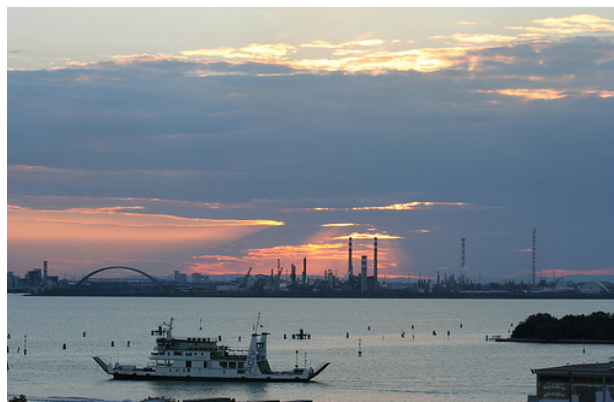


COME SI SALVERANNO DUE POLI CHIMICI STORICI: TORVISCOSA E MARGHERA

di Ferruccio Trifirò

Si parlerà del forte ridimensionamento che hanno avuto i due siti chimici a partire dal 2000 e delle recenti notizie che fanno ben sperare circa il loro futuro. A Torviscosa si costruirà finalmente un impianto cloro-soda a membrana (che avrebbe dovuto essere costruito nel 2003) per far partire un condominio chimico industriale. A Marghera, dopo la creazione di una bioraffineria, sarà realizzato un polo chimico verde basato sulla metatesi di oli vegetali con etilene per ottenere prodotti di chimica fine e specialistica



Oramai da anni si parla del forte ridimensionamento e di una possibile chiusura di due poli storici per la chimica italiana: Torviscosa, uno dei primi poli chimici italiani, e Marghera che era stato anche uno dei più grandi in Europa. Diversi anni fa su *La Chimica e l'Industria* erano stati scritti due articoli, nei quali ci si era augurato che fossero realizzati interventi per rilanciare i due poli chimici, dal titolo, rispettivamente, "A Torviscosa un condomino industriale per la chimica fine e specialistica"¹ e "Presente futuro del petrochimico di Marghera"². In realtà niente è avvenuto in questi anni di quello che era stato previsto, ma proprio recentemente sono arrivate delle notizie che prevedono un possibile rilancio dei due poli con due diverse strategie. In questa nota sarà prima fatta una breve storia dei singoli siti e poi verranno commentate le ultime notizie che prevedono un loro rilancio nei prossimi anni.

Storia della nascita del polo chimico di Torviscosa

A Torre di Zuino (UD), che poi prese il nome di Torviscosa, nacque l'impianto di produzione di fibre sintetiche il 21 settembre 1938³, per iniziativa della Snia Viscosa, utilizzando la cellulosa ottenuta dalla coltivazione della Arundo Donax, la Canna Gentile, iniziata negli stessi anni nei terreni fino ad allora incolti e paludosi della zona, per trasformarla in fibre artificiali e carta. La cellulosa veniva estratta con soda dalle canne e sbiancata successivamente con soda e cloro. Per questo nel 1949 fu realizzato un primo impianto cloro-soda a celle di mercurio del tipo De Nora per soddisfare le richieste di cloro e soda. Intorno all'impianto, si sviluppò anche una filiera di impianti chimici che portò il sito a quasi 5.000 addetti nel 1960. La disponibilità in loco dell'idrogeno, coprodotto con il cloro e con la soda, permise negli anni Sessanta di realizzare a Torviscosa il processo Snia per la produzione di caprolattame, basato sull'idrogenazione dell'acido benzoico ad acido esaidrobenzoico e sulla sua successiva trasformazione a caprolattame e produzione di nylon 6. Gli studi sulla reazione di lattamizzazione dell'acido esaidrobenzoico permisero lo sviluppo negli anni Ottanta della produzione di chetoni da acidi carbossilici, che rappresentano tuttora un punto di forza delle produzioni attuali di chimica fine dello stabilimento. Nel 1980 la Snia Viscosa nell'ambito di una ristrutturazione delle sue partecipate, cedette le attività chimiche di Torviscosa all'azienda La Chimica del Friuli che nel 1985 fu incorporata in Caffaro Spa azienda attiva nella produzione di NaOH e Cl₂ fino dal 1909. Nel 1991 fu fermata la produzione della cellulosa e dei suoi derivati, perché non più competitiva con la concorrenza mondiale, che, a volte sfruttando lo stesso processo riusciva a produrre cellulosa a costi molto più contenuti, avendo accesso diretto alle materie prime necessarie. Per utilizzare il cloro disponibile furono quindi realizzati investimenti nel settore dei cloro-derivati organici e fu avviato l'impianto per la produzione delle cloroparaffine che è ancora quello con la maggiore capacità installata in Europa continentale. Nel 1995 Chimica del Friuli SpA cambiò denominazione sociale in Industrie Chimiche Caffaro ed iniziarono ad essere costruiti nuovi impianti per la produzione di specialità e intermedi di chimica fine. In particolare nel 1998 venne inaugurato il nuovo impianto per produrre il TAED (tetra-acetil-etilen-diammina), additivo in granuli per i detersivi.

