INTRODUZIONE A CHIMICA INDUSTRIALE

CAPITOLO 1 - INTRODUZIONE VINCENZO RUSSO

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Contorno

- ❑ Introduzione alla chimica industriale
- ❑ L'industria chimica
- ❑ Catalisi, reattori chimici e operazioni unitarie
- ❑ Fogli di flusso
- ❑ Processi nella raffineria di petrolio
- ❑ Produzione di alcheni leggeri
- ❑ Produzione di Syn Gas
- ❑ Prodotti chimici sfusi e combustibili sintetici derivati dal gas di sintesi
- ❑ Processi per la conversione della biomassa
- ❑ Prodotti chimici inorganici sfusi
- ❑ Catalisi del metallo di transizione omogenea
- ❑ Catalisi eterogenea
- ❑ Produzione di prodotti chimici fini

Libri consigliati

Jacob AMoulijn, MMakkee, AE Van Diepen, CHEMICAL PROCESS TECHNOLOGY (2nd ed.). WILEY 2013. Cap. 1-10, 12.

Richard Turton, JA Shaeiwitz, D Bhattacharyya, WB Whiting. ANALISI, SINTESI E PROGETTAZIONE DI PROCESSI CHIMICI (5th ed.). PRENTICE HALL 2018. Cap 1-2.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Chimica industriale

“La pratica commerciale della chimica, nella stessa industria chimica e nelle numerose industrie associate è un fattore molto importante nella nostra cultura e nella nostra economia. Mentre i principi fondamentali di questo **Chimica "industriale"** sono gli stessi della chimica "classica" la pratica di ciascuno è abbastanza diversa. Le differenze derivano da differenze di base negli obiettivi. Nella pratica della chimica industriale, l'obiettivo è produrre un prodotto a un costo totale minimo su una scala che generi il massimo ritorno economico. Nella pratica della chimica classica in un tipico laboratorio accademico, l'obiettivo è spesso quello di sintetizzare una sostanza nel modo più conveniente in termini di tempo del farmacista e delle attrezzature di laboratorio disponibili. A causa di queste differenze, il chimico industriale non deve solo preoccuparsi dei principi fondamentali della chimica, ma deve anche occuparsi di cose come l'ottimizzazione della resa e della qualità del prodotto, la riduzione al minimo dei costi dei materiali e dei processi, nel rispetto di tutti gli standard di inquinamento e sicurezza. "

* Task Force di ACS (American Chemical Society) per l'educazione chimica nel 1984.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

introduzione

La tecnologia dei processi chimici ha avuto una lunga e ramificata strada di sviluppo. Processi come la distillazione, la tintura e la produzione di sapone, vino e vetro sono stati a lungo praticati in unità di piccole dimensioni. Lo sviluppo di questi processi si basava su scoperte casuali ed empirismo piuttosto che su linee guida approfondite, teoria e principi di ingegneria chimica.

Fu solo negli anni '10 e '20, quando i processi continui divennero più comuni, che discipline come la termodinamica, l'equilibrio di materiali ed energia, il trasferimento di calore e la dinamica dei fluidi, nonché la cinetica chimica e la catalisi divennero (e sono tuttora) le basi su quale tecnologia di processo si basa.

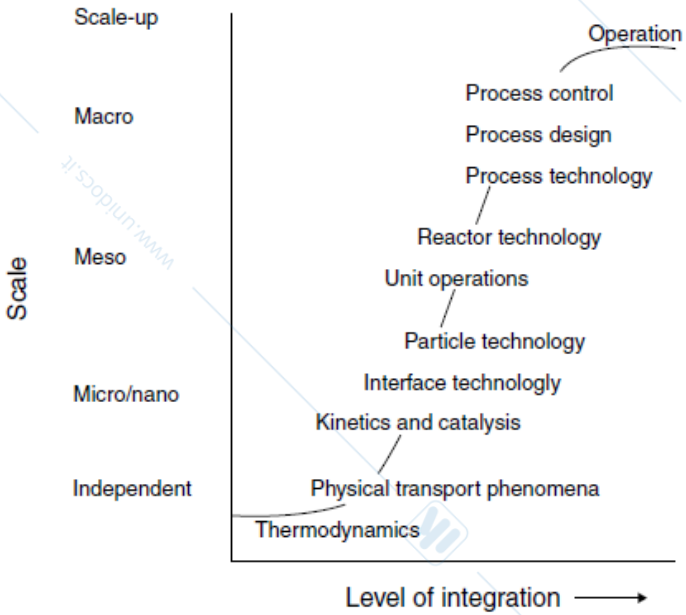
Nella tecnologia dei processi chimici sono integrate varie discipline. Questi possono essere suddivisi in base alla loro scala

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Scale	Discipline
Scale independent	Chemistry, biology, physics, mathematics Thermodynamics Physical transport phenomena
Micro/nanolevel	Kinetics Catalysis on a molecular level Interface chemistry Microbiology Particle technology
Mesolevel	Reactor technology Unit operations
Macrolevel	Process technology and process development Process integration and design Process control and operation

Villermeaux tracciare



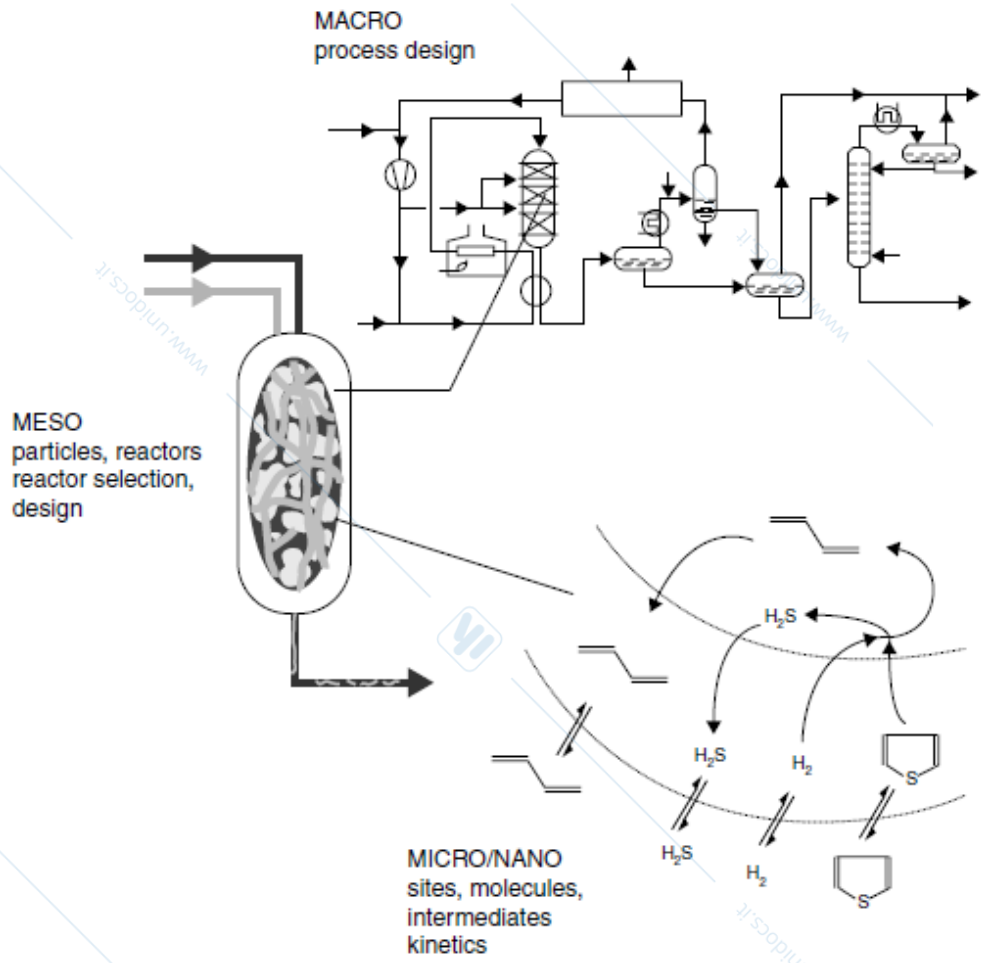
La pianta è il macrolivello. Quando ci si concentra sulla conversione chimica, il reattore sarebbe il livello di interesse. Quando l'interesse scende alle molecole convertite, si raggiungono i micro e nanolivelli. Un modo illuminante per collocare la disciplina dell'Ingegneria Chimica in un quadro più ampio è stato proposto da **Villermeaux,** che ha creato una trama di scale di tempo e di lunghezza

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

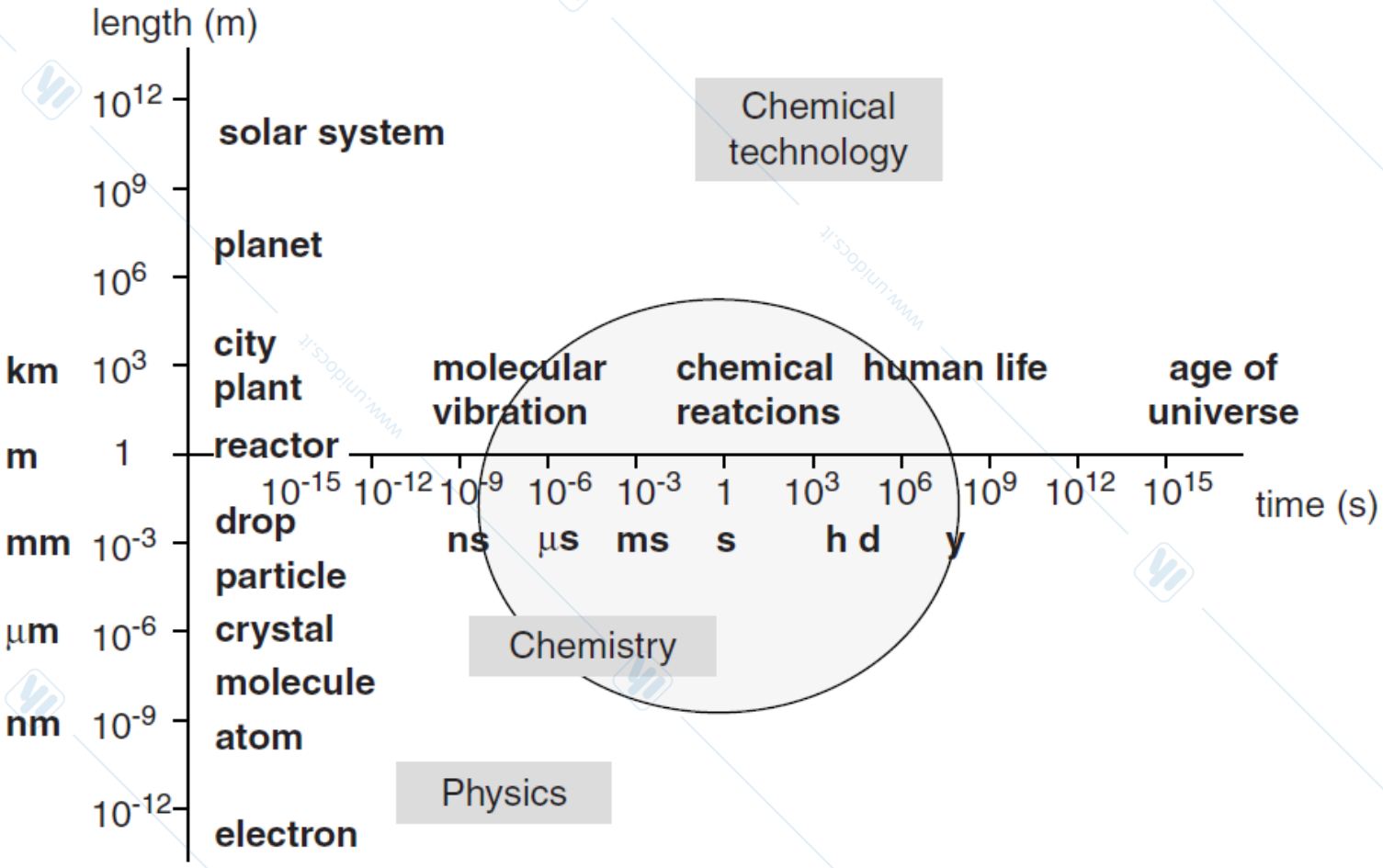
Con il passare del tempo, altre discipline diventano importanti, ad esempio cinetica e catalisi su un micro / nanolivello, tecnologia del reattore, operazioni unitarie e scale-up sul mesolivello e tecnologia di processo, controllo del processo e così via sul macrolivello. Naturalmente, dovrebbe esserci un'intensa interazione tra le varie discipline.

La figura rappresenta la relazione tra i diversi livelli di sviluppo in un altro modo. La pianta è il macrolivello. Quando ci si concentra sulla conversione chimica, il reattore sarebbe il livello di interesse. Quando l'interesse scende alle molecole convertite, si raggiungono i micro e nanolivelli.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

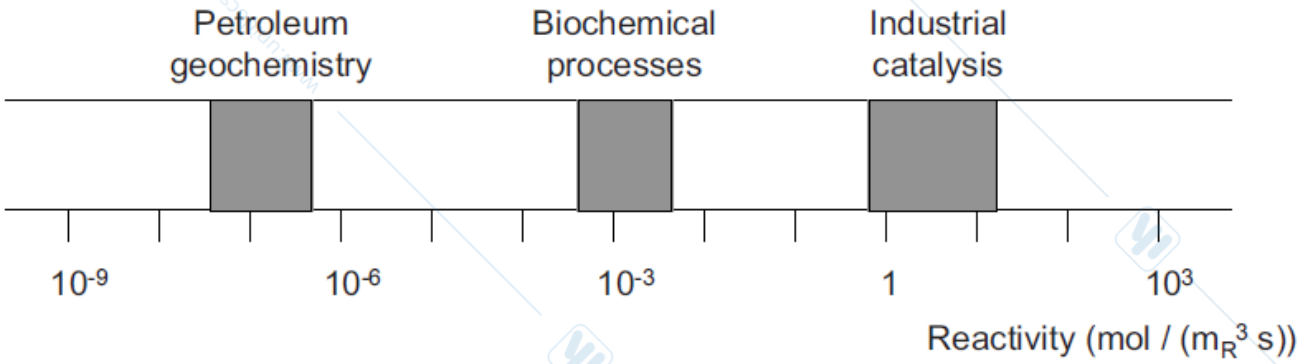


Si considerano molecole aventi dimensioni dell'ordine dei nanometri e tempo di vibrazione su scala nanosecondi. Sopra d'altra parte, gli impianti chimici possono avere una dimensione di mezzo chilometro, mentre l'aspettativa di vita di un nuovo impianto è di 10-20 anni

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Potrebbe sembrare sorprendente che, nonostante il numero molto elevato di reazioni catalitiche commercialmente attraenti, la reattività comunemente riscontrata rientri in un intervallo piuttosto ristretto; le velocità di reazione rilevanti nella pratica sono raramente inferiori a uno e raramente più di dieci mol / m $_{3}$ $_{R/}$ s per processi e processi di raffinazione del petrolio nell'industria chimica. Il limite inferiore è impostato da aspettative economiche: la reazione dovrebbe avvenire in un ragionevole lasso di tempo (spazio) e in un reattore di dimensioni ragionevoli. Ciò che è ragionevole è determinato da vincoli fisici (spazio) ed economici. A prima vista si potrebbe pensare che i tassi che superano il limite massimo siano qualcosa di cui essere felici. Tuttavia, le velocità di trasporto del calore e della massa diventano limitanti quando la velocità di reazione intrinseca supera di gran lunga il limite superiore.

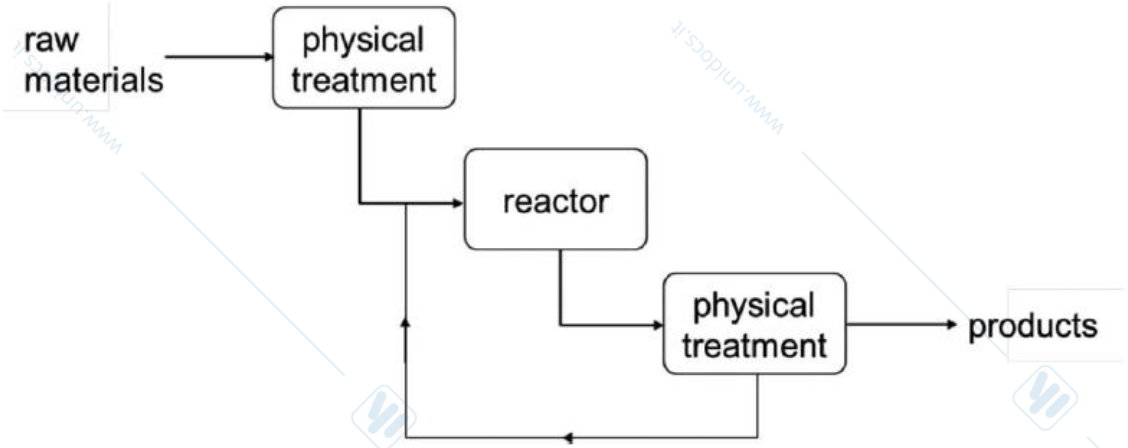


Un concetto relativamente recente è quello di Process Intensification, che mira a una drastica diminuzione delle dimensioni degli impianti chimici.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ogni processo chimico industriale è progettato per produrre economicamente un prodotto o una gamma di prodotti desiderati da una varietà di materie prime (o mangimi, materie prime). La figura mostra una struttura tipica di un processo chimico.



Il mangime di solito deve essere pretrattato. Può essere sottoposto a una serie di fasi di trattamento fisico, ad esempio, il carbone deve essere polverizzato, le cariche liquide possono essere vaporizzate, l'acqua viene rimossa dal benzene mediante distillazione prima della sua conversione in etilbenzene e così via. Spesso, le impurità nella carica devono essere rimosse mediante reazione chimica, ad esempio, desolforazione dell'alimentazione di nafta in un riformatore catalitico, rendendo il gas di sintesi grezzo adatto per l'uso nel convertitore di ammoniaca e così via. Dopo l'effettiva conversione chimica, i prodotti di reazione devono essere separati e purificati. La distillazione è ancora il metodo di separazione più comune, ma è possibile utilizzare anche estrazione, cristallizzazione, separazione a membrana e così via.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ricerca e sviluppo in chimica industriale

Sono possibili diversi tipi di ricerca:

- Innovazione: nuovo prodotto o processo
- Miglioramento
- Applicazione: di un nuovo prodotto a casi esistenti

Si possono fare diverse azioni innovando:

- Il prodotto (composto chimico o formulazione)
- L'uso di un prodotto
- Il processo

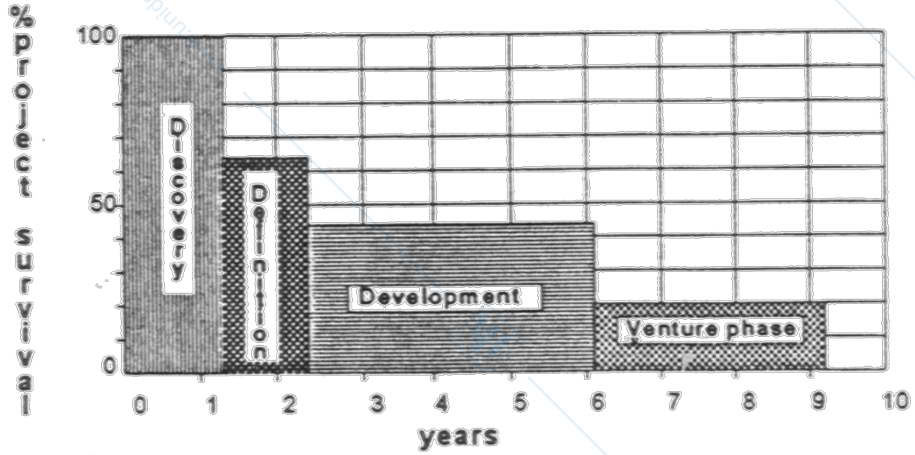
L'industria chimica investe il 4-5% del reddito in R&S. Industria farmaceutica oltre il 10%.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Fasi di ricerca in Chimica Industriale:

- Esplorazione: verifica su scala di laboratorio di un'idea
- Scala di laboratorio: lavoro di laboratorio dettagliato per indagare le condizioni operative, termodinamica, cinetica, catalisi, modellazione, fenomeni di trasporto.
- Scala pilota: progettazione di un impianto pilota, comprese le operazioni dell'unità. Sviluppo tecnologico:
- progettazione dell'impianto con diagramma di flusso e valutazione dei costi.



Ricerca per migliorare prodotti e processi

Meno dispendioso in termini di tempo, mira all'ottimizzazione delle operazioni dell'unità e dei reattori per migliorare le prestazioni dell'impianto. È condotto su scala dell'impianto pilota.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Caso di studio 1: cloruro di vinile

Il cloruro di vinile è utile per produrre PVC. Prima della petrolchimica:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

$$CaO + C \rightarrow CaC_2 + CO$$

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow CHCH + Ca(OH)_2$$

$$CHCH + HCl \rightarrow CH_2CHCl \text{ (resa 80-90\%)}$$

Le prime due reazioni sono estremamente endotermiche. Il secondo si verifica a più di 2000 ° C. Le ultime sono esotermiche, anche se l'acetilene è esplosivo.

Dall'area petrolchimica, l'etilene è ampiamente disponibile:

$$CH_2CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2ClCH_2Cl$$

$$CH_2ClCH_2Cl \rightarrow CH_2CHCl + HCl \text{ (decomposizione a 500 ° C)}$$

I costi si riducono ma si forma HCl. Accoppiando i due processi il problema è stato risolto con un processo in tre fasi:

$$CHCH + HCl \rightarrow CH_2CHCl$$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Caso studio 2: sostituzione di CFC

Esempio: CF_2CCl_2 (FREON 12). Scoperti negli anni '30, sembravano essere composti inerti, non infiammabili e non tossici. Sono stati utilizzati in frigoriferi, sistemi di condizionamento d'aria, agenti schiumogeni. Nel 1974 Roland e Molina hanno suggerito che questi volatili
i composti atterrerebbero come tali nella stratosfera, venendo decomposti dalle radiazioni UV che distruggono l'ozono:

$$CF_2Cl_2 \rightarrow CF_2Cl. + Cl.$$
$$Cl. + O_3 \rightarrow ClO. + O_2$$
$$ClO. + O. \rightarrow Cl. + O_2$$

La reazione a catena mostra che molte molecole di ozono si sarebbero decomposte. Sono stati necessari altri 20 anni per giungere a certe conclusioni. Nel 1987 oltre 50 nazioni hanno accettato il protocollo di Montreal, riducendo l'uso del freon. Nel 1992 a Copenaghen 80 nazioni lo hanno bandito. HFC (idrofluorocarburi) sono stati selezionati come sostituti.

1) $Cl_2CCHCl + 3\,HF \rightarrow CF_3CH2Cl + 2\,HCl$

$CF_3CH_2Cl + HF \rightarrow CF_3CH_2F + HCl$

2) $CF_3CCl_{2+}2\ ore_2 \xrightarrow{Pd\,/\,C} CF_3CH_2F + 2\,HCl$

Anche HCFC- idroclorofluoro carboni sono una possibile opzione.

	Codice	Tempo di vita in atmosfera (anni)	Ozono Esaurimento Potenziale ODP
$CFCl_3$	CFC11	55	1.00
CF_2Cl_2	CFC12	116	1.00
$ClCF_2CF_2Cl$	CFC113	110	0.8
$CHClF_2$	HCFC22	16	0,06
CF_3CHCl_2	HCFC123	2	0,02
CH_2F_2	HFA32	7	0.00
CF_3CH_2F	HFA134a	16	0.00

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Progettazione di impianti chimici

Per la progettazione di un impianto chimico deve essere noto:

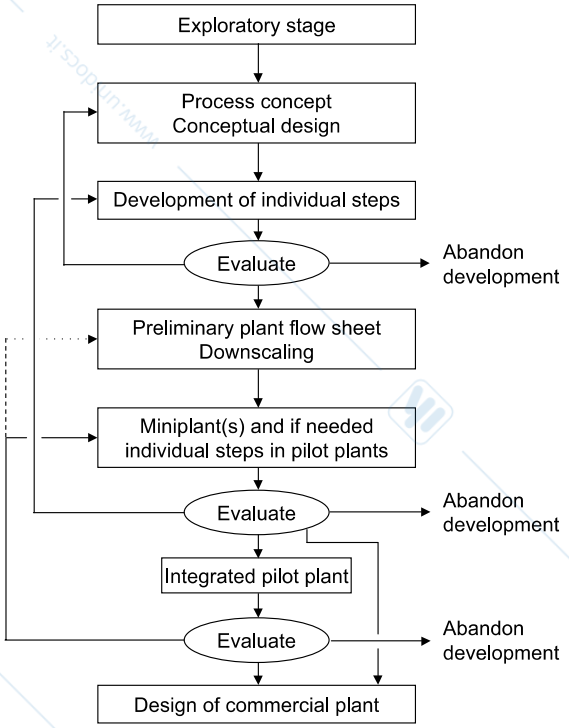
- ❑ Termodinamica della reazione
- ❑ Cinetica della reazione
- ❑ Meccanica dei fluidi
- ❑ I fenomeni di trasferimento di massa e di calore
- ❑ Costi ed economia del processo

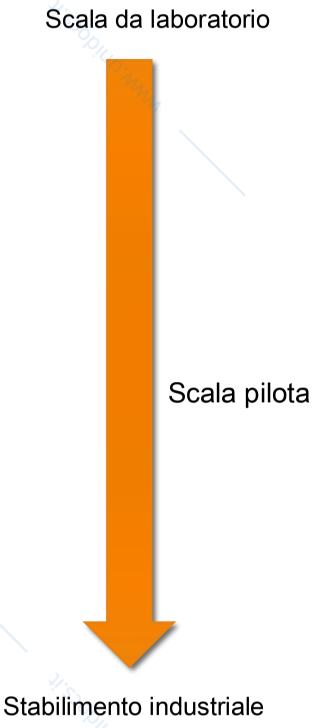
❑ Lo sviluppo di una nuova tecnologia per la produzione di una sostanza chimica di base o di un intermedio dipende dalla disponibilità delle materie prime di base. Esempio: la produzione di acetaldeide. I primi processi erano basati sull'uso del carbone. Quando il petrolio divenne disponibile nel 1960, fu sviluppato un processo molto più economico e conveniente dall'etilene.

❑ Lo sviluppo di un processo per prodotti chimici sfusi ha come obiettivo il miglioramento del processo, mentre il miglioramento del prodotto è una strategia di consumo. Lo sviluppo del processo si basa su una complessa interazione tra una fase sperimentale, una fase di progettazione e una fase di valutazione economica.

❑ Il punto di partenza è la reazione chimica sviluppata in laboratorio e si conclude con il funzionamento di un impianto industriale.

❑ È un processo iterativo.





www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Progettazione di impianti chimici

Per la progettazione di un impianto chimico deve essere noto:

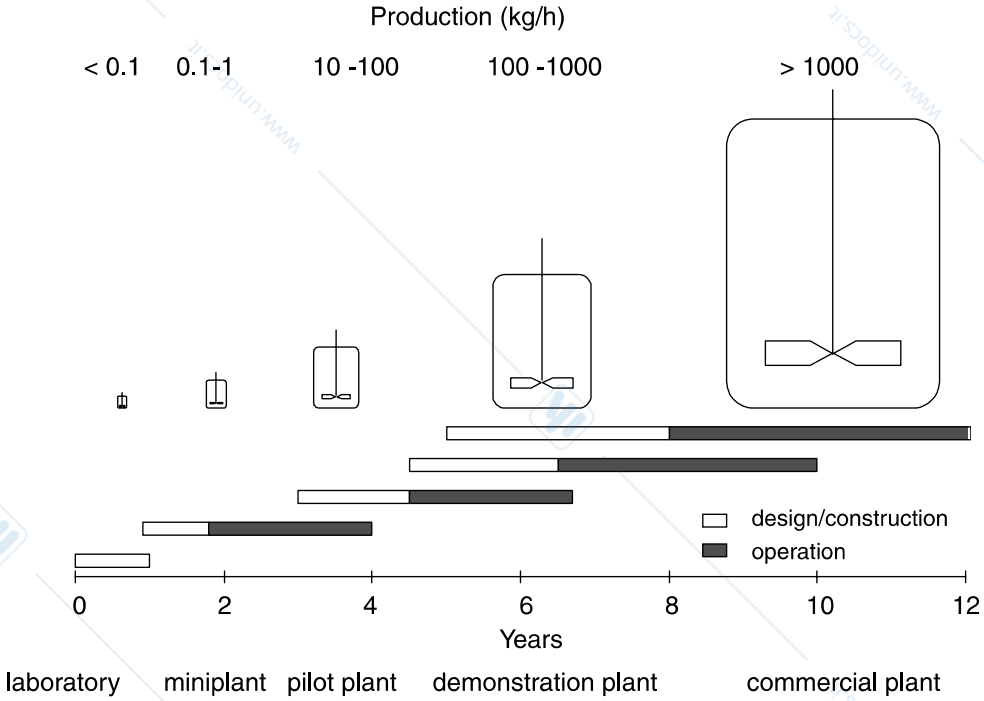
- ❑ Termodinamica della reazione
- ❑ Cinetica della reazione
- ❑ Meccanica dei fluidi
- ❑ I fenomeni di trasferimento di massa e di calore
- ❑ Costi ed economia del processo

❑ Lo sviluppo di una nuova tecnologia per la produzione di una sostanza chimica di base o di un intermedio dipende dalla disponibilità delle materie prime di base. Esempio: la produzione di acetaldeide. I primi processi erano basati sull'uso del carbone. Quando il petrolio divenne disponibile nel 1960, fu sviluppato un processo molto più economico e conveniente dall'etilene.

❑ Lo sviluppo di un processo per prodotti chimici sfusi ha come obiettivo il miglioramento del processo, mentre il miglioramento del prodotto è una strategia di consumo. Lo sviluppo del processo si basa su una complessa interazione tra una fase sperimentale, una fase di progettazione e una fase di valutazione economica.

❑ Il punto di partenza è la reazione chimica sviluppata in laboratorio e si conclude con il funzionamento di un impianto industriale.

❑ È un processo iterativo.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Scala da laboratorio

Coincide con la fase esplorativa.

Lo sviluppo del processo inizia con la ricerca di un nuovo prodotto o di una nuova sintesi di un prodotto esistente. La ricerca in questa fase si concentra su:

- ❑ Reazioni chimiche
- ❑ Catalisi
- ❑ Reattori

In questa fase vengono raccolte informazioni su come avviene la reazione, termodinamica e cinetica, dipendenza della selettività e conversione dai parametri di processo, catalizzatore e sua disattivazione.

Alla fine di questa fase c'è solo il concetto di processo che permetterà di effettuare valutazioni economiche.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Mini-pilota e scala pilota

Scala mini-pilota è una fase intermedia tra la fase di laboratorio e la fase pilota.

- Il sistema minipilota è un sistema su piccola scala completo di tutte le apparecchiature, con correnti di alimentazione, riciclo e spurgo, in grado di produrre prodotti in quantità di 100-200 g / h.
- La fase minipilota permette di acquisire importanti informazioni legate alla criticità del funzionamento continuo che non è stato possibile evidenziare la scala di laboratorio.
- Gli impianti minipilota vengono utilizzati per studiare la stabilità a lungo termine di un catalizzatore nelle condizioni operative dell'impianto.

La capacità del **impianto pilota** è intermedio tra il minipilota e l'impianto industriale. Vengono prodotti alcuni kg / h.

- L'utilizzo dell'impianto pilota permette di verificare e completare le informazioni raccolte fino a quel momento sul processo da svolgere sviluppato.
- La realizzazione di un impianto pilota comporta costi molto elevati (10-15% dell'impianto industriale).
- Una volta realizzato un impianto pilota, viene mantenuto in esercizio parallelamente all'impianto industriale per provare le modifiche o miglioramenti, o per essere in grado di risolvere problemi sull'impianto.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Fattori di scala

Il modo più comune per effettuare il cambio di scala è stato quello di aumentare la dimensione delle singole operazioni che compongono il processo, moltiplicandole per fattori che vengono chiamati fattori di scala o fattori di scale-up.

Il principio del minimo: lo stadio del processo o l'apparecchiatura che ha il fattore di scale-up più basso determina la capacità massima che uno stadio può avere.

I fattori più elevati sono quelli relativi alla fase gassosa, minori per l'estrazione.

Table 15.2 *Typical production rates and scale-up factors.*

	Production rate (kg/h)	Scale-up factor
Industrial plant	1000–10 000	—
Pilot plant	10–100	10–1000
Miniplant	0.01–1	1000–1 000 000

I fattori di scala sono quanto maggiore è la confidenza nell'estrapolare le dimensioni verso l'alto

Se il sistema da aumentare contiene apparecchiature diverse con fattori di aumento di scala diversi, è meglio utilizzare il fattore più piccolo per rimanere entro i limiti di sicurezza.

Table 15.3 *Typical maximum scale-up values of some important process steps [6].*

Process step	Maximum scale-up value
Reactors	
Multitubular and adiabatic fixed bed	>10 000[a]
Homogeneous tube and stirred tank	>10 000
Bubble column	<1000
Gas–solid fluidized bed	50–100
Separation processes	
Distillation and rectification	1000–50 000
Absorption	1000–50 000
Extraction	500–1000
Drying	20–50
Crystallization	20–30

[a] Scale-up factors of over 50 000 have already been achieved.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Struttura del corso

In questa classe, l'accento è posto sulla sezione di reazione, poiché il reattore è il cuore di qualsiasi processo, ma verrà prestata attenzione anche al pretrattamento dell'alimentazione e alla separazione del prodotto.

Nella discussione di ogni processo, in genere verrà data risposta alle seguenti domande:

- Quali reazioni sono coinvolte?
- Quali sono la termodinamica delle reazioni e quale temperatura e pressione di esercizio devono essere applicate? Quali sono le cinetiche e
- quali sono le condizioni ottimali in tal senso?
- Viene utilizzato un catalizzatore e, in caso affermativo, è eterogeneo o omogeneo? Il catalizzatore è stabile? In caso negativo, qual è la scala dei tempi di disattivazione? Quali sono le conseguenze per la progettazione del processo? Sono possibili condizioni in cui la disattivazione è ridotta al minimo? È necessaria la rigenerazione?

- Oltre al catalizzatore, quali sono le fasi coinvolte? I limiti di massa e trasferimento di calore sono importanti? È necessario un riciclo di
- gas o liquidi?
- È necessaria la purificazione del mangime? Come
- vengono separati i prodotti? Quali sono i problemi
- ambientali?

Le risposte a queste domande determinano il tipo di reattore e il diagramma di flusso del processo. Ovviamente l'elenco non è completo e possono essere sollevate domande specifiche per i singoli processi

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Riferimenti

[1] Weisz, PB (1982) La scienza del possibile. *CHEMTECH,* **12,** 424–425. [2] Stankiewicz, A. e Drinkenburg, A. (2003) Process intensification, in *Reingegnerizzazione dell'impianto di trasformazione chimica (* eds. A. Stankiewicz e JA Moulijn), CRC Press, 1–32.

[3] Stankiewicz, AI e Moulijn, JA (2000) Process intensification: transforming chemical engineering. *Progressi in ingegneria chimica,* **96,** 22–33. [4] Kapteijn, F., Heiszwolf, J., Nijhuis, TA e Moulijn, JA (1999) Monoliti nei processi multifase - aspetti e prospettive. *CATTECH,* **3,** 24–40.

Letteratura generale

- Douglas, JM (1988) *Progettazione concettuale dei processi chimici.* McGraw-Hill, NewYork.
- *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (* 1999–2011) Edizione online. JohnWiley & Sons, Inc., Hoboken. doi: 10.1002 / 0471238961 Levenspiel, O. (1999) *Ingegneria delle*
- *reazioni chimiche,* 3a ed, JohnWiley & Sons, Inc. NewYork. Seider, WD, Seader, JD e Lewin, DR (2008) *Principi di progettazione di prodotti e processi. Sintesi, analisi e valutazione,* 3a
- edizione, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken.

- Sinnot, RK (2005) *Coulson e Richardson's Chemical Engineering,* vol. **6,** 4a edizione, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford.
- *Enciclopedia della chimica industriale di Ullman (* 1999–2011) Edizione in linea, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken. doi: 10.1002 / 14356007 Westerterp, KR, van Swaaij, WPM e Beenackers, AACM
- (1984) *Progettazione e funzionamento del reattore chimico,* 2 nd edn. John Wiley & Sons, Inc., New York.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Domande?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

INTRODUZIONE A CHIMICA INDUSTRIALE

CAPITOLO 9 - PROCESSI PER LA CONVERSIONE DELLA BIOMASSA

VINCENZO RUSSO

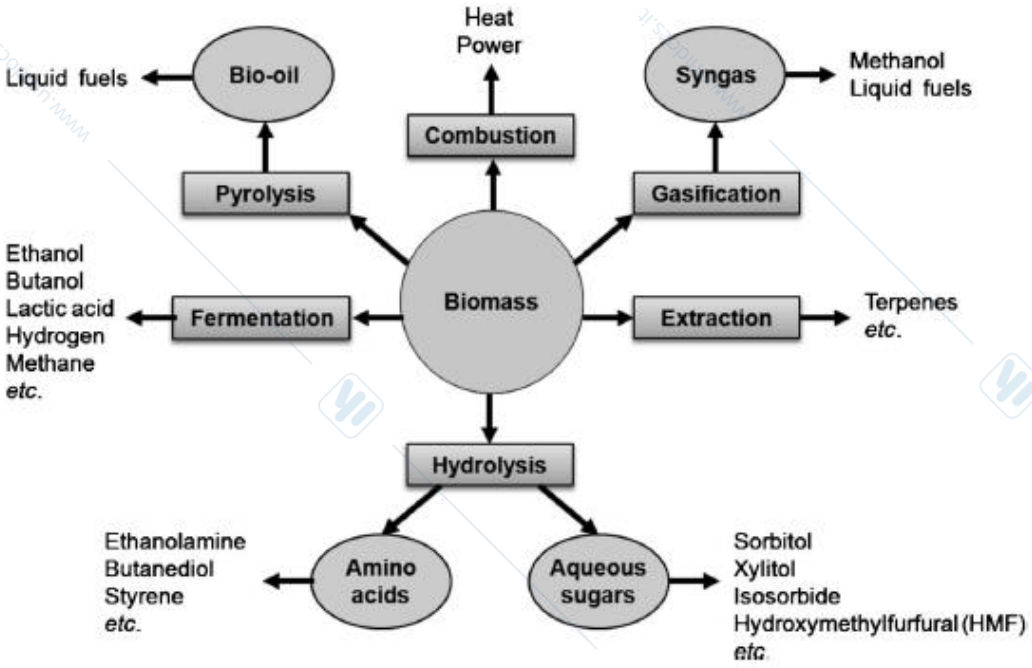
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi per la conversione della biomassa

introduzione

La biomassa è la più antica fonte di energia e attualmente fornisce circa il 10% della domanda totale di energia. La biomassa può essere ed è elaborata in diversi modi. La figura fornisce una panoramica che mostra diversi approcci e processi per la conversione della biomassa.



La biomassa può essere gassificata ad alta temperatura in presenza di una quantità sub-stechiometrica di ossigeno e il gas di sintesi prodotto può essere ulteriormente elaborato per ottenere lo spettro di prodotti "normale", inclusi, ad esempio, metanolo e liquidi Fischer-Tropsch. Non tutti i processi di conversione della biomassa sono analoghi ai processi legati al petrolio. Il motivo alla base è la struttura completamente diversa della biomassa rispetto al petrolio greggio.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

introduzione

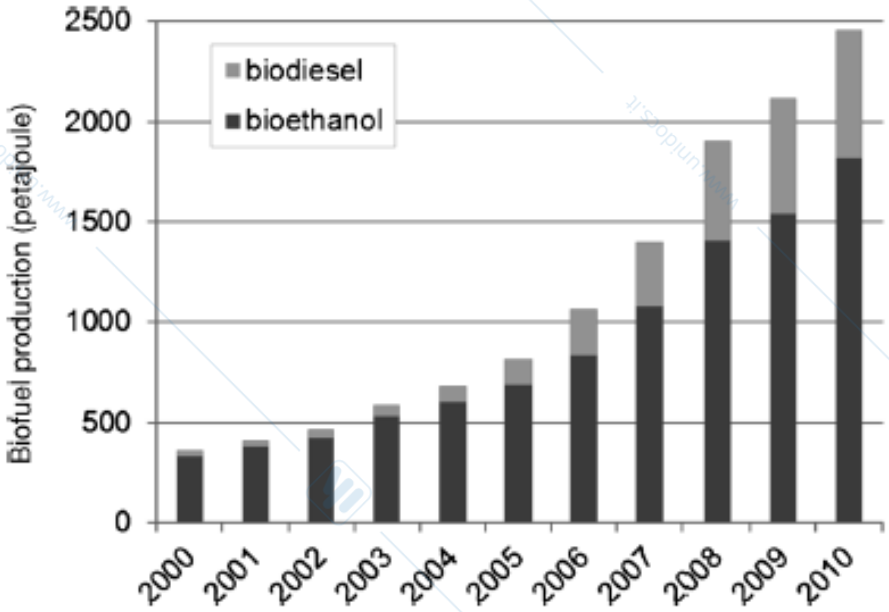
La biomassa ha una struttura altamente funzionalizzata e contiene una grande quantità di ossigeno, in netto contrasto con il petrolio greggio. La struttura altamente funzionalizzata ha portato a una vasta industria biotecnologica, il processo più importante è la produzione di etanolo per fermentazione di zuccheri ottenuti dalla canna da zucchero e dal mais. Un'altra categoria di potenziali processi riguarda la dissoluzione e la depolimerizzazione (mediante idrolisi) della biomassa lignocellulosica nei corrispondenti monomeri. I monomeri evidenti sono gli zuccheri, i più importanti sono il glucosio dalla cellulosa e lo xilosio dall'emicellulosa. Gli zuccheri possono successivamente essere fermentati o convertiti in sostanze chimiche utili mediante mezzi (bio) catalitici. I processi di conversione della biomassa vanno dai processi termochimici ad alta temperatura, come la combustione, la gassificazione e la pirolisi, a processi (bio) chimici più sottili nella fase liquida, come l'idrolisi e la fermentazione. La parte organica completa della biomassa viene convertita in un ampio pool di composti chimici di varia natura. Il modo più semplice sarebbe quello di defunzionalizzare la biomassa, in modo che la stechiometria dei prodotti si avvicini a quella del petrolio greggio, e successivamente utilizzare questi prodotti come materie prime per la raffineria. È stato proposto di farlo mediante idrodeossigenazione (HDO), simile ad altri processi di hydrotreating come l'idrodesolforazione (HDS). e successivamente utilizzare questi prodotti come materie prime per la raffineria. È stato proposto di farlo mediante idrodeossigenazione (HDO), simile ad altri processi di hydrotreating come l'idrodesolforazione (HDS). e successivamente utilizzare questi prodotti come materie prime per la raffineria. È stato proposto di farlo mediante idrodeossigenazione (HDO), simile ad altri processi di hydrotreating come l'idrodesolforazione (HDS).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

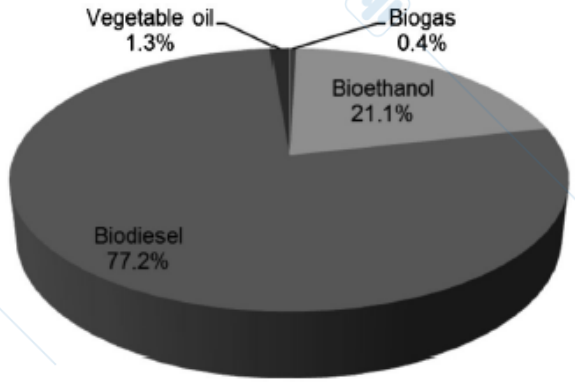
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di biocarburanti

I biocarburanti stanno crescendo enormemente in volume.



I principali biocarburanti sono il bioetanolo e il biodiesel. Il bioetanolo ha la maggiore importanza globale, ma il biodiesel è il biocarburante più comune nell'Unione europea (UE).



