene per poliaddizione radicalica in soluzione in modo da evitare i surriscaldamenti locali mantenendo elevata la possibilità di asportare il calore di reazione.

L'iniziatore innesca la reazione di polimerizzazione mentre il trasferitore regola i pesi molecolari.

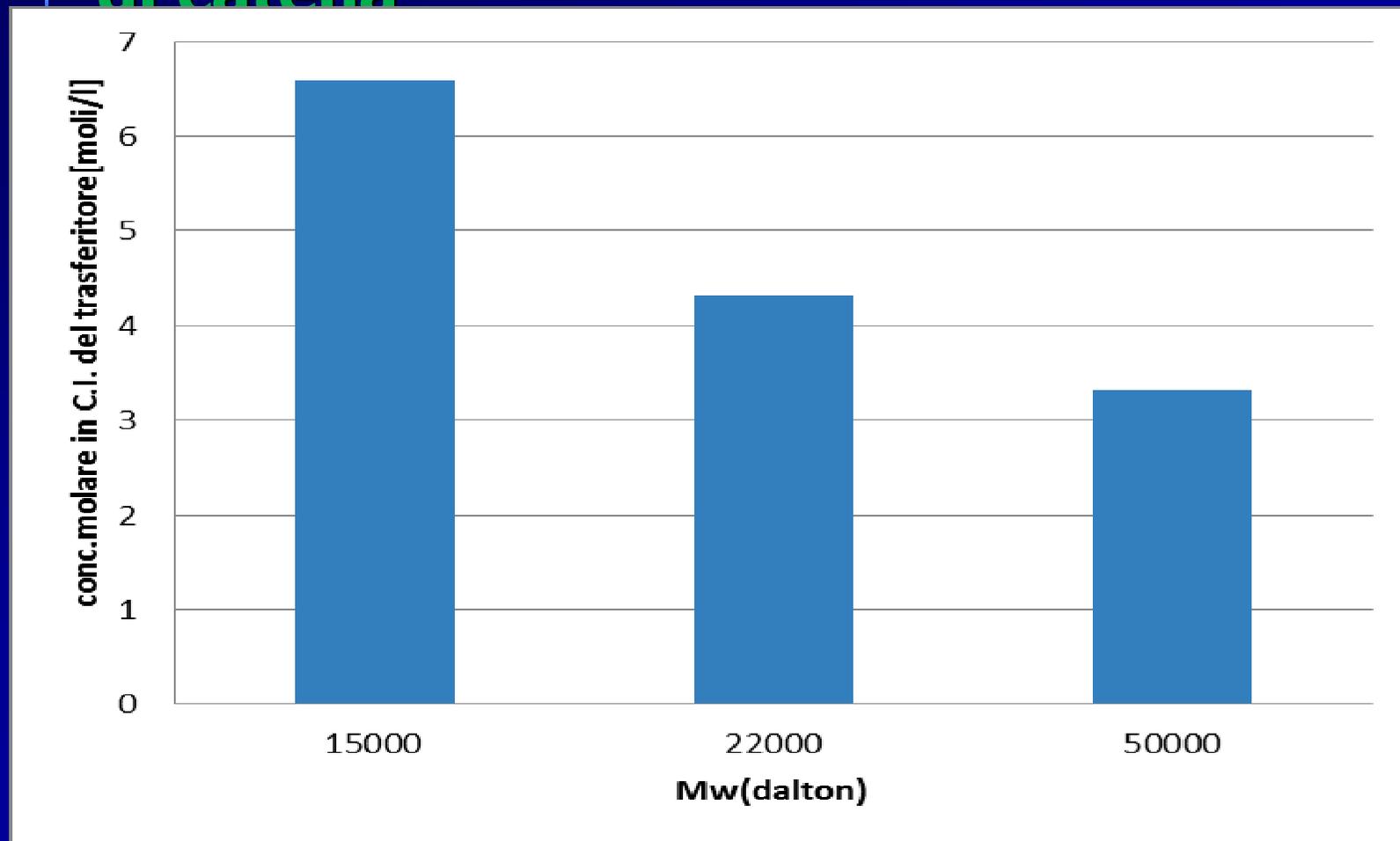
Lo sviluppo del progetto

Polimerizzazione

Sistema di reazione costituito da reattore incamiciato (3 l), agitatore a cancello, bagno termostatico, condensatore del riflusso, peristaltiche di alimentazione e pompa da vuoto



Pesi molecolari del copolimero "parent" in funzione della quantità di trasferitore di catena



La reazione di alcolisi

Il copolimero parent dopo la prima purificazione viene solubilizzato in metanolo e sottoposto a reazione di alcolisi mediante l'aggiunta di un catalizzatore basico convertendo così parte del vinile acetato presente in alcool vinilico che costituisce la parte idrofila del terpolimero.