Nel corso del 1999 chiuse la produzione del caprolattame, ma l'idrogenazione dell'acido benzoico, rinnovato nella tecnologia e nell'impiantistica, divenne la base del maggiore impegno dello stabilimento nel settore della chimica

fine e specialistica. Nel 2002 iniziarono le attività per la realizzazione della produzione di iodio cloruro della Bracco.

Nel 2002 iniziarono anche le inchieste da parte delle autorità della zona, sull'inquinamento da mercurio da parte dell'impianto cloro-soda del canale vicino allo stabilimento e della laguna di Marano e Grado e dei loro sedimenti. Nel dicembre 2002 la Caffaro chiese l'autorizzazione al Ministero dell'Ambiente per realizzare un impianto cloro-soda a membrana a Torviscosa e nel 2004, dopo l'ottenimento del VIA venne avviata la progettazione del nuovo impianto con la tecnologia a membrana acquistata da un'azienda giapponese. Contemporaneamente la Caffaro migliorò sensibilmente l'impatto ambientale della tecnologia a mercurio con interventi di manutenzione delle sala celle e delle singole 79 unità di elettrolisi di piccole dimensioni, frutto della vecchia tecnologia De Nora.

Dopo, la crisi del mercato ed una seria crisi finanziaria della società, che nel frattempo aveva conclusa la scissione dalla Sorin SpA, portarono a sospendere il progetto di investimento del nuovo impianto a membrana e a concentrare gli sforzi sulla manutenzione dell'esistente. Nell'ottobre 2008 l'impianto cloro-soda fu sequestrato e chiuso a seguito delle accuse di inquinamento da mercurio delle acque della falda acquifera sottostante lo stabilimento, dei sedimenti della darsena interna e del canale Banduzzi e anche della laguna di Marano e Grado e del fiume Aussa. Le accuse sono in gran parte cadute o ridimensionate dopo gli interventi della magistratura di Udine e Roma che ha giudicato errate o volutamente esagerate le risultanze analitiche delle perizie. Nel 2009 è ripartita la produzione delle cloroparaffine, utilizzando il cloro che arrivava da altri siti ed immagazzinato in ferrocisterne, a seguito dell'acquisizione delle attività industriali di Caffaro da parte del gruppo Bertolini.

Come si salverà il polo chimico di Torviscosa?

Sembra che nel 2016 la comunità europea proibirà il trasporto di cloro: cosa potrebbe essere allora il futuro del polo chimico, dove operano due aziende che utilizzano cloro che viene da altri siti? La buona notizia è che è ripartito il progetto del cloro-soda a membrana che sarà completato in 30 mesi. L'impianto di Torviscosa sarà il quarto funzionante a membrana in Italia, dopo quello di Assemini, Rosignano e Volterra, dopo che il nostro Paese ha chiuso tutti i cloro-soda al mercurio che aveva nel 2003. Il nuovo impianto cloro-soda impiegherà la tecnologia delle celle a membrana, ove la separazione tra l'anodo e il catodo della cella elettrolitica è assicurata da una membrana a scambio ionico. Tale tecnologia è riconosciuta dalla Commissione Europea IPPC come la migliore disponibile sul mercato (Best Available Techniques). Per garantire la riuscita del processo, è necessario che la