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di biocarburanti

Le attuali tecnologie commerciali per la produzione di bioetanolo e biodiesel si basano su colture alimentari che possono essere facilmente convertite. Uno dei principali svantaggi è la concorrenza diretta con le scorte di cibo.

Biofuel	Feedstock	Process	Development stage
Bioethanol	Sugar and starch crops	Hydrolysis and fermentation	Commercial
	Lignocellulosic biomass	Pretreatment, hydrolysis and fermentation	Demonstration
Biodiesel (FAME)	Vegetable oils, animal fats	Transesterification	Commercial
	Microalgae	Transesterification	Basic and applied R&D
Green diesel	Vegetable oils	Hydrotreating	Early commercial
BTL[a] diesel	Lignocellulosic biomass	Gasification + FT[b]	Demonstration
Biomethanol	Lignocellulosic biomass	Gasification + methanol synthesis	Early commercial
Bio-DME[c]	Biomethanol	Methanol dehydration	Demonstration
Biobutanol	Sugar and starch crops	Hydrolysis and fermentation	Early commercial
	Lignocellulosic biomass	Pretreatment, hydrolysis and fermentation	Demonstration
Various	Lignocellulosic biomass	Pyrolysis	Basic and applied R&D
Furanics	Sugar and starch crops Biomass	(pretreatment,) hydrolysis and chemical conversion	Basic and applied R&D
Biogas/Biomethane	Organic waste	Anaerobic digestion	Commercial
Hydrogen	Biogas	Steam reforming	Demonstration
	Lignocellulosic biomass	Gasification	Demonstration
	Various novel routes	Various	Basic and applied R&D

[a] Biomass-to-liquids.
[b] Fischer–Tropsch synthesis.
[c] Dimethyl ether.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di biocarburanti

Anche il biogas, un gas costituito principalmente da metano, viene prodotto su scala commerciale mediante digestione anaerobica. I biocarburanti derivati dalla biomassa lignocellulosica prodotti con metodi termochimici, come la pirolisi e la gassificazione, sono molto più simili per composizione e valore del carburante ai combustibili derivati dal petrolio rispetto ai biocarburanti convenzionali. Possono offrire un'alternativa davvero sostenibile come carburanti per i trasporti; hanno requisiti inferiori di terra e fertilizzanti e spesso non c'è concorrenza con l'utilizzo come cibo.

Bioetanolo e Biobutanolo

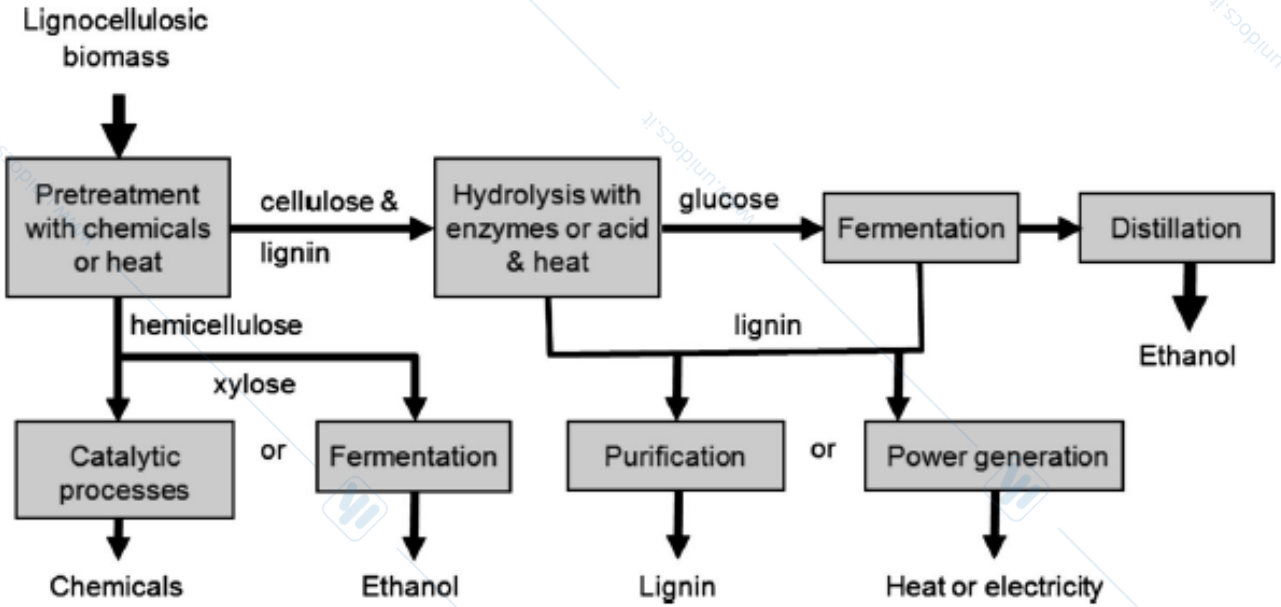
Attualmente, praticamente tutto il bioetanolo è prodotto da colture alimentari, con circa il 75% prodotto da colture da zucchero, tra cui canna da zucchero, barbabietola da zucchero e melassa; il resto è prodotto principalmente dal mais. Il bioetanolo è prodotto dalla fermentazione degli zuccheri utilizzando microrganismi come i lieviti. Questo processo può essere applicato a una varietà di materie prime, a condizione che la struttura sia resa accessibile alla fermentazione. Per le colture amidacee questo viene fatto mediante idrolisi enzimatica per produrre principalmente glucosio.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Bioetanolo e Biobutanolo

Per la biomassa lignocellosica più difficile, la tecnologia è più complessa.



Durante il pretrattamento, la materia prima è soggetta a condizioni che interrompono il fibroso matrice struttura di il lignocellulosa, con conseguente separazione di il emicellulose a partire dal il catene di cellulosa polimerica e la lignina intrecciata che le lega insieme.

Numerose pretrattamento sono state sviluppate strategie per potenziare la reattività della cellulosa e per aumentare la resa degli zuccheri fermentescibili.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Bioetanolo e Biobutanolo

L'idrolisi rilascia i singoli monomeri di zucchero (glucosio) dalla cellulosa. Gli zuccheri della cellulosa e dell'emicellulosa possono essere fermentati in etanolo da lieviti che sono stati modificati per fermentare sia gli zuccheri esosi che quelli pentosi e sono stati adattati per trattare i materiali inibitori che vengono prodotti durante il pretrattamento della biomassa. La distillazione e la disidratazione della soluzione acquosa di etanolo produce etanolo anidro con una purezza del 99,9% in peso, accettabile per la miscelazione con la benzina. Vi è un crescente interesse per l'uso del biobutanolo come carburante per i trasporti. Il butanolo tollera meglio la contaminazione dell'acqua, è meno corrosivo dell'etanolo, ha un contenuto energetico più elevato ed è più adatto alla distribuzione attraverso le condutture esistenti per la benzina. In miscela con diesel o benzina, il butanolo si comporta più favorevolmente rispetto alla formazione di miscele stabili rispetto all'etanolo in caso di contaminazione del combustibile con acqua. Miscele di butanolo all'85% con benzina possono essere utilizzate nei motori a benzina non modificati. La produzione di butanolo differisce dalla produzione di etanolo principalmente nel processo di fermentazione (microrganismi diversi) e ci sono piccoli cambiamenti nella sezione di distillazione a valle. Il numero di annunci per impianti commerciali di biobutanolo sta aumentando rapidamente. Attualmente, diversi impianti di bioetanolo vengono convertiti in impianti di biobutanolo. La produzione di butanolo differisce dalla produzione di etanolo principalmente nel processo di fermentazione (microrganismi diversi) e ci sono piccoli cambiamenti nella sezione di distillazione a valle. Il numero di annunci per piante di biobutanolo commerciali sta aumentando rapidamente. Attualmente, diversi impianti di bioetanolo vengono convertiti in impianti di biobutanolo. La produzione di butanolo differisce dalla produzione di etanolo principalmente nel processo di fermentazione (microrganismi diversi) e ci sono piccoli cambiamenti nella sezione di distillazione a valle. Il numero di annunci per piante di biobutanolo commerciali sta aumentando rapidamen

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Biocarburanti di tipo diesel

Transesterificazione

Il biodiesel è una miscela di esteri metilici o etilici di acidi grassi (FAME e FAEE). Il gruppo estere aumenta il contenuto di ossigeno delle miscele diesel-biodiesel, migliorando l'efficienza di combustione del diesel convenzionale a base di combustibili fossili. Il biodiesel è prodotto dalla transesterificazione catalitica di oli vegetali con alcoli a basso peso molecolare come il metanolo o l'etanolo. Gli oli vegetali più utilizzati in Europa sono quelli di colza, semi di soia e girasole. D'altra parte, l'olio di palma è considerato un'ottima materia prima per la produzione di biodiesel in paesi tropicali come Malesia e Thailandia. I catalizzatori preferiti (omogenei) sono l'idrossido di sodio (NaOH)

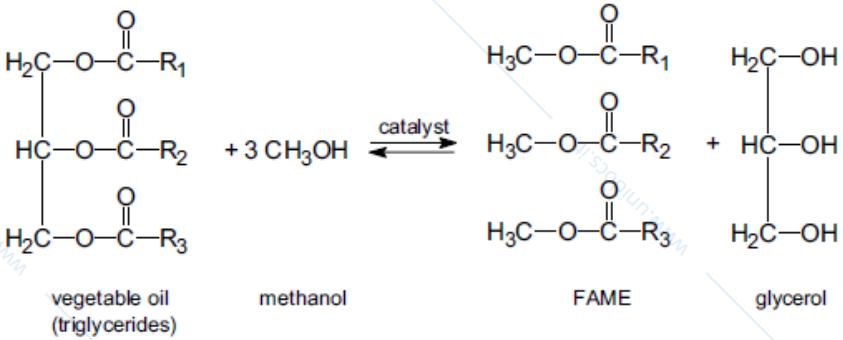
e metossido di sodio ($NaOCH_3$). La reazione può anche essere catalizzata dagli acidi, ma questi sono molto meno attivi.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Biocarburanti di tipo diesel

Transesterificazione



Lo schema a sinistra mostra la reazione di transesterificazione di un olio vegetale con metanolo. La reazione è reversibile e il metanolo in eccesso viene utilizzato per spostare l'equilibrio verso la formazione di esteri (metilici).

È comune che oli e grassi contengano piccole quantità di acqua e acidi grassi liberi (FFA) - acidi grassi che non sono attaccati alla spina dorsale del glicerolo - che danno origine a reazioni collaterali. Gli acidi grassi liberi (RCOOH) reagiscono con il catalizzatore alcalino e formano il sapone, a seguito del quale parte del catalizzatore viene neutralizzata e non è più disponibile per la transesterificazione.



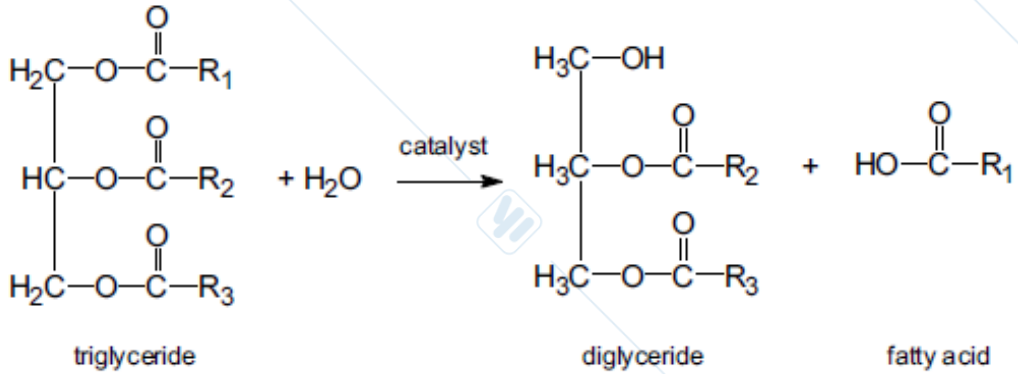
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Biocarburanti di tipo diesel

Transesterificazione

Inoltre, la presenza di sapone può interferire con le successive fasi di lavorazione. Pertanto, il contenuto di FFA dovrebbe essere inferiore allo 0,5% in peso. Se è presente acqua, può idrolizzare i trigliceridi e formare un acido grasso libero, aumentando così la tendenza alla formazione di sapone. Il contenuto di acqua dovrebbe essere inferiore allo 0,2% in peso.



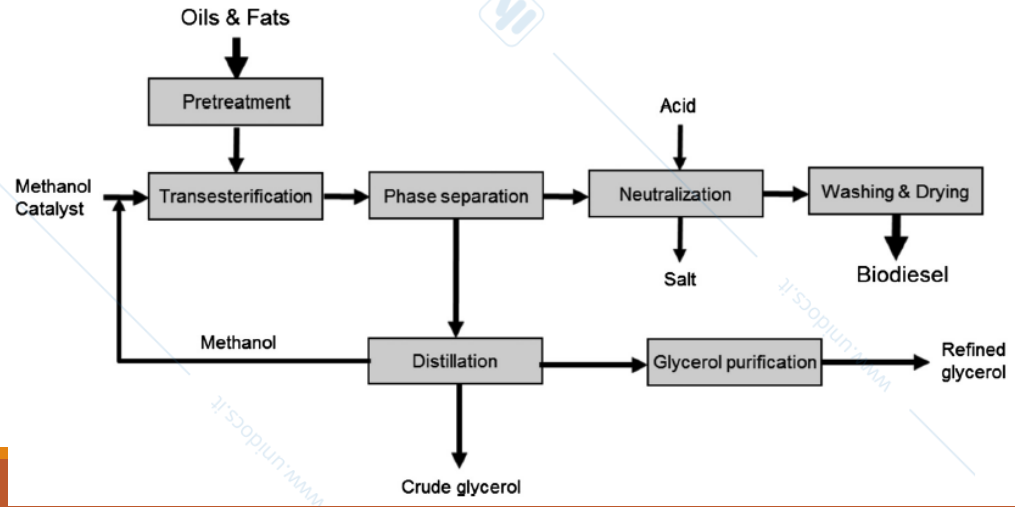
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Biocarburanti di tipo diesel

Transesterificazione

La figura mostra uno schema a blocchi semplificato per la produzione di biodiesel utilizzando un catalizzatore alcalino. I trigliceridi vengono prima pretrattati mediante "sgommatura" per la rimozione dei fosfolipidi, l'essiccazione e, se necessario, la rimozione degli acidi grassi liberi. I fosfolipidi sono trigliceridi con due catene di acidi grassi e una catena laterale formata da un estere fosfato. Se i trigliceridi contengono troppi acidi grassi liberi, questi vengono convertiti nei corrispondenti esteri metilici in presenza di un catalizzatore acido. In alternativa, gli acidi grassi liberi vengono separati dall'alimentazione per lo smaltimento o il trattamento separato in un'unità di esterificazione acida.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Biocarburanti di tipo diesel

Transesterificazione

Dopo il pretrattamento, i trigliceridi vengono sottoposti a transesterificazione con metanolo in presenza di un catalizzatore alcalino. Gli esteri metilici vengono successivamente separati dalla fase più pesante del glicerolo mediante separazione di fase. Il catalizzatore viene quindi neutralizzato aggiungendo un acido, ad esempio acido cloridrico, dopodiché il lavaggio per rimuovere piccole quantità di sottoprodotti e l'essiccazione produce un biodiesel pronto per l'uso. Il metanolo in eccesso viene riciclato. Il glicerolo grezzo risultante (circa 80-85 vol.%) Può essere utilizzato come tale o essere ulteriormente purificato mediante trattamento chimico, evaporazione, distillazione e sbiancamento per ottenere glicerolo di qualità farmaceutica (> 99,5 vol.%). Sebbene la transesterificazione chimica utilizzando un processo che coinvolge un catalizzatore alcalino si traduca in elevate conversioni dei trigliceridi nei loro corrispondenti esteri metilici in tempi di reazione brevi, la reazione presenta diversi inconvenienti. Il processo è ad alta intensità energetica, il recupero del sottoprodotto del glicerolo è difficile e la neutralizzazione del catalizzatore produce una grande quantità di sali di scarto.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Biocarburanti di tipo diesel

Transesterificazione

Sono stati proposti nuovi processi, come un processo senza catalizzatore basato su metanolo supercritico e un processo a base di enzimi. Enzimi come le lipasi sono in grado di catalizzare efficacemente la transesterificazione dei trigliceridi in sistemi sia acquosi che non acquosi. I processi enzimatici superano il processo classico sotto diversi aspetti. In particolare, il glicerolo può essere facilmente rimosso e gli acidi grassi liberi possono essere completamente convertiti in esteri alchilici, il che rende il processo adatto anche per la lavorazione di oli e grassi usati a basso costo. D'altra parte, il costo di produzione di un catalizzatore di lipasi è significativamente maggiore di quello di uno alcalino. Inoltre, rimane la necessità di una fase di separazione del catalizzatore difficile.

	Alkaline catalyst	Lipase catalyst
Reaction temperature (K)	320–350	305–315
Yield of FAME	Normal	Higher
FFA in feedstock	Saponified	Converted to FAME
Water in feedstock	Interference with reaction	No influence
Recovery of glycerol	Difficult	Easy
Purification of FAME	Repeated washing	None
Production cost of catalyst	Low	High
Catalyst separation	Difficult	Difficult

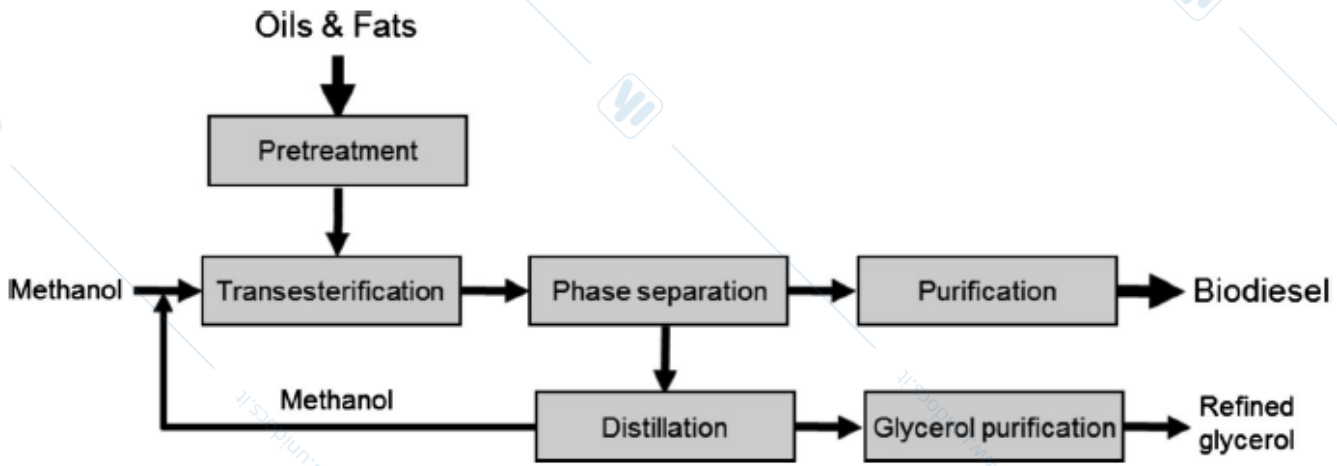
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Biocarburanti di tipo diesel

Transesterificazione

Non è possibile eseguire un processo di transesterificazione catalizzata da alcali per oli con un alto contenuto di FFA. Per tali oli si consiglia l'uso di catalizzatori acidi solidi, poiché questi catalizzatori possono catalizzare simultaneamente la transesterificazione dei trigliceridi e l'esterificazione degli acidi grassi liberi in esteri metilici. I catalizzatori acidi solidi hanno un forte potenziale per sostituire catalizzatori omogenei, eliminando separazione, corrosione e problemi ambientali. La figura mostra un diagramma a blocchi semplificato per un processo di transesterificazione catalizzato da acido solido.



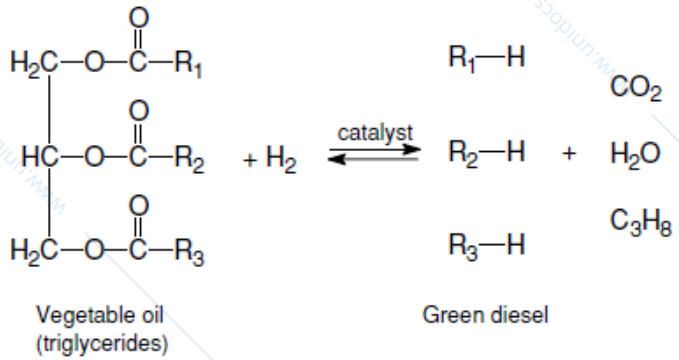
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Biocarburanti di tipo diesel

Idrodeossigenazione

Un'alternativa alla transesterificazione è l'idrodeossigenazione catalitica (HDO) degli oli vegetali.



Il prodotto primario è una frazione diesel costituita da alcani ramificati, denominati green diesel o diesel rinnovabile. La struttura molecolare delle molecole del diesel verde è indistinguibile da quella delle molecole diesel convenzionali derivate dal petrolio. I coprodotti includono propano e nafta, mentre gli ossidi di carbonio e l'acqua si formano come sottoprodotti.

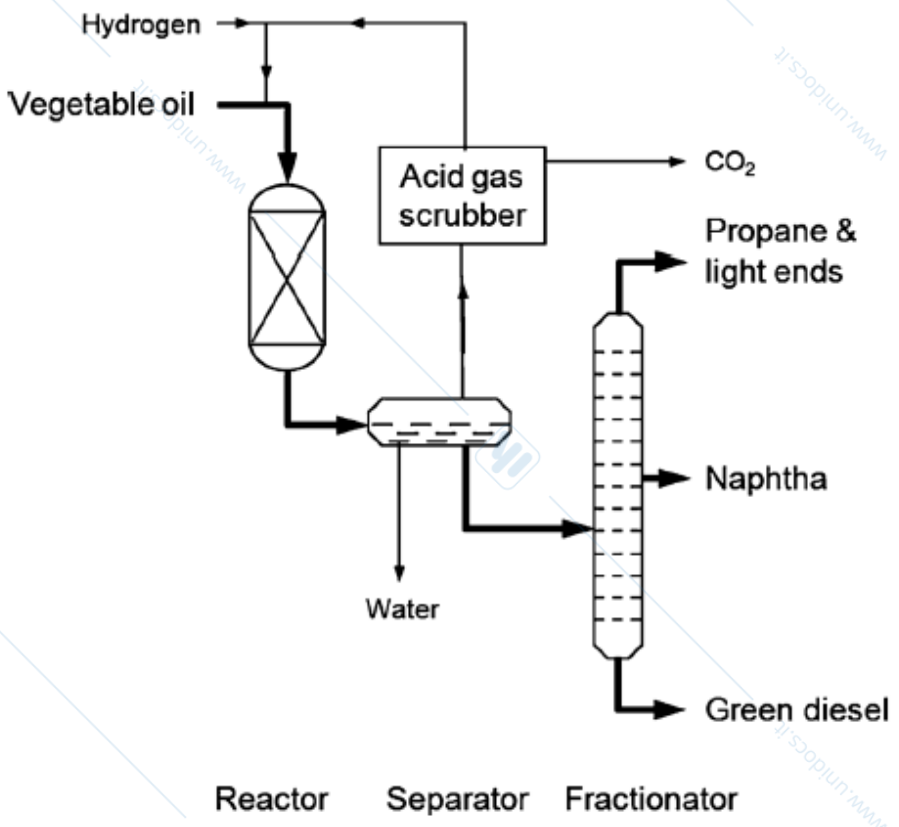
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Biocarburanti di tipo diesel

Idrodeossigenazione

La figura mostra uno schema di flusso semplificato per un processo HDO sviluppato da UOP / Eni. L'olio vegetale viene combinato con l'idrogeno fresco e di riciclo e alimentato al reattore catalitico, dove viene convertito in un gasolio ricco di alcano ramificato. L'acqua e l'anidride carbonica formate dalle reazioni di deossigenazione vengono separate dal prodotto idrocarburico completamente deossigenato. Il prodotto liquido deossigenato viene quindi frazionato per rimuovere la piccola quantità di coprodotti di combustibile leggero. L'idrogeno in eccesso viene recuperato e riciclato di nuovo al reattore.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Biocarburanti di tipo diesel

Idrodeossigenazione

La tabella confronta le proprietà del diesel verde con quelle del biodiesel e del diesel a bassissimo tenore di zolfo prodotti dal petrolio greggio. Uno dei vantaggi più importanti del percorso HDO da un punto di vista economico è che le materie prime biobased possono essere lavorate nelle raffinerie utilizzando le apparecchiature esistenti, riducendo così al minimo i costi di capitale.

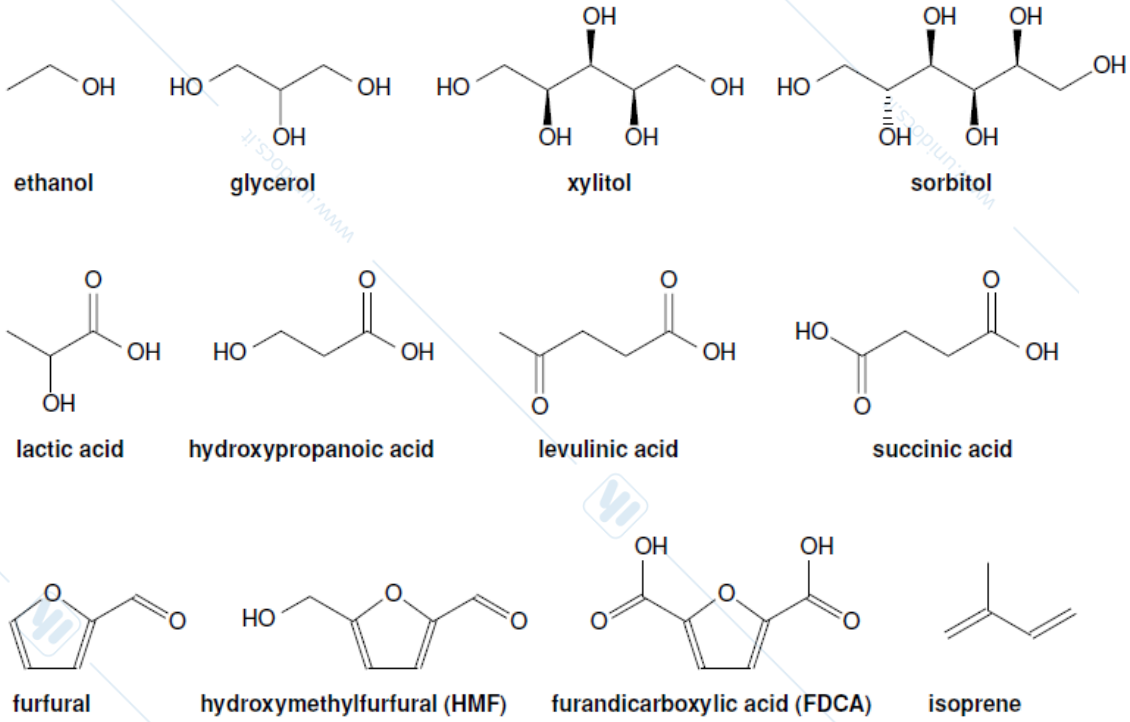
	Oil-based ultra-low-sulfur diesel	Biodiesel	Green diesel
Oxygen (wt%)	0	11	0
Sulfur (ppm)	<10	<1	<1
Heating value (MJ/kg)	43	38	44
Distillation range (K)	470–620	610–625	535–590
Cetane number	40	50–65	70–90
Stability	Good	Poor	Good
CO_2 emissions (kg/MJ)	0.08	0.06	0.04

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di prodotti chimici a base biologica

Proprio come l'industria petrolchimica si basa su un numero relativamente piccolo (circa 20) di cosiddette sostanze chimiche di base derivate da componenti petroliferi, un'industria a base biologica potrebbe essere immaginata basata su un piccolo numero di elementi costitutivi, le cosiddette molecole piattaforma, derivato da componenti di biomassa. Sono state identificate diverse molecole di questo tipo. Queste molecole hanno più gruppi funzionali e possiedono il potenziale per essere trasformate in numerose sostanze chimiche a valore aggiunto commercialmente rilevanti.



Le sostanze chimiche prodotte da queste molecole piattaforma possono essere le stesse di quelle prodotte da sostanze chimiche derivate dal petrolio o diverse ma con la stessa funzione, oppure possono anche essere completamente nuove.

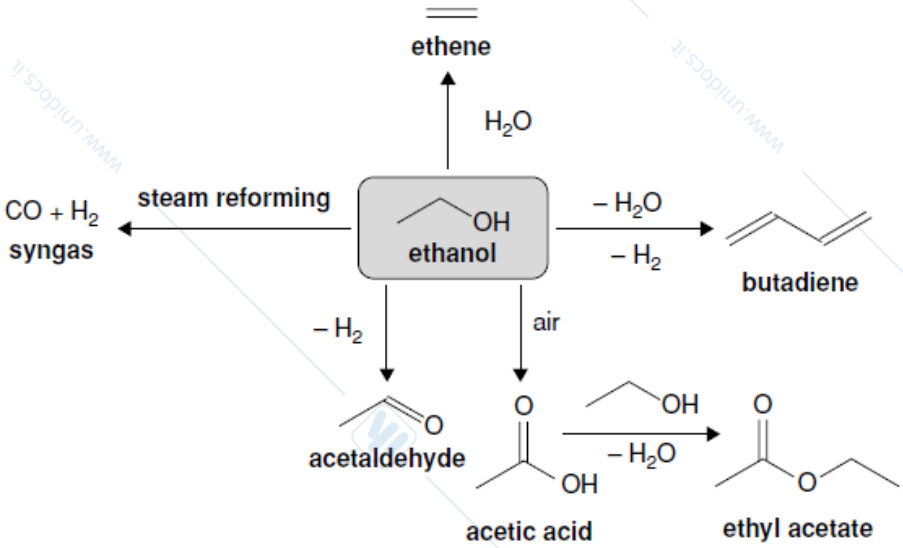
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di prodotti chimici a base biologica

Etanolo

L'etanolo ha un enorme potenziale come materia prima per la produzione di sostanze chimiche sfuse.



Il reforming a vapore dell'etanolo utilizzando un catalizzatore a base di metallo può servire come fonte rinnovabile di idrogeno. La reazione di reforming (1) è altamente endotermica e richiede temperature comprese tra 870 e 1200 K.

$$C_2H_5OH + 3H_2O \rightleftarrows 4\,H_2 + 2CO \qquad \Delta_r H_{298} = 256\,kJ/mol \qquad (1)$$

Queste alte temperature possono provocare la formazione di sottoprodotti come monossido di carbonio e metano. Inoltre, spesso è necessario affrontare la disattivazione del catalizzatore mediante la formazione di depositi di coke.

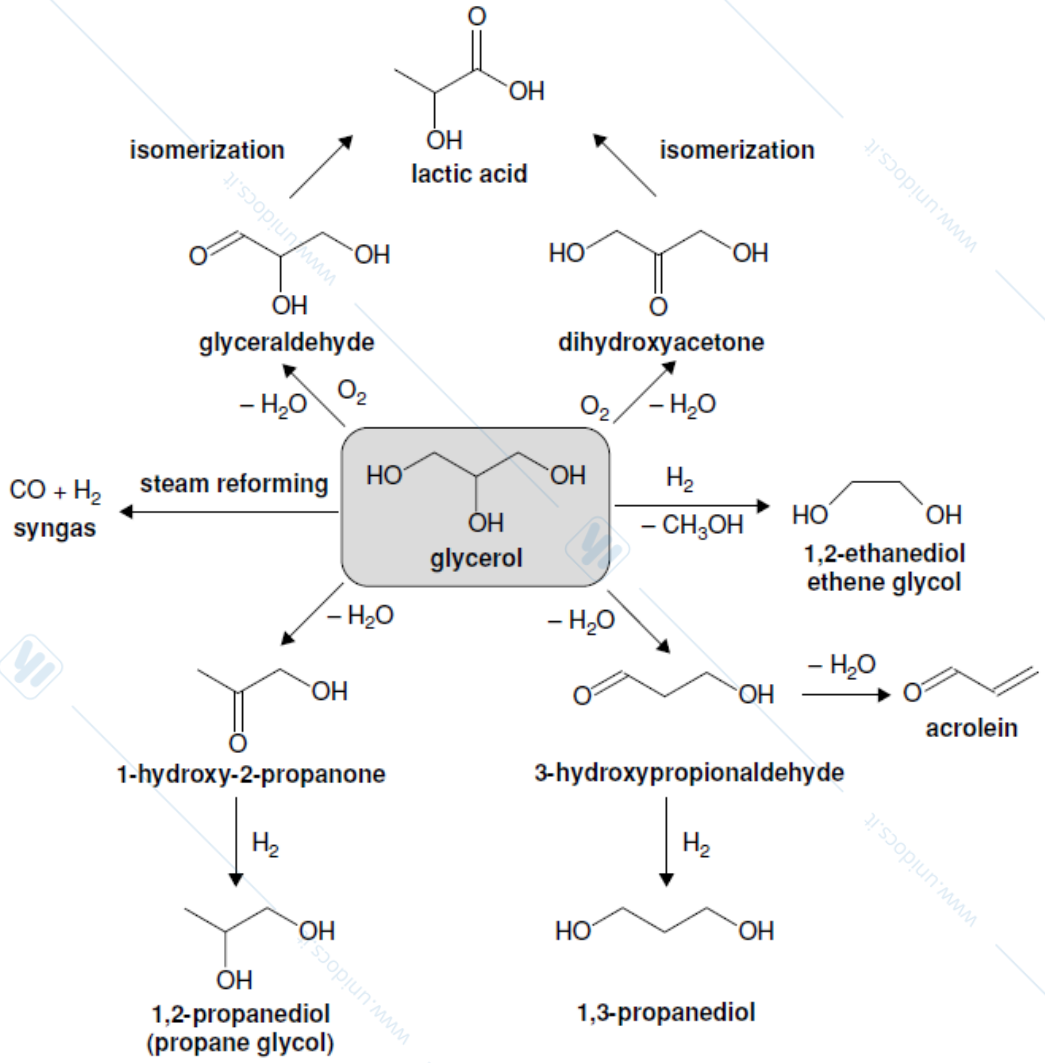
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di prodotti chimici a base biologica

Glicerolo

La crescente produzione di biodiesel mediante transesterificazione di oli vegetali con metanolo o etanolo ha portato alla produzione in eccesso di glicerolo. Il glicerolo è un intermedio nella sintesi di un gran numero di composti utilizzati nell'industria. La figura mostra alcuni dei percorsi più importanti e innovativi per la conversione del glicerolo in sostanze chimiche utili.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di prodotti chimici a base biologica

Glicerolo

Come l'etanolo, il glicerolo può essere convertito in gas di sintesi mediante reforming. Poiché il processo opera a una temperatura relativamente bassa, la reazione (2) è la reazione più importante.

$$C_3H_5(OH)_3 + 3H_2O \rightleftarrows 7H_2 + 3CO_2 \qquad \Delta_r H_{298} = 129\ \text{kJ/mol} \qquad (2)$$

Questa reazione ha luogo nella fase liquida ed è chiamata "reforming in fase acquosa". Questo processo offre una serie di vantaggi rispetto allo steam reforming dell'etanolo. In primo luogo, la maggiore reattività del glicerolo consente di eseguire il processo di reforming a temperature più miti (tipicamente 470–550 K). Le reazioni indesiderate sono frenate cineticamente in queste condizioni. In secondo luogo, il processo è più versatile e le condizioni di reazione e catalizzatori possono essere selezionati per trasformare soluzioni acquose concentrate di glicerolo (come quelle prodotte nella produzione di biodiesel) in flussi di syngas o arricchiti di idrogeno accoppiando il processo di reforming con i processi di water-gas shift.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di prodotti chimici a base biologica

Glicerolo

Attualmente, una delle vie più promettenti per il potenziamento del glicerolo è la produzione di C_3 dioli mediante disidratazione e successiva idrogenazione dell'intermedio formato. Il propene glicole (1,2-propandiolo), il principale prodotto ottenuto con questa via, viene utilizzato nella produzione di resine poliestere, antigelo, prodotti farmaceutici e vernici. La gliceraldeide e il diidrossiacetone possono essere facilmente formati da una leggera ossidazione del glicerolo acquoso nell'aria. Questi intermedi possono essere trasformati in acido lattico mediante reazioni di isomerizzazione utilizzando zeoliti, portando a una miscela di acido L e D lattico. Questo percorso offre un'alternativa semplice, pulita e non enzimatica alla fermentazione classica per la produzione su larga scala di acido lattico, una sostanza chimica importante utilizzata per la produzione di polimeri e solventi biodegradabili. Va notato che la via enzimatica porta all'acido L o D lattico.

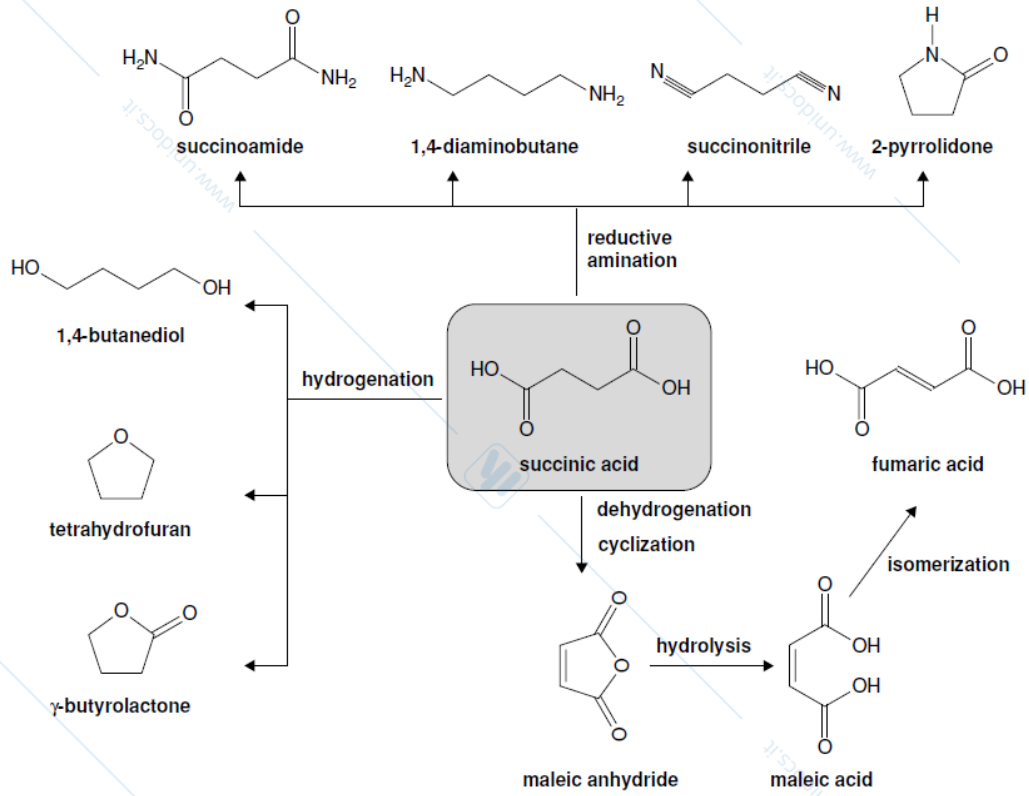
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di prodotti chimici a base biologica

Acido succinico

Attualmente, l'acido succinico è prodotto dall'idrogenazione dell'anidride maleica di derivazione petrolchimica, dalla quale viene prodotta un'ampia gamma di sostanze chimiche. Diversi batteri possono produrre acido succinico come principale prodotto di fermentazione; L'acido succinico derivato dalla biomassa potrebbe fungere da interessante sostituto dell'anidride maleica. Inoltre, l'acido succinico potrebbe essere utilizzato come monomero per la produzione di polimeri attualmente derivati dal butano. I derivati promettenti dell'acido succinico sono il tetraidrofurano, *γ* - butirrolacetone e butandiolo, nonché vari pirrolidoni.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di prodotti chimici a base biologica

Acido succinico

I problemi principali per l'uso pratico dell'acido succinico sono i suoi elevati costi di recupero e purificazione. La separazione dei sottoprodotti, come l'acido acetico, l'acido formico e l'acido lattico, ha un effetto cruciale sui costi di processo. Sono stati riportati diversi metodi per la purificazione dell'acido succinico, tra cui l'elettrodialisi, la precipitazione e l'estrazione. Per l'uso dell'acido succinico come materiale di partenza per un'ulteriore conversione, una tecnologia elegante sarebbe quella che elimina la necessità di recuperare l'acido succinico eseguendo le conversioni *sul posto* nella miscela di fermentazione.

Idrossimetilfurfurale (HMF)

Gli zuccheri esosi derivati dalla biomassa, ottenuti da cellulosa, emicellulosa o amidi, possono essere disidratati per formare composti furanici come l'idrossimetilfurfurale (HMF). Il processo viene tipicamente eseguito in acidi minerali acquosi come acido cloridrico o solforico. L'uso di questi acidi presenta una serie di svantaggi, come il difficile recupero dell'acido, la necessità di impiegare costosi materiali del reattore resistenti alla corrosione e la formazione di un gran numero di sottoprodotti, a causa dell'instabilità di HMF sotto acido condizioni. L'uso di acidi solidi, (i) può essere facilmente separato e riciclato, (ii) consente temperature di reazione più elevate, abbreviando così il tempo di reazione e diminuendo la quantità di sottoprodotti di decomposizione, e (iii) hanno proprietà che possono essere regolate per migliorare la selettività HMF.

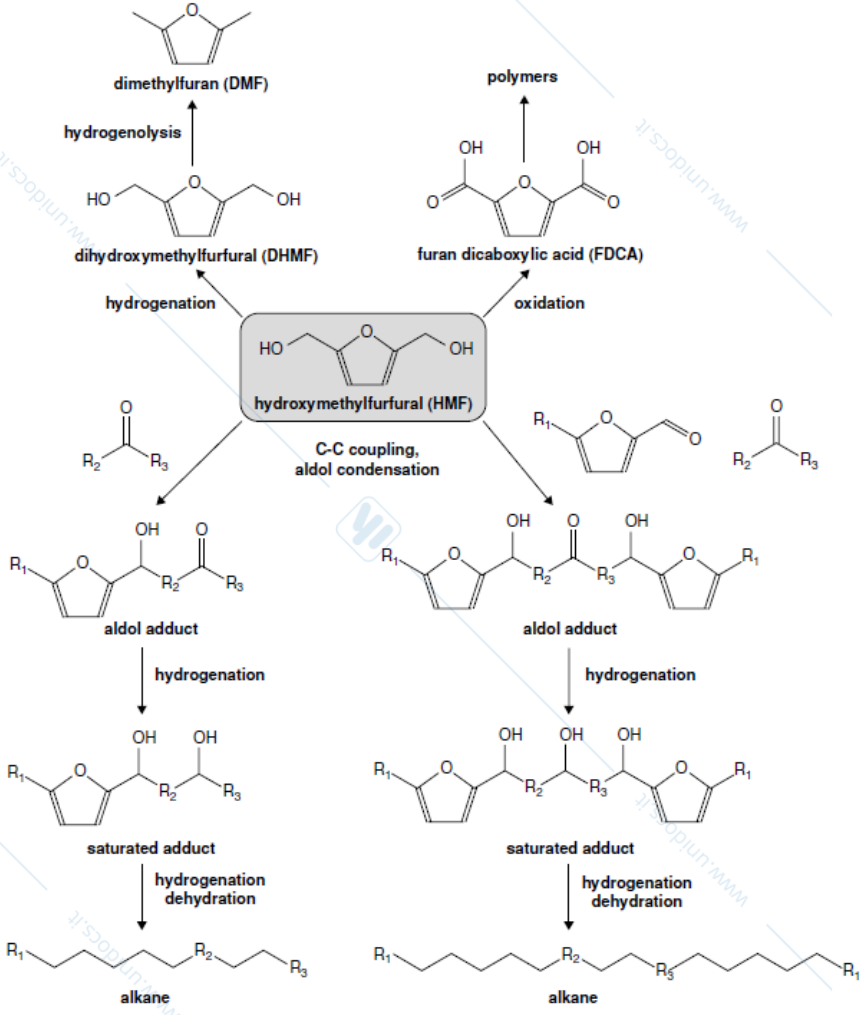
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di prodotti chimici a base biologica

Idrossimetilfurfurale (HMF)

HMF ha un enorme potenziale nella produzione di sostituti dei monomeri a base di petrolio nella sintesi di polimeri su larga scala tra cui poliesteri, poliammidi e poliuretano. Un esempio notevole è l'acido bicarbossilico furanico (FDCA), che ha una struttura chimica e proprietà simili all'acido tereftalico (TPA). La policondensazione di FDCA con glicole etenico produce polietene furanoato (PEF) allo stesso modo della policondensazione di TPA con glicole etenico produce poli (etene tereftalato) (PET). La conversione di HMF in FDCA è una reazione favorevole che può essere eseguita anche a temperatura ambiente. Il successo di questa tecnologia dipende dalla progettazione di percorsi efficienti per la produzione di HMF.