Lo sviluppo del progetto

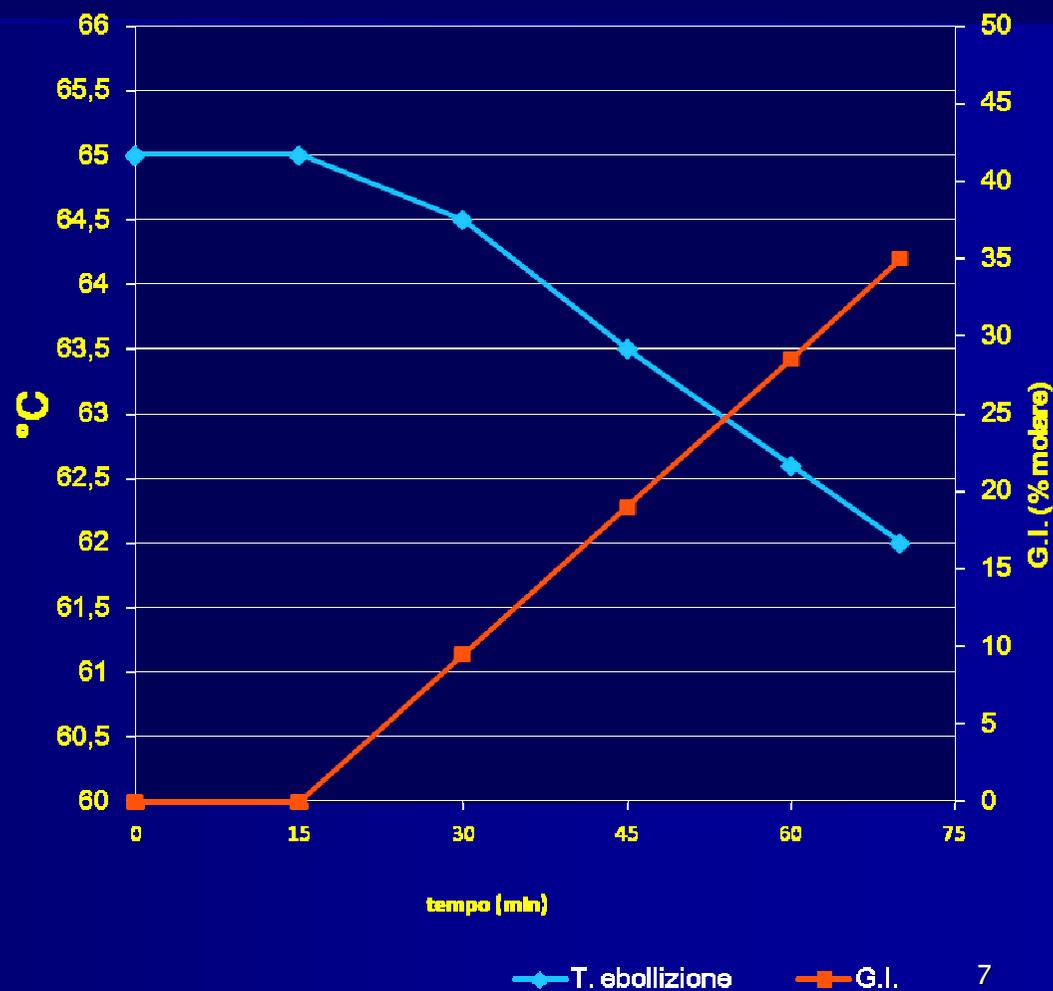
■ Alcolisi

Si effettua nello stesso reattore da 3 l ad opera di metilato sodico.