membrana che separa i due comparti sia permeabile ai soli ioni sodio e non consenta il passaggio di ioni cloro o di ioni ossidrilici. Infatti la presenza di cloro nella soda, rappresentando un'impurezza, ne inficerebbe la qualità, mentre, qualora gli ioni ossidrilici raggiungessero il comparto anodico, avrebbe luogo la formazione di ossigeno, con conseguente perdita di purezza del cloro elettrolitico. Da sottolineare che questa tecnologia non ha emissioni inquinanti.

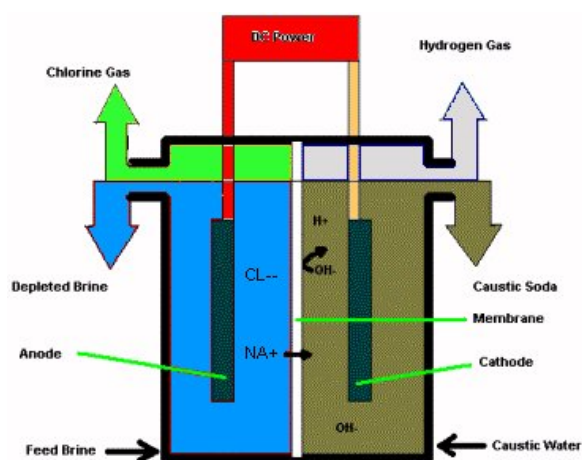
Attualmente nel sito industriale di Torviscosa sono presenti quattro società: la SPIN del gruppo Bracco, la Caffaro Industrie

del gruppo Bertolini, Serichim e Lavanderia Adriatica.

Bracco è una multinazionale italiana che opera nel settore della diagnostica per immagini, dei farmaci etici e da banco, dei dispositivi medicali, dei sistemi avanzati di somministrazione di mezzi di contrasto: il sito di Torviscosa produce diagnostici a base di iodio.

Caffaro Industrie produce cloroparaffine e prodotti di chimica fine e infine Serichim è una società di ricerca chimica nata nel 2006 come spin-off del centro di ricerca Caffaro. Gli impianti dello stabilimento possono essere suddivisi in due macro aree: la sintesi di clorurati e la sintesi di prodotti di chimica fine (ossigenati ed azotati). Nel sito attualmente sono realizzate le seguenti reazioni di clorurazione: la SPIN produce cloruro di iodio, intermedio per la preparazione nel sito di mezzi di contrasto usati come diagnostici per rendere più facile l'individuazione e la caratterizzazione di patologie; la Caffaro produce cloroparaffine e clorosolfoparaffine ottenute per fotossidazione di paraffine C18-C20. Questi prodotti sono utilizzati come plastificanti per PVC e vernici, additivi per lubrificanti e per l'industria conciaria; si ottiene anche acido cloridrico come coprodotto della sintesi. È operativa, inoltre, un'unità di chimica fine dove vengono prodotti, con un impianto multifunzionale, un'ampia gamma di composti ossigenati ed azotati utilizzati come intermedi nell'industria agrochimica, intermedi per fotoiniziatori per vernici ed inchiostri di nuova generazione, precursori di intermedi per l'industria farmaceutica e

plastificanti. L'attività produttiva svolta presso l'area chimica fine è a campagne e le lavorazioni possono essere condotte in batch, semibatch o continue ed è soggetta a frequenti modifiche di assetto conseguenti alla variabilità delle richieste di mercato, sia in termini quantitativi di produzione che qualitative, relativamente alla produzione di prodotti diversi pur appartenenti alla medesima tipologia. I prodotti di chimica fine sono chetoni, esteri, carbonati organici e TAED, utilizzato dall'industria della detergenza; si sfrutta la versatilità e la capacità produttiva



dell'impianto multifunzionale per condurre campagne produttive di prodotti specifici per conto di altre industrie chimiche.