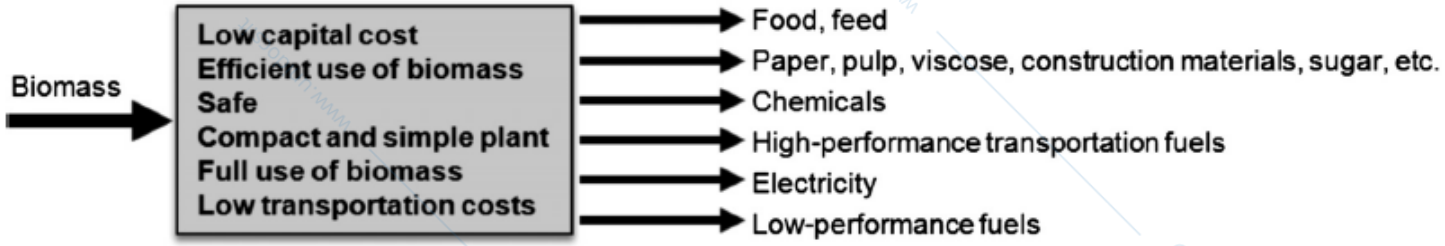
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La bioraffineria

Criteri e prodotti di progettazione della bioraffineria

La biomassa è una materia prima che può essere utilizzata in molte applicazioni diverse. Il termine bioraffineria si riferisce a una struttura (o gruppo di strutture) che combina la produzione di combustibili e prodotti chimici per il trasporto con la produzione di energia. La figura fornisce un elenco schematico dei criteri principali per la progettazione di una bioraffineria e un possibile spettro di prodotti previsto.



L'obiettivo di una bioraffineria è sostituire i combustibili fossili convenzionali (petrolio greggio, carbone e gas naturale) e i prodotti a base di combustibili fossili (principalmente benzina, diesel e gas di sintesi) con biocarburanti prodotti dall'aggiornamento della biomassa.

I prodotti energetici più importanti che possono essere prodotti nelle bioraffinerie sono:

- **biocarburanti gassosi (** biogas, syngas, idrogeno, biometano)
- **biocarburanti liquidi** per il trasporto (bioetanolo, biodiesel, combustibili Fischer – Tropsch, bioolio)
- **biocarburanti solidi (** pellet, lignina, carbone).

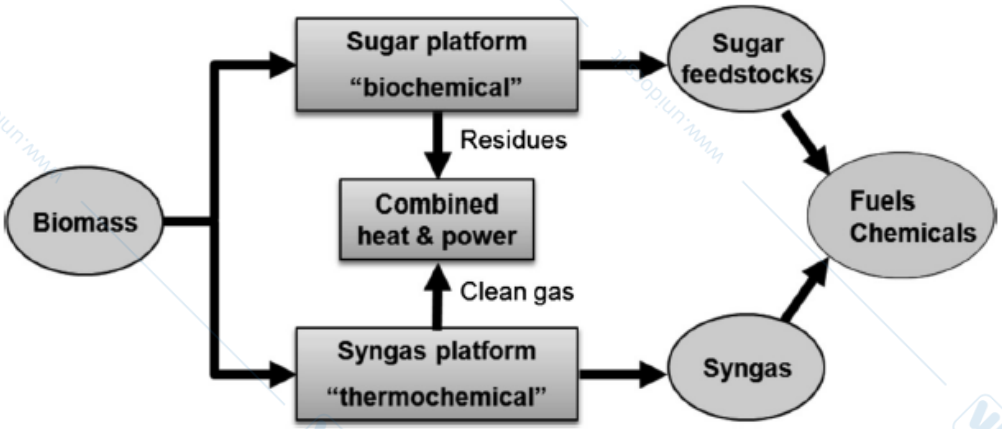
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La bioraffineria

Concetti di bioraffineria

Si possono distinguere due tipi principali di bioraffineria: una raffineria basata sulla fermentazione (o piattaforma dello zucchero) e una raffineria termochimica, che potrebbe avere come base una piattaforma di syngas o una piattaforma di pirolisi. È anche possibile una combinazione.



Una piattaforma di zucchero scompone la biomassa lignocellulosica in diversi tipi di zuccheri per la fermentazione o altri processi (bio) chimici in vari combustibili e sostanze chimiche. In una piattaforma syngas, la biomassa viene trasformata in gas di sintesi mediante gassificazione. Il gas di sintesi può quindi essere convertito in una gamma di combustibili e sostanze chimiche mediante processi chimici catalitici.

Una bioraffineria dovrebbe preferibilmente produrre:

- almeno una sostanza chimica o materiale di alto valore, oltre a prodotti di basso valore e ad alto volume
- almeno un prodotto energetico oltre a calore ed elettricità; è quindi richiesta la produzione di almeno un biocarburante (liquido, solido o gassoso).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

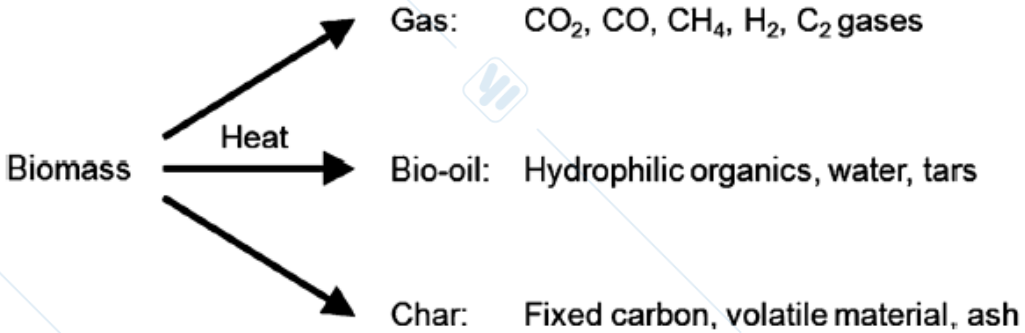
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La bioraffineria

Tecnologie fondamentali di una bioraffineria termochimica

Pirolisi

La pirolisi è la decomposizione termica del materiale organico in assenza di ossigeno (molecolare). La pirolisi può anche essere un'importante tecnologia di conversione all'interno di una bioraffineria. Può essere applicato come unità primaria per convertire la biomassa in bioolio come materia prima per i processi a valle. Nelle bioraffinerie che prima frazionano la biomassa in emicellulosa, cellulosa e lignina, la pirolisi può svolgere un ruolo come unità di elaborazione per una o più di queste frazioni. Infine, la pirolisi può essere utilizzata come unità più periferica, ad esempio per trattare i flussi laterali che hanno origine da altri processi all'interno della bioraffineria.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La bioraffineria

Tecnologie fondamentali di una bioraffineria termochimica

Pirolisi

La tabella riassume le principali tecnologie di pirolisi e i loro prodotti. La pirolisi lenta è progettata per massimizzare la resa di salmerino solido, mentre la pirolisi rapida (nota anche come pirolisi flash) massimizza la resa di bioolio liquido. In generale, l'obiettivo della pirolisi nelle bioraffinerie è massimizzare la resa di bio-olio.

Heating rate	Conditions	Typical product composition (wt%)
Fast	Reactor temperature 770–820 K, very high heating rates, >1000 K/s, hot vapor residence time 1–2 s solids residence time <5 s	Char: 12 Bio-oil: 75 Gas: 13
Intermediate	Reactor temperature 720–770 K, heating rate range 1–1000 K/s, hot vapor residence time 10–30 s solids residence time hours–days	Char: 25 Bio-oil: 50 Gas: 25
Carbonization (slow)	Reactor temperature <720 K, heating rate up to 1 K/s, hot vapor residence time hours solids residence time hours–days	Char: 35 Bio-oil: 30 Gas: 35
Torrefaction[a] (slow)	Reactor temperature ~560 K, solids residence 10–60 min	Solid: 80 Bio-oil: 0 Gas: 20

[a]Torrefaction is a mild pyrolyis process that converts biomass into a denser, more brittle, solid form.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

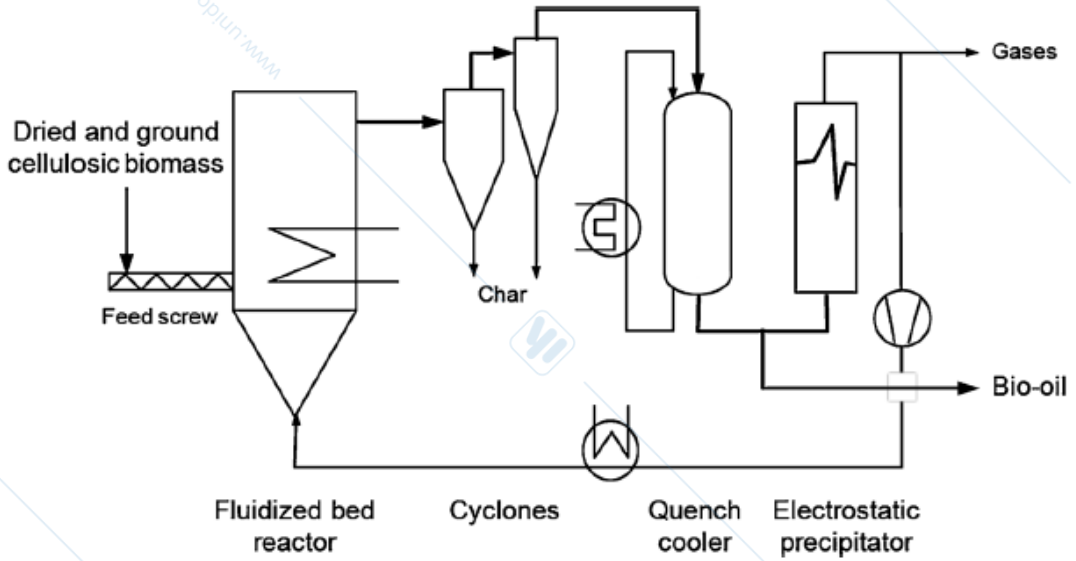
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La bioraffineria

Tecnologie fondamentali di una bioraffineria termochimica

Pirolisi

La pirolisi rapida utilizzando la tecnologia del reattore a letto fluido è il metodo preferito, perché questa tecnologia è ben compresa e può quindi essere aumentata in modo relativamente semplice.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La bioraffineria

Tecnologie fondamentali di una bioraffineria termochimica

Pirolisi

Durante la pirolisi rapida, la biomassa solitamente finemente macinata e secca (tipicamente il 10% in peso di umidità) viene rapidamente riscaldata

temperature intorno a 800 K. Ciò provoca il rilascio di un'ampia varietà di prodotti di degradazione termica in fase vapore che vengono spenti in pochi secondi per produrre bioolio, una miscela di composti organici condensati e acqua. Inoltre, si formano carbone e gas non condensabili. Un metodo semplice per il riscaldamento rapido delle particelle di biomassa consiste nel mescolarle con particelle di sabbia in movimento in un letto fluido ad alta temperatura. Il carbone funge da catalizzatore di cracking, quindi è essenziale una separazione rapida ed efficace dai vapori del prodotto di pirolisi. A tal fine vengono solitamente utilizzati cicloni. Ciò evita anche che grandi quantità di carbone e sabbia finiscano nel bioolio. Dopo aver lasciato l'unità ciclone, i gas puliti devono essere raffreddati rapidamente per evitare che si verifichino reazioni secondarie e per formare il bioolio e i gas del prodotto non condensabili e riciclabili. La tempra in bioolio prodotto o in un solvente idrocarburico immiscibile è ampiamente praticata. Successivamente, i precipitatori elettrostatici vengono utilizzati per la coalescenza e la raccolta di quelli che vengono definiti aerosol. Questi sono frammenti di lignina depolimerizzati in modo incompleto che sembrano esistere come un liquido con un peso molecolare sostanziale.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La bioraffineria

Tecnologie fondamentali di una bioraffineria termochimica

Pirolisi

Bio-oil è composto da una complessa miscela di idrocarburi ossigenati contenente un'apprezzabile quantità di acqua da la materia prima originale e formata durante la pirolisi. Non può essere utilizzato come tale, ma deve essere aggiornato prima di poter essere utilizzato come carburante per i trasporti o per la produzione di sostanze chimiche. Un'opzione per potenziare il bioolio è gassificarlo e convertire il syngas prodotto, ad esempio, in liquidi Fischer-Tropsch. L'aggiornamento catalitico del bioolio per la produzione di carburanti per il trasporto o di materie prime per raffinerie di petrolio comporta la deossigenazione totale o parziale. L'ossigeno viene respinto come acqua, ad esempio mediante hydrotreating (HDO), o come anidride carbonica mediante cracking catalitico sulle zeoliti. Sebbene il bio-olio prodotto durante la pirolisi rapida possa essere trasformato in carburanti e prodotti chimici per il trasporto, il suo alto contenuto di ossigeno lo rende corrosivo e instabile. Contiene anche metalli e azoto che causano depositi sui catalizzatori di raffineria, e il processo di upgrade richiede grandi quantità di idrogeno costoso a causa della natura estremamente aromatica del bio-olio. Un approccio catalitico alla pirolisi potrebbe produrre un bio-olio migliorato. Utilizzando catalizzatori multifunzionali per rimuovere l'ossigeno e i contaminanti, si potrebbe produrre un bio-olio che è altamente efficiente in termini di carbonio, richiede meno idrogeno per l'aggiornamento e può essere facilmente integrato nelle raffinerie esistenti.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La bioraffineria

Tecnologie fondamentali di una bioraffineria termochimica

Gassificazione

La tecnologia di gassificazione mira a convertire la materia prima in una quantità massima di gas, costituita principalmente da carbonio monossido, anidride carbonica, idrogeno e azoto. La tabella confronta le caratteristiche della gassificazione del carbone e della biomassa.

	Coal gasification	Biomass gasification
Plant size (MW_e)[a]	>100	<80
Reactor temperature (K)	1250–2200	1070–1120
Pressure	10–40 bar	Atmospheric
Gasification agent (typical)	Oxygen	Air
Sulfur content of gas	High	Low

[a] MW_e refers to electric power.

Gli impianti di gassificazione del carbone sono generalmente di grandi dimensioni, mentre la produzione degli impianti di gassificazione della biomassa è limitata. La biomassa è tipicamente gassificata a temperature inferiori rispetto al carbone; inoltre, a differenza del carbone, la biogassificazione avviene tipicamente a pressione atmosferica e con aria invece che con ossigeno puro. Il contenuto relativamente basso di zolfo e altri contaminanti richiede meno investimenti nella depurazione dei gas.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

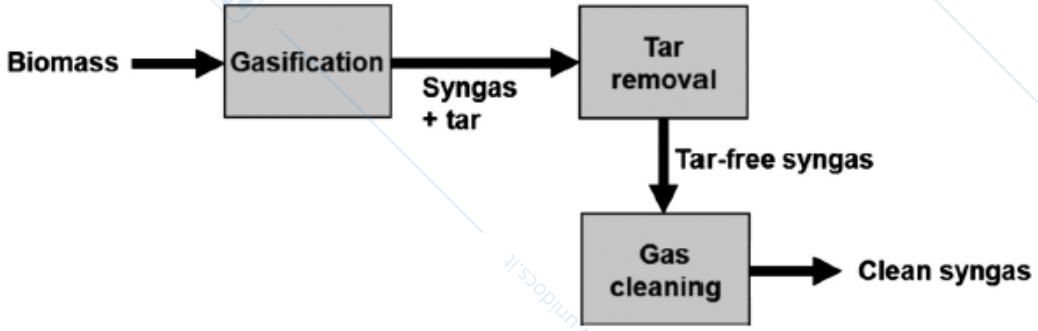
La bioraffineria

Tecnologie fondamentali di una bioraffineria termochimica

Gassificazione

Uno dei principali problemi nella gassificazione della biomassa è come trattare il catrame formatosi durante il processo. La biomassa è molto più incline a produrre catrame rispetto al carbone. Il catrame è una miscela complessa di idrocarburi condensabili, che comprende composti aromatici da anello singolo a cinque anelli insieme ad altri idrocarburi contenenti ossigeno e idrocarburi aromatici policiclici complessi. Il catrame è indesiderabile a causa di vari problemi associati alla condensazione, alla formazione di aerosol di catrame e alla polimerizzazione per formare strutture più complesse che causano problemi nei motori e nelle turbine che utilizzano il gas prodotto. Le tecnologie di controllo per la riduzione del catrame possono essere sostanzialmente suddivise in due approcci:

i) prevenire la formazione di catrame manipolando le condizioni di gassificazione (metodi primari) e ii) depurazione con gas caldo dopo il gassificatore (metodi secondari).



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La bioraffineria

Tecnologie fondamentali di una bioraffineria termochimica

Gassificazione

I metodi secondari possono essere il trattamento chimico o fisico. Il primo consiste nel cracking termico o catalitico del catrame, quest'ultimo utilizza metodi meccanici, come cicloni, filtri, separatori di particelle rotanti, precipitatori elettrostatici e scrubber. Nei metodi primari, i parametri operativi, come la temperatura, l'agente gassificante, il tempo di permanenza e gli additivi catalitici, svolgono un ruolo importante nella formazione e decomposizione del catrame. Dopo il pretrattamento mediante pirolisi rapida o torrefazione, la manipolazione della biomassa è molto più semplice. Il pretrattamento mediante pirolisi rapida è la prima fase del processo di gassificazione generale. La torrefazione distrugge la natura fibrosa della biomassa. Il prodotto della torrefazione è un conglomerato di trucioli simili a pellet chiamato biomassa torrefatta, a volte chiamato anche "biocarburante". La torrefazione può essere utilizzata per la maggior parte dei tipi di biomassa. Il suo utilizzo più adatto è nel pretrattamento per l'uso in gassificatori a flusso trascinato. La biomassa torrefatta è estremamente fragile e può essere facilmente frantumata in particelle di piccole dimensioni (<0,1 mm) necessarie per la lavorazione in questi gassificatori. Alcune centrali elettriche cogassificano carbone e biomasse. Vantaggi della cogassificazione rispetto

La gassificazione della biomassa autonoma consiste nel fatto che le economie di scala inerenti alla conversione del carbone possono essere sfruttate e che l'utilizzo della biomassa può essere notevolmente migliorato grazie a un effetto sinergico.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La bioraffineria

Bioraffinerie esistenti e previste

La tabella mostra esempi di bioraffinerie in diversi stadi di sviluppo.

	Platform	Feedstocks	Products	Status
Crop Energies AG (Germany)	C_6 sugars	Sugar and starch crops (sugar, cereals)	Bioethanol, animal feed, electricity	Commercial
Permolex (Canada)	C_6 sugars	Starch crops (wheat, barley, corn)	Bioethanol, food (bakery, flower, gluten), animal feed	Commercial
Avantium Furanics (Netherlands)	C_6/C_5 sugars and lignin	Starch crops, lignocellulosic crops or residues	Synthetic biofuels, chemicals and polymers, electricity and heat	Pilot
Sofiproteol (France)	Transesterification and other chemical processing	Oil crops (rape, and sunflower seeds)	Biodiesel, glycerol, chemicals and polymers, animal feed	Commercial
Inbicon IBUS (Denmark)	C_6/C_5 sugars and lignin	Straw	Bioethanol, animal feed, electricity and heat	Pilot
Lignol (Canada)	C_6/C_5 sugars and lignin	Lignocellulosic crops or residues	Bioethanol, chemicals, biomaterials	Pilot
Ensyn (Canada)	Pyrolysis	Lignocellulosic residues	Synthetic biofuels, flavorings, polymers, fuels, heat	Commercial
European Bio-Hub Rotterdam (Netherlands)	Syngas C_6/C_5 sugars, lignin and protein	Lignocellulosic biomass Biofuel process residues	Synthetic biofuels, chemical Feed, chemicals, fuels	Demonstration
Green Biorefinery (Austria)	Biogas and organic solution	Grasses	Organic acids, biomaterials, fertilizers, biomethane or electricity and heat	Demonstration
M-Real Hallein AG (Austria)	C_6 sugars	Lignocellulosic crops or residues	Bioethanol, biomaterials (paper products), electricity and heat	Conceptual
Neste Oil (Finland)	Hydrodeoxygenation	Vegetable oils, animal fats	Green diesel	Commercial
Zellstoff Stendal GmbH (Germany)	Lignin	Lignocellulosic crops or residues	Biomaterials (paper products), electricity and heat	Commercial
Lenzing AG (Austria)	C_5 sugars and lignin	Lignocellulosic crops or residues	Biomaterials, chemicals, food, electricity and heat	Commercial
Highmark Renewables (Canada)	C_6 sugars and biogas	Starch crops and organic residues (manure)	Bioethanol, animal feed, fertilizer, electricity and heat	Commercial
WUR Micro-algae Biorefinery (Netherlands)	Oil and organic solution	Micro-algae	Chemicals, biodiesel, electricity and heat	Fundamental and applied research, pilot
Roquette Frères (France)	C_6 sugars	Starch crops	Starch, chemicals, animal feeds	Commercial
Virdia (USA)	C_6/C_5 sugars and lignin	Lignocellulosic biomass	Refined C_6/C_5 sugars and clean lignin	Pilot

Possibilità di integrare una bioraffineria con impianti esistenti

Una domanda logica è se una bioraffineria possa essere integrata con impianti esistenti come raffinerie di petrolio o impianti di gassificazione del carbone. Ad esempio, la biomassa può essere utilizzata direttamente in una raffineria di petrolio per scopi di combustione. Il processo di pirolisi si adatta bene anche all'interno di una raffineria di petrolio: si forma un bioolio che può essere separato dalla biomassa idrofila e può essere utilizzato come materia prima per l'ulteriore ammodernamento in una raffineria esistente. Se utilizzata in questo modo, tale materia prima viene denominata "carburante di emergenza"; l'utilizzo di combustibili drop-in consente la massima integrazione con l'infrastruttura di raffineria esistente senza grandi modifiche.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La bioraffineria

Possibilità di integrare una bioraffineria con impianti esistenti

La gassificazione della biomassa è un altro esempio di un processo che può essere implementato in modo relativamente semplice. In effetti, alcuni impianti di gassificazione del carbone cogassificano già una grande quantità di biomassa. L'implementazione dei processi di depolimerizzazione (mediante idrolisi) e fermentazione in una raffineria di petrolio è difficilmente realistica, ad eccezione di alcuni prodotti finali come i derivati del bioetanolo che possono essere miscelati con i prodotti di raffineria esistenti.

Bioraffineria contro raffineria di petrolio

La bioraffineria differisce profondamente dalla raffineria di petrolio in termini di proprietà delle materie prime, tecnologia di processo, spettro di prodotti, investimenti e impatto ambientale.

	Biorefinery	Oil refinery
Feedstock	Highly varying composition	Rather constant composition
	High O content, low S content	Hydrocarbons, some S
	Low density (high volumes)	High density
	Lignocellulosics low cost, oils expensive	High cost
Process technology	Large range of processes	Relatively simple
Conversion steps	Bio and chemical	Mainly chemical
Product spectrum	Complex	Relatively simple
Investments	High	Low
Environment	Footprint can be low	Large footprint

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La bioraffineria

Bioraffineria contro raffineria di petrolio

La raffineria di petrolio è associata a un prezzo elevato delle materie prime e una lavorazione a basso costo, mentre per la bioraffineria è il caso l'opposto: una materia prima a basso costo unita a costi di lavorazione elevati. Quest'ultimo è dovuto a diversi motivi, come una bassa densità energetica, un alto contenuto di acqua e alti costi di separazione. La varietà nella composizione delle materie prime da biomassa è sia un vantaggio che uno svantaggio. Un vantaggio è che le bioraffinerie possono realizzare più classi di prodotti rispetto alle raffinerie di petrolio e possono fare affidamento su una gamma più ampia di materie prime. Uno svantaggio è che è necessaria una gamma relativamente ampia di tecnologie di elaborazione e la maggior parte di queste tecnologie è ancora in una fase pre-commerciale. Per la produzione di biocarburanti, l'elevato contenuto di ossigeno della biomassa è uno svantaggio, perché riduce il contenuto di calore delle molecole e solitamente conferisce loro un'elevata polarità, che impedisce la miscelazione con i combustibili convenzionali. Pertanto, è necessaria una costosa deossigenazione. Al contrario, per la produzione di sostanze chimiche a base biologica, la presenza di ossigeno può essere considerata un vantaggio, poiché l'ossigeno fornisce preziose proprietà fisiche e chimiche e le reazioni di ossidazione, che sono spesso difficili e dannose per l'ambiente, possono essere evitate.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Domande?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

INTRODUZIONE A CHIMICA INDUSTRIALE

CAPITOLO 6 - PRODUZIONE DI ALCENE LEGGERI VINCENZO RUSSO

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

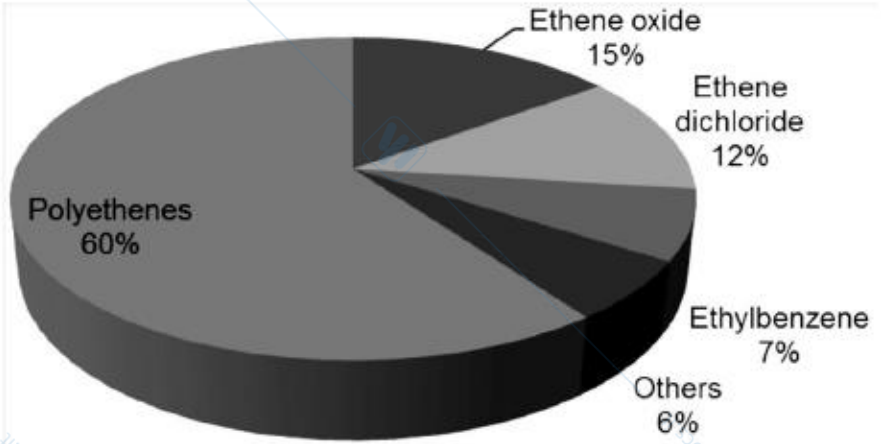
Produzione di alcheni leggeri

introduzione

Il processo principale utilizzato per convertire gli alcani relativamente non reattivi in alcheni molto più reattivi è il cracking termico, spesso denominato "steam cracking". Nello steam cracking, un flusso di idrocarburi viene crackizzato termicamente in presenza di vapore, producendo una miscela di prodotti complessa.

Il processo di steam cracking produce principalmente etene, che è una sostanza chimica di base molto importante.

L'etene ha quasi completamente sostituito l'etina derivata dal carbone e ora è l'elemento costitutivo più grande del mondo per l'industria petrolchimica, con una produzione superiore a 110 milioni di t / a.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazioni di cracking

Lo steam cracking produce un'ampia varietà di prodotti, dall'idrogeno all'olio combustibile. La distribuzione del prodotto dipende dalla materia prima e dalle condizioni di lavorazione. Queste condizioni sono determinate da entrambi **Termodinamico** e **cinetico** fattori.

Termodinamica

Gli alcheni leggeri, in particolare etene, propene e butadiene, sono i prodotti desiderati dello steam cracking. Il trattamento di alcani leggeri come etano, propano e butani mediante steam cracking porta alla deidrogenazione degli alcani per formare gli alcheni e l'idrogeno corrispondenti.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Termodinamica

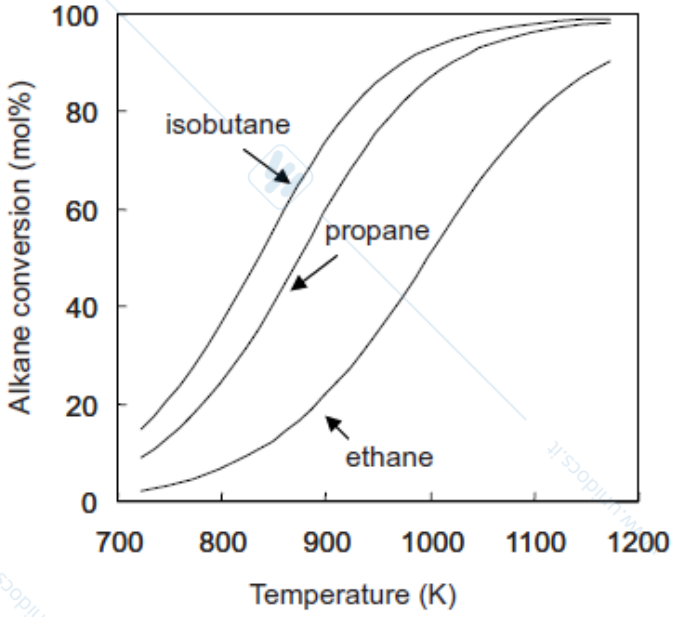
La figura mostra le conversioni di equilibrio per le reazioni di deidrogenazione degli alcani leggeri etano (1), propano (2) e isobutano (3) rappresentate dalle reazioni:

$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2 \quad \Delta_r H_{298} = 137.1\ \text{kJ/mol} \qquad (1)$$

$$C_3H_8 \rightleftarrows C_3H_6 + H_2 \quad \Delta_r H_{298} = 124.4\ \text{kJ/mol} \qquad (2)$$

$$C_4H_{10} \rightleftarrows C_4H_8 + H_2 \quad \Delta_r H_{298} = 117.7\ \text{kJ/mol} \qquad (3)$$

La figura indica che da un punto di vista termodinamico la temperatura di reazione dovrebbe essere alta per una conversione sufficiente.



DOMANDE

Cosa puoi concludere sulle condizioni di reazione ottimali? Perché il processo non viene eseguito come processo catalitico?

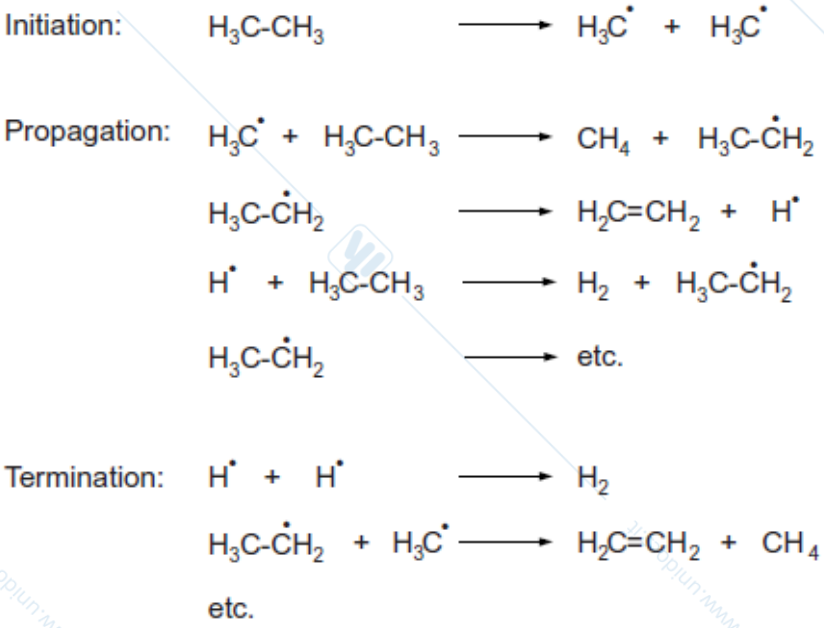
Quando l'azoto è disponibile, prenderesti in considerazione la sostituzione del vapore con azoto?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Meccanismo

Il cracking si verifica per reazioni dei radicali liberi (la figura mostra il cracking dell'etano). La reazione viene avviata dalla scissione del legame C – C in una molecola di etano, con conseguente formazione di due radicali metilici. La propagazione procede per reazione di un radicale metile con una molecola di etano, determinando la produzione di metano e un radicale etilico. Il radicale etile successivamente si decompone in etene e un radicale idrogeno, che quindi attacca un'altra molecola di etano e così via. La terminazione si verifica come risultato della reazione tra due radicali per formare una molecola satura o sia una molecola satura che una insatura.

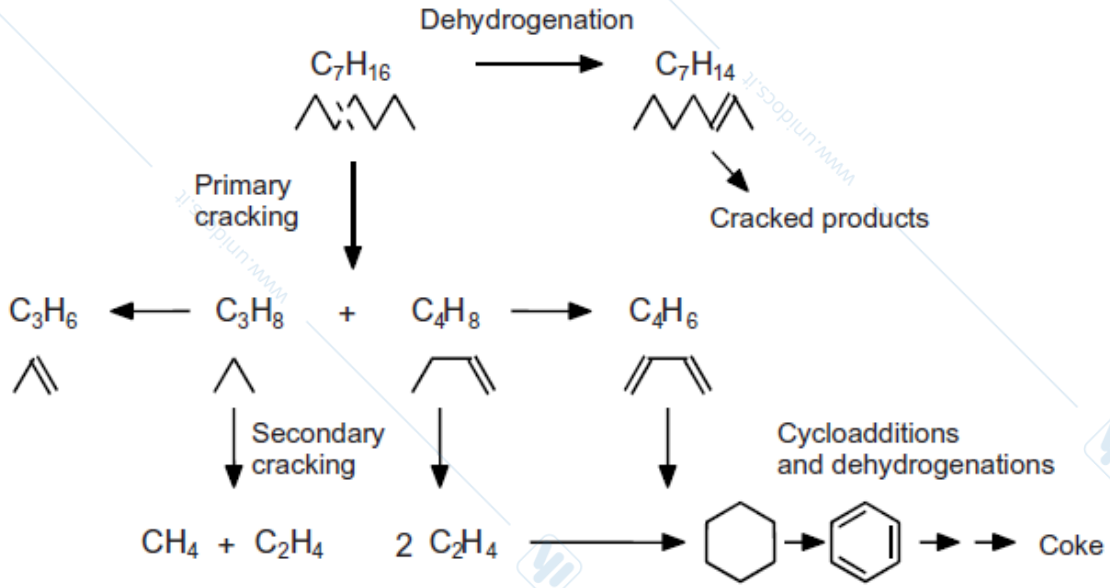


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Meccanismo

Reti simili, sebbene più complesse, si applicano al cracking termico di alcani superiori.



I prodotti di cracking primario possono subire reazioni secondarie come ulteriore cracking, deidrogenazione e condensazione. Queste reazioni secondarie possono anche portare alla formazione di coke. Il coke si forma sempre, anche quando vengono utilizzati alcani leggeri come materia prima.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Cinetica

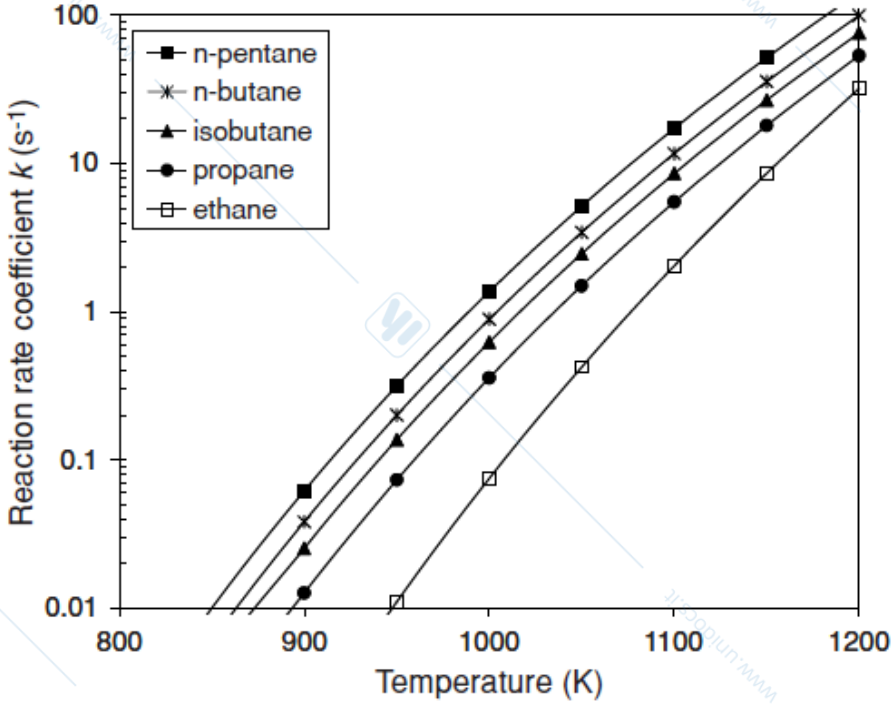
La velocità di reazione degli alcani obbedisce alla cinetica del primo ordine. La figura mostra i coefficienti di velocità per la fessurazione di un numero di alcani in funzione della temperatura. La reattività aumenta con la lunghezza della catena.

La cinetica del primo ordine implica che la velocità di reazione aumenta con l'aumentare della pressione parziale del

reagenti. Tuttavia, pressioni parziali di idrocarburi elevate provocano anche reazioni secondarie sfavorevoli, come

come reazioni di condensazione e formazione di coke. Quindi, la pressione parziale degli idrocarburi deve essere

tenuto basso. Per lo stesso motivo, le conversioni non dovrebbero essere troppo elevate.

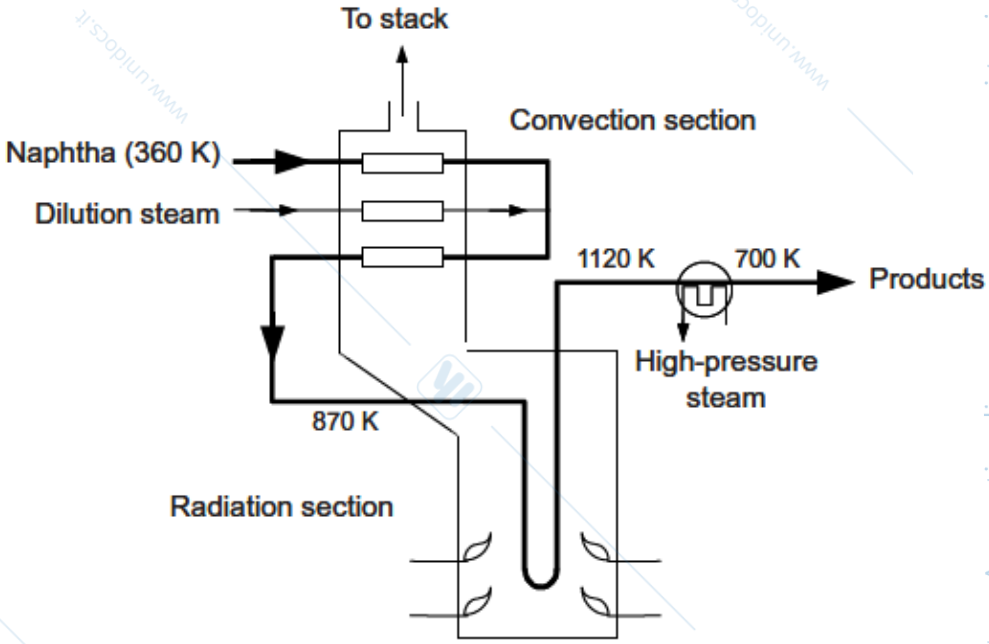


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Il processo industriale

Una miscela di idrocarburi e vapore viene fatta passare attraverso tubi posti all'interno di forni riscaldati dalla combustione di gas naturale, GPL o olio combustibile. I forni sono costituiti da una sezione di convezione, in cui vengono preriscaldati l'alimentazione di idrocarburi e il vapore, e da una sezione di irraggiamento, in cui avvengono le reazioni. Gli idrocarburi subiscono cracking e, successivamente, i prodotti vengono rapidamente raffreddati per impedire ulteriori reazioni e quindi preservare la composizione. Il tempo di permanenza nei tubi è molto breve (<1 s). La temperatura è scelta per essere la più alta possibile, nel senso che le proprietà del materiale di costruzione dei tubi determinano la temperatura del soffitto. La figura mostra uno schema di flusso semplificato di un cracker a vapore per il cracking di nafta.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Influenza delle materie prime sul funzionamento e sui prodotti del cracker a vapore

Il cracking a vapore produce una miscela di prodotti complessa. È fondamentale scegliere le condizioni di reazione in modo tale che la distribuzione del prodotto sia ottimale.

La distribuzione del prodotto nel cracking con etano è determinata esclusivamente dai parametri di processo, come temperatura, pressione, tempo di permanenza e rapporto vapore / etano.

Per la nafta non è possibile fornire una distribuzione generale del prodotto perché la nafta non è un composto singolo e la sua composizione varia con la fonte e le condizioni operative del raffinatore e può includere idrocarburi compresi tra C3 e ~ C15. La composizione della nafta, espressa come le percentuali di alcani, nafteni e aromatici presenti (vedi tabella sotto), ha un effetto pronunciato sulla resa di cracking.

Hydrocarbon type	wt% of total
n-Alkanes	36.1
iso-Alkanes	36.6
Alkenes	0.2
Naphthenes	21.1
Aromatics	6.0
Total	100.0

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Influenza delle materie prime sul funzionamento e sui prodotti del cracker a vapore

Distribuzioni tipiche del prodotto (ottenute in un impianto pilota) per **etano** le fessurazioni sono riportate in tabella.

Residence time (s)	0.4607	0.3451	0.1860	0.1133
Conversion (kg/kg)	0.6501	0.6497	0.6501	0.6501
Yield (wt%)				
Hydrogen	4.05	4.06	4.10	0.13
Methane	3.80	3.57	3.23	2.88
Ethyne	0.44	0.47	0.54	0.75
Ethene	51.88	52.31	52.85	53.43
Ethane	34.99	35.03	34.99	34.99
C_3H_4[a]	0.02	0.02	0.02	0.02
Propene	1.22	1.13	1.06	0.97
Propane	0.12	0.12	0.12	0.13
Butadiene	0.05	0.05	0.05	0.06
Butenes	0.19	0.19	0.18	0.16
Butanes	0.21	0.21	0.21	0.22
Pyrgas[b]	1.02	0.88	0.75	0.55
Fuel oil	0.21	0.16	0.11	0.06
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Influenza delle materie prime sul funzionamento e sui prodotti del cracker a vapore

Distribuzioni tipiche del prodotto (ottenute in un impianto pilota) per il cracking di **nafta** sono riportati in tabella.