La reazione viene interrotta quando l'abbassamento del punto di

ebollizione del sistema corrisponde alla desiderata

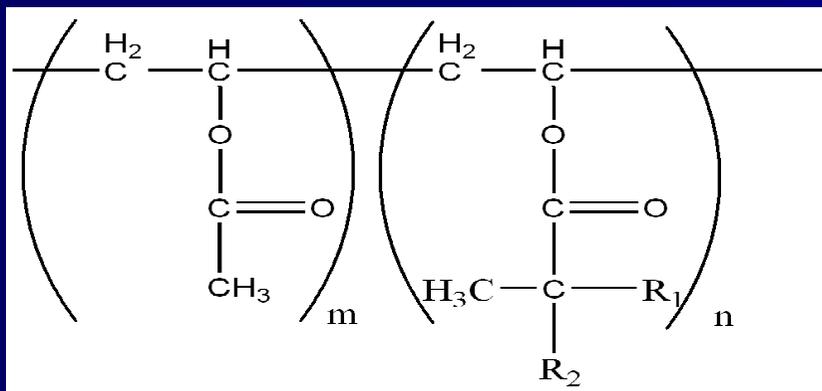
composizione molare



■ L'industrializzazione

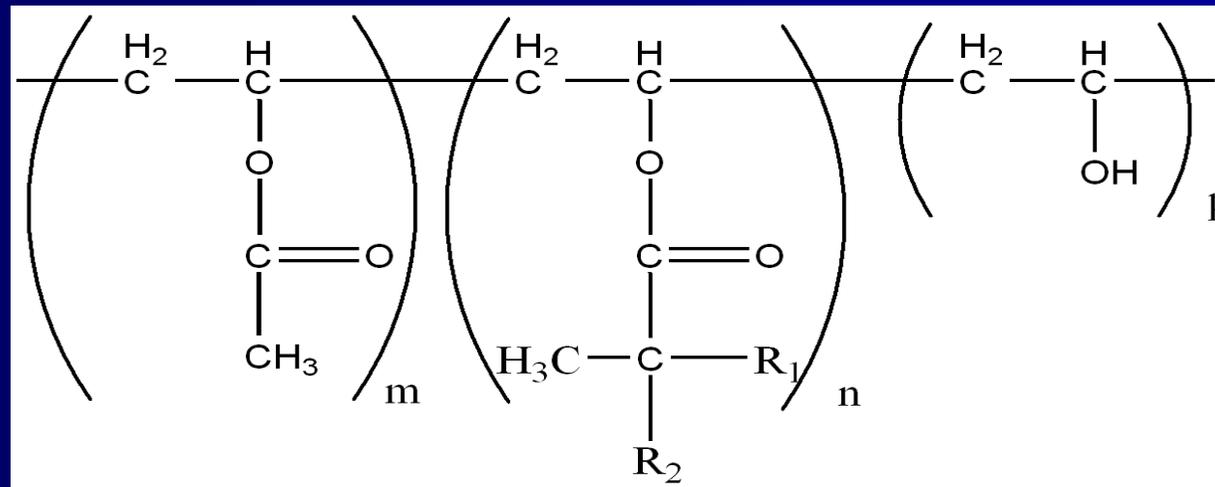


■ Il polimero "parent"



