MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

INDICE

Acrilonitrile..... pagina 1

Carbone..... pagina 8

Cloruro di vinile (VCM).....pagina 15

Etilenossido..... pagina 25

Fenolo.....pagina 30

Formaldeide.....pagina 40

Gas naturale.....pagina 44

Idrocarburi aromatici.....pagina 49

Petrolio.....pagina 68

Produzione delle olefine.....pagina 90

Separazione idrocarburi C4.....pagina 102

Stirene.....pagina 112

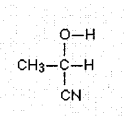
Reattori industriali.....pagina 127

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

master
COPY
COPISTERIA
050/8312126 388/9837745

ACRILONITRILE

L'importanza industriale dell'acrilonitrile emerse nel 1930 quando fu usato in USA e in Germania per produrre la gomma nitrile, detta BUNA-N, un copolimero del butadiene con l'acrilonitrile, che mostrava alta resistenza agli oli. Successivamente le sue applicazioni si ampliarono per dare fibre tessili, resine sintetiche (SAN,ABS), intermedi di sintesi organiche. Oggi quasi tutto l'acrilonitrile prodotto nel mondo è ottenuto mediante ammonossidazione del propilene e di questo più del 90% con il processo SOHIO. Storicamente l'acrilonitrile veniva prodotto con vari metodi:

- $CH \equiv CH + HCN \xrightarrow{CuCl-NH_4Cl} CH_2 = CH - CN \qquad \boldsymbol{T = 80 - 90°C}$
-  $+ HCN \xrightarrow{base} OH - CH_2CH_2CN \xrightarrow{200°C} CH_2 = CH - CN + H_2O$
- $CH_3CHO +$  $+ HCN \xrightarrow{H_3PO_4} CH_2 = CH - CN + H_2O \qquad \boldsymbol{T = 600 - 700°C}$
- $CH_2 = CH - CH_3 + \frac{3}{2}NO \xrightarrow{Ag_2O/SiO_2} CH_2 = CH - CN + \frac{3}{2}H_2O + \frac{3}{4}N_2$

AMMONOSSIDAZIONE DEL PROPILENE

$$CH_2 = CH - CH_3 + NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CH_2 = CH - CN + 3H_2O \qquad \Delta \boldsymbol{H°_{ST}} = \boldsymbol{-133\frac{kcal}{mol}}$$

$$\Delta \boldsymbol{H°_{500°C}} = \boldsymbol{-121.3\frac{kcal}{mol}}$$

$$\Delta \boldsymbol{G°_{ST}} = \boldsymbol{-129.5\frac{kcal}{mol}}$$

La reazione è fortemente esotermica ed è termondinamicamente favorita anche alle alte temperature, per cui la reazione è spostata completamente a destra anche a 500°C ($k_p^{500°C}=10^{86}$). Quindi un grosso problema è lo smaltimento del calore di reazione che è in genere superiore a quello teorico della reazione in quanto si ha sempre ance una parziale formazione di CO e CO_2 per combustione del propilene. Risulta ormai abbastanza chiaro che la reazione passa attraverso la formazione di acroleina come prodotto intermedio:

$$CH_2 = CH - CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2 = CH - CHO\ (acroleina) + H_2O$$

$$CH_2 = CH - CHO + NH_3 \rightarrow CH_2 = CH - CH = NH + H_2O$$

$$CH_2 = CH - CH = NH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_2 = CH - CN + H_2O$$

Importanti sono anche le reazioni collaterali:

$$2CH_2 = CH - CH_3 + NH_3 + 3O_2 \rightarrow 3CH_3CN + 6H_2O \qquad \Delta \boldsymbol{H°_{ST}} = \boldsymbol{-142\frac{kcal}{mol}}$$

$$CH_2 = CH - CH_3 + 3NH_3 + 3O_2 \rightarrow 3HCN + 6H_2O \qquad \Delta \boldsymbol{H°_{ST}} = \boldsymbol{-226\frac{kcal}{mol}}$$

$$CH_2 = CH - CH_3 + 3O_2 \rightarrow 3CO + 3H_2O \qquad \Delta \boldsymbol{H°_{ST}} = \boldsymbol{-257\frac{kcal}{mol}}$$

$$CH_2 = CH - CH_3 + 9O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O \qquad \Delta \boldsymbol{H°_{ST}} = \boldsymbol{-460\frac{kcal}{mol}}$$

Tutte queste reazioni sono più esotermiche di quella che porta ad acrilonitrile vista prima.