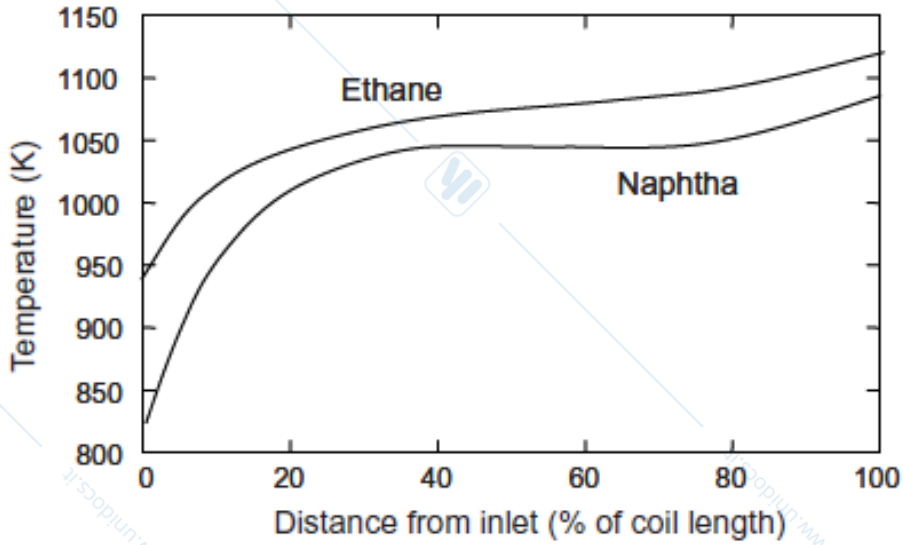
	Low severity cracking		Medium severity cracking	
Residence time (s)	0.4836	0.1784	0.4840	0.1828
Steam dilution (kg/kg)	0.4	0.4	0.45	0.45
P/E (kg/kg)[a]	0.65	0.65	0.55	0.55
Yield (wt%)				
Hydrogen	0.82	0.85	0.90	0.94
Methane	13.59	12.46	15.27	14.34
Ethyne	0.32	0.36	0.44	0.53
Ethene	25.23	26.08	27.95	29.24
Ethane	4.76	3.62	4.59	3.57
C_3H_4[b]	0.59	0.70	0.71	0.87
Propene	16.42	16.97	15.38	16.09
Propane	0.68	0.61	0.53	0.48
Butadiene	0.09	0.10	0.12	0.16
Butenes	4.63	5.27	4.54	5.28
Butanes	0.72	0.80	4.41	4.75
Pygas[c]	23.74	23.76	21.42	20.60
Fuel oil	2.65	2.08	3.32	2.68
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Influenza delle materie prime sul funzionamento e sui prodotti del cracker a vapore

L'etene può essere prodotto dall'etano con una selettività superiore al 70% in peso, con idrogeno e metano i secondi prodotti più importanti (nota: la selettività è definita come kg di prodotto / kg di mangime convertito, resa in kg di prodotto / kg di mangime alimentato). Nel cracking della nafta la selettività nei confronti dell'etene è molto inferiore, con la formazione di grandi proporzioni di metano e propene. Come risultato della sua stabilità, l'etano richiede temperature più elevate e tempi di permanenza più lunghi rispetto alla nafta per ottenere una conversione accettabile. I tubi di cracking sono tutt'altro che isotermici. La temperatura di ingresso dell'alimentazione varia da circa 800 a 950 K a seconda della materia prima, mentre la temperatura di uscita è compresa tra 1050 e 1200 K. La figura mostra i profili di temperatura tipici.

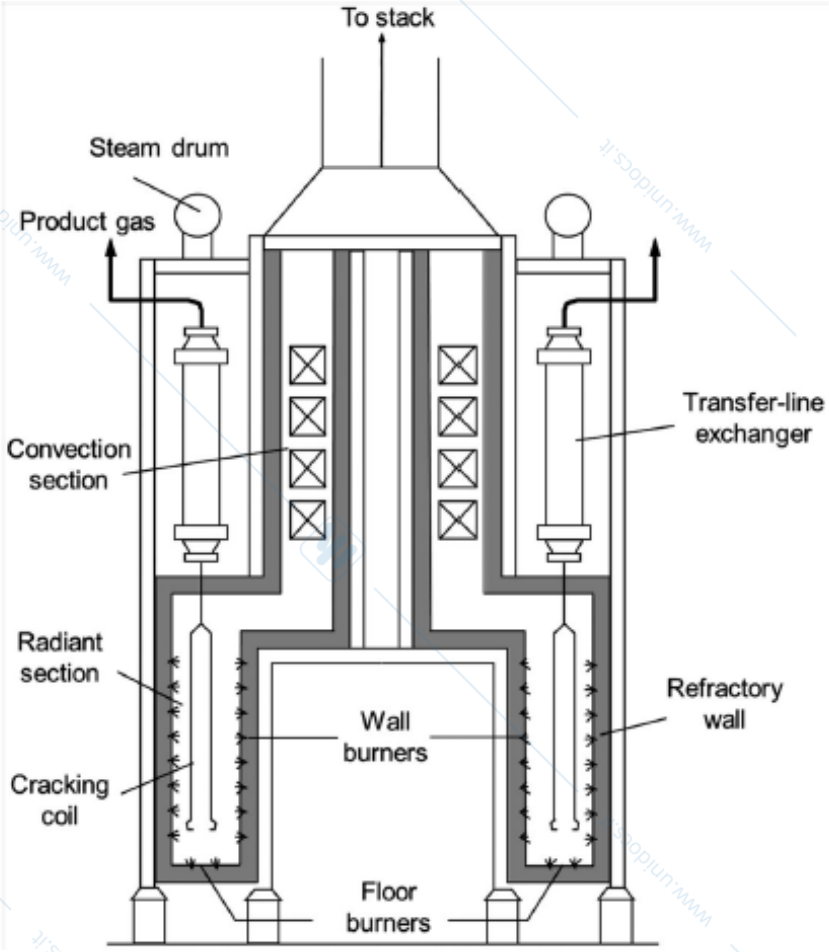


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Forno di cracking

Nella figura è mostrata la sezione trasversale di un tipico forno di cracking a due celle, in cui due focolari sono collegati ad una sezione di convezione. La sezione di convezione contiene varie zone utilizzate per preriscaldare il vapore e l'alimentazione. Le reazioni effettive avvengono nella sezione radiante, che può arrivare fino a 15 m. I tubi di cracking, che di solito sono appesi su un unico piano al centro del forno, variano ampiamente in diametro (30-200 mm) e lunghezza (10-100 m), a seconda della velocità di produzione di ciascun tubo e della velocità di deposizione di coke.

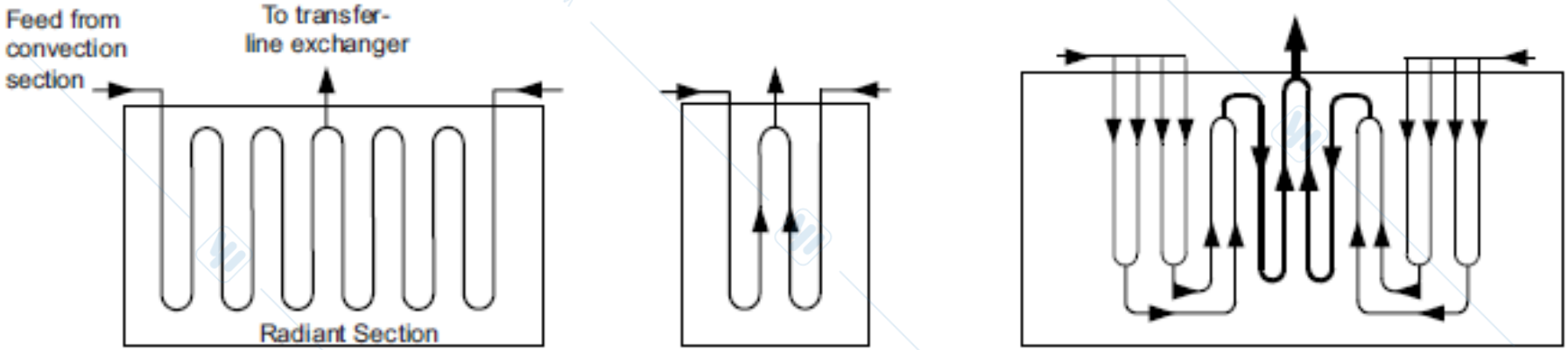


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Forno di cracking

Per una data velocità di alimentazione totale, un forno contiene molti tubi corti di piccolo diametro o un numero minore di tubi lunghi di grande diametro. I tubi più lunghi sono costituiti da tubi diritti collegati da curve a U. A seconda delle dimensioni del tubo e della capacità del forno desiderata, il numero di tubi in un singolo forno può variare da 2 a 180. Nella figura ci sono alcuni modelli tipici di tubi.

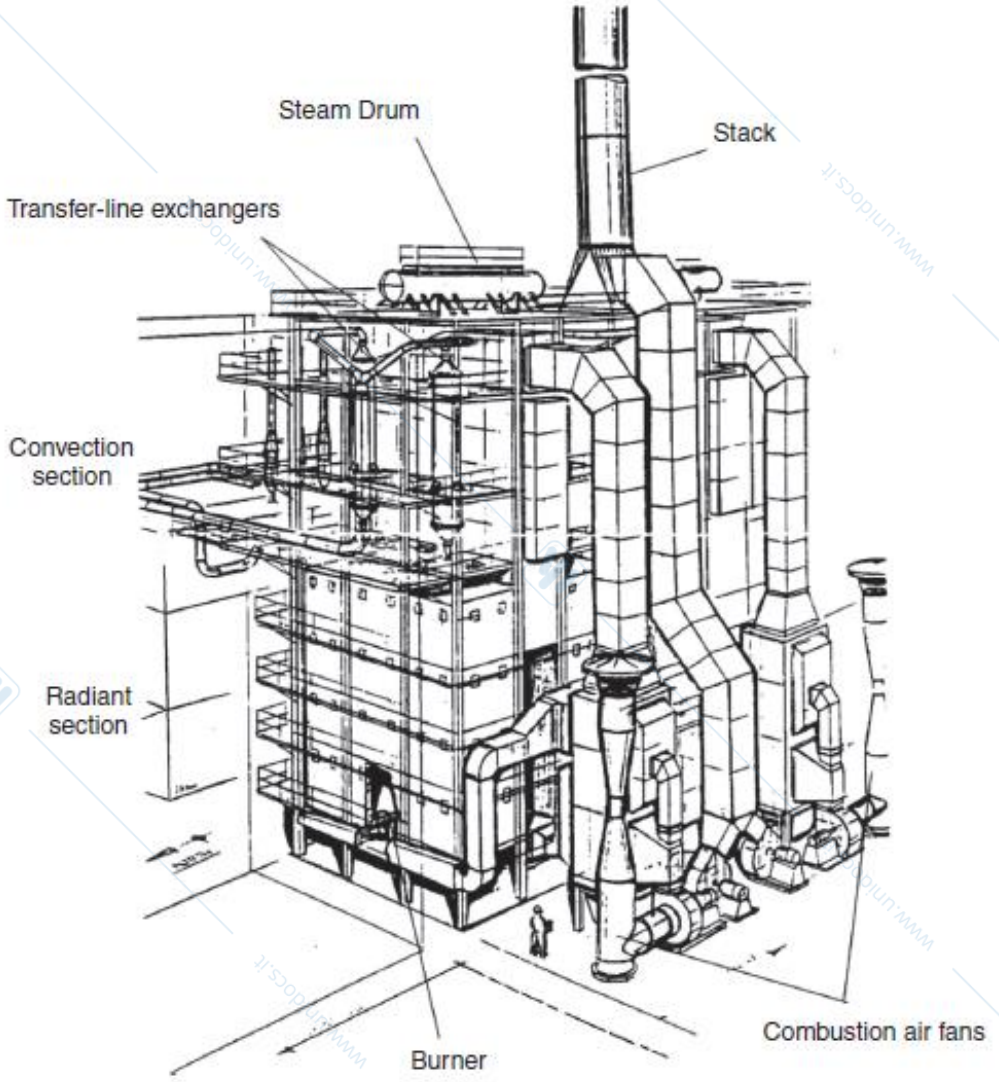


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Forno di cracking

Il gas crackizzato viene spento immediatamente dopo aver lasciato la zona radiante per mantenere il più possibile la sua composizione. Gli scambiatori di calore, denominati scambiatori transferline, sono montati direttamente sull'uscita dei forni e normalmente servono più tubi. Gli attuali forni di cracking a due celle per materie prime liquide hanno capacità di 130 000-200 000 t / a di etene e possono persino raggiungere fino a 250 000-300 000 t / a di etene per materie prime gassose. Un moderno impianto basato sulla nafta è tipicamente costituito da dieci forni di cracking della nafta e uno o due forni di cracking dell'etano, in cui viene lavorato l'etano riciclato.



La figura mostra l'impressione di un artista di un cracker a vapore commerciale, che indica le dimensioni della fornace.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Forno di cracking

Negli ultimi decenni sono stati apportati miglioramenti significativi alla progettazione e al funzionamento dei forni di cracking. L'utilizzo di leghe di alta qualità per i tubi di cracking consente il funzionamento a temperature più elevate (fino a circa 1400 K), il che consente il funzionamento con tempi di permanenza più brevi e capacità superiori. Ad esempio, il tempo di permanenza più breve possibile è diminuito da 0,5–0,8 secondi negli anni '60 a 0,1–0,15 secondi alla fine degli anni '80. Inoltre, il fabbisogno energetico è stato ridotto dal recupero di calore dai gas di combustione del forno e si è verificato un rapido sviluppo nel controllo del processo, nella gestione dei dati e nei sistemi di ottimizzazione.

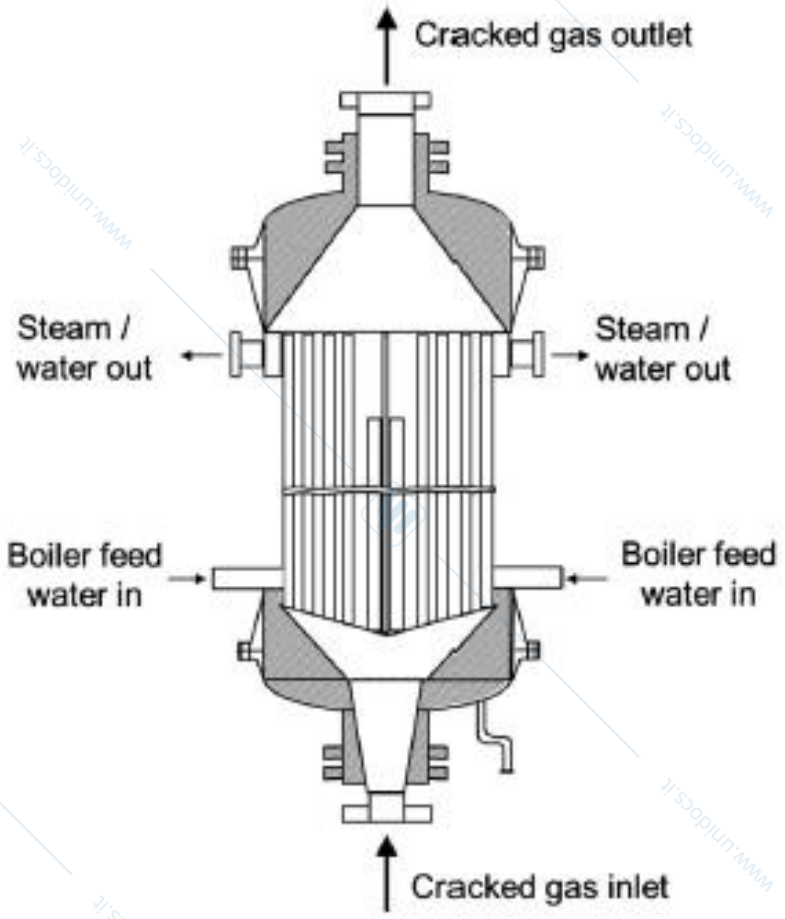
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Scambiatore di calore

I prodotti di cracking di solito lasciano il reattore a una temperatura superiore a 1070 K. Dovrebbero essere raffreddati istantaneamente per evitare reazioni consecutive. La tempra può essere diretta o indiretta o una combinazione di entrambi. La tempra diretta prevede l'iniezione di uno spray liquido, solitamente acqua o olio, e il raffreddamento può essere estremamente rapido.

Raffreddamento indiretto di *scambiatori transfer line (* TLE) in figura ha il vantaggio di poter generare prezioso vapore ad alta pressione. Questo vapore può essere utilizzato nei compressori di refrigerazione e nelle turbine che guidano il gas crackizzato.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Formazione di coke

L'inevitabile formazione di coke durante il processo di cracking causa molti fenomeni indesiderati, come velocità di trasferimento del calore ridotte, maggiore caduta di pressione, rese ridotte e selettività ridotta verso gli alcheni. Come conseguenza di questi problemi, è necessaria una frequente interruzione del funzionamento del forno per rimuovere il coke depositato. L'intervallo tra le operazioni di decoking nella maggior parte dei forni è di 20-60 giorni per le materie prime gassose e di 20-40 giorni per le materie prime liquide, a seconda della materia prima, della gravità del cracking (conversione) e delle misure speciali adottate per ridurre la formazione di coke. Nella pratica industriale, sempre almeno un forno è solitamente sottoposto a decoking. Il decoking dei tubi di cracking avviene per gassificazione in miscela aria / vapore o solo vapore. Questa operazione dura 5–30 ore. Durante il decoking dei tubi del reattore,

DOMANDE

Spiega questi fenomeni. La temperatura all'interno dei tubi di cracking aumenta o diminuisce a causa del deposito di coke?

Quando confronti il coke depositato in diversi processi, cosa ti aspetti dalla sua reattività? (Confronta il coke depositato in FCC, hydrotreating e ethane cracking).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Formazione di coke

Si può fare una distinzione tra *coke di pirolisi,* che si forma nella fase gassosa e *coke catalitico.* I tubi di cracking e i tubi dello scambiatore di calore sono generalmente realizzati con leghe resistenti al calore contenenti ferro e nichel, che purtroppo catalizzano la deposizione di coke. Ridurre la formazione di coke catalitico significherebbe grandi risparmi sui costi, in particolare grazie alla riduzione dei tempi di fermo dei forni di cracking. Un metodo particolarmente efficace è la tecnologia sviluppata da Nova Chemicals, in cui i tubi di cracking vengono pretrattati in modo da creare una barriera inerte sulla superficie interna, impedendo l'influenza catalitica dei tubi. Questa tecnologia è stata recentemente commercializzata e ha portato a tassi di coke ridotti fino al 90%. I tubi possono anche essere passivati mediante trattamento chimico prima dell'avviamento o durante il funzionamento. I vantaggi di questo processo sono che è meno costoso e che il dosaggio può essere regolato durante il funzionamento. Uno svantaggio è che le sostanze chimiche utilizzate per la passivazione potrebbero finire nei prodotti di cracking. Un approccio alternativo consiste nell'applicare un rivestimento catalitico ai tubi di cracking, che consente la rimozione del coke depositato mentre il forno di cracking è in funzione.

DOMANDE

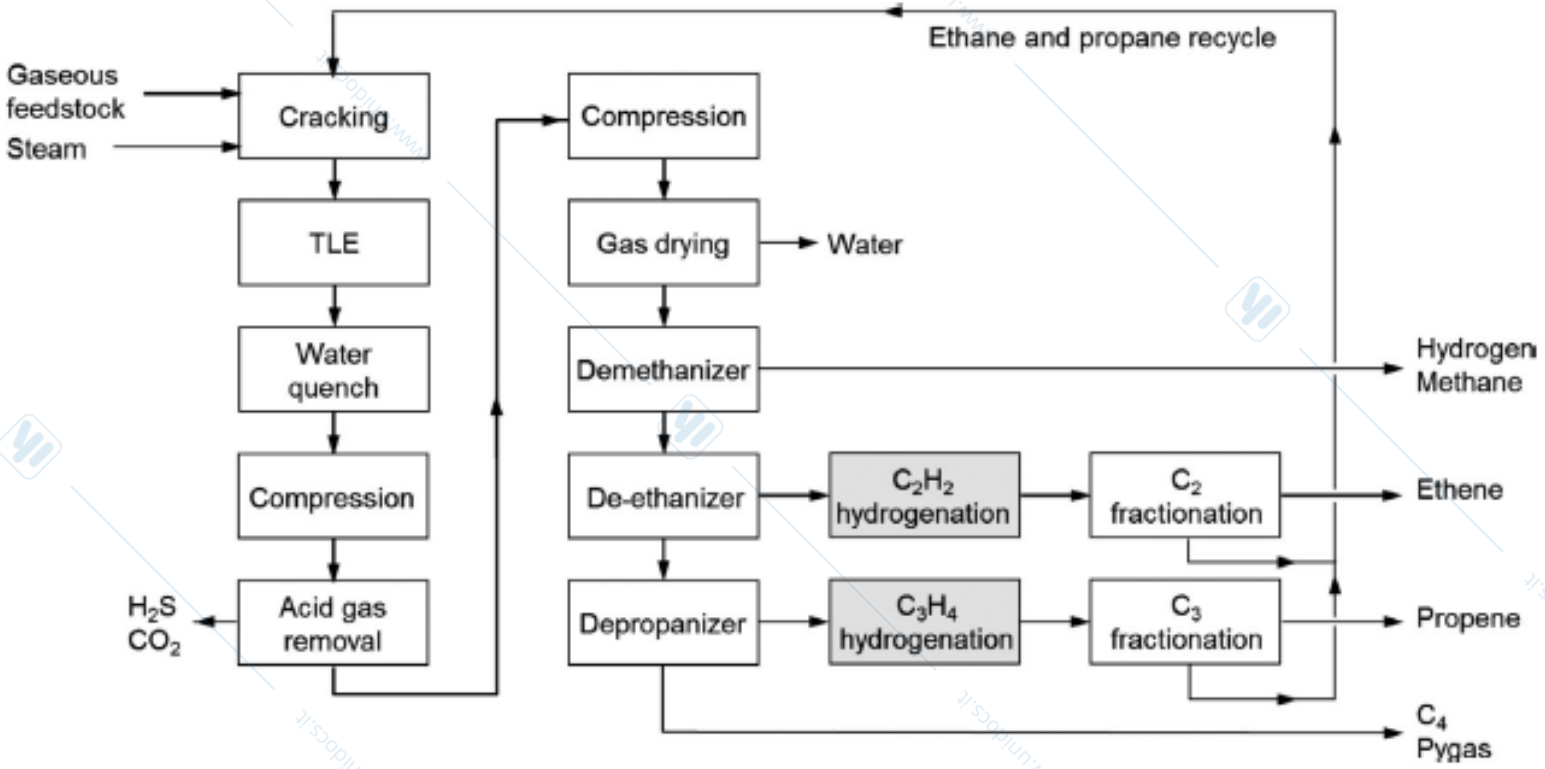
Quale reazione catalizzerebbe il rivestimento catalitico della superficie sviluppato da BASF Qtech? Quali sono i vantaggi e gli svantaggi rispetto alle altre opzioni?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Elaborazione del prodotto

Il trattamento del gas crackizzato, cioè la separazione nei componenti desiderati, può essere eseguito in molte sequenze differenti che dipendono dal tipo di materia prima e dal grado di recupero desiderato per i diversi prodotti. La figura rappresenta un diagramma di flusso del processo semplificato per la produzione di etene tramite cracking del gas.

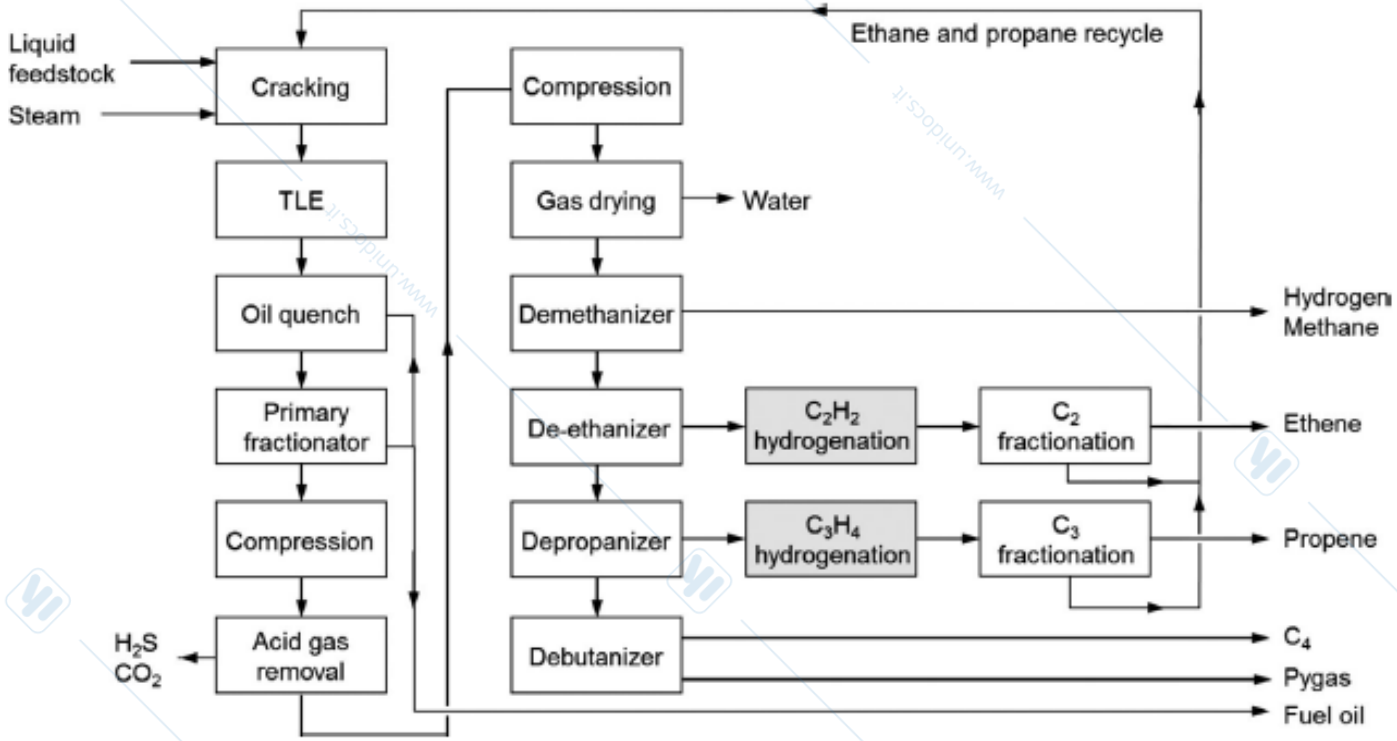


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Elaborazione del prodotto

Nella figura è rappresentato un diagramma di flusso del processo semplificato per la produzione di etene tramite cracking liquido.



La lavorazione di prodotti derivanti dal cracking di cariche gassose (etano, propano, butano) è meno complicata della lavorazione di prodotti risultanti dal cracking di cariche liquide (nafta, gasolio).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Elaborazione del prodotto

Ethyne e C_3H_4 i composti vengono convertiti in etene e propene, rispettivamente, mediante idrogenazione selettiva. Questo viene convenzionalmente fatto in un processo in fase gassosa in reattori catalitici a letto fisso. Poiché la reazione di idrogenazione è altamente esotermica, il controllo della temperatura può essere problematico; con alti livelli di idrogeno ed etina, c'è persino il rischio di instabilità termica. La lavorazione a valle della miscela di prodotti risultante dal cracking di materie prime liquide è un po 'più complessa perché sono presenti componenti più pesanti. In questo caso viene installato un frazionatore primario a monte degli stadi del compressore per rimuovere l'olio combustibile. Questo olio combustibile è in parte utilizzato nell'operazione di raffreddamento diretto, mentre il resto può essere venduto o utilizzato come combustibile per i forni di cracking. Il frazionatore primario produce anche un cosiddetto flusso laterale di pygas. Gli idrocarburi C4 sono prodotti in quantità sufficienti per giustificarne il recupero separato e, quindi, di solito viene installato un debutanizer. L'etano e il propano di riciclo vengono normalmente rotti in forni separati.

Column	Diameter (m)	Height (m)	Temperature (K)	Pressure (bar)
Primary fractionator	7.1	35.6	610	4.5
Demethanizer	2.0–3.0	64.7	131	9.0
De-ethanizer	2.7	39.7	230/360	24.5
C_2 fractionator	3.7	84.3	230	20.5
Depropanizer	2.3	22–32	370	20.0
C_3 fractionator	4.1	47.9	330	22.0
Debutanizer	2.4	34.3	410	7.5

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Nuovi sviluppi

Le capacità degli impianti di steam cracking sono aumentate enormemente nel corso degli anni. I primi impianti commerciali di etene, negli anni '50, avevano una capacità standard di circa 20.000 t / a. Da allora, le dimensioni degli impianti sono aumentate continuamente fino a superare attualmente 1 milione di t / a. La capacità massima dell'impianto è limitata dalle dimensioni del compressore di gas crackizzato. Lo svantaggio più evidente del processo di steam cracking è la sua selettività relativamente bassa nei confronti dei prodotti desiderati. Una vasta gamma di prodotti viene prodotta con una flessibilità limitata. Questo è inerente alla natura non catalitica del processo. Negli ultimi anni la domanda di propene, buteni e butadiene è aumentata molto più rapidamente della domanda di etene, mentre molti dei nuovi cracker a vapore in costruzione utilizzeranno l'etano come materia prima.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Deidrogenazione selettiva degli alcani leggeri

La deidrogenazione di alcano è altamente endotermica e sono necessarie temperature elevate. A queste alte temperature, tuttavia, le reazioni secondarie come il cracking e la formazione di coke diventano apprezzabili. Inoltre, l'equilibrio termodinamico limita la conversione per passaggio, quindi è richiesta una notevole corrente di riciclo. Sono disponibili in commercio numerosi processi di deidrogenazione catalitica. Questi processi differiscono per il tipo di catalizzatore utilizzato, il design del reattore, il metodo di fornitura di calore e il metodo utilizzato per la rigenerazione del catalizzatore.

Process	Oleflex	Catofin	STAR[a]	FBD
Reactor	adiabatic moving beds	parallel adiabatic fixed beds with swing reactor	isothermal tubular reactors in furnace	fluidized bed
Catalyst	Pt/Al_2O_3	Cr/Al_2O_3	$Pt\text{-}Sn/Zn\text{-}Al_2O_3$	Cr/Al_2O_3
Catalyst life (y)	1–3	1–2	1–2	not available
Temperature (K)	820–890	860–920	750–890	820–870
Pressure (bar)	1–3	0.1–0.7	3–8	1.1–1.5
Conversion (%)[b]	P: 25 IB: 35	P: 48–65 IB: 60–65	P: 30–40 IB: 40–55	P: 40 IB: 50
Selectivity (%)[b]	P: 89–91 IB: 91–93	P: 82–87 IB: 93	P: 80–90 IB: 92–98	P: 89 IB: 91

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

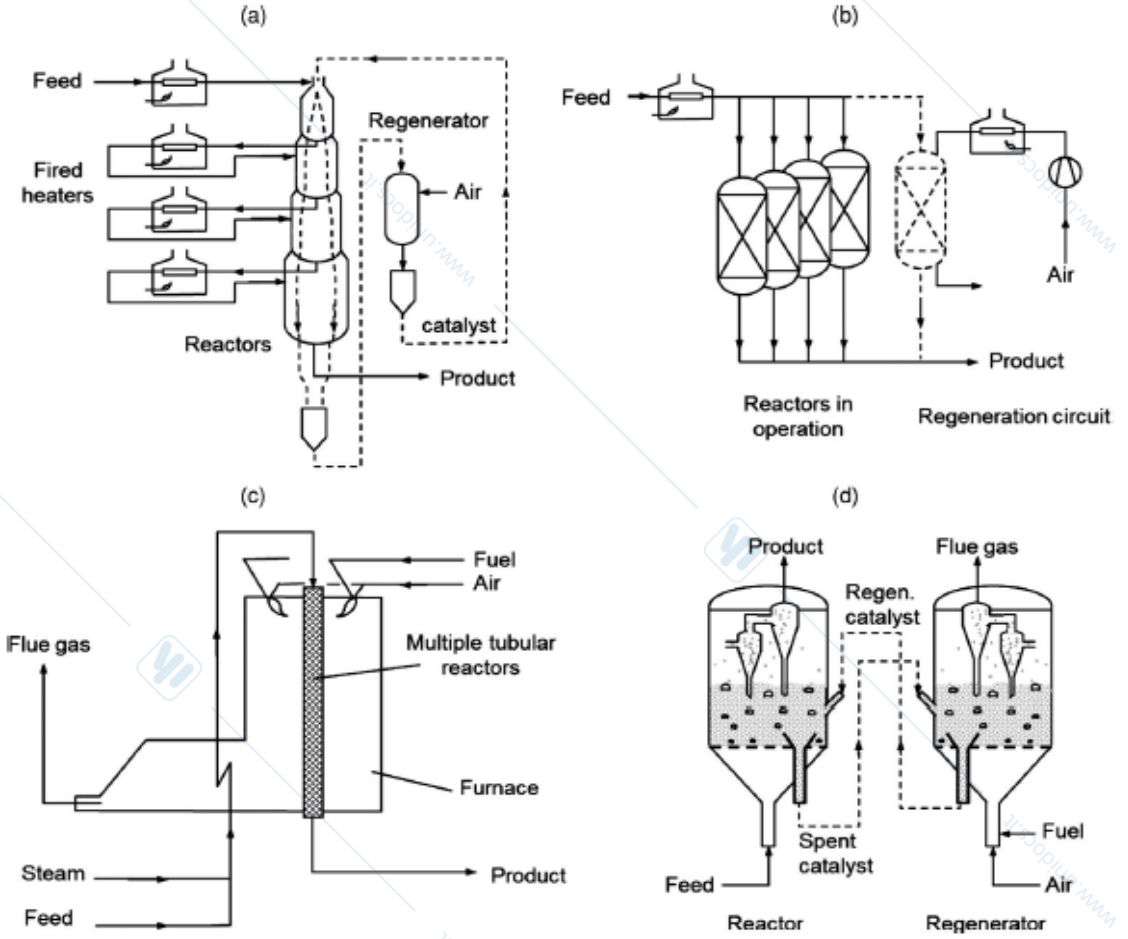
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Deidrogenazione selettiva degli alcani leggeri

Tipi di reattori commerciali per la deidrogenazione di alcano:

(a) reattori adiabatici a letto mobile (Oleflex);

b) reattori adiabatici paralleli a letto fisso (Catofin); (c) reattori tubolari a letto fisso in un forno (STAR); (d) reattore a letto fluido e rigeneratore (FBD).



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Deidrogenazione selettiva degli alcani leggeri

L'UOP *Oleflex* Il processo utilizza un flusso radiale, reattori a letto mobile in serie con riscaldatori interstadio. Il processo funziona allo stesso modo del processo di reforming rigenerativo continuo UOP.

Una caratteristica fondamentale di *Catofin* il processo è il principio di immagazzinare il calore di reazione necessario nel letto del catalizzatore. I reattori (solitamente da tre a otto in parallelo) sono alternativamente in corrente per la reazione e fuori corrente per la rigenerazione. Durante la rigenerazione bruciando il coke dal catalizzatore, il letto viene riscaldato, mentre questo calore viene consumato nella reazione di deidrogenazione endotermica durante il periodo di corrente. Il *STeam Active Reforming (* Il processo STAR) utilizza più reattori tubolari in un focolare, simili allo steam reformer utilizzato per la produzione di gas di sintesi. In questo processo viene seguita una procedura di reazione-rigenerazione simile a quella del processo Catofin. Dal 2000 in poi, Uhde ha aggiunto una fase di ossidrogenazione a valle del reformer; questo ha notevolmente aumentato le prestazioni. Gli Snamprogetti *design del reattore a letto fluido (* FBD) è simile alle unità FCC più vecchie con circolazione continua del catalizzatore tra un reattore a letto fluido e un rigeneratore.

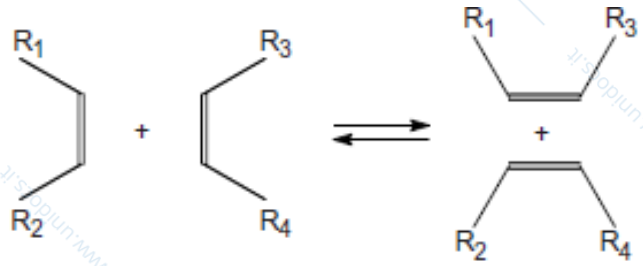
Le selettività nei processi di deidrogenazione catalitica commerciale sono molto superiori a quelle dello steam cracking, ma le conversioni sono necessariamente inferiori per limitare le reazioni collaterali. Tuttavia, si possono ottenere rese in un solo passaggio del 20-40% in peso, notevolmente superiori alle rese ottenute nello steam cracking.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

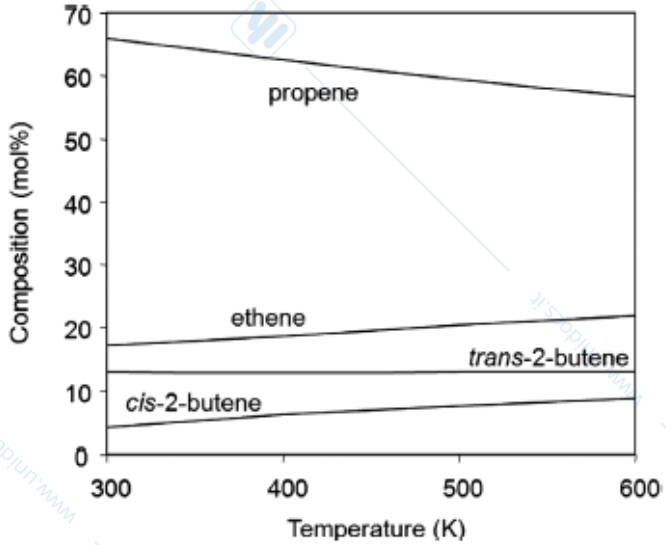
Metatesi degli alcheni

La metatesi degli alcheni implica la conversione degli alcheni per produrre alcheni di dimensioni diverse. Formalmente, i doppi legami vengono rotti con la formazione simultanea di nuovi.



Metathesis of alkenes; R_1, R_2, R_3, R_4 = H, CH_3, CH_2CH_3, and so on.

Nella metatesi del propene si formano etene e butene. La metatesi è una reazione di equilibrio che è essenzialmente termoneutrale (vedi figura a destra), e quando il prezzo del propene è salito abbastanza in alto (negli anni '80) è diventato interessante eseguire il processo nella direzione opposta:



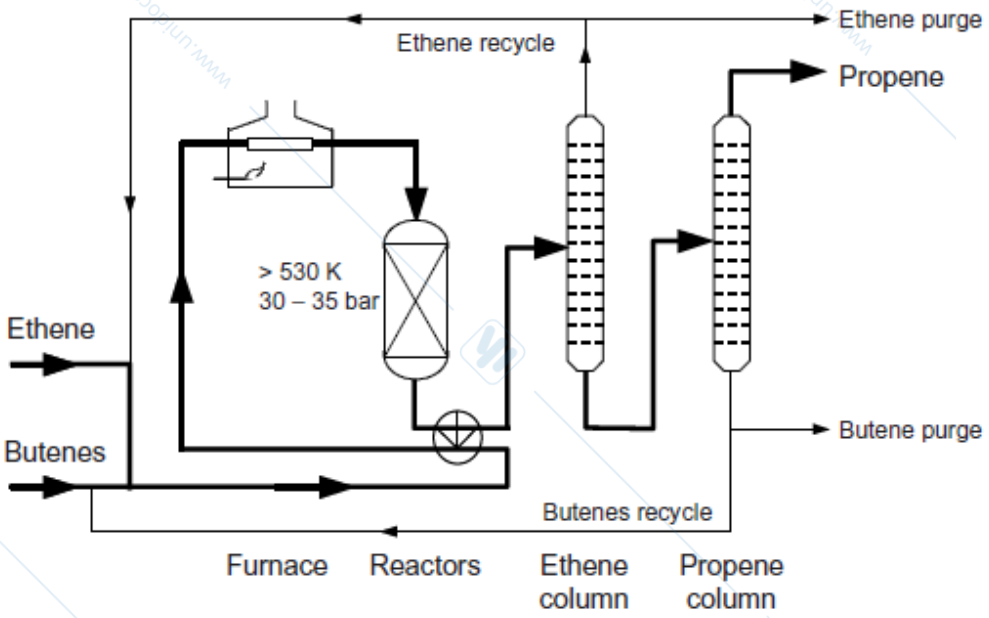
$$CH_2=CH_2 + CH_3CH=CHCH_3 \rightleftarrows 2CH_3CH=CH_2 \quad \Delta_r H_{298} \approx 0$$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Metatesi degli alcheni

Attualmente i processi di metatesi etene / butene sono offerti in licenza da ABB Lummus come processo di Olefins Conversion Technology (OCT) e da IFP come processo Meta-4. L'etene di alimentazione e di riciclo vengono miscelati con buteni di alimentazione e di riciclo e riscaldati prima di entrare nel reattore di metatesi a letto fisso. La maggior parte dei mangimi a base di butene non contiene solo 2-buteni, ma anche 1-butene (e alcuni altri componenti C4). Pertanto, il reattore di metatesi contiene un catalizzatore che catalizza anche l'isomerizzazione dell'1-butene in 2-butene. I prodotti del reattore vengono raffreddati e l'etene viene rimosso per il riciclaggio. Nella colonna del propene, il propene polimerico di elevata purezza viene ottenuto per separazione dai buteni, che vengono riciclati. Una piccola parte viene eliminata per rimuovere butani, isobuteni e prodotti più pesanti.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Metatesi degli alcheni

La tabella confronta le caratteristiche del processo OCT (Olefins Conversion Technology) e del processo Meta-4.

	OCT	Meta-4
Reactor	fixed bed	moving bed
Catalyst	$WO_3/SiO_2 + MgO^a$	Re_2O_7/Al_2O_3
Phase	gas	liquid
Temperature (K)	530	310
Pressure (bar)	30–35	60
Butene conversion (%)	60–75	63
Propene selectivity (%)	95	not available

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di alcheni leggeri da gas di sintesi

Le materie prime predominanti per la produzione di etene e altri alcheni leggeri sono la nafta e l'etano, sebbene in futuro il metano (dal gas naturale) o anche il carbone possano riprendere questo ruolo.

Anche la conversione della biomassa potrebbe acquisire importanza. La procedura usuale per utilizzare queste materie prime per la produzione di sostanze chimiche è la conversione in gas di sintesi (o syngas), una miscela di idrogeno e monossido di carbonio, che può quindi essere convertita in un'ampia gamma di sostanze chimiche.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo Fischer – Tropsch

Per la produzione di alcheni leggeri da syngas, il processo Fischer – Tropsch (FT) è un candidato interessante.

$$nCO + 2n\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O \quad \Delta_r H_{298} \ll 0$$

Etene:

$$2CO + 4H_2 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2O \quad \Delta_r H_{298} = -211\ \mathrm{kJ/mol}$$

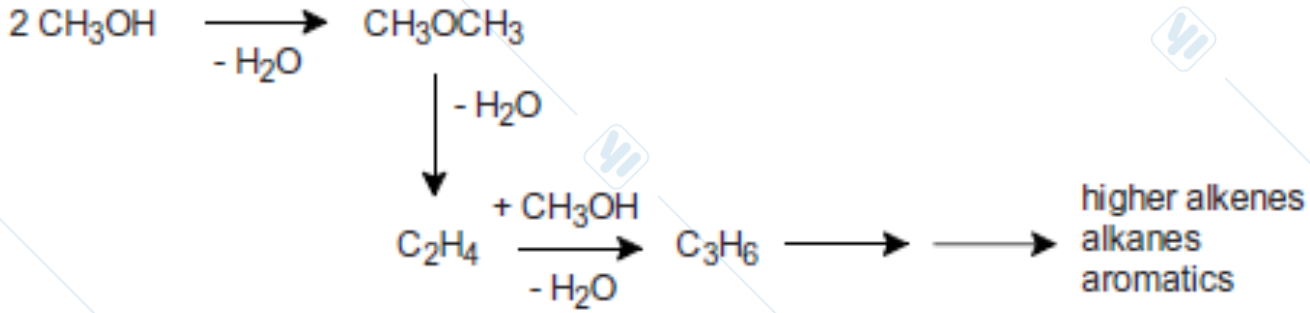
Il processo Fischer – Tropsch è in grado di produrre un'ampia gamma di idrocarburi e ossigenati, a seconda del catalizzatore, del reattore e delle condizioni di reazione. È stato utilizzato principalmente per la produzione di combustibili liquidi (benzina, diesel), ma in linea di principio il processo può essere regolato anche per la produzione di alcheni leggeri utilizzando diversi catalizzatori. Uno svantaggio di un tale processo è la necessità di grandi flussi di riciclo. Gli attuali catalizzatori mostrano una bassa selettività verso l'etene e altri alcheni leggeri, mentre la formazione di metano è elevata. Inoltre, l'attività e la vita del catalizzatore sono ancora problemi.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo da metanolo a olefine

Un'altra opzione per la produzione di alcheni leggeri è il processo metanolo-olefine (MTO), in cui il metanolo viene prima disidratato per formare dimetil etere (DME), che poi reagisce ulteriormente per formare alcheni (olefine). Questo processo si è evoluto dal processo metanolo-benzina (MTG) di Exxon Mobil, che converte il metanolo in benzina con alcheni come intermedi. Le reazioni osservate possono essere descritte in forma semplificata dallo Schema sotto.