Il nuovo terpolimero

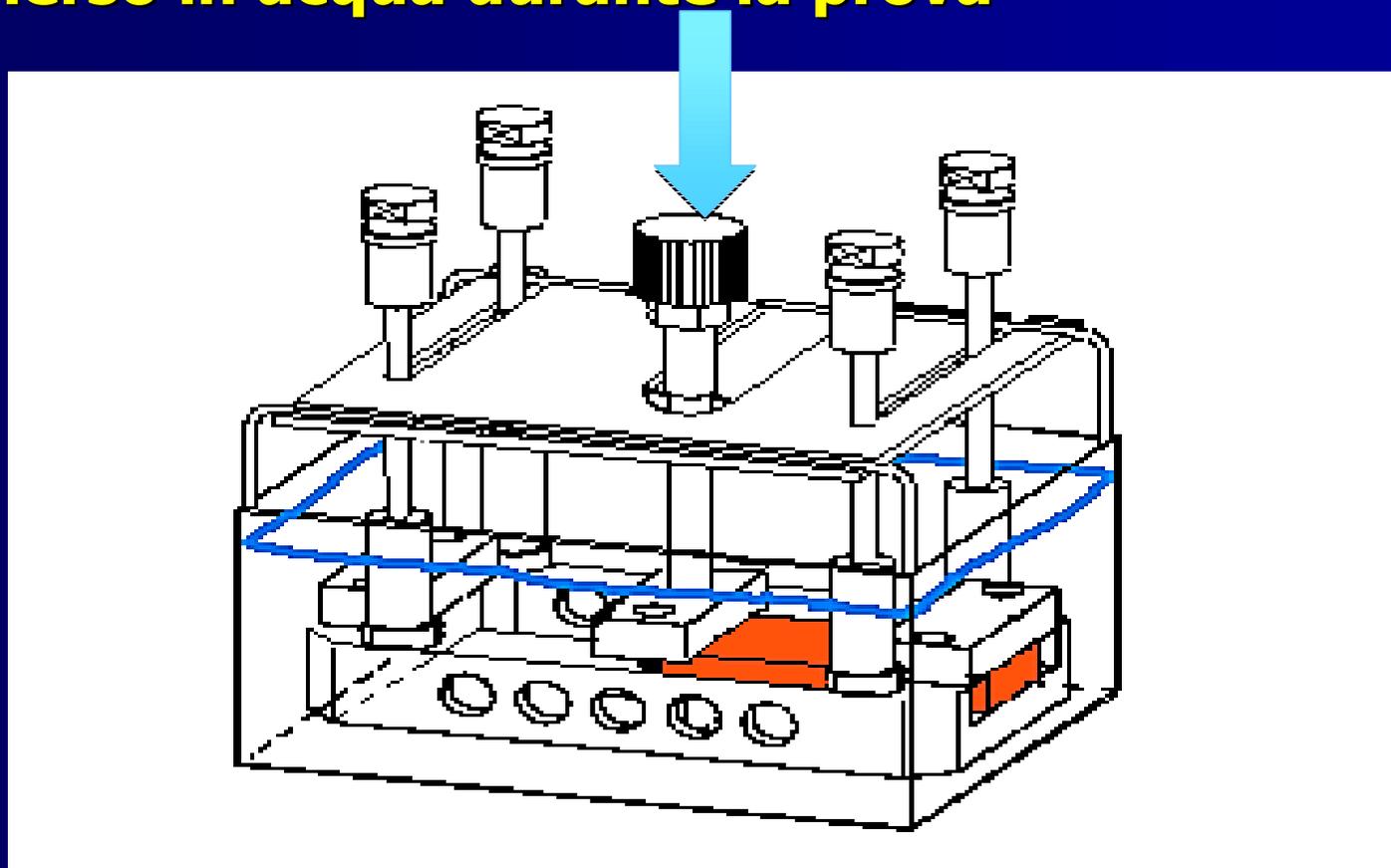
- L'esperienza pluridecennale di laboratorio consentono il passaggio diretto in impianto mediante semplice "fattore moltiplicativo".



- Già prodotto in impianto. Ottenute liberatorie all'uso.
- In corso sviluppo tecnologico per adeguare le diverse formulazioni del chewing gum all'utilizzo del nuovo polimero.