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

CATALIZZATORI

Essi sono a base di ossidi misti di Sb, As, Bi, Co, Sn, Mo, Fe, P , terre rare, U, Te, V ecc. supportati o no. Essi sono stati migliorati nel tempo. Il catalizzatore sviluppato dalla SOHIO è a base di fosfomolibdato di bismuto, con aggiunta di promotori e stabilizzanti a base di Co, K e Ni.

Esistono molti altri catalizzatori messi a punto da altre aziende (SNAM, MONTEDISON; DISTILLERS, ecc) che non prenderemo in considerazione.

Il processo più importante della SOHIO opera in fase vapore con un reattore a letto fluido in quanto si controlla meglio la temperatura e si aumentano le prestazioni del catalizzatore.

CONDIZIONI OPERATIVE

Di regola la reazione avviene con un leggero eccesso di NH_3 e di O_2 rispetto alla stechiometria della reazione. Con i catalizzatori di 1° generazione si aggiungevano anche grossi quantità di vapore d'acqua (dal 2 a 4 rispetto al C_3H_6). Oggi si tende a eliminare il vapor d'acqua e a usare NH_3 anche in leggero difetto, in quanto a causa delle ossidazioni parziali di C_3H_6 a CO e CO_2, l' NH_3 è sempre in eccesso e poiché deve essere eliminata per lavaggio con H_2SO_4 si tende a ridurre al minimo la formazione di $(NH_4)_2SO_4$.

Per ragioni cinetiche la temperatura di reazione viene mantenuta alta ma comunque sotto i 400°C e la pressione a 2 atm.

PRESTAZIONI CATALITICHE

La conversione per passaggio del propilene è praticamente completa. Quella del NH_3 > 95% in reattori a letto fluido. Con gli ultimi catalizzatori la resa ad acrilonitrile varia tra 72-75%.

PROCESSO INDUSTRIALE

Con la tecnologia SOHIO il catalizzatore è supportato su SiO_2 ed è fluidizzato. Lo schema dell'impianto è riportato nel lucido seguente, insieme al reattore a letto fluido. La reazione avviene in un reattore alla base del quale viene introdotta una miscela ad aria compressa a 1,5-3 atm e NH_3 precedentemente preriscaldata a 150-200°C. Tale miscela passa attraverso una piastra di distribuzione e raggiunge il letto catalitico fluidizzato. Il propilene a purezza >95% viene introdotto separatamente al di sopra della piastra di distribuzione precedentemente detta dopo essere stato preriscaldato a 200°C. L'altezza del letto catalitico fluidizzato è 7-8 m. All'interno è posta una serie di tubi in cui circola H_2O per smaltire il calore di reazione producendo vapore. Questo serve a mantenere la temperatura tra 420 e 480 °C. Dei cicloni sono posti in testa al reattore per trattenere le particelle di catalizzatore trascinati dai gas in uscita.

QUENCHING DEI PRODOTTI OTTENUTI

Allo scopo di prevenire reazioni collaterali negli effluenti, in particolare l'addizione di HCN a CH_2=CH-CN e la formazione di polimeri che abbassano la resa in acrilonitrile, i gas uscenti dalla testa del reattore sono raffreddati rapidamente. Essi sono invitati dapprima a un "quencher boiler" (caldaia con produzione di vapore), dove subiscono un primo raffreddamento, e poi messi a diretto contatto con H_2O e H_2SO_4 con il risultato di raffreddarsi ulteriormente a 80-85°C. Questa operazione viene fatta nella parte bassa di una torre di raffreddamento per neutralizzare anche l'NH_3 residua con formazione di solfato ammonico acquoso che è poi strippato con vapore in una successiva colonna per rimuovere i prodotti organici in esso contenuti.

RECUPERO DEL PRODOTTO:

Il flusso gassoso uscente dalla testa della colonna di quenching diretto, dopo ulteriore raffreddamento a 40-45°C, viene inviato a una colonna di assorbimento con H_2O a 5°C per recuperare il massimo di HCN, CH_3CN, acrilonitrile e i componenti più pesanti. I gas residui vengono inviati all'inceneritore. Poiché CH_3CN e acrilonitrile hanno punti di ebollizione molto vicini (81,3 e 77,3°C rispettivamente) e inoltre formano azeotropi con acqua, la loro separazione è abbastanza difficile e occorre una colonna di rettifica di almeno 70-80 piatti.