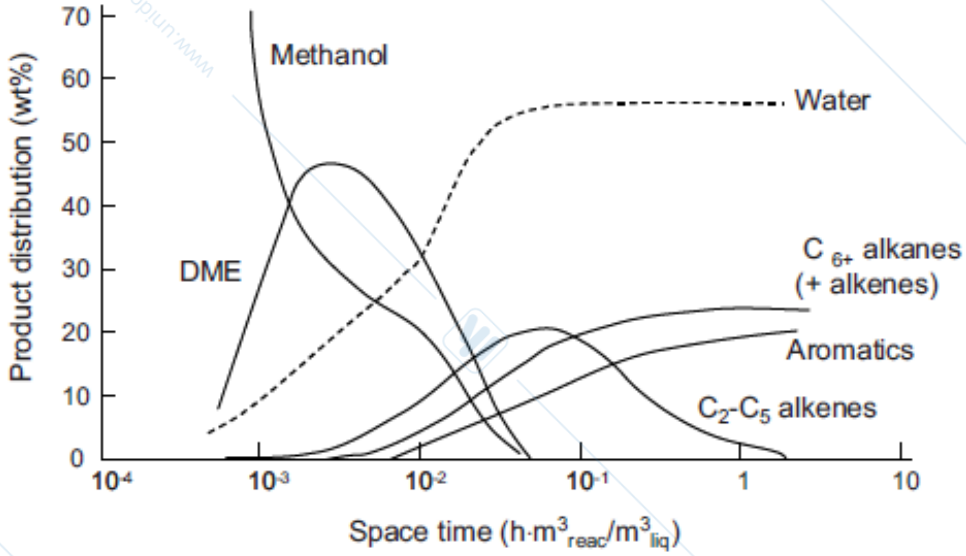


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo da metanolo a olefine

Un problema importante per la produzione di alcheni leggeri è sopprimere la formazione di aromatici. Ciò può essere ottenuto utilizzando zeoliti adatte. Solo piccole molecole possono lasciare i pori del catalizzatore e quindi gli aromatici non possono. La figura mostra una tipica distribuzione del prodotto in funzione del tempo di reazione.

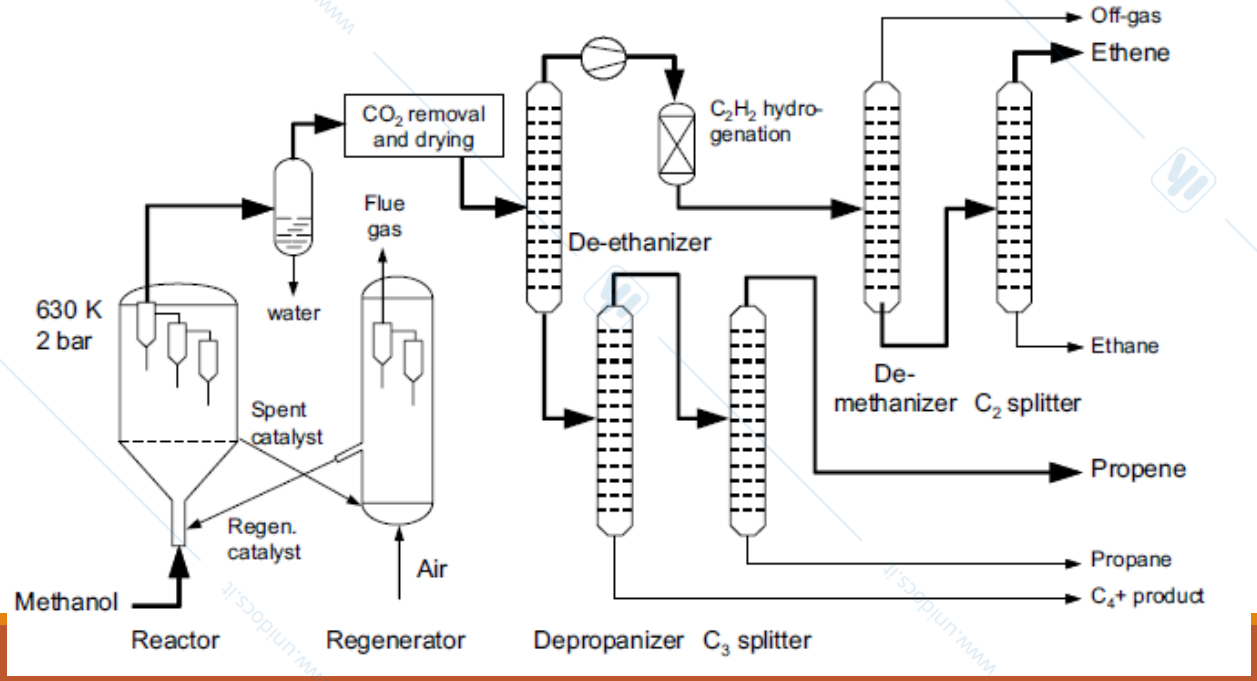


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo da metanolo a olefine

La formazione di coke gioca un ruolo importante nel processo MTO. La disattivazione del catalizzatore da parte del coke rende necessaria una rigenerazione frequente. Inoltre, la reazione è altamente esotermica, il che richiede un buon controllo della temperatura. Pertanto, è stato proposto di effettuare il processo in un sistema costituito da due reattori a letto fluidizzato, uno per la reazione esotermica e uno per la rigenerazione del catalizzatore esotermico. La figura mostra uno schema di flusso, inclusa una possibile configurazione della sezione di separazione.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo da metanolo a olefine

Un'alternativa al processo MTO è il processo metanolo-propene (MTP) sviluppato da Lurgi. In questo processo vengono impiegati reattori a letto fisso. Come suggerisce il nome, il processo MTP produce principalmente propene. La tabella confronta la composizione del gas prodotto dei processi MTO e MTP con quella di un tipico cracker di nafta.

Product (wt%)	Naphtha cracker 1070 K, 2 bar	MTO 630 K, 2 bar	MTP 730 K, 1.5 bar
Light gases[a]	27	2	1
Ethene	29	39	—
Propene	16	42	72
Butenes	5	12	—
C_5+	23	5	27
Total	100	100	100

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Disidratazione del bioetanolo

La produzione di etene dalla disidratazione catalitica del bioetanolo ha suscitato un rinnovato interesse. In presenza di un opportuno catalizzatore e ad una temperatura sufficientemente elevata (600-770 K), avviene la seguente reazione endotermica:

$$CH_3CH_2OH \rightleftarrows CH_2 = CH_2 + H_2O \quad \Delta_r H_{298} = 45.3\ \text{kJ/mol}$$

Come nel processo MTO, l'etanolo può essere convertito nel suo etere corrispondente, che viene poi convertito in etene:

$$2CH_3CH_2OH \rightleftarrows CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O \quad \Delta_r H_{298} = -24.4\ \text{kJ/mol}$$
$$CH_3CH_2OCH_2CH_3 \rightarrow 2CH_2 = CH_2 + H_2O \quad \Delta_r H_{298} = 115\ \text{kJ/mol}$$

La formazione dell'etere dietilico è favorita a temperature di 420–570 K. I sottoprodotti più importanti sono l'acetaldeide e l'idrogeno, che si formano dalla seguente reazione:

$$CH_3CH_2OH \rightleftarrows CH_3CHO + H_2 \quad \Delta_r H_{298} = 68.5\ \text{kJ/mol}$$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Disidratazione del bioetanolo

Altri sottoprodotti, che sono presenti nella carica di etanolo o si formano in piccole quantità, includono acido acetico, metanolo, idrocarburi superiori, monossido di carbonio e anidride carbonica. Il controllo della temperatura è importante perché ad una temperatura troppo bassa la conversione dell'etanolo non è sufficiente e la formazione di etere dietilico aumenta, mentre ad una temperatura troppo alta si formano acetaldeide e quantità eccessive di sottoprodotti di decomposizione, compreso il coke. La reazione viene condotta in fase vapore su catalizzatori acidi solidi in reattori a letto fisso o fluidizzato. La tabella mostra i dati tipici per i reattori a letto fisso, che possono essere azionati in modo isotermico o adiabatico. Per il funzionamento isotermico vengono utilizzati reattori multitubolari con il catalizzatore posto nei tubi e un fluido caldo circolante nel mantello. Con operazione adiabatica, il calore di reazione viene fornito aggiungendo all'alimentazione vapore preriscaldato. Di solito vengono utilizzati tre letti fissi con aggiunta di etanolo tra i reattori e i forni interstadio per riscaldare la miscela di reazione.

	Isothermal	Adiabatic
Temperature (K)	600–650	720–770 (at inlet)
Time between catalyst regenerations (months)	1–6	6–12
Conversion (%)	98–99	99
Ethene selectivity (%)	95–99	97–99

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Conversione diretta del metano

La conversione diretta del metano in etano ed etene può avvenire applicando il cosiddetto 'accoppiamento ossidativo', cioè l'ossidazione catalitica selettiva del metano:

$$2CH_4 + {}^1\!/_2\,O_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2O \quad \Delta_r H_{298} = -177\ \text{kJ/mol}$$
$$C_2H_6 + {}^1\!/_2\,O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O \quad \Delta_r H_{298} = -105\ \text{kJ/mol}$$

La reazione produce etano, che viene successivamente deidrogenato ad etene, mentre attraverso reazioni sequenziali si formano anche idrocarburi più pesanti in piccole quantità. Tuttavia, grandi quantità di monossido di carbonio e anidride carbonica si formano come sottoprodotti:

$$CH_4, CH_3CH_3,\ etc. + O_2 \rightarrow CO, CO_2 \quad \Delta_r H_{298} \ll 0$$

Ciò non solo riduce la selettività nei confronti dell'etene, ma l'elevata esotermicità di queste reazioni di ossidazione presenta anche enormi problemi di rimozione del calore (fuga).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Domande?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

INTRODUZIONE A CHIMICA INDUSTRIALE

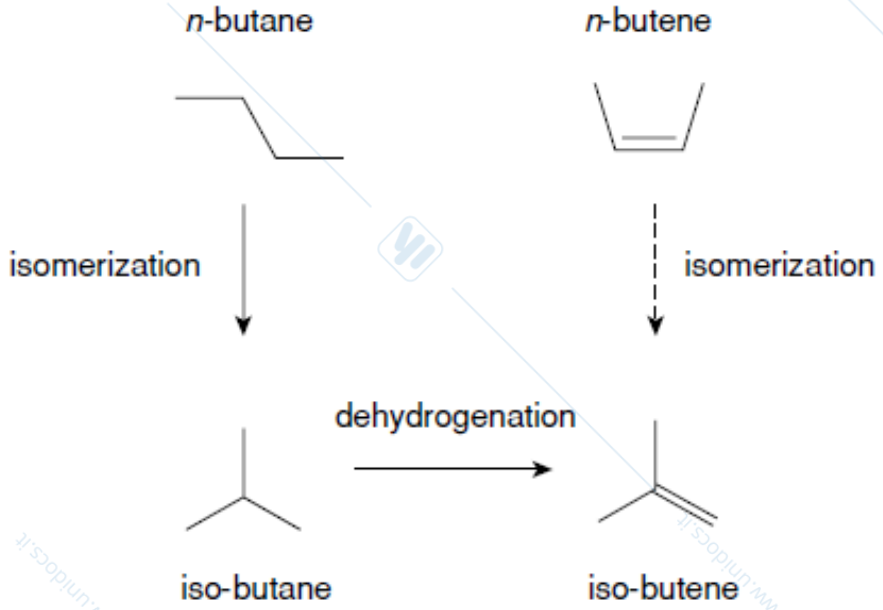
CAPITOLO 12 - CATALISI ETEROGENEA VINCENZO RUSSO

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di Isobutene

L'isobutene può essere prodotto da cracker a vapore e cracker catalitici mediante isomerizzazione di n-butene o da nbutano quando viene aggiunto uno stadio di deidrogenazione. Tuttavia, l'isomerizzazione da butene a isobutene non era molto attraente a causa della mancanza di un catalizzatore selettivo. La reazione è stata ostacolata dalla dimerizzazione e oligomerizzazione dei buteni, che hanno portato a grandi quantità di idrocarburi C5 + e quindi a scarse rese di isobutene. Inoltre, è avvenuta una rapida cokefazione del catalizzatore.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di Isobutene

Un'alternativa è l'applicazione di catalizzatori di isomerizzazione scheletrica selettivi di forma.

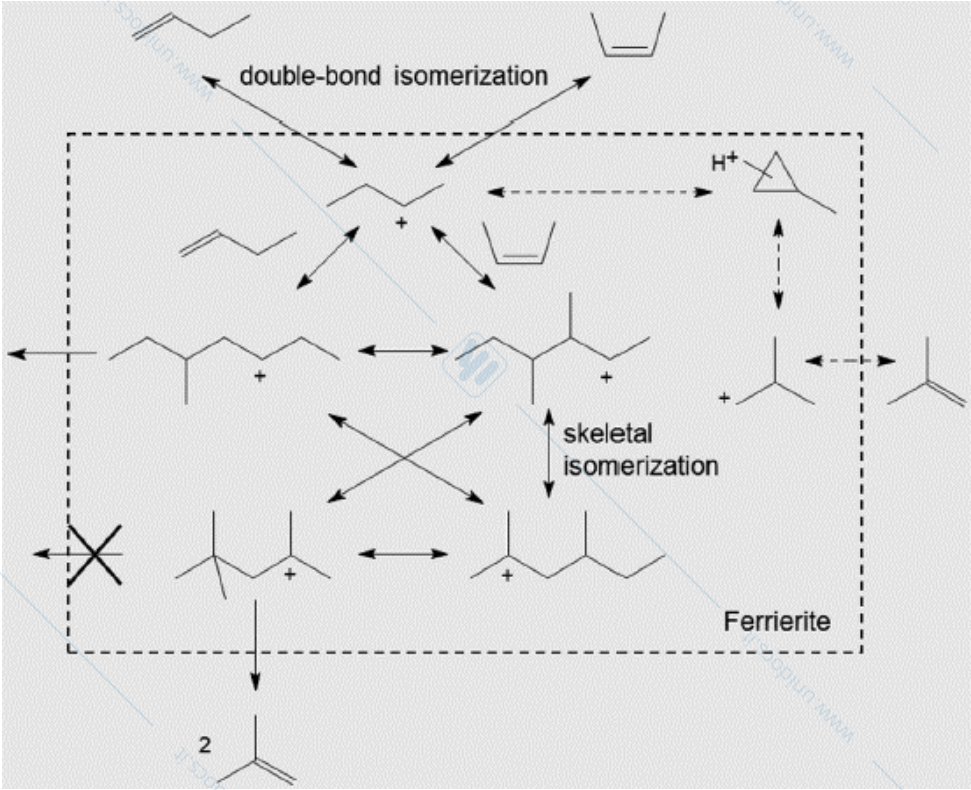
La reazione di isomerizzazione sulla zeolite Ferrierite (una zeolite di media dimensione dei pori) procede attraverso una fase di dimerizzazione per formare un intermedio C8, che poi subisce l'isomerizzazione scheletrica seguita da cracking selettivo per produrre due molecole di isobutene.

Si è scoperto che il catalizzatore di ferrierite produce isobutene con una selettività molto più elevata rispetto ad altri catalizzatori a causa della sua forma

selettività :

L'isomero C8 responsabile della formazione dell'isobutene non può lasciare i pori della zeolite, mentre gli isomeri C8 meno ramificati possono.

Oltre alla maggiore selettività, la ferrierite ha una stabilità molto maggiore rispetto alla maggior parte degli altri catalizzatori per questa reazione.



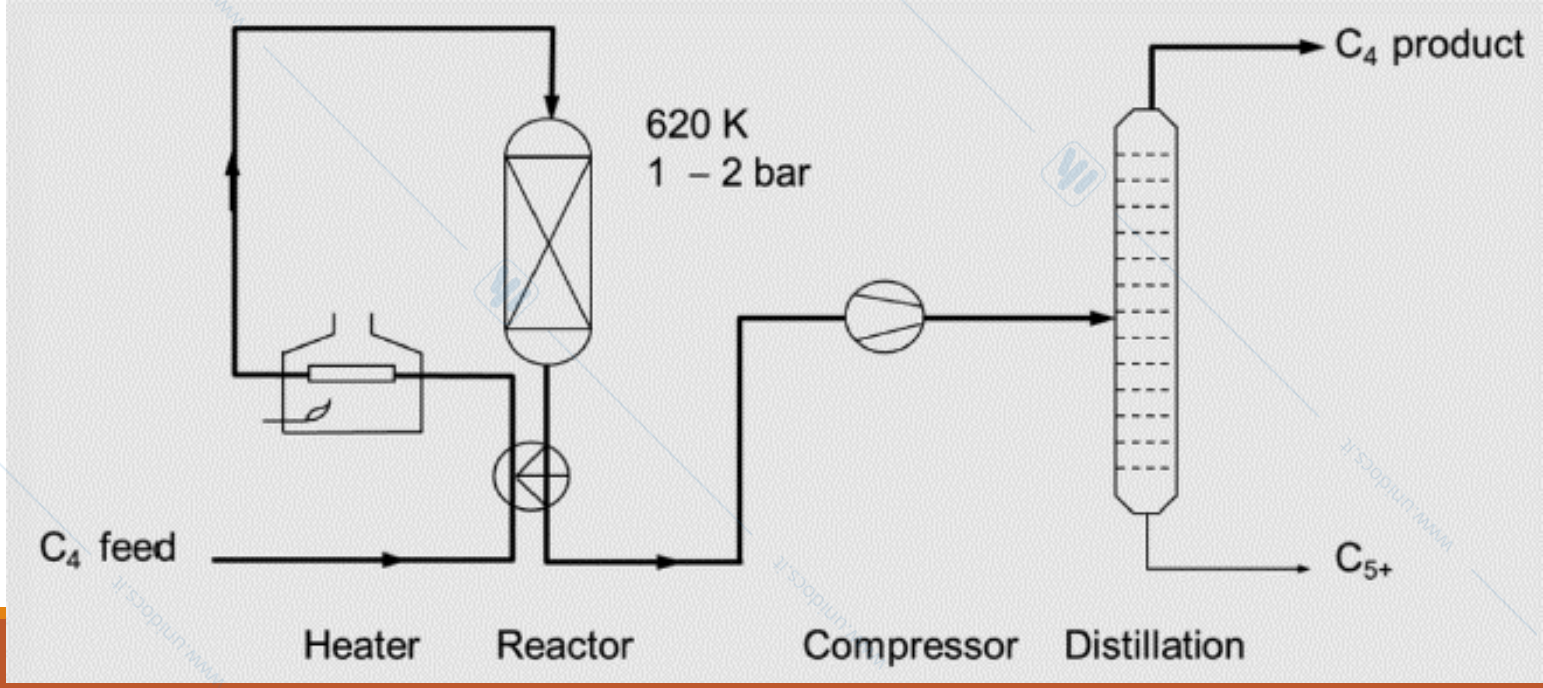
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di Isobutene

La figura mostra uno schema di flusso semplificato del processo di isomerizzazione del butene. Una carica di idrocarburi C4 contenente buteni normali (e butani) viene preriscaldata e alimentata a un reattore a letto fisso, dove avviene la conversione in isobutene (distribuzione tipica del prodotto: 35% in peso di isobutene, 40% in peso di n-butene, 5% in peso C1-C3 , 20% in peso di C5 +).

La reazione avviene in fase vapore. L'effluente del reattore viene raffreddato nello scambiatore di calore alimentazione-effluente prima della compressione. Il materiale C5 +, adatto per la miscelazione nel bagno di benzina, viene quindi separato dall'isomerato mediante distillazione.

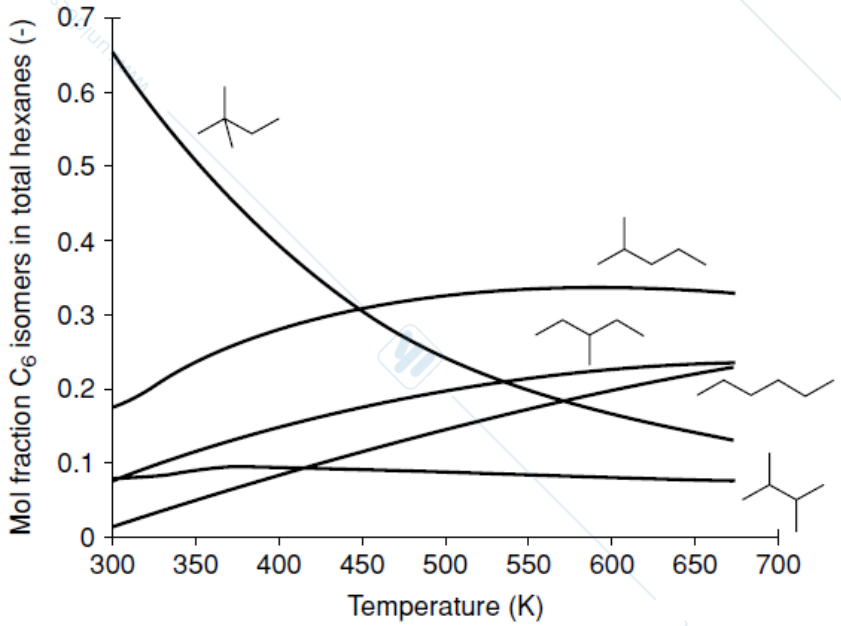


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Isomerizzazione di pentani ed esani

L'isomerizzazione degli alcani C5 e C6 non è un processo nuovo (è stato sviluppato negli anni '60) ma ha acquisito un'importanza molto maggiore nelle raffinerie di petrolio a seguito della modifica della legislazione relativa alla composizione della benzina. La figura mostra la composizione dell'equilibrio della fase gassosa degli esani alla pressione di un bar in funzione della temperatura. Chiaramente, una bassa temperatura è favorevole alla formazione di esani ramificati.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Il **Pacchetto di isomerizzazione totale (TIP)** è una combinazione del processo Shell Hysomer e del processo Isosiv di Union Carbide. Questo processo è interessante perché combina l'isomerizzazione catalitica di alcani C5 e C6 lineari su un catalizzatore zeolitico (Pt / H-Mordenite) con la separazione mediante selettività di forma in un altro tipo di zeolite (setaccio molecolare Linde 5A) in un unico processo.

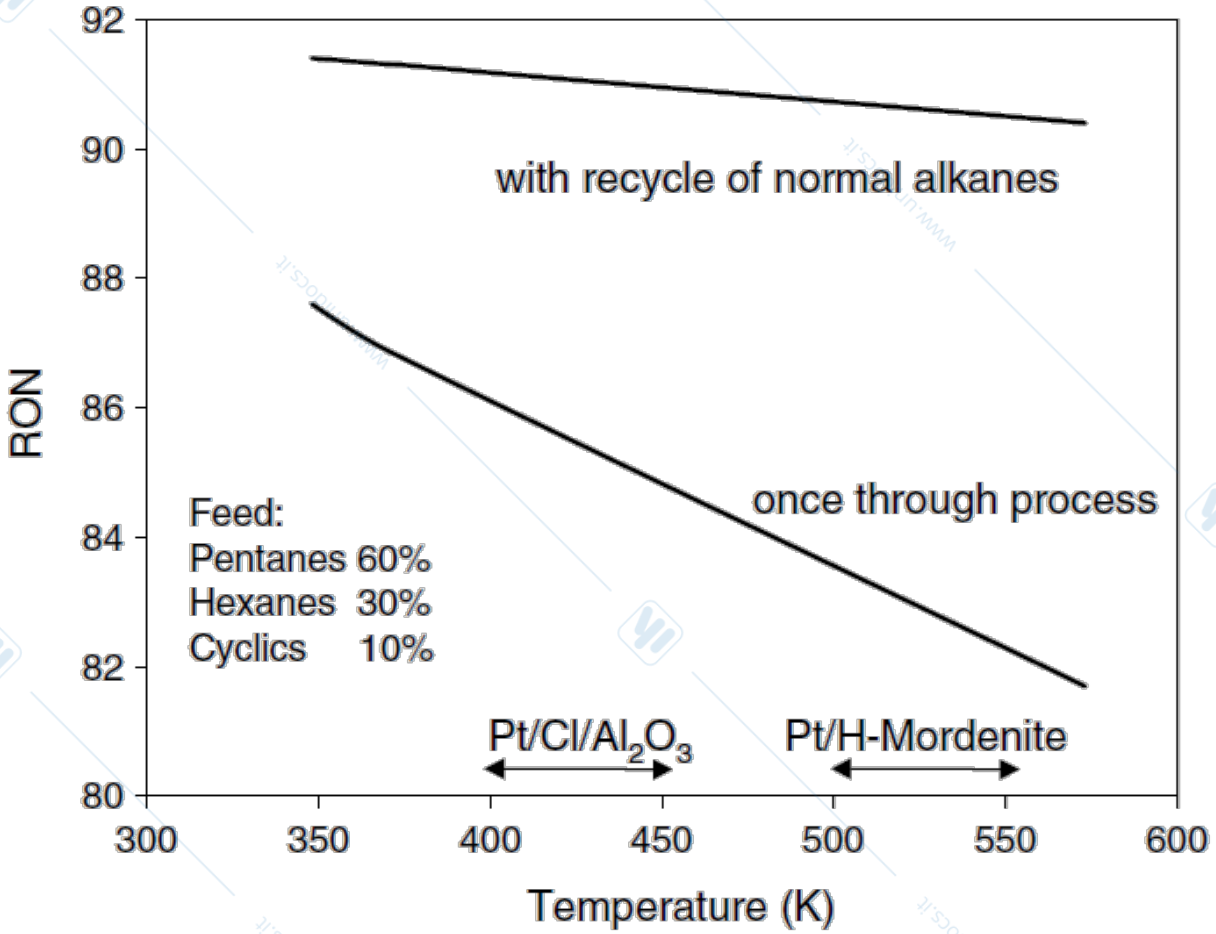
- Nel processo Hysomer gli alcani lineari vengono isomerizzati in presenza di idrogeno. Il reattore è un reattore adiabatico a letto fisso, solitamente suddiviso in due letti catalitici con raffreddamento intermedio mediante iniezione di idrogeno. La produzione di calore è principalmente causata dall'idrogenazione degli aromatici presenti e da alcuni hydrocracking (la reazione di isomerizzazione stessa è quasi termoneutrale). Solo circa il 40–50% degli alcani normali nella carica viene convertito a causa delle limitazioni termodinamiche alla temperatura relativamente alta utilizzata.

- Nel processo Isosiv, gli alcani normali non convertiti vengono separati dagli alcani ramificati mediante adsorbimento: gli alcani normali vengono selettivamente adsorbiti poiché gli iso-alcani hanno un diametro molecolare troppo grande per entrare nei pori. Di solito, il processo Isosiv funziona per una differenza di pressione tra adsorbimento e desorbimento, cioè adsorbimento oscillante di pressione

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

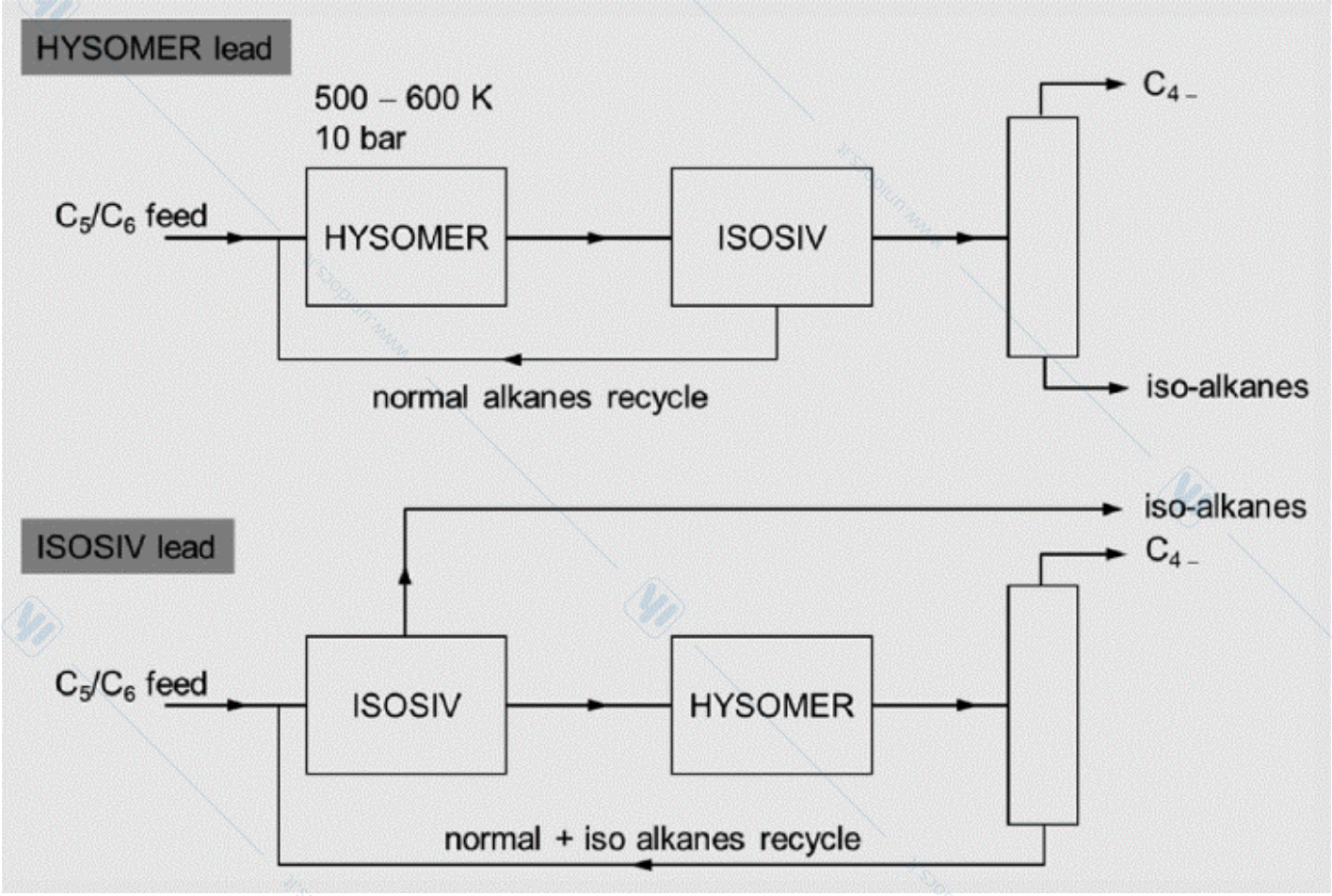
Il processo Total Isomerization Package (TIP) produce un prodotto con un numero di ottano molto più elevato rispetto al solo processo Hysomer. La figura seguente mostra questo per un mangime costituito da 60% di pentani, 30% di esani e 10% di composto ciclico



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

A seconda della percentuale di alcani normali nella carica, il reattore Hysomer è situato a monte oa valle degli adsorbitori Isosiv.

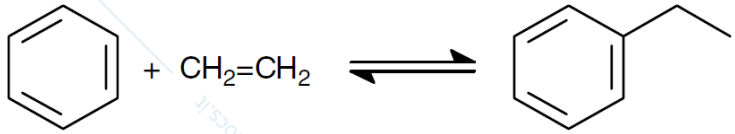


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

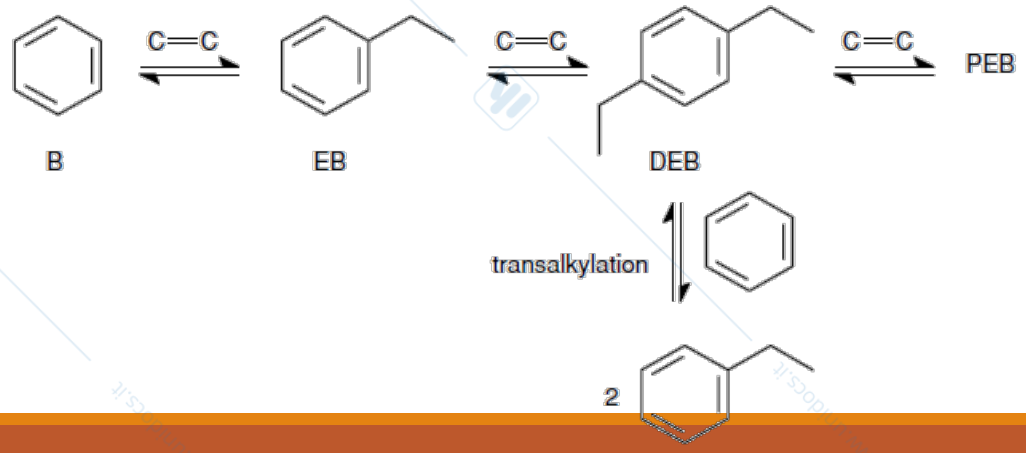
Produzione di etilbenzene

La produzione di etilbenzene è un altro esempio dell'applicabilità della selettività di forma delle zeoliti. È anche un ottimo esempio del potenziale della catalisi eterogenea per processi rispettosi dell'ambiente.



$$\Delta_r H_{298} = -114 \text{ kJ/mol}$$

La produzione di etilbenzene per alchilazione del benzene con etene è accompagnata da varie reazioni collaterali di cui le alchilazioni consecutive, che portano alla formazione di polietilbenzeni, sono le più importanti, queste possono essere riciclate e convertite in etilbenzene mediante transalchilazione.

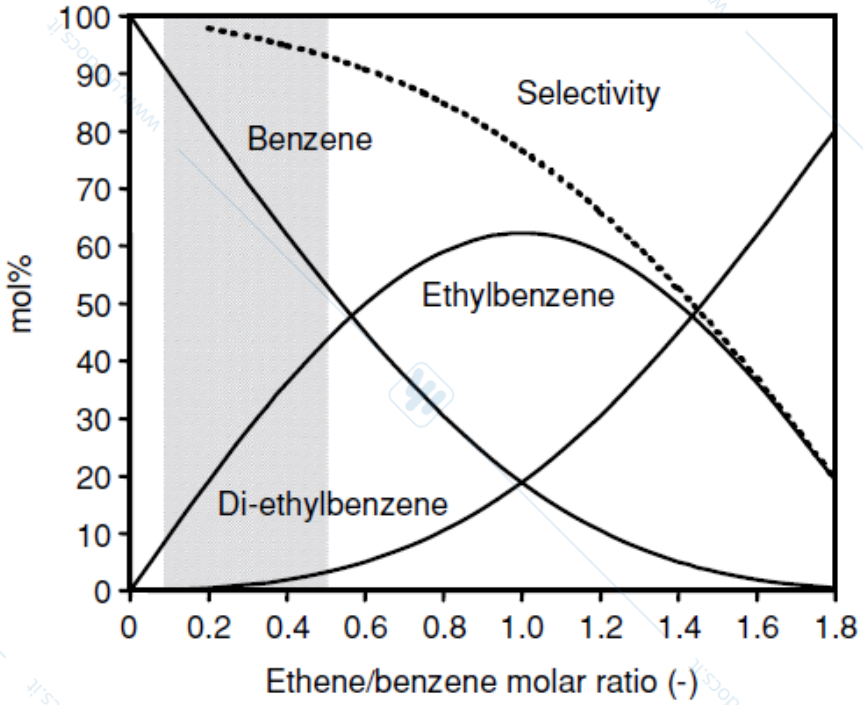


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Le reazioni di alchilazione sono esotermiche e termodinamicamente favorite dalla bassa temperatura e dalla pressione elevata. La transalchilazione è virtualmente indipendente dalla temperatura e dalla pressione.

La figura mostra la composizione dell'equilibrio e la selettività in funzione del rapporto molare etene / benzene a 500 K e 1 bar. La conversione del benzene aumenta con l'aumentare del rapporto etene / benzene (= diminuzione del benzene in eccesso), mentre diminuisce la selettività verso l'etilbenzene (basato sul benzene).



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Storia dello sviluppo del processo

La reazione di alchilazione è catalizzata da catalizzatori acidi. I catalizzatori di alchilazione convenzionali sono cloruri metallici (BF_3, $AlCl_3$, ecc.) e acidi minerali (HF, $H_2COSÌ_4$). I processi tradizionali per l'alchilazione del benzene con l'etene sono basati su un catalizzatore di cloruro di alluminio. Questi processi avvengono in fase liquida sia con il catalizzatore in una fase fluida separata (ad esempio, Union Carbide – Badger) o in forma omogenea (Monsanto – Lummus). Sebbene i catalizzatori convenzionali siano efficaci per l'alchilazione, essi presentano alcuni importanti svantaggi.

- In primo luogo, sono corrosivi, il che significa che la sezione del reattore del processo deve essere costruita con materiali speciali (rivestimento in vetro, rivestimento in mattoni o Hastelloy).
- In secondo luogo, l'uso di tali catalizzatori provoca problemi di smaltimento dei rifiuti.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Storia dello sviluppo del processo

Come risultato della pressione ambientale e dei costi associati allo smaltimento dei rifiuti, negli anni '70 e '80 sono stati sviluppati diversi nuovi processi, tutti basati su catalizzatori di zeolite. Le zeoliti hanno gli evidenti vantaggi di essere non corrosive e innocue per l'ambiente.

- Il primo processo che ha avuto successo commerciale è stato un processo in fase vapore con un catalizzatore ZSM-5 (anni '70, Mobil-Badger). Al giorno d'oggi, la maggior parte degli impianti costruiti dopo il 1980 utilizza questo processo. Sebbene il processo Mobil-Badger abbia i vantaggi sopra menzionati, ha subito lo svantaggio di una disattivazione piuttosto rapida del catalizzatore (settimane) a causa della deposizione di coke.

- Nel 1995, un nuovo processo di alchilazione in fase liquida, basato su una zeolite molto selettiva chiamata MCM-22, fu commercializzato da Mobil (ora Exxon Mobil). Il catalizzatore è altamente attivo per l'alchilazione ma inattivo per l'oligomerizzazione, consentendo il funzionamento a rapporti benzene / etene relativamente bassi, ottenendo la massima resa e purezza del prodotto di tutti i processi di etilbenzene.

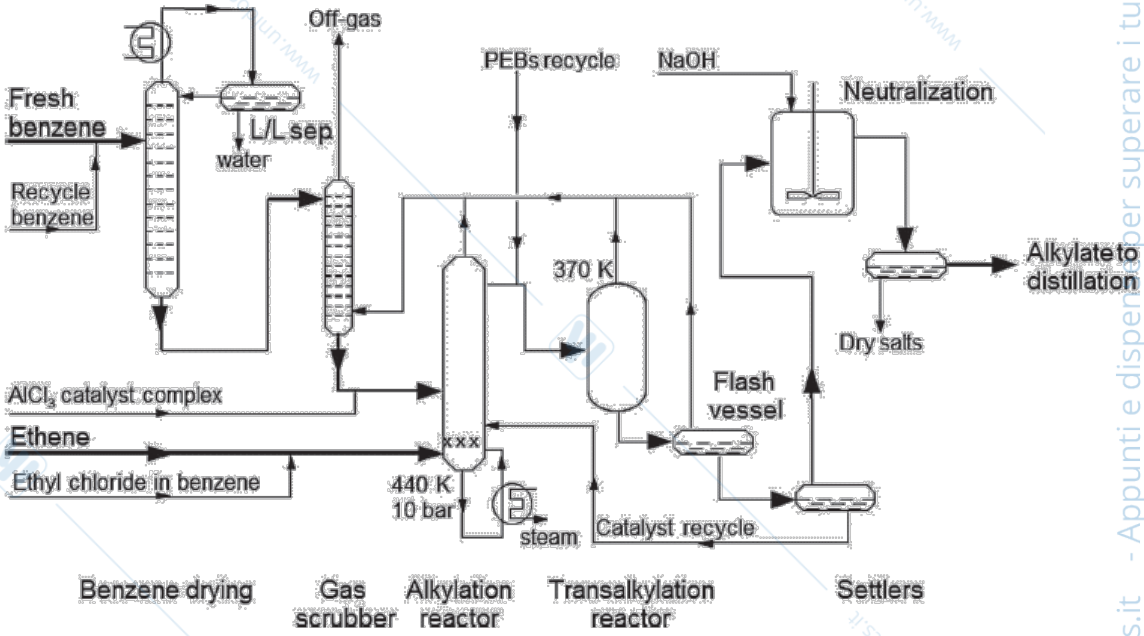
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Il processo in fase liquida omogenea

Il processo di alchilazione in fase liquida convenzionale si basa su un cloruro di alluminio omogeneo ($AlCl_3$) catalizzatore e HCl (che funge da promotore del catalizzatore). HCl deve essere presente solo in piccole quantità e viene fornito come etile cloruro.

- Il benzene secco, il complesso catalitico e il cloruro di etile vengono alimentati al reattore di alchilazione
- L'etene viene spruzzato nel liquido nel reattore.
- L'effluente del reattore viene miscelato con polietilbenzeni di riciclo e alimentato al reattore di transalchilazione.
- L'alchilato viene trattato con sostanze caustiche per neutralizzare l'eventuale HCl ancora presente, rimuovere $AlCl_3$ residuo.
- A parte gli ovvi svantaggi della corrosione, la necessità di rimuovere il catalizzatore dal prodotto, e la produzione di rifiuti inquinanti, l'alimentazione del benzene deve essere praticamente priva di acqua per evitare la distruzione del complesso catalitico, che richiede una fase di essiccazione aggiuntiva. Inoltre, il complesso catalitico deve essere preparato separatamente. Entrambi i passaggi si aggiungono ai costi di investimento e operativi.



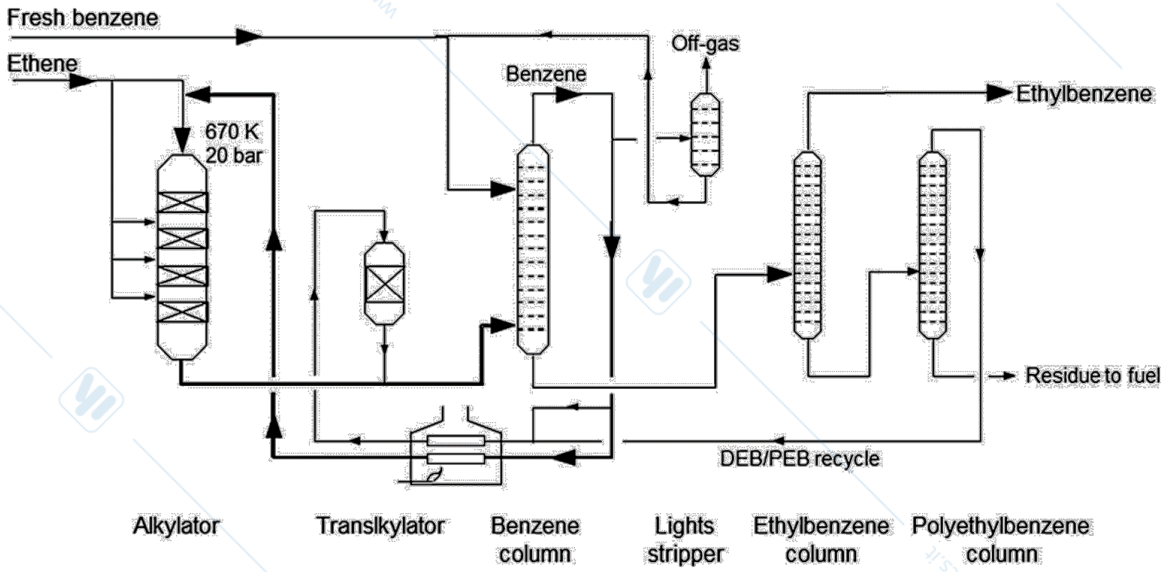
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Il processo in fase gassosa catalizzata da zeolite

Il processo di alchilazione in fase gassosa si basa sulla zeolite ZSM-5. Le molecole di etilbenzene possono diffondersi liberamente attraverso i pori, mentre la diffusione delle molecole di polietilbenzene è fortemente inibita (selettività del prodotto).

- Una miscela di benzene di reintegro e riciclo viene preriscaldata e alimentata a un reattore a letto fisso multistadio (Alchilatore).
- Il raffreddamento viene effettuato mediante tempra con etene freddo dopo ogni letto di catalizzatore per controllare l'aumento di temperatura risultante dalla reazione di alchilazione esotermica
- La separazione del flusso di prodotto avviene per distillazione.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Il processo in fase gassosa catalizzata da zeolite

Sebbene il catalizzatore ZSM-5 sia molto selettivo per l'etilbenzene, la formazione di polietilbenzeni non può essere impedita completamente. Il flusso di polietilbenzene dalla sezione di distillazione viene miscelato con benzene e alimentato a un transalchilatore dove si forma ulteriore etilbenzene.