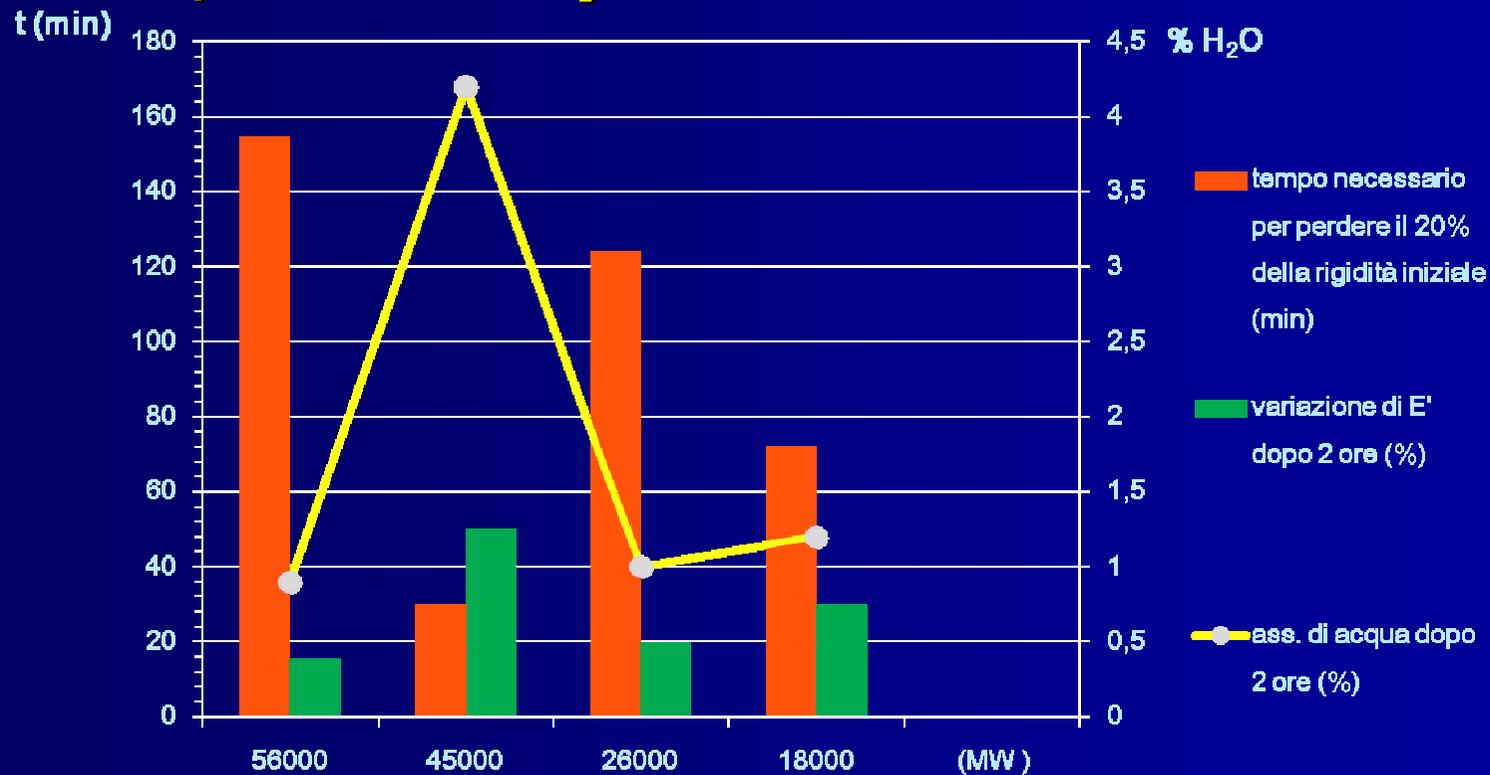
Le prestazioni

Schema della submersibile clamp, il provino (in rosso) è immerso in acqua durante la prova



Le prestazioni del nuovo terpolimero

Analisi dinamico meccanica su provini del
polimero con diversi pesi molecolari (DMA
Netzsch, mod. 242C)



B7 – Bioetanolo e B8 - Biochemical

- Bioetanolo da biomasse lignocellulosiche non in competizione con la catena alimentare per ridurre le emissioni di CO₂ per rispettare la Fuel Directive (riduzione del 6% di gas serra dal 2010 al 2020).
- Bilancio energetico positivo: energia prodotta pari a 10 volte quella consumata.
- Possibilità di realizzare prodotti chimici derivati dall'alcol diversificando le fasi di *downstream* e anche valorizzando gli zuccheri C5 e C6 ed i sottoprodotti (lignina).
- Completati: selezione delle specie vegetali (Arundo Donax), sviluppo sperimentale in laboratorio delle diverse fasi, costruzione unità demo da 40 Kt.

Il contesto ambientale e demografico

- *Popolazione mondiale in aumento (28% in piu' nel 2030 rispetto al 2005 - 8,3miliardi - fonte UN)*
- *Consumi energetici in aumento (soprattutto nel sud-est asiatico): +30% nei prossimi 20 anni (fonte IEA) ed aumento delle emissioni clima alteranti*