L'impianto cloro-soda a membrana che sarà realizzato produrrà NaOH al 32%, proveniente direttamente dall'elettrolisi, e NaOH al 50%, ottenuto per concentrazione del precedente; cloro ed idrogeno, che saranno fatti reagire insieme per produrre HCl al 33%; sodio ipoclorito al 17% ottenuto per reazione fra NaOH e cloro; idrogeno. A regime l'impianto produrrà 40.000 t/a di cloro, 44.000 t/a di NaOH e 13 milioni di m³ di idrogeno; in un primo stadio sarà tuttavia prodotto solo il 50% di queste quantità. L'investimento complessivo ammonta a 34 milioni di euro di cui 30 milioni per la costruzione e 4 milioni per l'acquisto del terreno. La società

che sta costruendo l'impianto è Halo Industry, di cui il Gruppo Bertolini socio al 50%, Friulia (finanziaria della regione Friuli) al 30% e SPIN Bracco al 15%. Vale la pena ricordare che adiacente al sito è entrata in funzione nel 2006 una centrale termoelettrica Edison a cogenerazione con ciclo combinato, capace di produrre una potenza lorda complessiva di 785 MW che fornisce agli impianti chimici sia vapore che energia utilizzando metano prelevato dal metanodotto di proprietà Snam Rete Gas Italia.

La realizzazione del nuovo cloro-soda non è solo l'ancora di salvezza del sito, ma potrebbe essere la via per invogliare altre industrie a localizzarsi Torviscosa per utilizzare le materie prime prodotte nel sito, essenzialmente cloro e idrogeno, e far diventare Torviscosa finalmente un condominio industriale; già aziende produttrici di gas criogenici hanno mostrato il loro interesse per l'idrogeno, essenziale alle nuove auto ibride.

Cenni sulla storia del polo chimico di Marghera

L'inizio delle attività industriali di Marghera risalgono al 1917 ed erano concentrate sulla produzione di alluminio, fertilizzanti, laminazione dell'acciaio e cantieristica navale. Solo dopo la guerra nel 1953 partì la chimica industriale organica, quando la Sicedison società dell'Edison, azienda elettrica, costruì un impianto di cloro-soda, di produzione di acetilene e di cloruro di vinile monomero per ottenere il polimero il PVC. Edison si sviluppò prima a nord a Marghera, poi a Mantova e infine in Sicilia, sfruttando i finanziamenti agevolati. La strategia di Edison era stata quella di comprare le tecnologie disponibili in tutto il mondo, cercando di realizzare joint venture con le ditte licenziatarie, che costruirono, in alcuni casi, nel nostro Paese anche i primi prototipi. Non c'erano alternative a quei tempi: era necessario partire subito con la petrolchimica, perché il Paese aveva bisogno di materie plastiche, fibre e intermedi organici per il suo sviluppo industriale. Quanto le scelte fossero giuste negli anni Sessanta lo dimostra il fatto, che in gran parte il deficit della bilancia commerciale chimica attuale è proprio sulle materie plastiche, perché il nostro Paese, per la forza della sua industria manifatturiera, ne è un gran trasformatore³.

Nel corso degli anni furono costruiti a Marghera un impianto di cracking e di platforming, di acrilonitrile e fibre acriliche, di caprolattame per produrre nylon 6, di toluendiisocianato per produrre poliuretani, di acetoncianidrina per produrre metilmetacrilato, percloroetilene, tetracloruro di carbonio, HF e idrofluorocarburi. Nel 1975 a Marghera c'erano 35.000 dipendenti ed era uno dei più grandi petrolchimici di Europa. Dopo a partire dal 2000 fino ai nostri giorni è partita la chiusura di quasi tutti gli impianti sopra menzionati, ad eccezione di quelli di produzione di HF (Solexis) e di acetoncianidrina (Arkema).