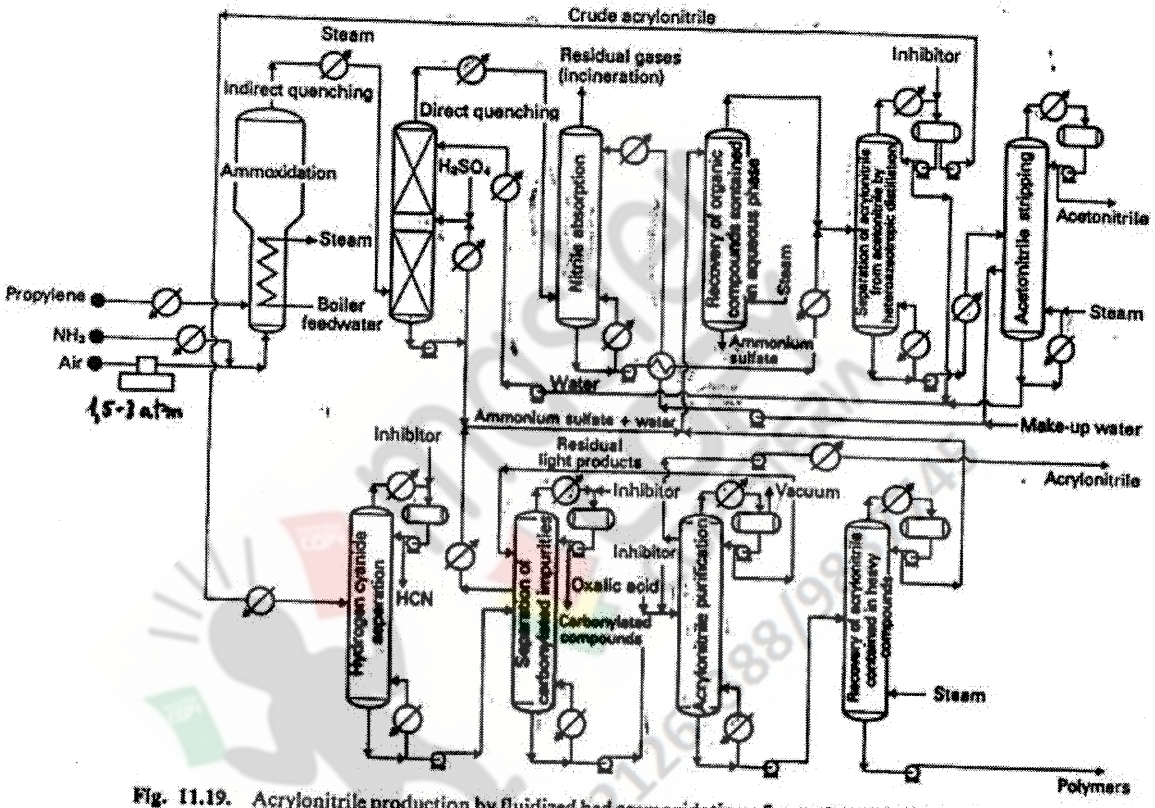
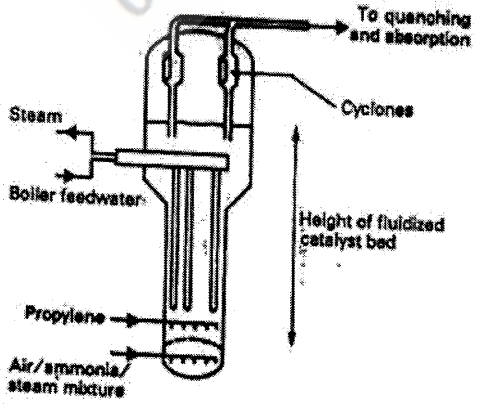


Fig. 11.19. Acrylonitrile production by fluidized bed ammoxidation of propylene. Sohio process.



Schematic diagram of Sohio reactor for acrylonitrile production by fluidized bed ammoxidation of propylene.