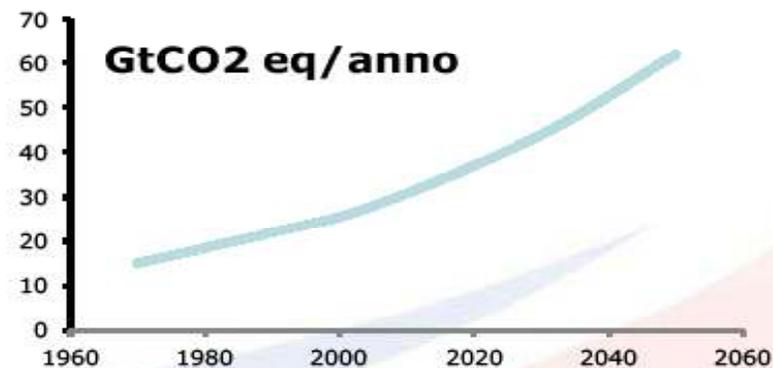
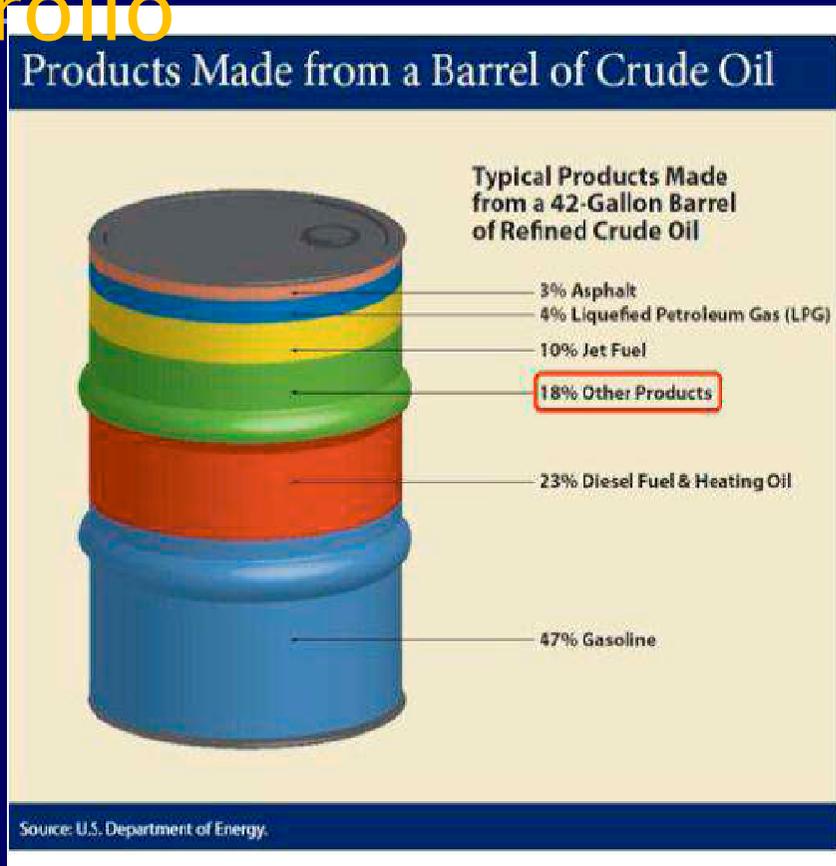


Grafico elaborato su dati e proiezioni IEA

- *Prezzo del greggio in risalita e disponibilita' non-infinita*
SERVE UN'ALTERNATIVA ALLE FONTI FOSSILI !