Il futuro di Marghera: la realizzazione di un polo verde

Nel marzo 2014 era stato chiuso l'impianto di cracking e le materie prime per Mantova, Ferrara e Ravenna hanno cominciato ad arrivare, fino ai nostri giorni, con i gasdotti ancora da Marghera, dove erano scaricate da navi che arrivavano da Priolo. Nel febbraio 2015 Versalis ha rimesso in marcia il cracking dopo la richiesta di etilene da

parte della Shell, dato che si era fermato il loro impianto in Olanda a causa di un incidente. Il cracking a Marghera sembra che sarà aperto temporaneamente solo per 12-15 mesi, mentre il platforming che serve per produrre aromatici sembra che non chiuderà. Le materie prime prodotte potranno non solo andare in Olanda, ma anche nei poli chimici italiani (Mantova, Ferrara e Ravenna).



versalis

Tuttavia non c'è da illudersi: non è questo il rilancio di Marghera, il futuro sarà nella realizzazione di un polo verde.

Nel 2013 è iniziata la trasformazione della raffineria eni di Marghera in bioraffineria, dove come materia prima non è più utilizzato il petrolio, ma oli vegetali e grassi animali⁴. Il progetto, che prevede un investimento stimato in circa 100 milioni di euro, rappresenta il primo caso al mondo di riconversione di una raffineria convenzionale in bioraffineria ed è fondato sulla tecnologia "Ecofining", brevettata e sviluppata da eni insieme all'azienda americana UOP. Per eni questa realizzazione

è stata l'occasione per realizzare un impianto dimostrativo della sua tecnologia.

Ma il futuro per Marghera è la costruzione di un polo chimico verde, trasformando olio vegetale mediante reazione di metatesi (la cui scoperta ha portato al premio Nobel per la Chimica nel 2005) in diversi bioprodotti per l'industria specialistica. Inoltre sembra che sarà prodotto anche del biobutadiene, mediante un altro processo innovativo sempre da biomasse, per produrre poi biogomme.

La notizia più importante è che Versalis ha realizzato un accordo con il governo il 14 novembre del 2014 per fare partire un polo chimico a Marghera insieme all'azienda americana Elevance Renewable Sciences, per produrre biodetergenti, biolubrificanti e oli utilizzabili per perforazioni petrolifere a basso impatto ambientale con la reazione di metatesi di oli naturali⁵. Nel 2005 Yves Chauvin, Robert H. Grubbs, Richard R. Schrock vinsero il premio Nobel per "The development of the metathesis method in organic synthesis"⁶.

Sono tre le famiglie di molecole che si possono ottenere per catalisi di metatesi: olefine complesse funzionalizzate, polimeri e copolimeri alternati e macrocicli a partire da olefine, diolefine e acetileni più semplici. La catalisi di metatesi è concentrata negli ossidi o nei complessi di Mo, W, Ru, Re ed in minor misura di Os, Ta, Nb e Ti; oltre ai catalizzatori classici eterogenei ed omogenei sono stati proposti catalizzatori omogenei eterogeneizzati, attraverso la loro deposizione su un supporto polimerico o con l'utilizzo di liquidi ionici come solventi. Tutte le reazioni sopradescritte possono essere condotte in condizioni blande, anche in solventi acquosi. Nella bioraffineria di Marghera sarà realizzata per adesso la metatesi di olio di palma con etilene per ottenere olefine C9-C10, metilesteri C10 e C12, e per idrogenazione successiva fluidi per la perforazione di pozzi petroliferi,

con una capacità intorno a 30 mila tonnellate annue. Le olefine C9-C10 che contengono gruppi acidi o esteri terminali sono intermedi che possono avere uno svariato utilizzo nell'industria chimica. Dalle reazioni di metatesi non si produrranno solo olefine utilizzabili come specialità chimiche (esteri e acidi insaturi), ma anche oli utilizzabili nella vicina raffineria^{7,8}.