I principali vantaggi del processo in fase gassosa a base di zeolite sono l'assenza di flussi di rifiuti acquosi e il fatto che non vengono utilizzate sostanze corrosive, quindi non sono necessari materiali ad alta lega e rivestimenti in mattoni. Inoltre, vengono eliminate le apparecchiature per il recupero del catalizzatore e il trattamento dei rifiuti. D'altra parte, a causa del rapporto benzene / etene maggiore (8-15 mol / mol), i costi per il recupero e il ricircolo del benzene sono più elevati.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Alcune sfide e soluzioni (non convenzionali)

Reattore adiabatico con inversione periodica del flusso

Termodinamica contro cinetica

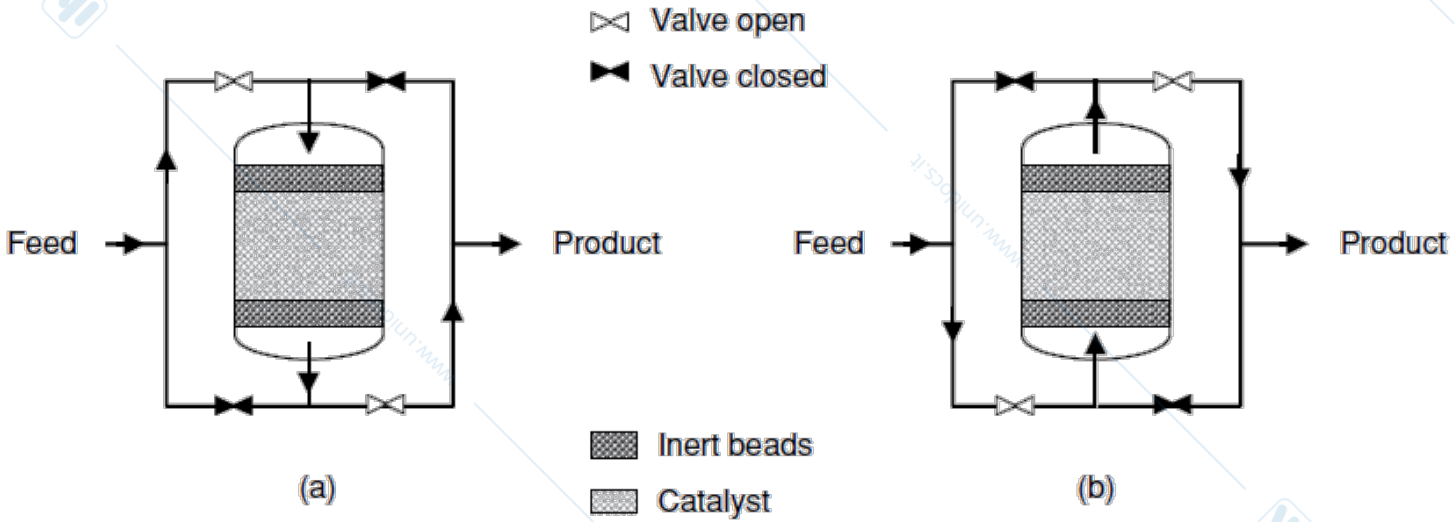
Per le reazioni di equilibrio esotermico si deve affrontare un dilemma. Per raggiungere un equilibrio favorevole tra reagente e prodotto la temperatura deve essere la più bassa possibile, mentre è necessaria una temperatura sufficientemente elevata affinché la reazione proceda ad una velocità accettabile. Inoltre la temperatura aumenta verso l'uscita del letto catalitico a causa dell'esotermicità della reazione, abbassando la conversione ottenibile.

La conseguenza per il funzionamento del processo è che l'alimentazione deve essere preriscaldata, mentre il flusso di prodotto deve essere raffreddato. Questo di solito viene fatto negli scambiatori alimentazione-effluente. Per evitare che la temperatura del reattore aumenti troppo, il calore deve essere rimosso tra gli stadi di reazione (ad esempio, impiegando un reattore di spegnimento). Ciò ovviamente aumenta i costi di investimento e di funzionamento.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Un'alternativa, che sfrutta la capacità termica del letto catalitico, è stata ideata da Boreskov e perfezionata da Matros: il **reattore adiabatico a letto fisso con inversione periodica del flusso (RPFR).**



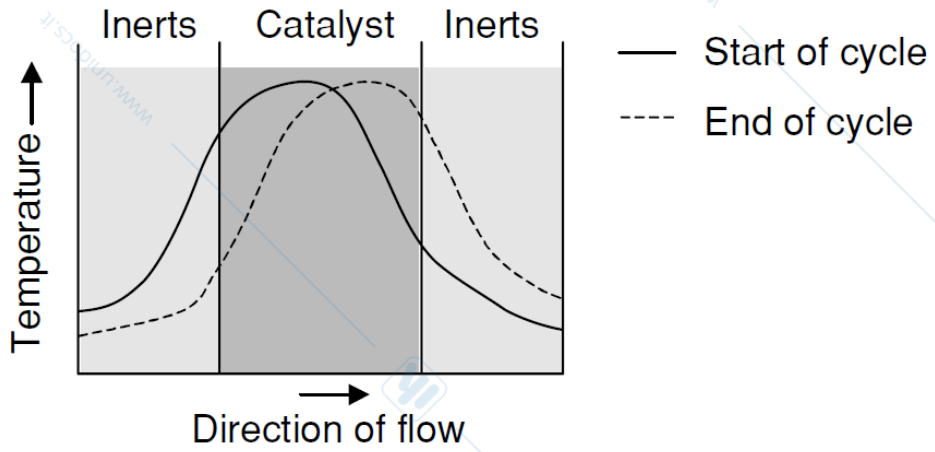
L'idea principale è utilizzare il calore di reazione all'interno del letto catalitico stesso. L'alimentazione di un letto catalitico caldo con gas relativamente freddo raffredderà il lato di ingresso del letto; d'altra parte, la temperatura all'uscita del letto aumenterà a causa del calore prodotto dalla reazione. Invertendo la direzione del flusso, il calore contenuto nel letto di catalizzatore porterà la corrente fredda in ingresso alla temperatura di reazione. La parte del letto che ora è diventata la zona di uscita è relativamente fredda, il che è favorevole all'equilibrio di reazione.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Dopo un numero sufficiente di inversioni di flusso, si ottiene uno stato oscillante, ma allo stato stazionario medio. Invertendo il flusso al momento giusto è possibile mantenere il calore nel reattore, mentre la temperatura nella zona centrale rimarrà al di sopra della temperatura di accensione della reazione. Una volta che il processo è stato avviato, il calore di reazione è sufficiente per continuare il processo.

La figura mostra un tipico profilo di temperatura sul reattore in funzione del tempo.



Poiché una temperatura sufficientemente alta viene mantenuta solo nella parte centrale del reattore, parte del letto può essere costituita da materiale inerte (con elevata capacità termica e grande diametro delle particelle). Ciò riduce il costo mentre la conversione rimane la stessa. Un ulteriore vantaggio è che la caduta di pressione è ridotta sul letto.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Attualmente, l'RPFR ha tre applicazioni commerciali.

1. L'ossidazione dell'anidride solforosa per la produzione di acido solforico,

2. L'ossidazione dei composti organici volatili (COV) per la purificazione dei gas di scarico industriali,

3. Riduzione di NOx da ammoniaca nei gas di scarico industriali.

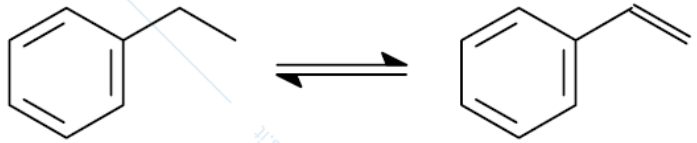
L'RPFR sembra essere particolarmente interessante per reazioni debolmente esotermiche al fine di evitare la necessità di scambiatori di calore ad alta efficienza energetica. Altre possibili applicazioni future riguardano il reforming a vapore e l'ossidazione parziale del metano per produrre gas di sintesi, la produzione di metanolo e ammoniaca e la deidrogenazione catalitica.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

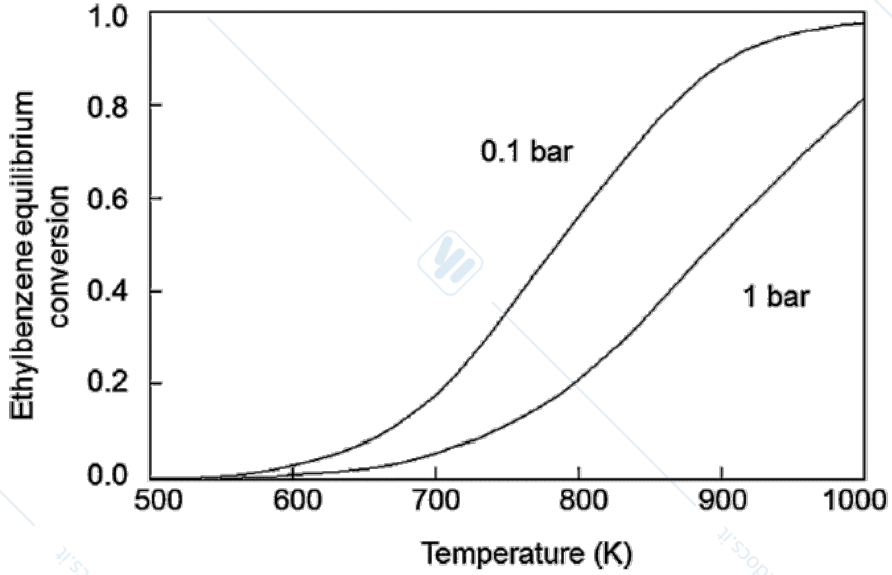
Una reazione endotermica: la produzione di stirene

Lo stirene è uno dei più importanti prodotti chimici di grandi volumi, viene prodotto dall'etilbenzene mediante deidrogenazione:



$$+ \ H_2 \qquad \Delta_r H_{298} = \ 125 \text{ kJ/mol}$$

La reazione è altamente endotermica e richiede una temperatura elevata, come mostrato in figura, che mostra anche l'effetto della pressione.

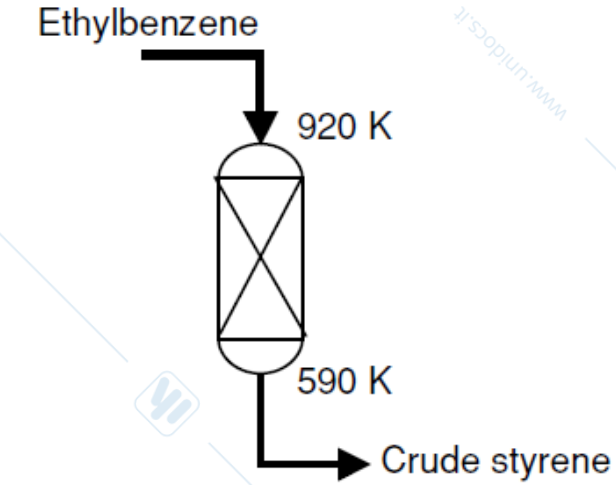


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

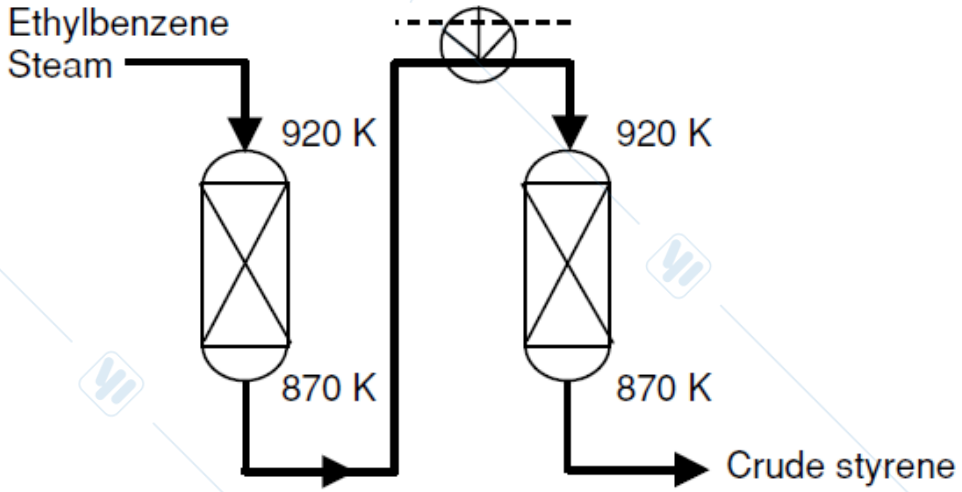
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La maggior parte dei processi per la produzione di stirene utilizza reattori adiabatici a letto fisso. La conversione completa dell'etilbenzene puro durante il funzionamento adiabatico comporterebbe un calo di temperatura molto elevato, con conseguenti limitazioni termodinamiche e cinetiche.

Quindi, vapore viene aggiunto all'alimentazione per reattori a letto fisso adiabatici e solitamente due o più reattori vengono posti in serie.



Adiabatic temperature drop at 100% ethylbenzene conversion (theoretical)



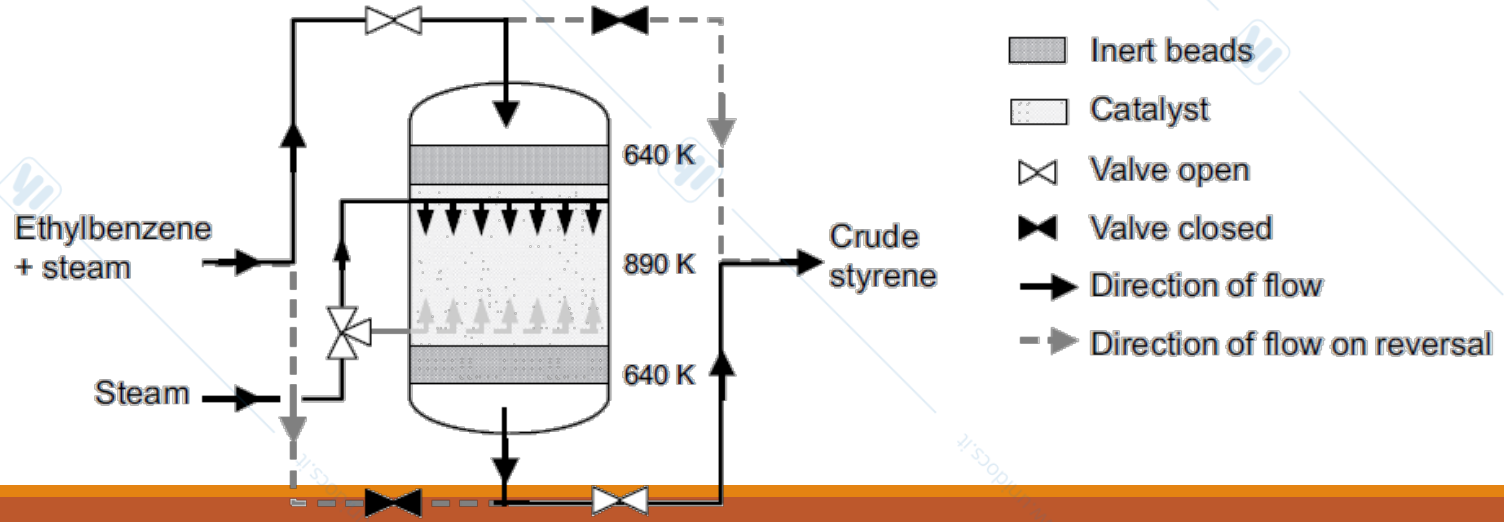
Conventional process
Steam/EB = 12 - 17 mol/mol

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reattore a flusso inverso per reazione endotermica: produzione di stirene

Etilbenzene e vapore vengono introdotti a un'estremità del reattore, mentre vapore aggiuntivo viene alimentato contemporaneamente in uno o più punti a valle. Le sfere inerti fungono da mezzo di scambio termico e impediscono anche il verificarsi della reazione inversa, che avrebbe avuto luogo alle estremità del reattore più freddo se fosse stato presente materiale catalizzatore. L'RFPR funziona con un rapporto vapore / etilbenzene intermedio (8-10 mol / mol). Il funzionamento quasi isotermico alla temperatura desiderata (circa 900 K) può essere ottenuto aggiungendo vapore in punti diversi lungo la lunghezza del reattore. Inoltre, i flussi di ingresso e di uscita sono molto più freddi rispetto al funzionamento convenzionale (circa 640 K) a causa dello scambio termico con il materiale inerte. Pertanto, l'energia viene utilizzata in modo molto più efficiente.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazioni altamente esotermiche con selettività

Sfida: ossidazioni selettive

Le ossidazioni selettive catalitiche costituiscono una classe di processi tecnologicamente impegnativa a causa dell'elevata esotermicità delle reazioni e del complesso schema cinetico che porta a una quantità relativamente grande di sottoprodotti.

L'ossidazione selettiva dell'etene per produrre ossido di etene è interessante per diversi motivi. L'argento è l'unico metallo noto per catalizzare questa reazione con sufficiente selettività e questa reazione di epossidazione è unica per l'etene. Non è stato ancora trovato un catalizzatore soddisfacente per le reazioni analoghe per l'ossidazione selettiva di propene e butene.

La produzione di anidride maleica è interessante sia dal punto di vista della progettazione del catalizzatore che della tecnologia del reattore.

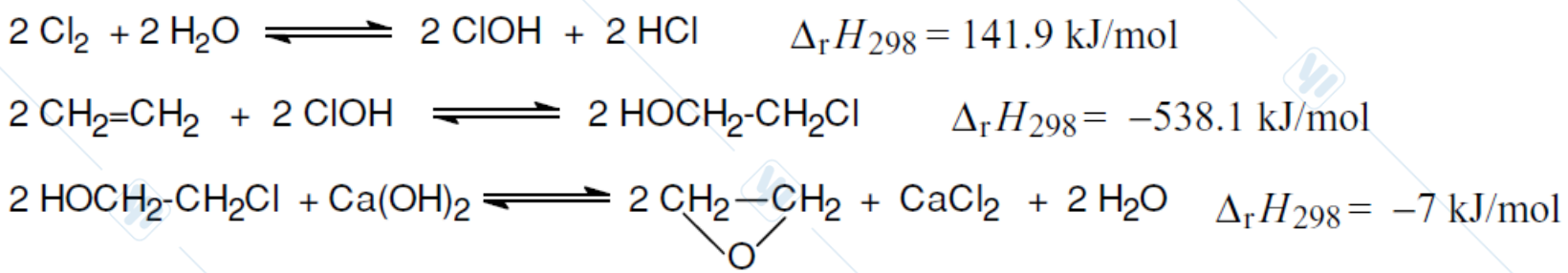
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di ossido di etene

L'ossido di etene, a causa della sua reattività, è un'importante materia prima per la produzione di un'ampia gamma di intermedi e prodotti di consumo. Lo sbocco principale per l'ossido di etene è la produzione di glicole etenico, che rappresenta circa il 60%. Altri usi sono nella produzione di tensioattivi, etanolamine e così via. Dopo il polietene, l'ossido di etene è il secondo maggior consumatore di etene.

L'ossidazione diretta dell'etene ha ampiamente sostituito un percorso più complesso verso l'ossido di etene. In origine, l'ossido di etene era prodotto dall'ossidazione indiretta dell'etene tramite l'etene cloroidrina:



Sebbene questo processo fornisse buone rese di ossido di etene, la maggior parte del cloro andava perduta in inutili cloruro di calcio ($CaCl_2$) e sono stati generati sottoprodotti contenenti cloro indesiderati. Questo non solo è stato inefficiente, ma ha anche causato gravi problemi di inquinamento, con conseguente sostituzione di questa via mediante ossidazione diretta dell'etene con ossigeno o aria.

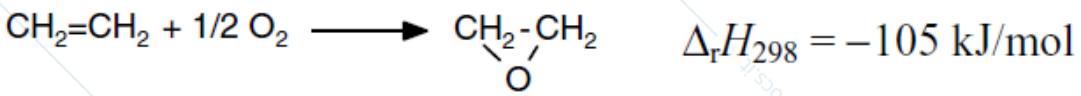
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

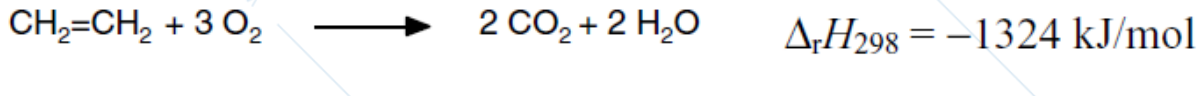
Produzione di ossido di etene

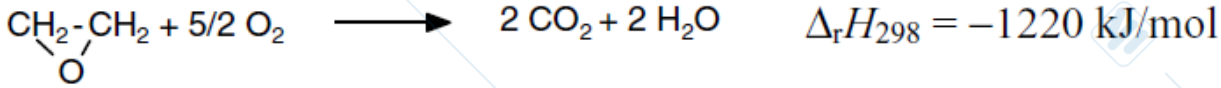
Reazioni e cinetica

La reazione di base coinvolta nell'ossidazione diretta dell'etene in ossido di etene è la seguente:



Gli unici sottoprodotti significativi sono l'anidride carbonica e l'acqua, che sono formati dalla combustione completa dell'etene o dalla combustione dell'ossido di etene:





Tutte e tre le reazioni, e in particolare le ultime due, sono altamente esotermiche e termodinamicamente complete alle condizioni operative della sintesi dell'ossido di etene. Inoltre, le energie di attivazione delle reazioni indesiderate sono superiori a quella della reazione desiderata, il che implica che anche piccoli cambiamenti di temperatura possono avere un grande effetto sulla selettività nei confronti dell'ossido di etene. Questa sensibilità alla temperatura richiede un ottimo controllo della temperatura. È necessario un catalizzatore che promuova la parziale ossidazione dell'etene (Ag).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di ossido di etene

Processi

La necessità di un controllo efficace della temperatura e della selettività domina la progettazione del reattore e del processo per l'ossidazione selettiva dell'etene in ossido di etene.

- In primo luogo, la conversione dell'etene per passaggio deve essere limitata a circa il 7-15% al fine di sopprimere la consecutiva ossidazione dell'ossido di etene.

- In secondo luogo, un reattore multitubolare è preferito rispetto ad altri reattori perché consente un migliore controllo della temperatura.

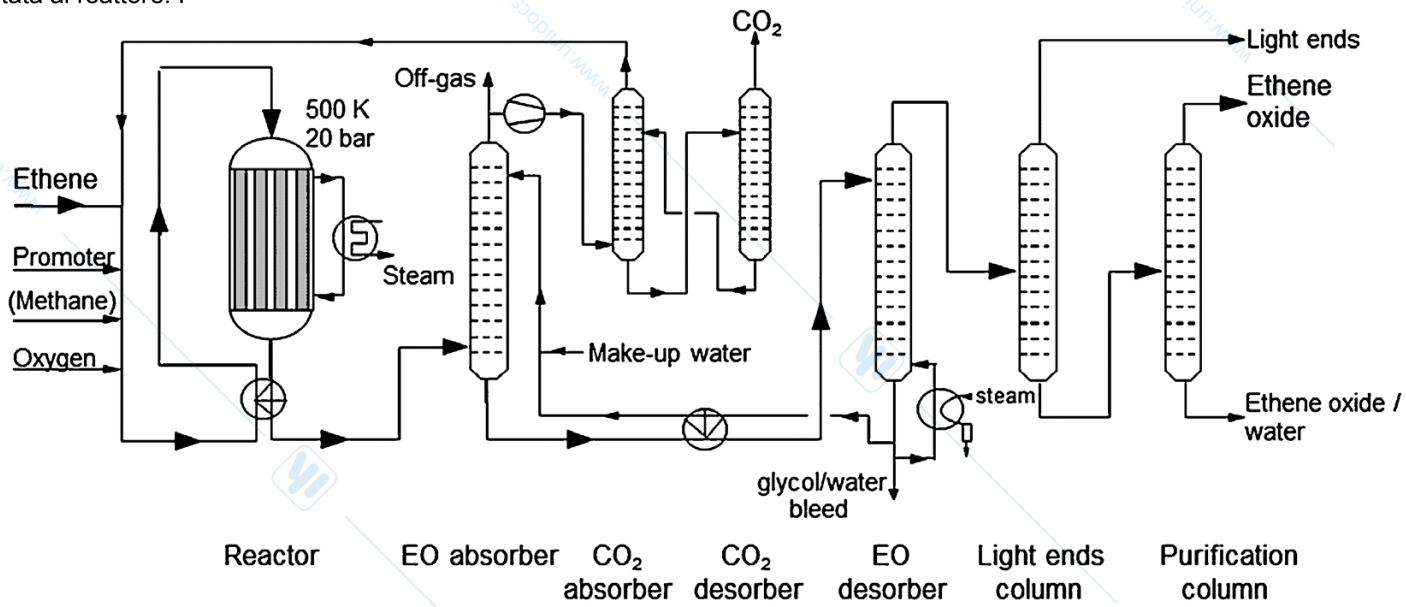
Le attuali grandi capacità dell'impianto (fino a> 300.000 t / a) richiedono reattori di grande diametro. Tuttavia, la necessità di ridurre al minimo i gradienti di temperatura radiale e il rischio di punti caldi richiede tubi di piccolo diametro. Pertanto, i reattori di ossido di etene contengono diverse migliaia di tubi (lunghezza: 6–12 m, diametro interno: 20–50 mm) in parallelo.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Il calore liberato dalla reazione viene rimosso da un idrocarburo alto bollente o acqua, che scorre intorno ai tubi del reattore. Il processo mostrato in figura utilizza un reattore raffreddato a idrocarburi, in questo schema, il metano viene utilizzato come diluente ma possono essere utilizzati anche altri gas. La condensazione dei vapori di questo refrigerante in una caldaia esterna viene utilizzata per recuperare calore mediante generazione di vapore .

- La miscela di alimentazione preriscaldata viene alimentata al reattore. I
- gas che escono dal reattore sono inviato a una colonna dove l'ossido di etene viene assorbito in acqua.
- La soluzione acquosa ricca di ossido di etene passa attraverso una colonna di strippaggio che separa l'ossido di etene in alto.
- Due colonne di distillazione separano l'ossido di etene dalle estremità leggere e dall'acqua residua.

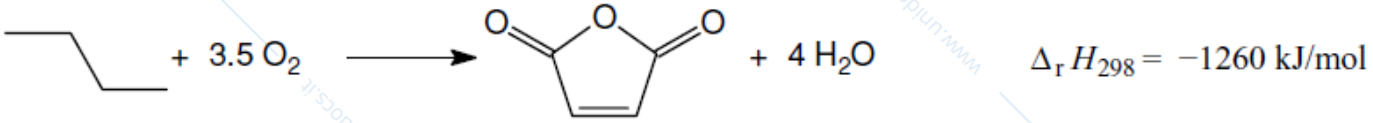


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

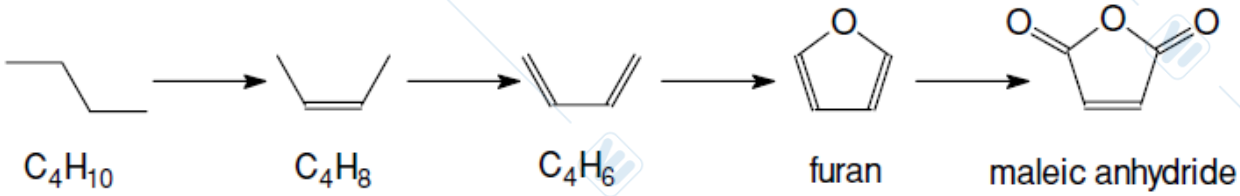
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di anidride maleica

L'anidride maleica è un importante intermedio nell'industria chimica, è prodotta principalmente dall'ossidazione selettiva del n-butano, secondo la reazione complessiva:



Lo schema seguente mostra la rete di reazione semplificata per la produzione di anidride maleica.



In linea di principio, un reattore a letto fisso non è la scelta ottimale: gli intermedi sono più reattivi del materiale di partenza e le reazioni sono altamente esotermiche. Possono facilmente verificarsi punti caldi che portano alla combustione totale.

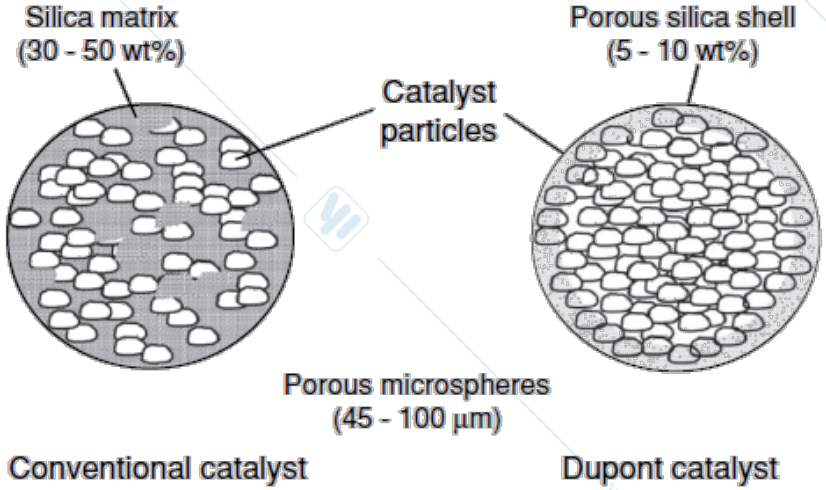
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di anidride maleica

Produzione di anidride maleica in un reattore Riser

Un'opzione interessante per la produzione di anidride maleica è stata sviluppata da Monsanto e DuPont. It prevede l'uso di un reattore riser. Un catalizzatore con l'elevata resistenza all'attrito richiesta può essere prodotto incorporando gli ingredienti attivi in una matrice, ma ciò riduce l'attività e potrebbe portare a una minore selettività. In una nuova tecnologia, sviluppata da DuPont, il materiale attivo è incapsulato in un guscio di silice poroso. Le aperture dei pori del guscio dovrebbero consentire la diffusione senza ostacoli dei reagenti e dei prodotti, senza influenzare la conversione o la selettività



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

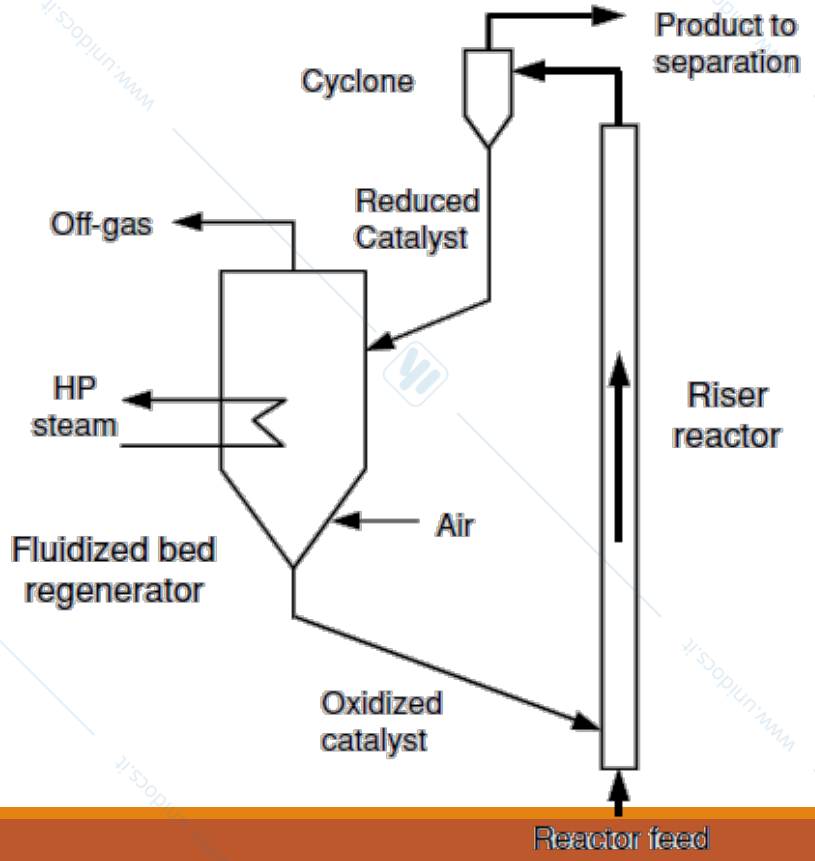
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di anidride maleica

Produzione di anidride maleica in un reattore Riser

Nel reattore riser, il catalizzatore ossidato trasferisce l'ossigeno al butano per produrre anidride maleica. Il catalizzatore è separato dal prodotto in un ciclone. Successivamente, il reattore catalizzatore. La separazione delle due fasi consente la regolazione fine della rea

- L'ossidazione viene eseguita senza ossigeno molecolare, quindi la miscela di reazione non è mai nei limiti di esplosione;
- I tempi di permanenza nel reattore e nel rigeneratore possono essere scelti indipendentemente e, di conseguenza, si possono scegliere le condizioni ottimali per entrambi i reattori.



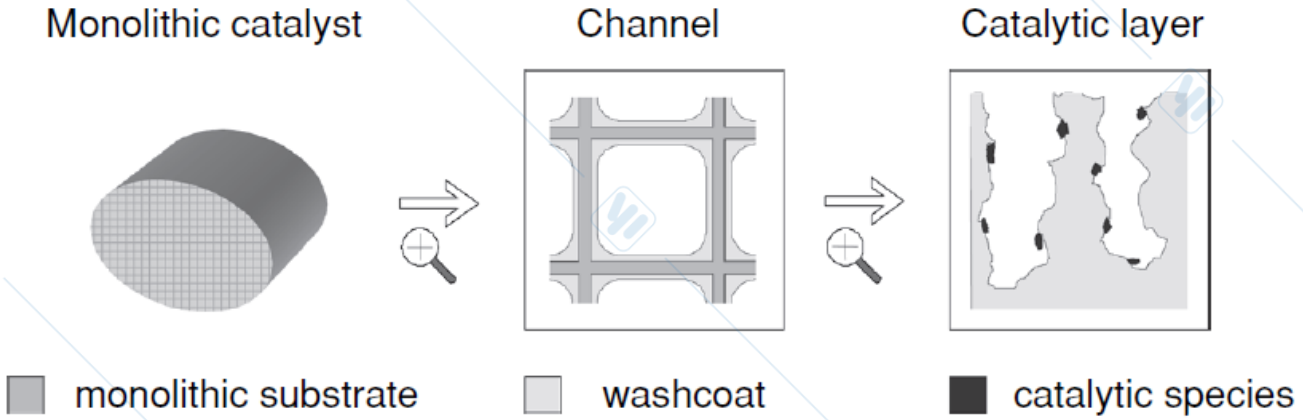
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reattori monolitici - Controllo delle emissioni automobilistiche

I reattori monolitici sono concettualmente i reattori strutturati più semplici e sono i più diffusi.

I monoliti sono strutture continue costituite da stretti canali paralleli (tipicamente 1-3 mm di diametro). Un supporto ceramico o metallico è rivestito con uno strato di materiale in cui sono dispersi gli ingredienti attivi (il washcoat). La forma dei canali (o capillari) è molto diversa: circolare, triangolare, quadrata, esagonale e così via. La forma dell'intero blocco monolitico può essere adattata per adattarsi alla camera di reazione.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reattori monolitici - Controllo delle emissioni automobilistiche

I reattori monolitici sono molto adatti per applicazioni che richiedono una bassa caduta di pressione, come la conversione di componenti nocivi negli scarichi delle automobili. La bassa caduta di pressione rispetto ai tradizionali reattori a letto fisso è dovuta al flusso attraverso canali diritti piuttosto che attraverso percorsi tortuosi nelle particelle di catalizzatore. L'applicazione dei monoliti nella depurazione dei gas di scarico delle automobili può essere considerata uno dei maggiori successi degli ultimi decenni nei settori dell'ingegneria chimica e della catalisi.

L'automobile è una delle principali fonti di inquinamento ambientale e di smog fotochimico.

Component emitted	Mobile	Stationary fuel combustion	Other stationary sources
SO_2	5	84	11
NO_x	57	33	10
HC	37	9	54
CO	83	8	9

$NO_x = NO, NO_2$; HC = hydrocarbons.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Composizione dei gas di scarico

La tabella mostra la composizione media dei gas di scarico dei motori a benzina e diesel non sottoposti a trattamento.

- L'anidride carbonica e l'acqua sono i prodotti di una combustione completa.
- Il monossido di carbonio e gli idrocarburi sono presenti nei gas di scarico a causa della combustione incompleta.
- Gli ossidi di azoto si formano per reazione di azoto e ossigeno dall'aria quando è presente ossigeno sufficiente e la temperatura è alta.
- I composti solforati presenti nella benzina o nel diesel sono ossidati in gran parte ad anidride solforosa.

Compound	Unit	Gasoline	Diesel
N_2	vol.%	74	67
CO_2	vol.%	12	13
H_2O	vol.%	10	11
O_2	vol.%	1	10
CO	vol.%	1–2	0.05
HC	vol.% "C_1"	0.25	0.05
NO_x	vol.%	0.25	0.15
SO_x	ppmv	<10[a]	10–150
particulate matter	mg/m^3	1–10	20–200

[a]Based on 10 ppm S in fuel.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Composizione dei gas di scarico

La composizione dei gas di scarico per i motori a benzina dipende da molti parametri, il più importante è il rapporto di aspirazione aria / carburante, che di solito viene espresso utilizzando λ.

$$\lambda = (\text{aria / carburante})_{\text{effettivo}} / (\text{aria / carburante})_{\text{stoich}}$$

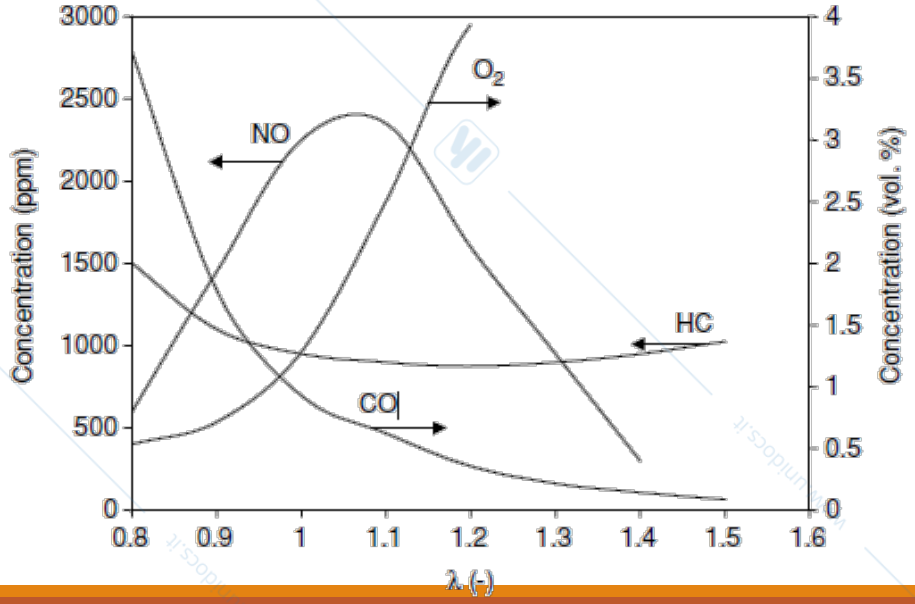
λ> 1 implica un ambiente magro o ossidante

λ <1 un'atmosfera ricca o riducente.

La figura mostra l'influenza di λ sulla composizione dei gas di scarico di un motore a benzina. La curva di produzione dell'ossido nitrico passa per un massimo.

- In condizioni di ricchezza (l <1) la quantità di aria è bassa e di conseguenza l'emissione di ossido nitrico è bassa.
- In condizioni di magra (l> 1) la temperatura scende, il che provoca una diminuzione della formazione di ossido nitrico.

La quantità massima di ossido nitrico si forma vicino alle condizioni stechiometriche.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Riduzione delle emissioni di gas di scarico

La legislazione richiede la riduzione di CO, NOx, idrocarburi e PM (10; 2,5) di auto e camion. Esistono fondamentalmente due categorie di tecniche di riduzione delle emissioni:

Primario le misure includono:

- *Limitazioni di velocità:* L'emissione di NOx aumenta notevolmente con la velocità di guida. Questo aumento è dovuto sia a una temperatura più elevata che al funzionamento in una miscela relativamente magra ad alta velocità costante.
- *Riformulazione del carburante:* L'idrotrattamento dei combustibili fossili ha un'influenza favorevole sulle emissioni di anidride solforosa, ma solo una piccola influenza sulle emissioni di NOx. Il carburante diesel Fischer-Tropsch e il biodiesel (oli e grassi vegetali idrogenati) potrebbero avere proprietà più favorevoli del carburante diesel derivante dai processi convenzionali.

- *Modifiche al motore.*

Secondario le misure (soluzioni end-of-pipe) si basano sul trattamento dei gas di scarico, spesso mediante processi catalitici.

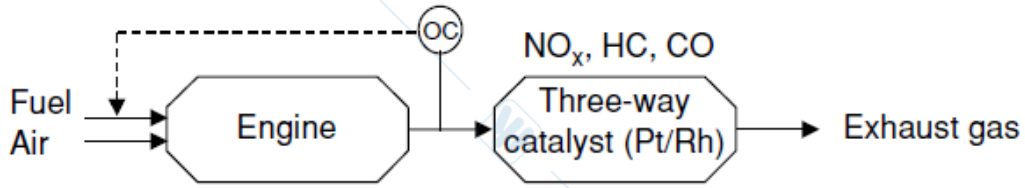
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Le misure secondarie per ridurre le emissioni di scarico dei motori a benzina si basano tutte sulla conversione catalitica delle emissioni nocive:

$$C_mH_n + (m + n/2)\,O_2 \rightarrow m\,CO_2 + n/2\,H_2O \qquad \Delta_r H_{298} < 0$$
$$CO + 1/2\,O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta_r H_{298} = -288\ \text{kJ/mol}$$
$$CO + NO \rightarrow 1/2\,N_2 + CO_2 \qquad \Delta_r H_{298} = -373\ \text{kJ/mol}$$

Ovviamente, è preferibile un reattore in cui vengono convertite tutte e tre le specie. Tuttavia, l'ossidazione degli idrocarburi e del monossido di carbonio richiede condizioni di reazione diverse dalla conversione degli NOx. La soluzione è stata trovata nell'applicazione del cosiddetto "catalizzatore a tre vie" (TWC). Il nome deriva dal fatto che i tre componenti (NOx, CO e idrocarburi) vengono rimossi contemporaneamente in un reattore.

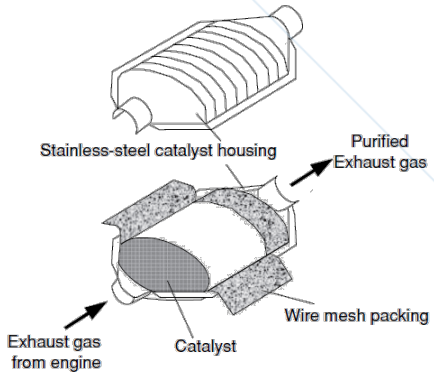


La preoccupazione principale con questi reattori era l'attrito delle particelle di catalizzatore a causa di sollecitazioni vibrazionali e meccaniche. Oggi la maggior parte dei convertitori catalitici sono reattori monolitici. Questi reattori combinano una caduta di pressione inferiore con dimensioni e peso inferiori e quindi forniscono una migliore economia di carburante rispetto ai reattori a letto fisso convenzionali.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Il catalizzatore è montato in un contenitore di acciaio inossidabile con una vibrazione del wrappe di imballaggio. tance to

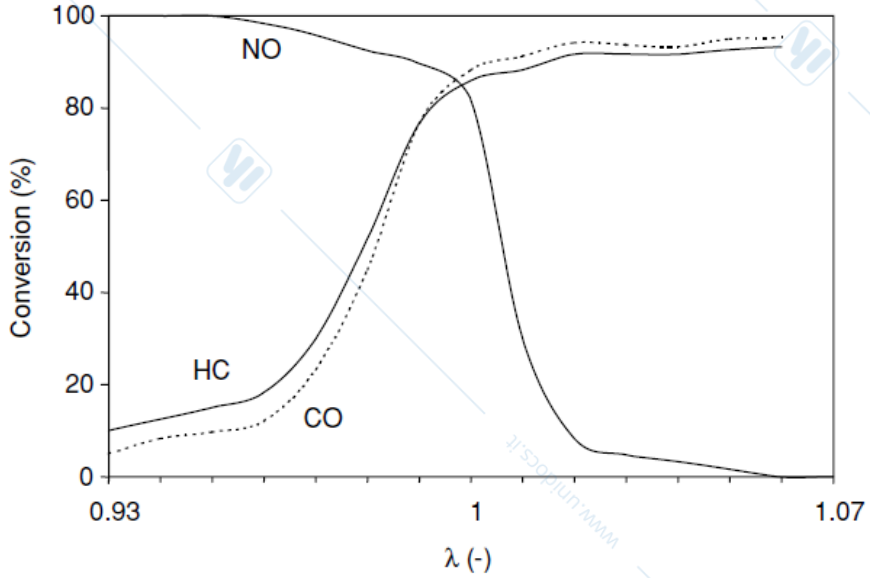


La tabella mostra le condizioni operative tipiche di un catalizzatore a tre vie.