Un forte handicap per la Chimica dal Petrolio

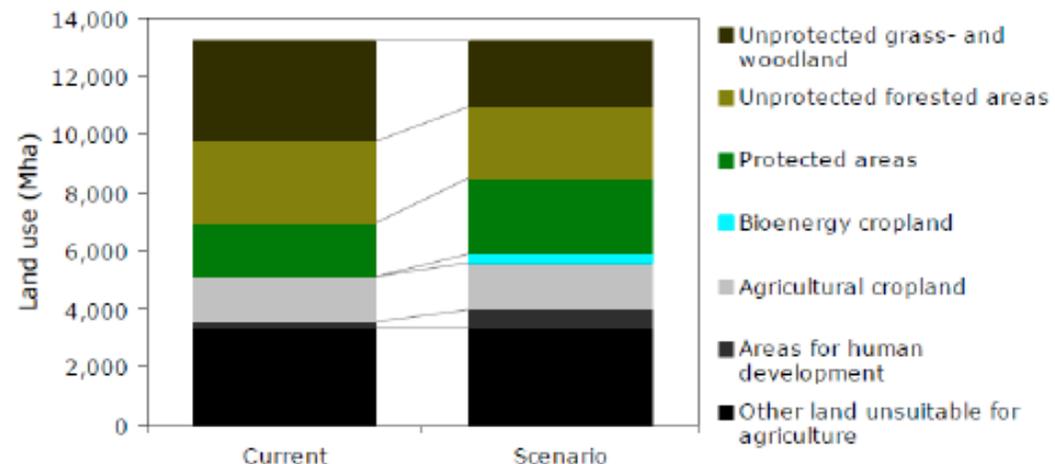


La sostanziale assenza di giacimenti di greggio in Europa obbliga l'industria Chimica continentale ad importare materie prime dai Paesi produttori rendendo non competitiva l'Industria Euro

UNA VIA PER RILANCIARE LA CHIMICA ITALIANA ED EUROPEA: L'UTILIZZO DI MATERIE PRIME RINNOVABILI E DISPONIBILI LOCALMENTE: LE BIOMASSE VEGETALI

La disponibilita' di suolo per la biomassa

WWF indica in **250 milioni di ettari** la superficie mondiale potenzialmente disponibile per coltivare energy crops al 2050



Alcuni studi stimano OGGI in un range tra **320-700 milioni di ha** la disponibilita' di terreni marginali (abbandonati o scarsamente produttivi) nei maggiori Paesi -(Univ of Illinois, Univ of Florida)

Altri (FAO) stimano in un range di **250-800 milioni di ha** il terreno marginale o inutilizzato a livello globale

In Italia si stimano in oltre **1 milione di ha** la superficie agricola inutilizzata

**C'E' DUNQUE SPAZIO PER COLTIVARE BIOMASSE SOTENIBILI
SENZA TOCCARE IL CIBO !**

Lo scenario Italiano

RESIDUI AGRICOLI

Crop	Min (kT)	Max (kT)
Soft wheat	427	551
Durum wheat	1417	1.813
Barley	353	391
Rye	86	145
Rice	508	590
Corn	3.087	3088
Sugar beet	271	865
Tobacco	14	18
Sunflower	308	404
Grape Vine	642	1.053
Olive tree	614	967
Apple tree	39	125
Pear tree	26	53
Peach tree	87	178
Citrus tree	97	636
Almond tree	59	114
Kiwi	19	43
Others	25	28
TOTAL	8.250	11.028