Sarà prima realizzato un impianto di metatesi per

trasformare oli vegetali con etilene per ottenere bioolefine e bioolefine con gruppi acidi che poi saranno trasformate in altri due impianti in detergenti e lubrificanti. Elevance con Wilmar International Ltd ha già realizzato una bioraffineria a Gresik in Indonesia, basata sulla metatesi di olio di palma con butene-1 da 180.000 t/a di prodotti ottenuti, con la possibilità di espanderla a 360.000 t/a. Inoltre Elevance sta convertendo un impianto di biodiesel a Natchez (USA) nella seconda bioraffineria al mondo per metatesi con una capacità di 310.000 t/a che andrà in marcia nel 2016. Gli impianti a Marghera saranno realizzati entro il 2017 con un investimento di 200 milioni di euro. Diversamente dagli altri Paesi, a Marghera sarà realizzata una reazione di metatesi fra olio vegetale ed etilene utilizzando catalizzatori a base di molibdeno, al posto del rutenio utilizzato negli altri impianti; i prodotti ottenuti con etilene contengono un maggiore quantità di α -olefine lineari, molecole maggiormente desiderate.

Quali biomasse utilizzare in futuro come materie prime?

Se attualmente le materie prime utilizzate sono biomasse di prima generazione, ossia prodotti agricoli destinati anche all'alimentazione umana e animale, sono allo studio altri tipi di biomasse, quelle cosiddette di seconda e

terza generazione. Le biomasse di seconda generazione sono rifiuti agricoli o forestali o derivati di coltivazioni energetiche (non utilizzabili per alimentazione) a base di sostanze lignocellulosiche. Queste biomasse per fermentazione possono produrre zuccheri che, in presenza di lieviti oleaginosi producono lipidi simili a oli vegetali, che poi con il processo Ecofining possono venire trasformate in green diesel. Un impianto pilota per questa produzione è stato realizzato all'Istituto Donegani di Novara. È inoltre possibile utilizzare i rifiuti organici, trasformandoli per liquefazione in biolio che viene poi idrogenato a green diesel. Sempre all'Istituto Donegani è stato realizzato un impianto pilota. Le biomasse di terza generazione sono quelle che crescono in terreni marginali, ossia non utilizzabili per coltivazioni agricole (canne) o nel mare (alghe) ed un impianto pilota per la trasformazione di alghe a green diesel è stato realizzato a Gela. Quindi l'impianto a Marghera partirà con olio di palma proveniente dall'estero, ma nel corso degli anni potrà cambiare la materia prima.

È bene che sia chiaro che per la produzione di materie prime per la chimica e soprattutto per la chimica fine, a causa delle quantità in gioco, non c'è nessuna concorrenza con l'alimentazione, anzi il loro utilizzo è un valore aggiunto per l'agricoltura. L'utilizzo di biomasse per la produzione di energia e di carburanti può entrare invece in competizione con l'alimentazione umana ed animale se prodotti in grande quantità, ma non, se si parla di additivi, di componenti di formulati o di piccole percentuali come quelle fissate dalla commissione europea per il 2020, 10% dei carburanti totali, quantità che saranno soddisfatte benissimo dalla bioraffineria di Marghera e da quella prevista di Gela. A Marghera è stato proposto di costruire il primo impianto in Italia per produrre energia dalle alghe, anche se finora non è stato ancora realizzato. La centrale bioelettrica prevede la presenza di due strutture: una dedicata alla "coltivazione" delle alghe ed un'altra atta a convertire la biomassa in energia; gli impianti per la coltivazioni delle alghe dovrebbero essere posizionati a Marghera. Le microalghe possono anche servire per la fitodepurazione dei reflui, nutrendosi con sostanze presenti nelle acque di depurazione ed anche con anidride carbonica presente in grande quantità nella zona, grazie alla presenza della centrale a carbone. Le alghe possono essere mescolate con grassi animali ed oli esausti.

BIBLIOGRAFIA

¹F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2003, **85**(8), 9.

²A. Francini, F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2006 **88**(9), 18.

³G. Trinchieri, *Le industrie Chimiche in Italia*, Arvan (Mira), 2001.

⁴F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2012, **94**(9), 86.

⁵F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2005, **87**(9), 22.

⁶<http://www.affaritaliani.it/economia/eni-porto-marghera14112014.html>

⁷M.D. Refvik, R.C. Larock, Q. Tina, *JAACS*, 1999, **75**(1), 93.

⁸B.M. Marvey, *Int. J. Mol. Sc.*, 2008, **9**(8), 1393.