Temperature (K)	570–1170 K
Space velocity ($m^3_{gas} \cdot m^{-3}_{reactor} \cdot h^{-1}$)	$1–2 \times 10^5$
volume ratio	Catalyst/cylinder = 0.8–1.5

I catalizzatori, a base di platino e rodio, sono molto attivi ed efficaci, purché operino in prossimità di λ = 1, altrimenti NOx non si riduce ad azoto.

La deviazione da questa miscela stechiometrica porterà inevitabilmente a una conversione complessiva inferiore degli inquinanti.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Le emissioni di monossido di carbonio e idrocarburi dai motori diesel possono essere trattate in modo relativamente facile con un catalizzatore di ossidazione di metalli nobili, come quello utilizzato per il trattamento dei gas di scarico dai motori a benzina. Il controllo del particolato e l'abbattimento degli NOx sono più problematici; i particolati mostrano una bassa reattività nell'ossidazione e la riduzione degli NOx è più facile in un ambiente riducente, mentre le condizioni ossidanti prevalgono nei gas di scarico diesel.

Rimozione del particolato

I particolati, costituiti in larga parte da fuliggine, possono essere intrappolati in un cosiddetto filtro assoluto con periodica rigenerazione termica. La caduta di pressione sul filtro viene misurata continuamente e quando la caduta di pressione supera un certo valore, il sistema di gestione del motore avvia una procedura di rigenerazione: la temperatura del filtro viene aumentata e la fuliggine del diesel intrappolata viene bruciata dall'ossigeno nei gas di scarico. Il primo sistema di rigenerazione catalitica periodica, introdotto da PSA Peugeot Citroen nel 2000, utilizza additivi catalitici per carburanti che sono attivi nell'ossidazione della fuliggine in combinazione con un filtro antiparticolato Un catalizzatore (“additivo”) viene aggiunto al gasolio. Questo additivo finisce nella fuliggine depositata nel filtro antiparticolato, rendendo la fuliggine più reattiva all'ossidazione.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

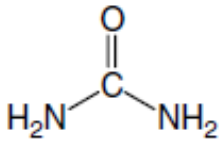
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

NO x Rimozione

La rimozione di NO x dai gas di scarico diesel è una vera sfida: una reazione di riduzione deve essere eseguita in un ambiente ossidante. Sotto questo aspetto, i motori diesel sono simili alle centrali elettriche, agli impianti di acido nitrico e così via.

Per l'abbattimento delle emissioni di NOx da queste fonti fisse, la "riduzione catalitica selettiva (SCR)" è un processo standard.

Per l'abbattimento degli NOx nei gas di scarico dei motori pesanti degli autocarri, l'SCR con ammoniaca viene ora applicato anche in commercio al fine di soddisfare gli attuali standard di emissione stabiliti dalla legislazione. La fonte di ammoniaca di solito è l'urea, che al riscaldamento si decompone secondo la reazione:



$$+ \; H_2O \rightleftharpoons 2\,NH_3 + CO_2 \qquad \Delta_r H_{298} = 101 \text{ kJ/mol}$$

Le principali reazioni SCR sono:

$$4\,NO + 4\,NH_3 + O_2 \rightarrow 4\,N_2 + 6\,H_2O \qquad \Delta_r H_{298} = -408 \text{ kJ/mol NO}$$

$$2\,NO_2 + 4\,NH_3 + O_2 \rightarrow 3\,N_2 + 6\,H_2O \qquad \Delta_r H_{298} = -669 \text{ kJ/mol } NO_2$$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Domande?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

INTRODUZIONE A CHIMICA INDUSTRIALE

CAPITOLO 8 - PRODOTTI CHIMICI SFUSI E COMBUSTIBILI SINTETICI DERIVATI DA GAS DI SINTESI

VINCENZO RUSSO

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Derivati di sostanze chimiche sfuse e combustibili sintetici dal gas di sintesi

Ammoniaca

L'ammoniaca è un prodotto importante dell'industria chimica. La sintesi diretta dell'ammoniaca dall'azoto nell'aria è difficile perché l'azoto è molto stabile e inerte. Ciò può essere compreso dai dati sull'energia di dissociazione del legame, l'entalpia di ionizzazione e l'affinità elettronica dell'azoto riportati nella tabella.

	Value for N_2 (kJ/mol)	Compare with (kJ/mol)
Bond dissociation energy	945	C–H in CH_4: 439
Ionization enthalpy	1503	O_2: 1165
Electron affinity	34900	O_2: 43

L'energia di dissociazione del legame è estremamente alta e, di conseguenza, la dissociazione dovrebbe essere molto difficile. Si prevede inoltre che l'attivazione mediante ionizzazione della molecola sia pressoché impossibile: il valore dell'affinità elettronica dell'azoto è eccezionalmente alto, come illustrato dal confronto con il valore dell'ossigeno, che è circa 1000 volte inferiore.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

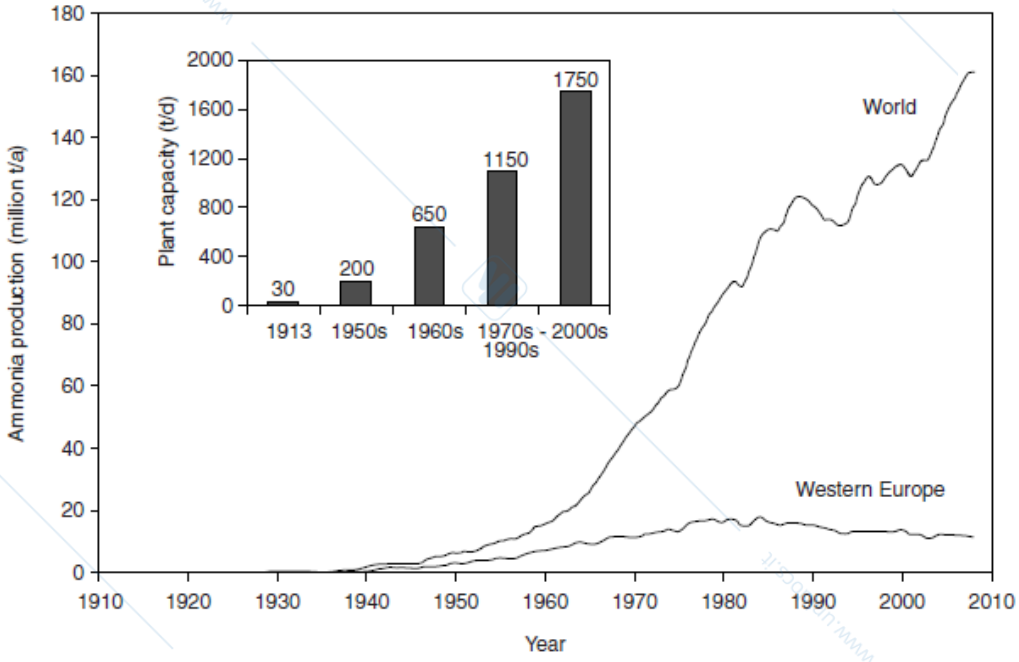
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ammoniaca

La sintesi dell'ammoniaca è stata la prima sintesi su larga scala nell'industria chimica ad alta pressione (> 100 bar) e alta temperatura (circa 700 K). La reazione da eseguire è:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3 \qquad \Delta_r H_{298} = -91.44\ \text{kJ/mol}$$

In un breve periodo di cinque anni (1908-1913), Haber ha sviluppato un processo commerciale operativo (30 t / d) in collaborazione con Bosch e Mittasch presso BASF. Il gruppo di BASF ha testato oltre 6500 catalizzatori e ha scoperto che un catalizzatore a base di ferro (multipromotato) mostra un'attività superiore. I catalizzatori usati oggi non differiscono essenzialmente da questo catalizzatore, sebbene recentemente Kellogg abbia commercializzato un nuovo catalizzatore (a base di metalli nobili).

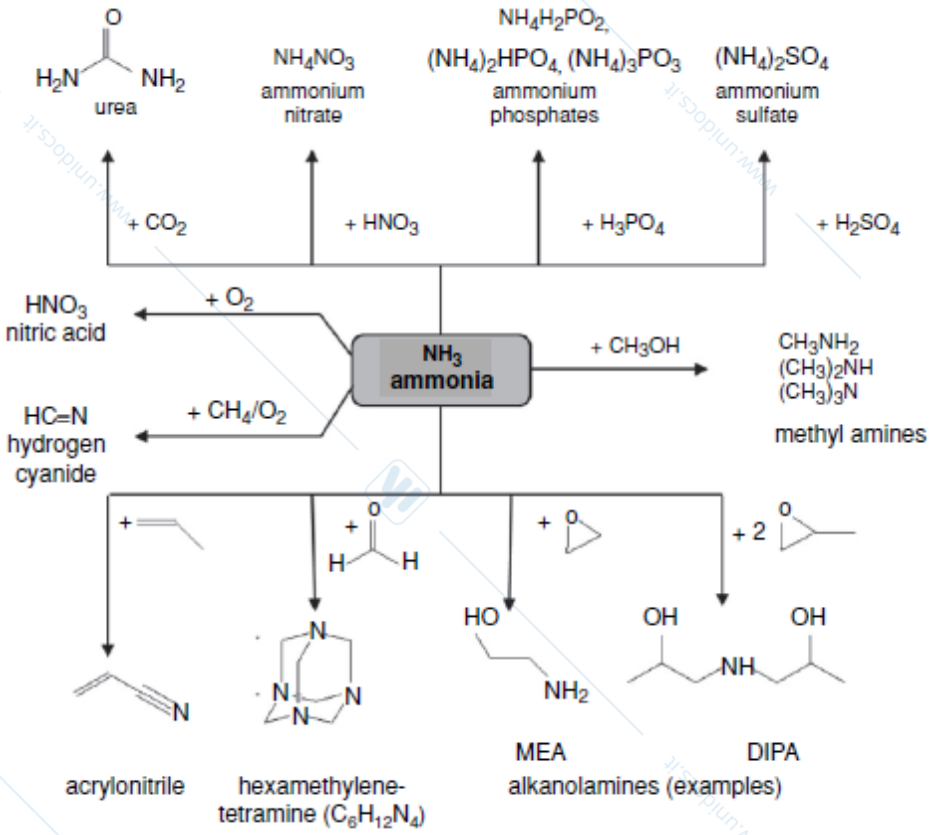


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ammoniaca

Attualmente, circa l'85% della produzione di ammoniaca viene utilizzata per fertilizzanti azotati. L'applicazione diretta dell'ammoniaca rappresenta il maggior consumo singolo (circa il 30%). Tra i fertilizzanti solidi, l'urea è il più importante, rappresentando circa il 40% dell'utilizzo di ammoniaca. L'ammoniaca sta diventando sempre più importante nelle applicazioni ambientali, come la rimozione di NOx dai gas di combustione delle centrali elettriche a combustibili fossili. La produzione di ammoniaca richiede una miscela di idrogeno e azoto in un rapporto di 3: 1. La fonte di azoto è invariabilmente l'aria, ma l'idrogeno può essere prodotto da una varietà di combustibili fossili e biomasse. Il reforming a vapore del gas naturale seguito dal reforming secondario con aria viene spesso impiegato negli impianti di ammoniaca e rappresenta oltre l'80% della produzione di ammoniaca.

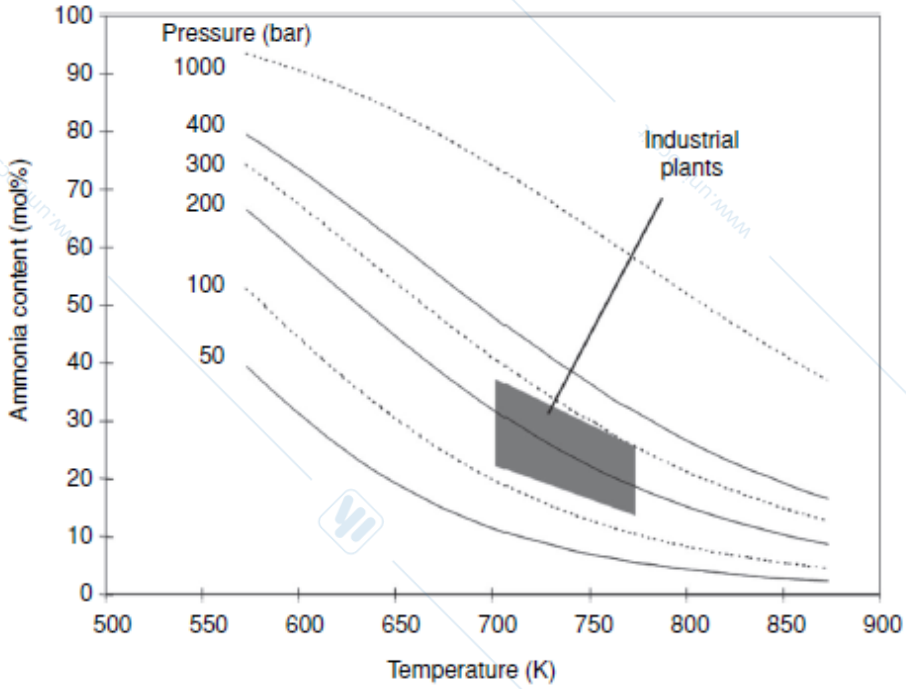


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Termodinamica

A causa dell'elevata rilevanza pratica, sono disponibili dati termodinamici molto affidabili sulla reazione di sintesi dell'ammoniaca. La figura mostra il contenuto di ammoniaca nel syngas di equilibrio in funzione della temperatura e della pressione.



Chiaramente, le condizioni favorevoli sono la bassa temperatura e l'alta pressione. Esistono tuttavia limitazioni cinetiche: a temperature inferiori a circa 670 K la velocità di reazione è molto bassa. Pertanto, la temperatura da utilizzare è il risultato di una procedura di ottimizzazione. Allo stesso modo, per quanto riguarda la pressione, la situazione ottimale è un compromesso tra condizioni termodinamicamente favorevoli e investimento minimo. Le condizioni di reazione tipiche sono:

Temperature :	675 K (inlet); 720–770 K (exit)
Pressure :	100–250 bar

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

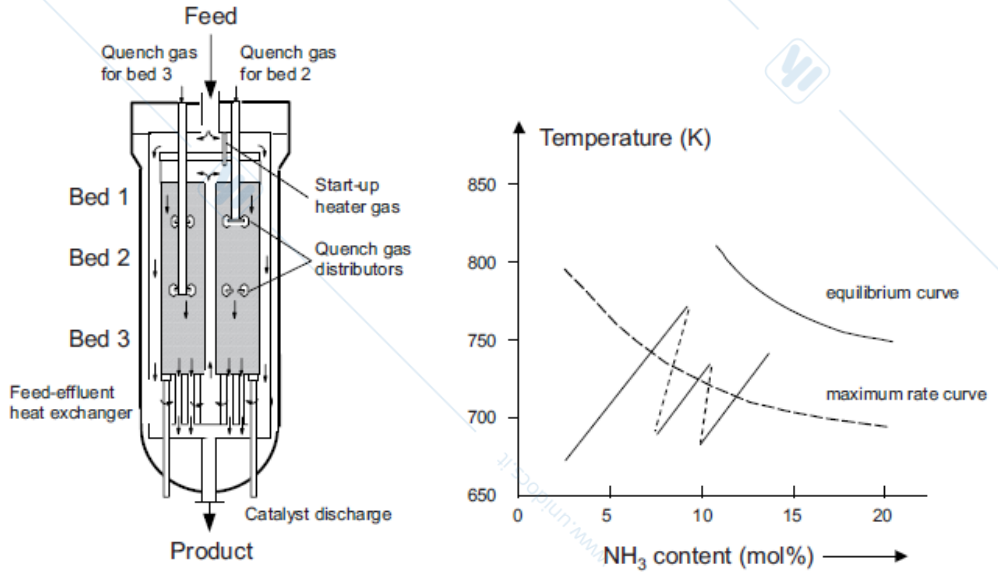
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reattori commerciali di sintesi dell'ammoniaca

I reattori di sintesi dell'ammoniaca sono classificati in base al tipo di flusso (flusso assiale, radiale o incrociato) e al metodo di raffreddamento. Il controllo della temperatura è fondamentale nella sintesi dell'ammoniaca: la reazione è esotermica e il calore prodotto deve essere rimosso. Vengono applicati due metodi: (1) raffreddamento diretto e (2) raffreddamento indiretto:

1. Nel caso del raffreddamento diretto nei cosiddetti reattori di quench, il gas di alimentazione freddo viene aggiunto a diverse altezze nel reattore.
2. Il raffreddamento indiretto si ottiene con scambiatori di calore posti tra i letti del catalizzatore.

Un esempio di reattore con raffreddamento diretto è il reattore di quench ICI, mostrato in figura insieme al profilo temperatura-concentrazione.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reattori commerciali di sintesi dell'ammoniaca

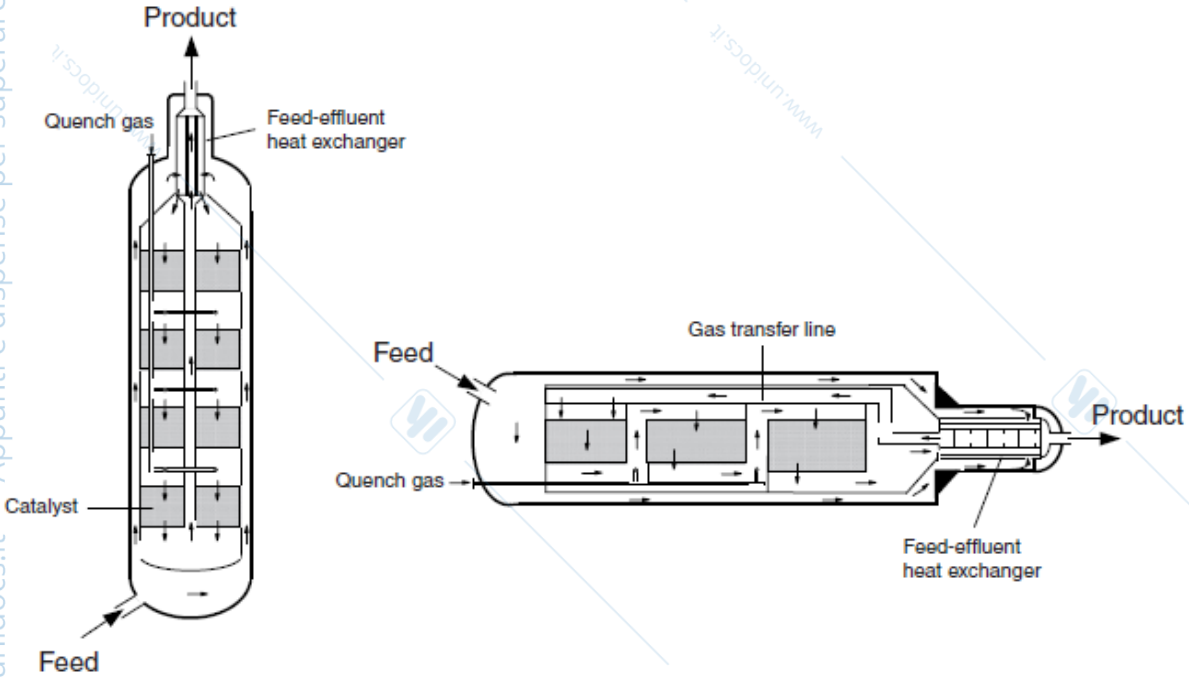
Parte dell'alimentazione fredda viene introdotta nella parte superiore e passa verso il basso attraverso lo spazio anulare tra il contenitore del catalizzatore e il guscio del convertitore. Questa è una caratteristica utilizzata nella maggior parte dei progetti di convertitori di ammoniaca. Serve a mantenere il guscio del reattore, che è fatto di acciaio al carbonio o di un acciaio debolmente legato, a una temperatura relativamente bassa al fine di prevenire l'idrogenazione del carbonio nell'acciaio, che provocherebbe l'infragilimento del guscio. Il gas viene quindi riscaldato nello scambiatore di calore di alimentazione-effluente prima di entrare nel letto di catalizzatore. Il resto della carica viene iniettato all'ingresso della seconda e terza zona del catalizzatore, determinando una riduzione della temperatura. Il letto singolo catalizzatore è costituito da tre zone separate solo da distributori di gas, facilitando lo scarico del catalizzatore.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reattori commerciali di sintesi dell'ammoniaca

Un altro reattore di spegnimento è il **Convertitore di tempra verticale Kellogg.** Il reattore verticale Kellogg è costituito da quattro letti tenuti su griglie separate. I distributori di gas di raffreddamento sono posizionati negli spazi tra i letti. L'alimentazione entra nel reattore dal basso e scorre verso l'alto tra il letto del catalizzatore e il mantello per essere riscaldata in uno scambiatore di alimentazione-effluente situato nella parte superiore del recipiente. Anche l'uscita del gas prodotto si trova in alto.



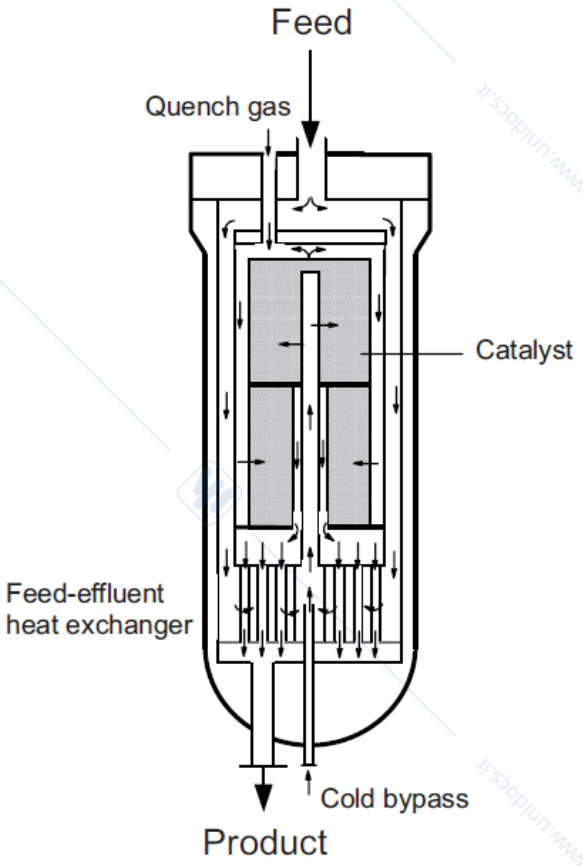
È interessante impiegare particelle di catalizzatore che siano le più piccole possibile per aumentare l'efficienza del catalizzatore. Tuttavia, le particelle più piccole aumentano la caduta di pressione nei letti del catalizzatore. Kellogg ha progettato un convertitore orizzontale per impianti con capacità superiori a 1700 t / d, in cui il gas fluisce attraverso due o più letti di catalizzatore in uno schema a flusso incrociato. È possibile un'area di sezione trasversale maggiore rispetto ai reattori a flusso assiale, fornendo un'area catalitica più ampia per unità di volume del reattore e consentendo l'uso di particelle di catalizzatore più piccole senza grandi cadute di pressione.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reattori commerciali di sintesi dell'ammoniaca

Un altro progetto che ottiene l'effetto discusso nella diapositiva precedente è un reattore a flusso radiale. Un esempio è il reattore progettato da **Haldor Topsøe,** in cui vengono utilizzati due letti di catalizzatore anulari attraverso i quali il gas scorre in direzione radiale. Dopo essere passato verso il basso attraverso l'anello tra mantello e parti interne, quindi di nuovo su per uno scambiatore di calore posto nella parte inferiore, il gas di alimentazione passa verso l'alto attraverso un tubo centrale, dal quale fluisce radialmente attraverso il letto superiore del catalizzatore. Il gas passa quindi verso il basso attorno al letto inferiore per fluire radialmente verso l'interno insieme al gas di raffreddamento. Sia il convertitore orizzontale Kellogg che il reattore a flusso radiale Haldor Topsøe sono disponibili anche come reattori raffreddati indirettamente.

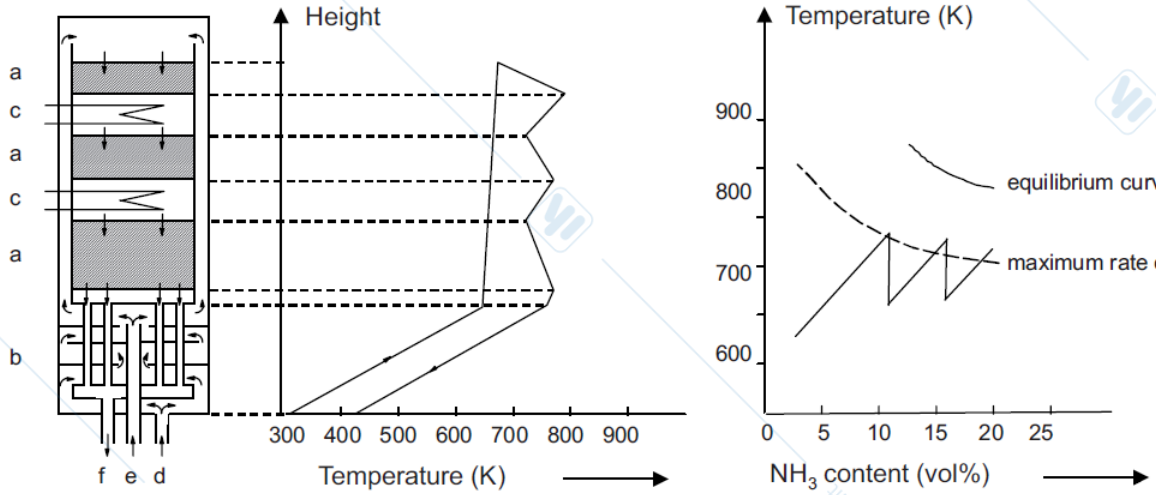


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reattori commerciali di sintesi dell'ammoniaca

Il raffreddamento indiretto presenta vantaggi (e svantaggi) rispetto al raffreddamento diretto. La figura mostra un esempio di un reattore raffreddato indirettamente. Il mezzo di raffreddamento può essere il gas di alimentazione o può essere generato vapore ad alta pressione. In quest'ultimo caso, i letti di catalizzatore e gli scambiatori di calore spesso non sono installati insieme all'interno di un singolo recipiente a pressione, ma i letti di catalizzatore individuali sono alloggiati in recipienti separati e hanno scambiatori di calore separati. La figura mostra un tipico profilo di temperatura e un diagramma temperatura-concentrazione. Il vantaggio di questo tipo di reattore è che il calore viene recuperato alla massima temperatura possibile. Tuttavia, il costo dell'investimento è superiore a quello dei reattori di raffreddamento a causa del costo degli scambiatori di calore.



Converter | Gas temperature profile through reactor | Ammonia concentration versus temperature

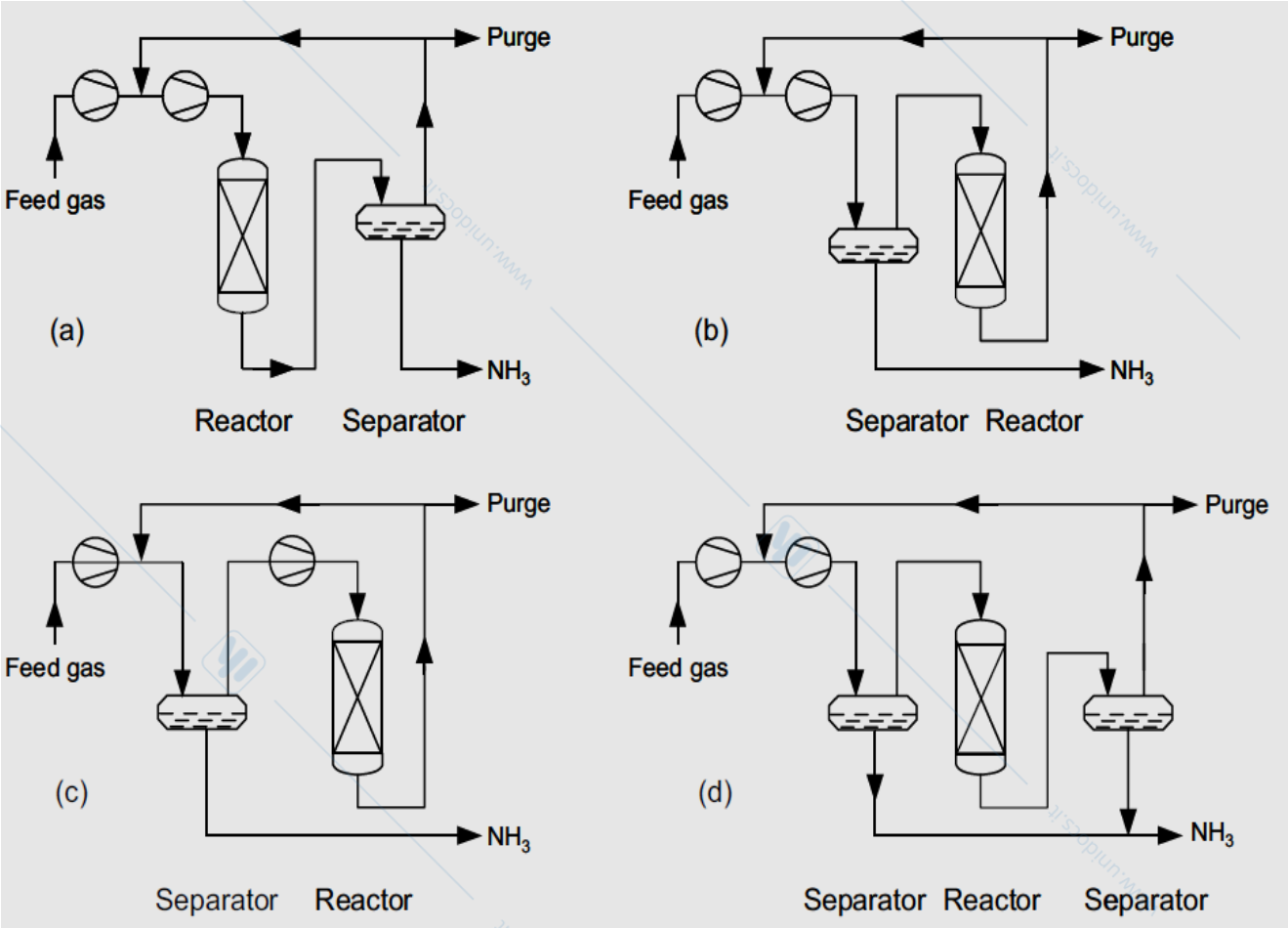
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ciclo di sintesi dell'ammoniaca

A causa della conversione singlepass tutt'altro che completa (20-30% per passaggio), il syngas non convertito lascia il reattore insieme all'ammoniaca. Fortunatamente è possibile una semplice separazione. L'ammoniaca viene condensata e il syngas non convertito viene riciclato nel reattore. Vengono utilizzati vari arrangiamenti di loop di sintesi.

La figura mostra alcune disposizioni tipiche dei cicli di sintesi. In tutti e quattro i casi la miscela in uscita dal reattore viene separata in un condensatore che rimuove l'ammoniaca allo stato liquido.



Tipiche disposizioni del ciclo di sintesi dell'ammoniaca: (a) gas di alimentazione puro e secco; b) recupero dell'ammoniaca dopo la compressione del riciclo; (c) recupero dell'ammoniaca prima della compressione del riciclo; (d) due fasi di condensazione del prodotto.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ciclo di sintesi dell'ammoniaca

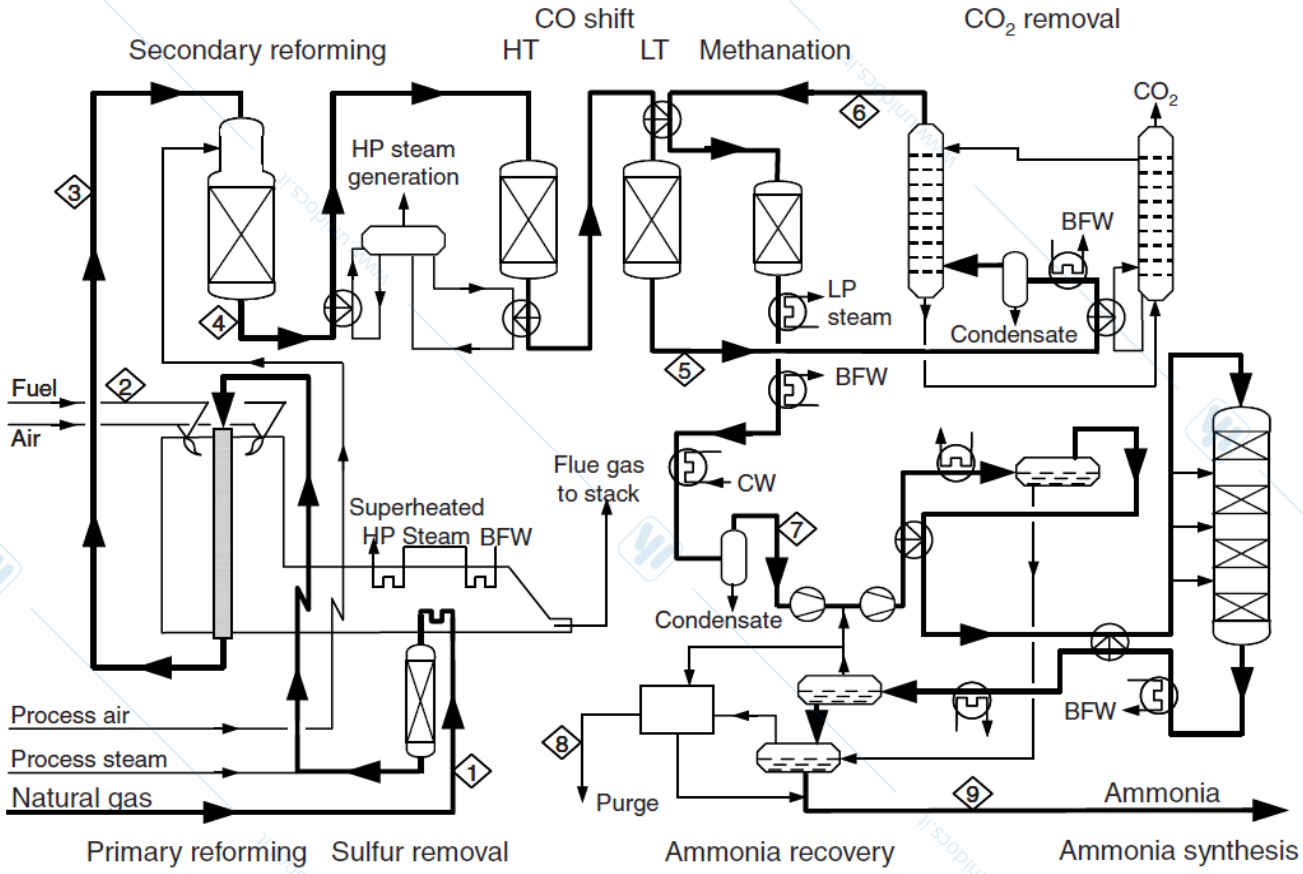
Le disposizioni differiscono per quanto riguarda i punti del circuito in cui viene aggiunto il gas di alimentazione e la posizione della condensazione dell'ammoniaca. Se il gas di alimentazione è privo di veleni catalizzatori, come acqua, anidride carbonica, monossido di carbonio e forse un po 'di idrogeno solforato, può fluire direttamente al reattore. Questa rappresenta la disposizione più favorevole dal punto di vista cinetico ed energetico: si traduce nel più basso contenuto di ammoniaca all'ingresso del reattore e nella più alta concentrazione di ammoniaca per la condensazione. Se il gas di alimentazione non è sufficientemente puro, lo stadio di condensazione si trova parzialmente o interamente tra l'alimentazione del gas di alimentazione e il reattore per rimuovere le impurità prima che il gas entri nel reattore. Ha lo svantaggio che l'ammoniaca prodotta nel reattore deve essere compressa insieme al gas di riciclo. Questo svantaggio viene evitato comprimendo il gas di riciclo dopo la separazione dell'ammoniaca. Tuttavia, l'ammoniaca viene condensata a una pressione inferiore, determinando una maggiore concentrazione di ammoniaca nel flusso di gas e quindi all'ingresso del reattore. Un altro modo per evitare la compressione dell'ammoniaca è dividere la condensa dell'ammoniaca. Lo svantaggio di questo schema è la necessità di un condensatore aggiuntivo.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Impianto di ammoniaca integrato

I moderni impianti di ammoniaca sono impianti a treno singolo. Tutte le principali attrezzature e macchinari sono singole unità. Lo svantaggio, ovviamente, è che il guasto di una singola unità porta all'arresto dell'impianto. I vantaggi sono costi di investimento inferiori e semplicità.



Schema di flusso di un impianto di ammoniaca integrato a treno singolo

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Impianto di ammoniaca integrato

Le portate di accompagnamento, le composizioni del flusso e le condizioni di processo sono fornite nella tabella.

Stream no. Composition (mol%)[a]	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CH_4	97.04	97.04	14.13	0.60	0.53	0.65	1.16	24.34	0.12
CO_2	1.94	1.94	10.11	7.38	18.14	0.01			
CO			9.91	13.53	0.33	0.40			
Ar				0.28	0.25	0.30	0.37	7.21	0.01
H_2			65.52	54.57	59.85	73.08	73.54	21.72	0.03
N_2	1.02	1.02	0.33	23.64	20.90	25.56	24.93	46.55	0.02
NH_3								0.18	99.82
Flow rate (kmol/h)									
Dry gas	1713.7	434.43	5296.4	8414.2	9520.7	7764.0	8041.1	319.9	3676.6
H_2O			3520.6	4086.1	2979.6	22.8	13.3	0.2	0.9
p (bar)	50	2.5	39.5	39.0	36.1	34.3	32.3	2.5	25.0
T (K)	298	298	1081	1249	502	323	308	311	293

[a]On a dry basis.

[b]Including 5.80 mol% higher hydrocarbons.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Impianto di ammoniaca integrato

Dopo la desolforazione, il gas naturale viene inviato allo steam reformer (o reformer primario), dove viene convertita parte dell'alimentazione. L'aria contenente la quantità di azoto richiesta per la sintesi dell'ammoniaca viene introdotta in un reformer autotermico (il reformer secondario). Il catalizzatore nel reformer secondario è simile a quello impiegato nel reformer primario. Gli ossidi di carbonio sono altamente velenosi per il catalizzatore di sintesi dell'ammoniaca a base di ferro. Pertanto, il gas riformato viene spostato e lavato per la rimozione dell'anidride carbonica. Il biossido di carbonio e il monossido di carbonio rimanenti vengono rimossi mediante reazione con idrogeno per produrre metano e acqua in una fase di metanazione. Dopo la compressione, il syngas viene convertito in ammoniaca nel reattore di sintesi.

Stage	Catalyst volume (m^3)
Desulfurization	76
Primary reforming	25
Secondary reforming	50
HT shift	86
LT shift	92
Methanation	38
Ammonia synthesis	92

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Impianto di ammoniaca integrato

Process	GJ /t ammonia (LHV)[a]
Classical Haber–Bosch (coke)	80–90
Reformer pressure 5–10 bar (1953–1955)	47–53
Reformer pressure 30–35 bar (1965–1975)	33–42
Low-energy concepts (1975–1984)	27–33
State of the art (since 1991)	24–26
Theoretical minimum	20.9

[a]LHV = lower heating value.

Il classico processo Haber-Bosch dell'ammoniaca era basato sul carbone come materia prima. Questo processo è piuttosto inefficiente per la produzione di idrogeno a causa del basso rapporto H / C del carbone. Inoltre, la purificazione del gas non è molto efficiente in questo processo.

L'introduzione di steam reformer funzionanti con alimentazione a gas naturale ha migliorato notevolmente l'efficienza energetica a causa dell'elevato rapporto H / C nell'alimentazione e della maggiore purezza del syngas grezzo. Sono stati inoltre introdotti catalizzatori di spostamento a bassa temperatura e metanazione, con un conseguente miglioramento significativo della qualità del gas e quindi rese più elevate di ammoniaca per quantità di gas naturale trattato. Il miglioramento più importante, tuttavia, è stato l'uso di compressori centrifughi invece di compressori alternativi. I compressori centrifughi presentano molti vantaggi rispetto ai compressori alternativi, come bassi costi di investimento e manutenzione, alta affidabilità e ingombro ridotto. I compressori centrifughi sono molto efficienti a portate elevate, rendendoli adatti per l'uso in impianti di ammoniaca a treno singolo di grande capacità.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Recupero dell'idrogeno

I gas di scarico da unità come cracker catalitici fluidi e hydrotreaters e gas di spurgo, ad esempio, negli impianti di ammoniaca contengono quantità considerevoli di idrogeno. È spesso economico recuperare questo idrogeno invece di usarlo come combustibile. Sono disponibili diversi metodi per la purificazione e il recupero del gas. I più importanti sono la distillazione criogenica, l'assorbimento, l'adsorbimento e la separazione della membrana.