Fonte: ITABIA e APAT



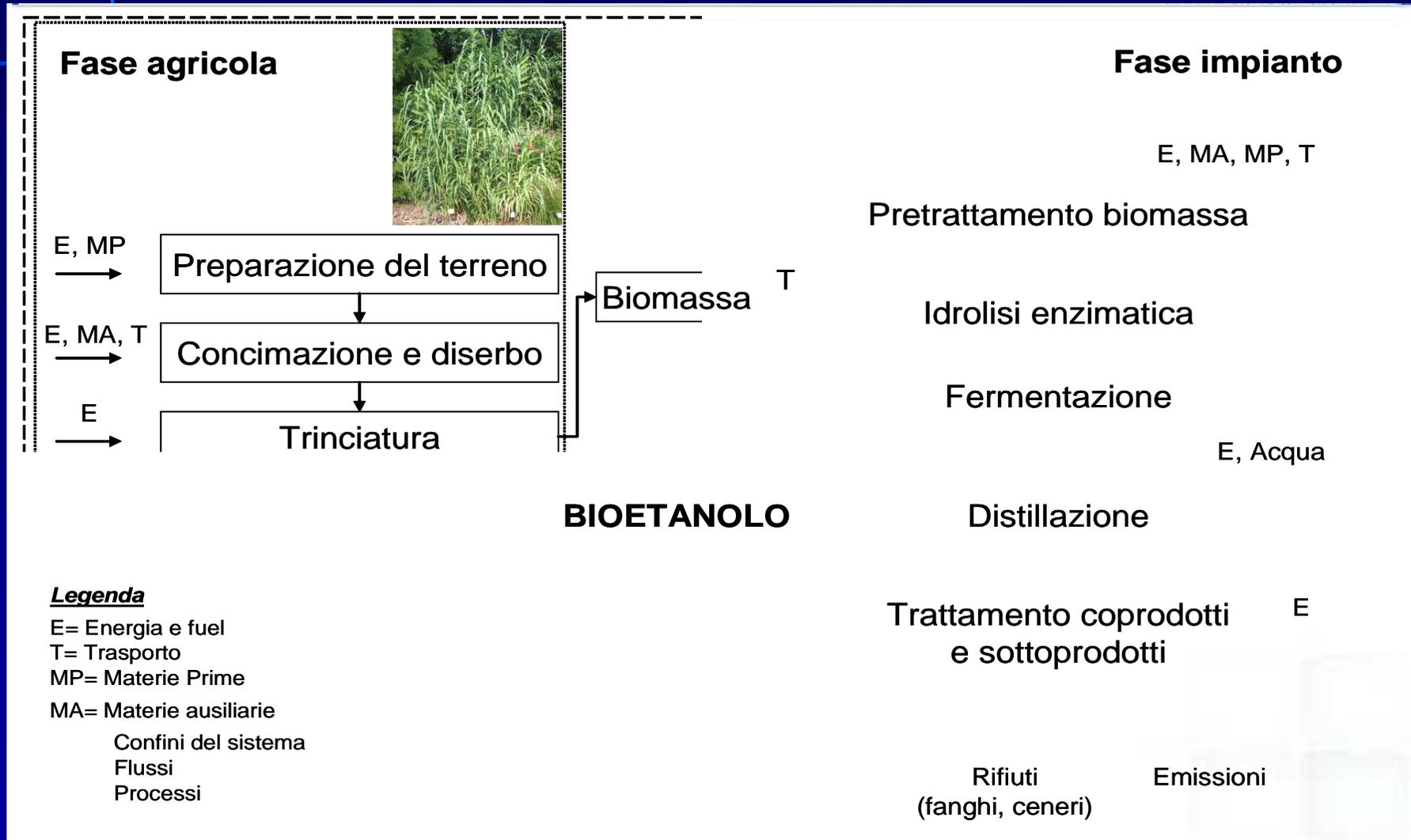
- ❖ 11 milioni di tonn/anno di residui agricoli disponibili
- ❖ Circa 1 milione di ha di superficie agricola non utilizzata

ANCHE IN ITALIA E' POSSIBILE UTILIZZARE TERRENI MARGINALI
o SCARTI SENZA TOCCARE IL CIBO !

“Quanta” Chimica dai terreni marginali ?

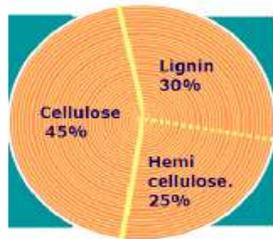
- Il mercato dei prodotti chimici in Italia e' di circa 8 milioni di tonn/anno
- La superficie agricola abbandonata e' di circa 1 milione di ha
- Teoricamente, con una resa di circa 10 tonn/ha, la superficie abbandonata basterebbe per produrre tutta la Chimica che ci serve !





Tecnologia PROESA® : la base della nuova Bioraffineria

OGGI.....



C5 sugar

C6 sugar

Lignin

Ethanol

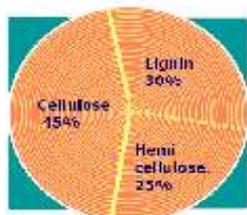


Energy



Tecnologia PROESA® : la base della nuova Bioraffineria

DOMANI.....



C5 sugar

Ethylene glycol
Xylitol
Propylene glycol
ecc

Lignin

Phenols
Xylene
Terephthalic acid
ecc

C6 sugar

Sorbitol
Adipic Acid
Succinic Acid
Lactic Acid
1,3 Propandiol
ecc

CONCLUSIONI

- Il Gruppo di lavoro ha identificato nella sostenibilità la sfida che la Chimica italiana deve raccogliere nel prossimo decennio e, coerentemente, indica l'assoluta priorità che questa tematica deve assumere come driver della scienza, della ricerca e tecnologia nell'Industria e nella Comunità Scientifica nel Paese.
- Le 13 tecnologie prioritarie descritte nel libro sono coerenti con questa missione.
- Lo sviluppo di queste tecnologie richiede un investimento dell'ordine di 400 milioni di Euro nei prossimi 3 anni.