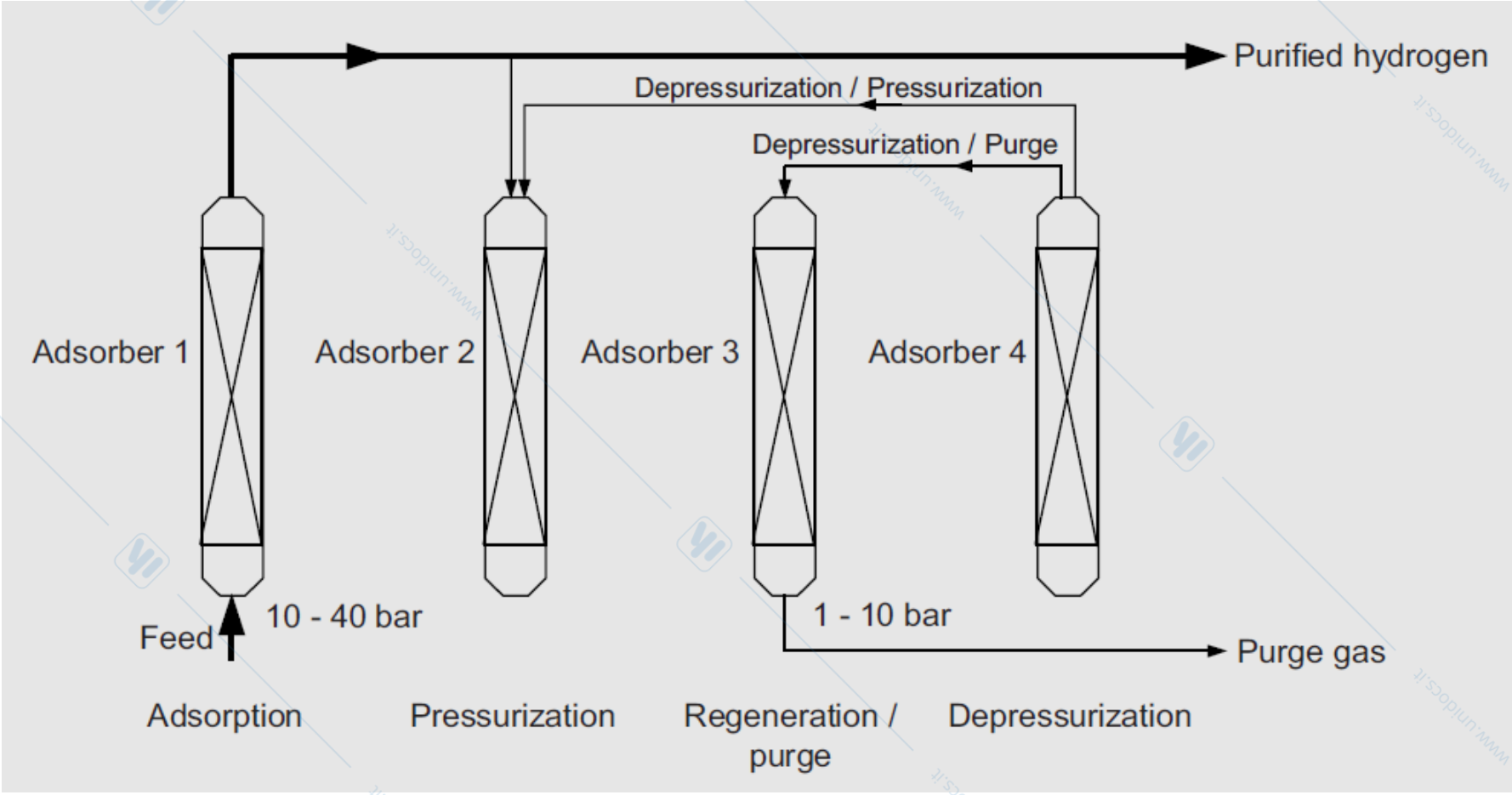
Adsorbimento

L'adsorbimento in fase gassosa sui solidi è ampiamente utilizzato nell'industria per l'essiccazione dell'aria, la produzione di azoto, la purificazione dell'idrogeno e così via. Si basa sull'adsorbimento selettivo di uno o più componenti da un flusso di gas. L'idrogeno non è praticamente adsorbito ed è quindi facile da purificare con questo metodo. I processi di adsorbimento per il recupero dell'idrogeno vengono solitamente eseguiti in modalità transitoria e consistono in due fasi:

1. le impurità vengono adsorbite producendo una corrente gassosa purificata contenente l'idrogeno;
2. il letto adsorbente viene rigenerato aumentando la temperatura ("Temperature Swing Adsorption", TSA) o riducendo la pressione ("Pressure Swing Adsorption", PSA).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Adsorbimento a oscillazione di pressione (PSA)



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Adsorbimento a oscillazione di pressione (PSA)

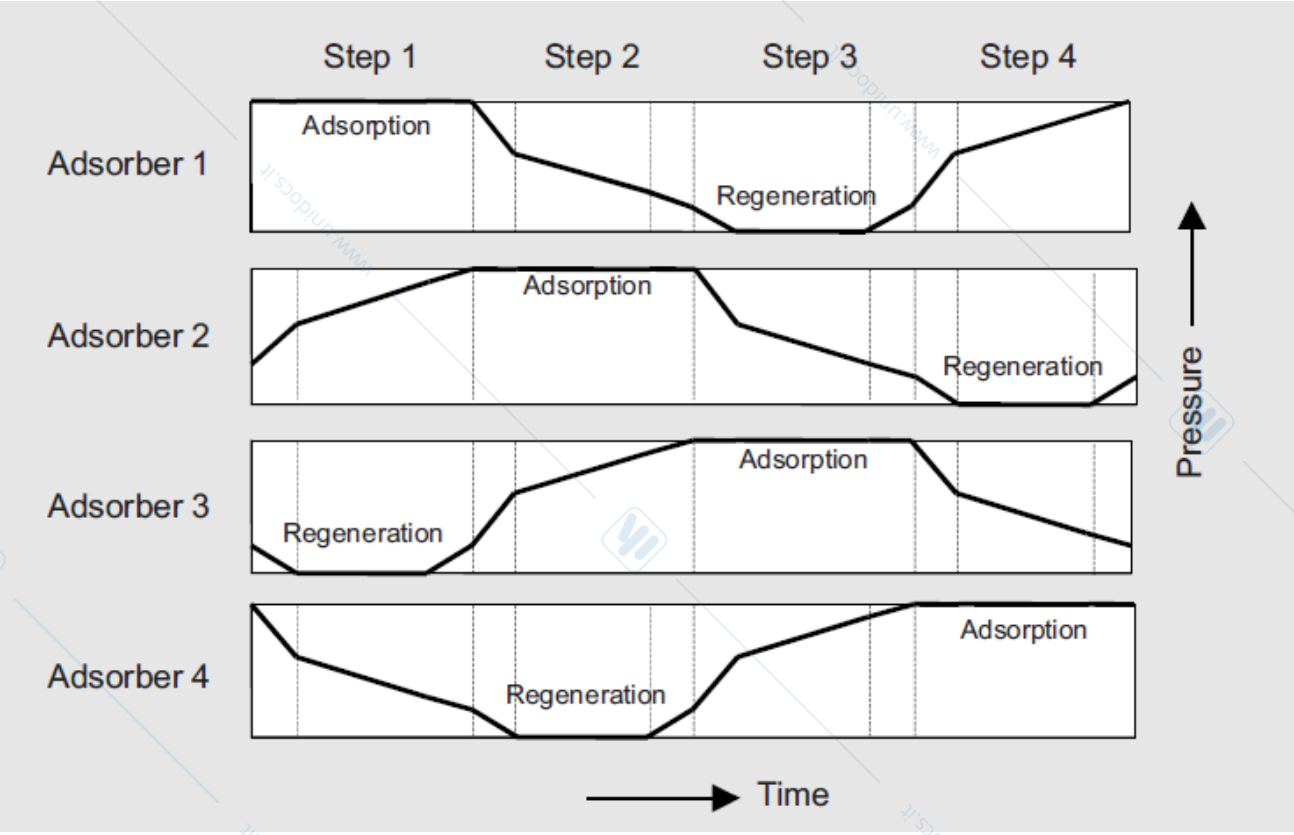
I processi PSA sono stati sviluppati in sostituzione dei processi di adsorbimento che implicano la rigenerazione termica. La figura nella diapositiva successiva mostra il principio del PSA per un processo di purificazione dell'idrogeno. L'adsorbimento viene effettuato a pressione elevata (tipicamente 10−40 bar), mentre la rigenerazione viene eseguita a bassa pressione, spesso atmosferica. Nell'industria diverse unità (almeno due, ma solitamente quattro o più) sono poste in parallelo. Il gas ad alta pressione viene alimentato all'adsorbitore 1. Qui i componenti adsorbibili vengono adsorbiti. L'idrogeno gassoso purificato esce dall'adsorbitore. Quando un adsorbitore viene tolto dalla fase di adsorbimento (in questo caso adsorbitore 4), espande il gas (principalmente idrogeno, che è contenuto nei vuoti della guarnizione dell'adsorbitore) in due recipienti a pressione inferiore. Il primo è il recipiente in cui deve avvenire l'adsorbimento nella fase successiva, ma che è ancora a bassa pressione (adsorbitore 2). La pressione disponibile rimanente viene espansa nel serbatoio rimanente (3), che si trova nella modalità di rigenerazione (spurgo); le impurità del mangime vengono desorbite dal letto. Poiché il gas dall'adsorbitore 4 da solo non può portare l'adsorbitore 2 alla pressione richiesta, viene aggiunta una parte dell'idrogeno purificato per farlo. Ora, l'adsorbimento può avvenire nell'adsorbitore 2, mentre l'adsorbitore 1 subisce la depressurizzazione e così via.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Adsorbimento a oscillazione di pressione (PSA)

La figura mostra la sequenza del ciclo del sistema PSA. Le pressioni dei quattro adsorbitori sono variate in modo tale da realizzare un processo quasi continuo.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Separazione delle membrane

L'amembrana è una barriera selettiva che consente la separazione dei composti sulla base di proprietà molecolari quali dimensione molecolare e forza di adsorbimento o solubilità nel materiale della membrana. Esempi di separazioni di gas mediante membrane sono il recupero dell'idrogeno dai flussi di spurgo nell'idrotrattamento e nella sintesi dell'ammoniaca e la rimozione dell'anidride carbonica dal gas naturale. Le membrane di solito sono preparate da polimeri, sebbene le membrane inorganiche stiano ricevendo una crescente attenzione. Le proprietà pratiche più importanti richieste per le membrane sono alta selettività, alta permeabilità, alta stabilità meccanica, stabilità termica e resistenza chimica. Per le membrane inorganiche, la selettività (grado di separazione) dipende dalle proprietà di adsorbimento e dalla dimensione dei pori dello strato superficiale a contatto con il fluido (gas o liquido). Per le membrane polimeriche, la solubilità gioca un ruolo importante. La permeabilità (portata attraverso la membrana) è determinata anche dallo spessore della membrana.

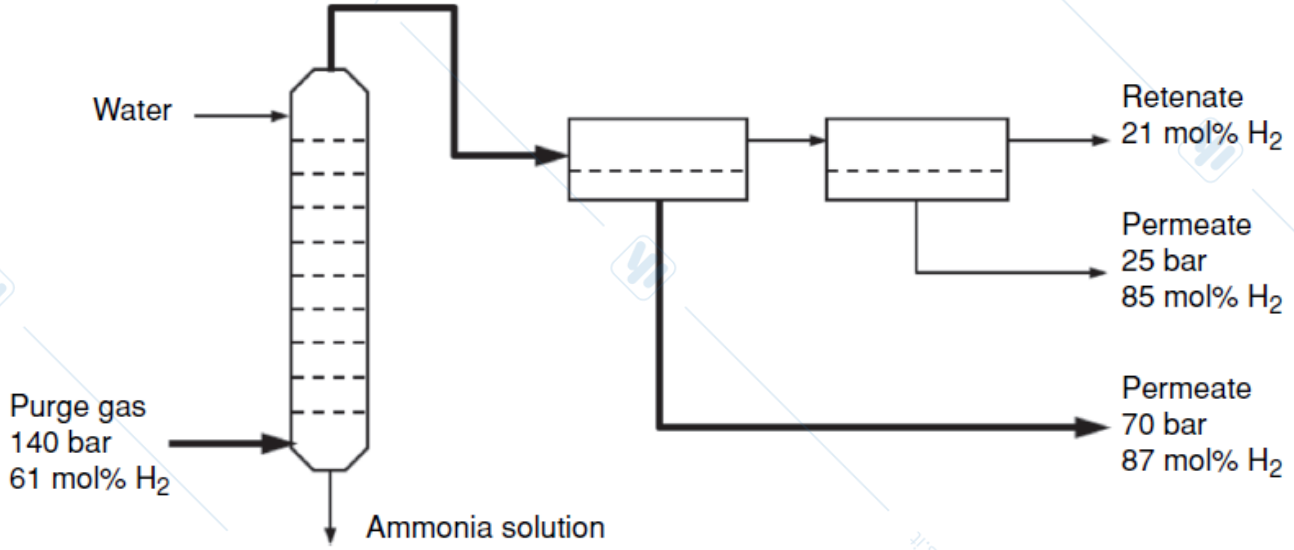
Advantages	Disadvantages
Low energy consumption (no phase transfer).	Fouling.
Mild conditions.	Short lifetime.
Low pressure drop (compared to "classical" filtration).	Often low selectivity.
No additional phase required.	No economies of scale (scale-up factor ≈ 1).
Continuous separation.	
Easy operation.	
No moving parts (except recycle compressor in gas separation applications).	

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Separazione delle membrane

La parte centrale di un impianto a membrane è il modulo: la disposizione tecnica delle membrane. La figura seguente mostra uno schema di flusso di un processo a membrana per il recupero dell'idrogeno dal flusso di spurgo in un impianto di ammoniaca. L'idrogeno permea preferenzialmente attraverso la membrana. Di solito, viene impiegato un processo a due fasi. Le due unità a membrana sono costituite ciascuna da diversi moduli. Dopo la compressione i flussi di permeato si combinano con il flusso di riciclo principale ed entrano nel reattore di sintesi dell'ammoniaca. Il flusso retentato viene inviato al riformatore.

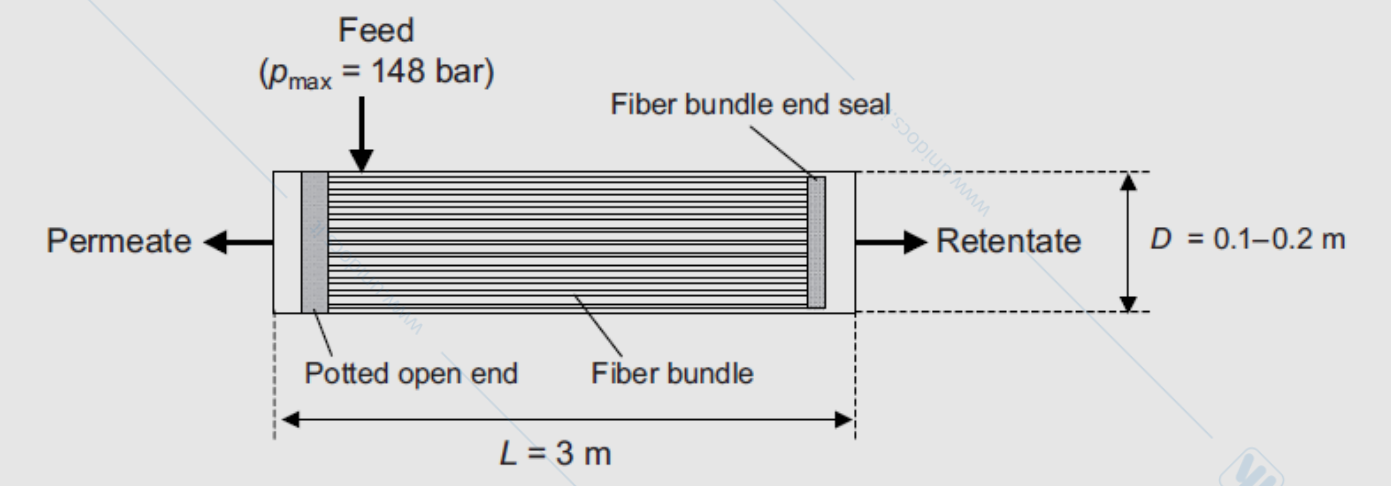


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Moduli a membrana

I moduli a membrana sono prodotti su scala industriale. La maggior parte dei moduli sono i cosiddetti moduli a tre estremità.



Il flusso di feed entra nel modulo. A causa dell'azione della membrana, la composizione all'interno del modulo cambierà. Si formano un flusso "permeato", che passa attraverso la membrana, e un flusso "retentato". Molte configurazioni sono in uso. Sono di una geometria piatta o tubolare. Nel modulo a fibra cava Monsanto l'alimentazione è sul lato del guscio e il permeato esce dalle fibre.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

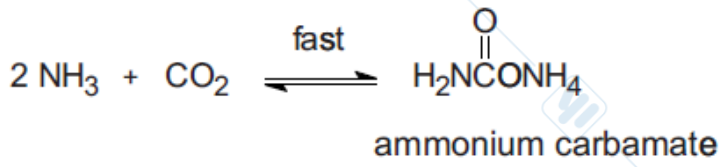
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di urea

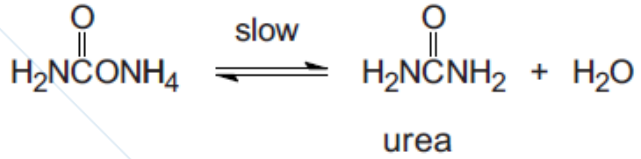
Commercialmente, l'urea viene prodotta facendo reagire ammoniaca e anidride carbonica. Quest'ultimo è un sottoprodotto del processo di produzione dell'ammoniaca.

Reazioni

La formazione dell'urea avviene attraverso due reazioni di equilibrio non catalizzato. La prima reazione, la formazione di carbammato di ammonio (liquido alle condizioni di reazione, solido a temperatura e pressione standard) è esotermica mentre la seconda reazione, la disidratazione del carbammato, è endotermica. Poiché più calore viene prodotto nella prima reazione di quanto viene consumato nella seconda reazione, la reazione complessiva è esotermica.



$$\Delta_r H_{298} = -159 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta_r H_{298} = 31.4 \text{ kJ/mol}$$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di urea

Termodinamicamente, sia la conversione di anidride carbonica che la resa di urea in funzione della temperatura passano attraverso un massimo, che normalmente è compreso tra 450 e 480 K alle condizioni pratiche. Aumentare l'NH_3/ CO_2 rapporto porta ad una maggiore conversione dell'anidride carbonica. Nella pratica corrente, un NH_3/ CO_2 viene utilizzato un rapporto di 3–5 mol / mol. Da un punto di vista cinetico, sia la formazione di carbammati che la formazione di urea procedono più velocemente con l'aumentare della temperatura. La conversione del carbammato in urea è molto più lenta della formazione del carbammato; temperature superiori a 420 K sono necessarie per una velocità di reazione sufficientemente elevata. A queste temperature, sono necessarie pressioni di oltre 130 bar per impedire la dissociazione del carbammato in ammoniaca e anidride carbonica. A condizioni economicamente e tecnicamente realizzabili, la conversione dell'anidride carbonica in urea è solo tra il 50 e il 75%.

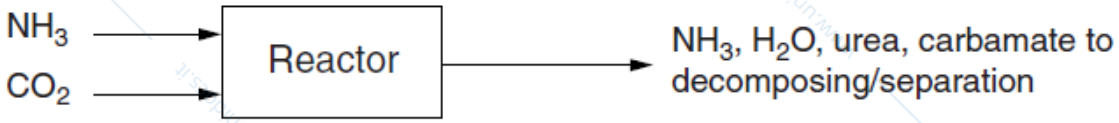
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

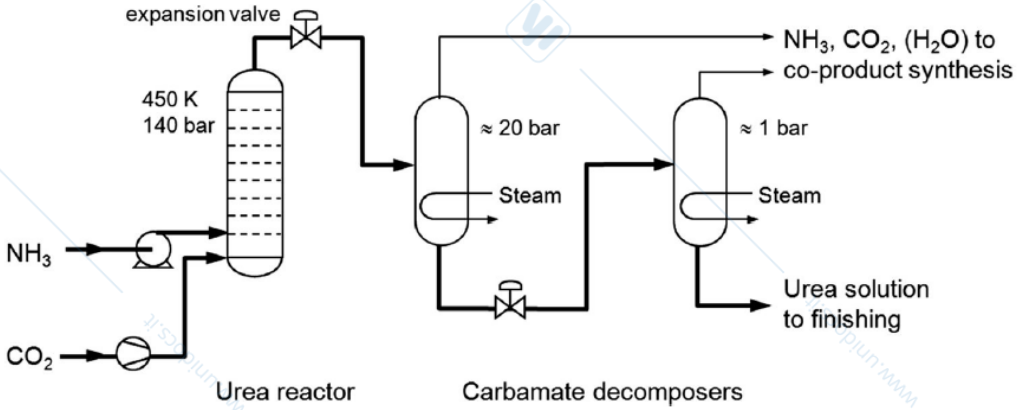
Produzione di urea

Sfide nella progettazione dei processi per l'urea

A causa dell'equilibrio, l'effluente del reattore conterrà sempre una notevole quantità di carbammato. Questo carbammato deve essere separato dalla soluzione di urea.



Per essere in grado di separare il carbammato, viene decomposto di nuovo in anidride carbonica e ammoniaca per separarlo dalla soluzione di urea. I primissimi processi commerciali dell'urea furono *Una volta attraverso* processi in cui la decomposizione del carbammato è stata effettuata riducendo la pressione dell'effluente del reattore mediante lampeggiamento attraverso una valvola di espansione.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di urea

Sfide nella progettazione dei processi per l'urea

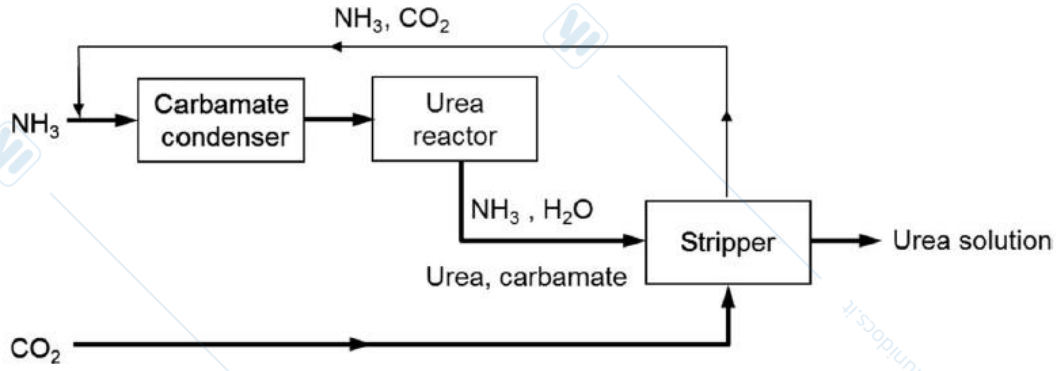
L'ammoniaca non convertita è stata quindi neutralizzata con, ad esempio, acido nitrico, per produrre nitrato di ammonio. Tuttavia, uno dei principali svantaggi di questo tipo di impianto è che l'economia dell'impianto non dipende solo dal mercato del prodotto principale, cioè l'urea, ma anche da quello dei coprodotti. I processi una tantum furono presto sostituiti da *riciclo totale* processi, in cui essenzialmente tutta l'ammoniaca e il biossido di carbonio non convertiti vengono riciclati nell'urea

reattore.

Processi di spogliatura

Nei processi convenzionali dell'urea, la decomposizione di

il carbammato viene ottenuto mediante una combinazione di riduzione della pressione e riscaldamento. Tuttavia, l'abbassamento della concentrazione di anidride carbonica o ammoniaca nella soluzione in uscita dal reattore porta anche alla decomposizione del carbammato. Ciò può essere ottenuto rimuovendo la miscela dal reattore di urea con anidride carbonica (Stamicarbon e Toyo Engineering) o ammoniaca (Snamprogetti).



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di urea

Processi di spogliatura

L'anidride carbonica entra in contatto con l'effluente dal reattore in uno stripper che opera alla stessa pressione del reattore, mentre il calore viene fornito allo stesso tempo. L'ammoniaca non convertita viene rimossa dalla soluzione, provocando la decomposizione della maggior parte del carbammato di ammonio. I gas in uscita dallo stripper vengono inviati al condensatore carbammato, in cui parte del gas viene condensato per formare carbammato di ammonio, e questa miscela viene alimentata al fondo del reattore. Il principale vantaggio dei processi di strippaggio è che i reagenti non convertiti vengono riciclati principalmente attraverso la fase gassosa; questo elimina un grande riciclo dell'acqua alla sezione del reattore, che è tipico dei più vecchi processi di riciclo della soluzione di carbammato.

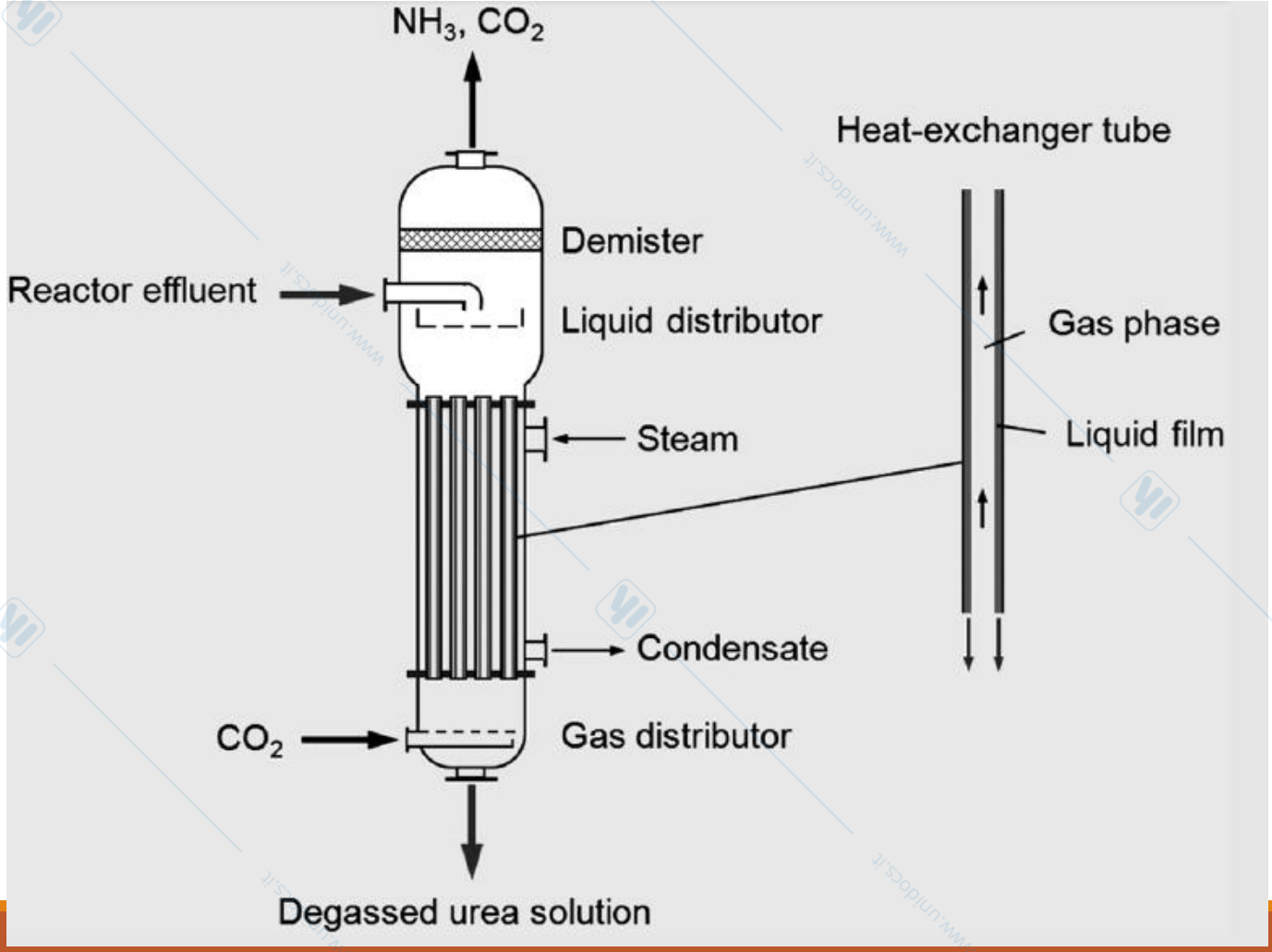
Spogliarellista

Lo stripper nel processo Stamicarbon urea è uno scambiatore di calore a fascio tubiero a film cadente. L'effluente del reattore viene distribuito sui tubi di strippaggio e scorre verso il basso come una pellicola sottile sulle pareti interne dei tubi in controcorrente all'anidride carbonica di strippaggio, che entra nei tubi sul fondo. I tubi sono riscaldati esternamente dal vapore che scorre sul lato del mantello dello scambiatore di calore. L'ammoniaca non convertita viene rimossa dalla soluzione, determinando la decomposizione della maggior parte del carbammato di ammonio. Uno sviluppo relativamente nuovo nella produzione di urea è il cosiddetto reattore a piscina.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di urea

Spogliarellista



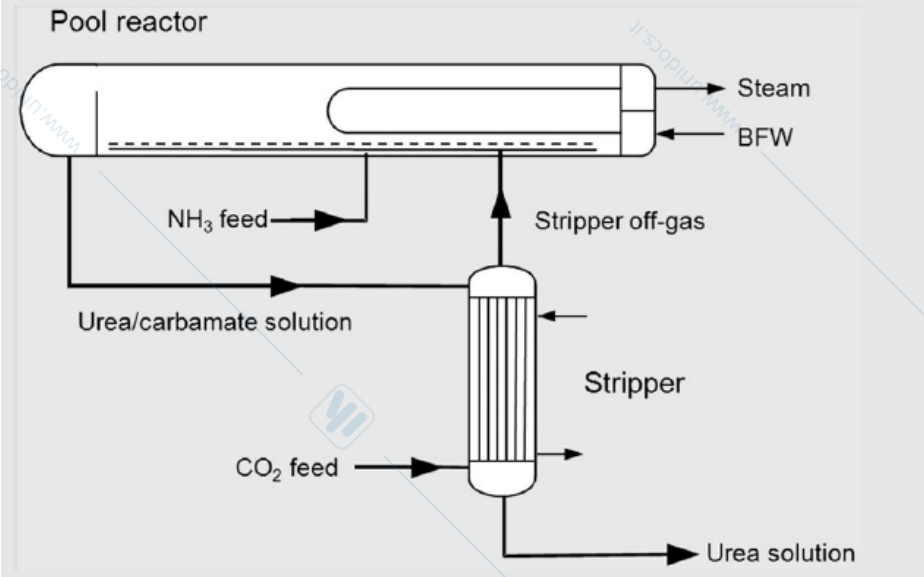
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di urea

Pool Reactor

Il reattore della piscina combina la condensazione del carbammato da ammoniaca e anidride carbonica con la disidratazione del carbammato in urea in un recipiente.



I gas in uscita dallo stripper e l'alimentazione di ammoniaca vengono introdotti nel reattore della piscina. La fase liquida continua è agitata dai gas provenienti dallo stripper che entrano attraverso un divisore di gas, che migliora il trasferimento di calore e massa rispetto a un condensatore a film cadente convenzionale. Un vantaggio della condensazione della piscina specifica per la produzione di urea è il lungo tempo di permanenza della fase liquida, per cui oltre alla condensazione avviene anche la conversione del carbammato in urea. Il calore di condensazione è in parte utilizzato per fornire il calore per questa reazione endotermica di formazione dell'urea e in parte per sollevare il vapore nel fascio tubiero.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di urea

Corrosione

Le soluzioni contenenti carbammato di ammonio sono molto corrosive. Alcune delle misure per limitare la corrosione dei materiali da costruzione sono:

- corretta selezione dei materiali da costruzione, almeno l'acciaio inossidabile;
- aggiunta di una piccola quantità di aria all'alimentazione di anidride carbonica - per reazione dell'ossigeno con l'acciaio inossidabile, lo strato protettivo di ossido di metallo viene mantenuto intatto;
- esposizione minima dei materiali alla soluzione corrosiva di carbammato: i processi di strippaggio sono preferiti rispetto ai processi di riciclo della soluzione di carbammato da questo punto di vista.

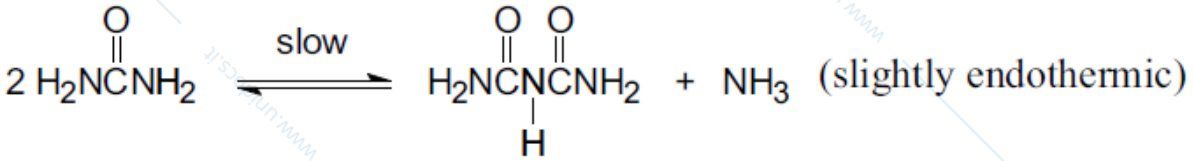
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di urea

Formazione di biureto

La reazione collaterale più importante nel processo dell'urea è la formazione di biureto:



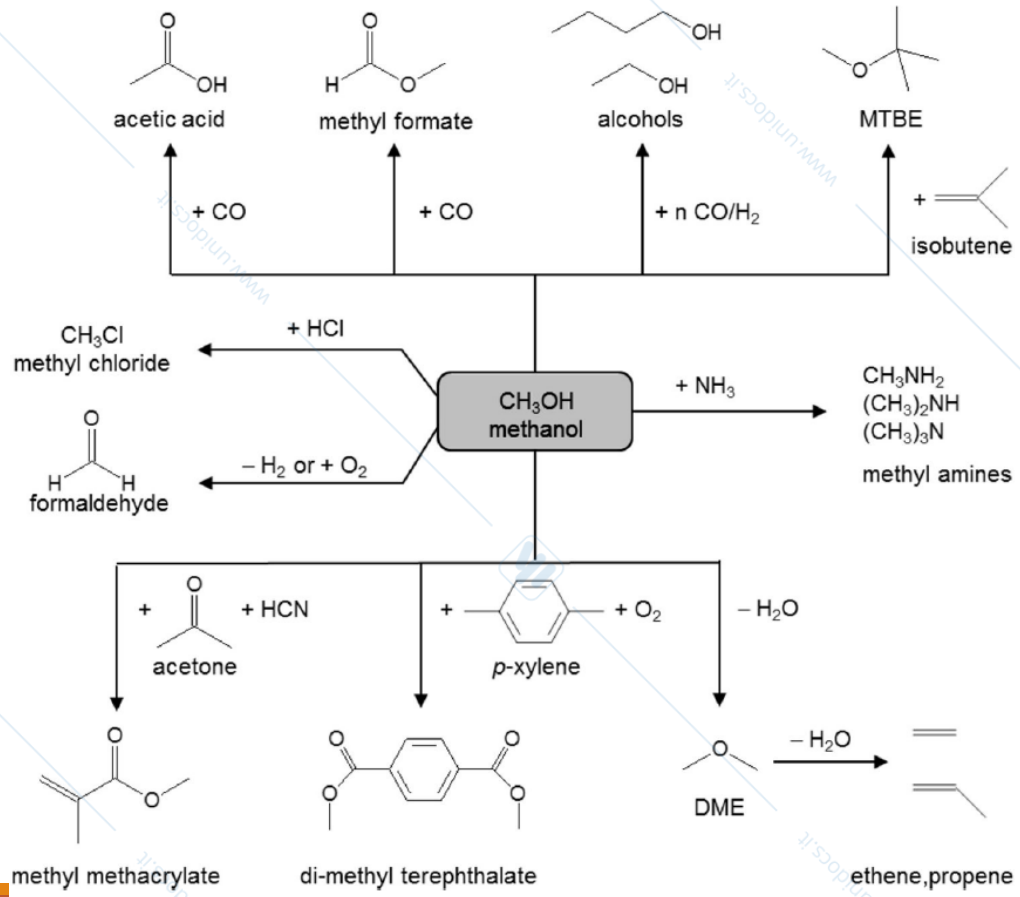
Anche a concentrazioni molto basse, il biureto è dannoso per le colture, quindi la sua formazione dovrebbe essere ridotta al minimo. Nel reattore di urea stesso questo non è un problema a causa dell'elevata concentrazione di ammoniaca, che sposta la reazione a sinistra. Tuttavia, nella lavorazione a valle, l'ammoniaca viene rimossa dalla soluzione di urea, creando così una forza trainante per la formazione del biureto. Per ridurre al minimo la formazione di biureto, è essenziale mantenere i tempi di permanenza delle soluzioni contenenti urea ad alta temperatura il più brevi possibile.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Metanolo

Il metanolo è ampiamente utilizzato nell'industria chimica come solvente o come intermedio. Inoltre è sempre più utilizzato nel settore energetico.



Methanol as base chemical; MTBE = methyl tert*-butyl ether; DME = dimethyl ether.*

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazioni, termodinamica e catalizzatori

Le principali reazioni per la formazione di metanolo da syngas sono:

$$CO + 2\ H_2 \rightleftarrows CH_3OH \qquad \Delta_r H_{298} = -90.8\ \text{kJ/mol}$$

$$CO_2 + 3\ H_2 \rightleftarrows CH_3OH + H_2O \qquad \Delta_r H_{298} = -49.6\ \text{kJ/mol}$$

Le due reazioni di formazione del metanolo sono accoppiate dalla reazione di spostamento acqua-gas:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \qquad \Delta_r H_{298} = -41\ \text{kJ/mol}$$

La tabella mostra i dati di equilibrio tipici per le reazioni di formazione del metanolo.

	CO conversion Pressure (bar)			CO_2 conversion Pressure (bar)		
Temp. (K)	50	100	300	50	100	300
525	0.524	0.769	0.951	0.035	0.052	0.189
575	0.174	0.440	0.825	0.064	0.081	0.187
625	0.027	0.145	0.600	0.100	0.127	0.223
675	0.015	0.017	0.310	0.168	0.186	0.260

[a]Feed composition: 15% CO, 8% CO_2, 74% H_2, and 3% CH_4

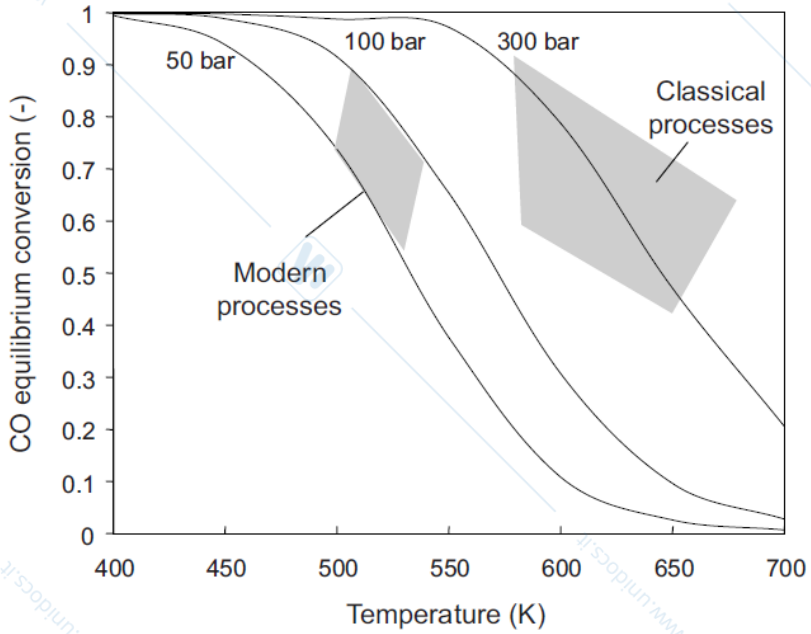
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazioni, termodinamica e catalizzatori

La temperatura deve essere bassa; la conversione dell'anidride carbonica aumenta con la temperatura come risultato della reazione di cambio acqua-gas inverso. I catalizzatori originali erano attivi solo ad alta temperatura. Pertanto, la pressione doveva essere molto alta (250-350 bar) per raggiungere conversioni accettabili. Fino alla fine degli anni '60, questi catalizzatori originali venivano usati in quelli che oggi vengono chiamati processi classici del metanolo. Si conoscevano catalizzatori più attivi (a base di rame), ma questi non erano resistenti alle impurità nel mangime come lo zolfo.

La figura mostra la conversione all'equilibrio del monossido di carbonio in metanolo in funzione della temperatura e della pressione.



Lo sviluppo di catalizzatori attivi a temperatura più bassa ha permesso di operare a pressioni inferiori (50-100 bar), mantenendo la stessa conversione del processo classico. La temperatura è critica. Una bassa temperatura è favorevole dal punto di vista termodinamico.

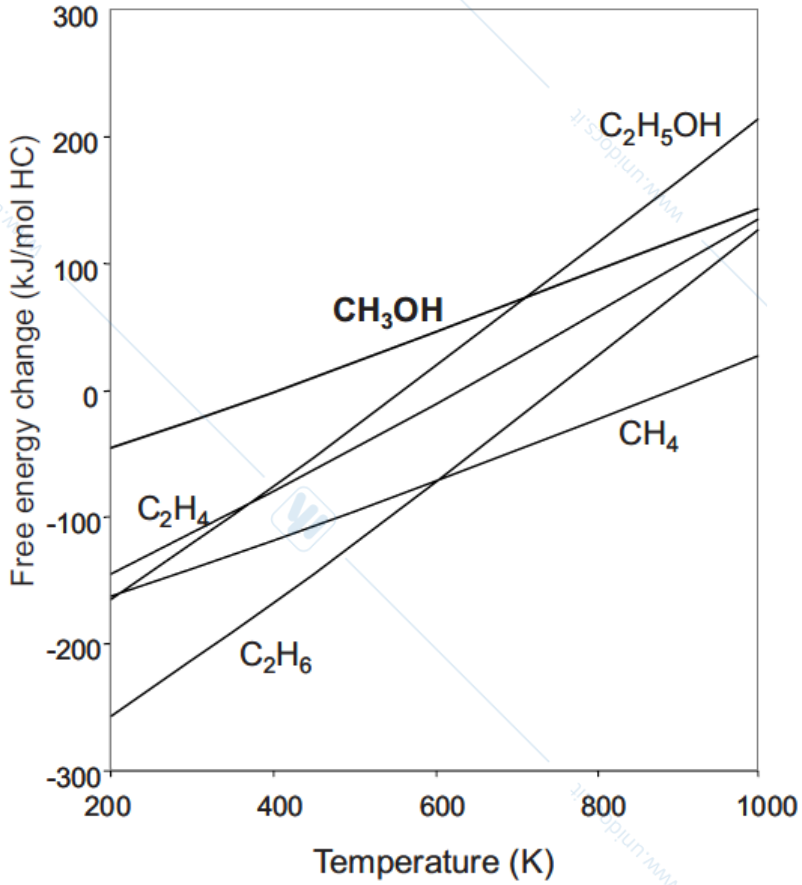
Inoltre, i catalizzatori ad alta attività sono sensibili alla "sinterizzazione".

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazioni, termodinamica e catalizzatori

La disattivazione del catalizzatore avverrà sempre. La pratica usuale per ripristinare l'attività, l'aumento della temperatura, viene normalmente impiegata per mantenere la velocità di reazione, ma viene anche impiegato l'aumento della pressione. La temperatura non deve superare i 570 K perché in tal caso si verificherà una sinterizzazione inaccettabile del catalizzatore. Lo sviluppo del catalizzatore per la sintesi del metanolo era più difficile perché, oltre all'attività, *selettività* è fondamentale. La figura mostra i dati termodinamici per la formazione di metanolo e alcuni possibili sottoprodotti derivanti dalla reazione del monossido di carbonio con l'idrogeno. Il metanolo è termodinamicamente meno stabile e, in questo senso, meno probabile che si formi dal monossido di carbonio con idrogeno rispetto ad altri possibili prodotti, come il metano, che possono essere formati dalla reazione di metanazione. Pertanto, il catalizzatore deve essere molto selettivo. La selettività dei moderni catalizzatori a base di rame è superiore al 99%.



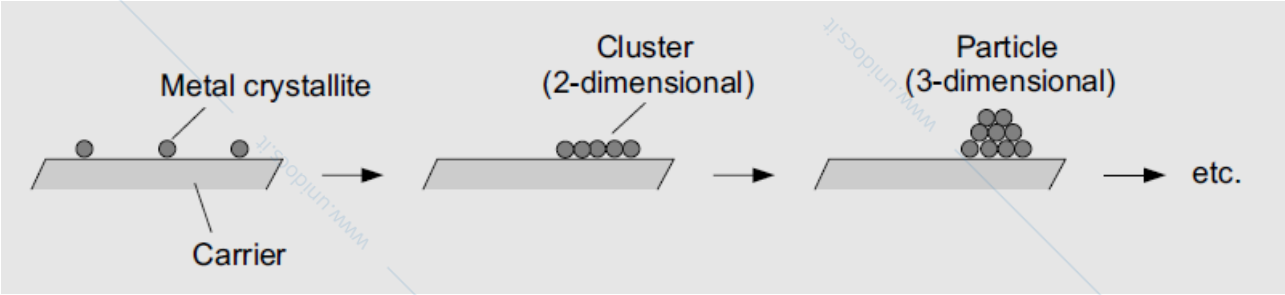
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazioni, termodinamica e catalizzatori

Sinterizzazione

I catalizzatori metallici sono spesso costituiti da cristalliti metallici depositati su un supporto poroso. La sinterizzazione di questi catalizzatori avviene mediante la crescita dei cristalliti metallici, con conseguente perdita di area superficiale attiva.



La sinterizzazione è generalmente irreversibile. I fenomeni di sinterizzazione nella maggior parte dei casi sono il risultato di temperature troppo elevate, cioè portano alla disattivazione termica. Tuttavia, anche l'ambiente chimico può svolgere un ruolo. Ad esempio, la presenza di vapore o tracce di cloro accelera spesso la sinterizzazione. I catalizzatori di rame industriali non sono semplicemente nanoparticelle di rame libere situate sulla superficie interna di un supporto poroso. Il catalizzatore viene preparato da una soluzione solida di CuO e altri ossidi metallici. Questa soluzione solida viene ridotta in idrogeno ad alta temperatura e si formano cristalli di rame su scala nanometrica. Gli altri ossidi metallici hanno diverse funzioni, una cruciale è la protezione dei cristalli di rame contro la sinterizzazione. Sono stati sviluppati catalizzatori sufficientemente stabili per essere attivi per diversi anni.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Gas di sintesi per la produzione di metanolo

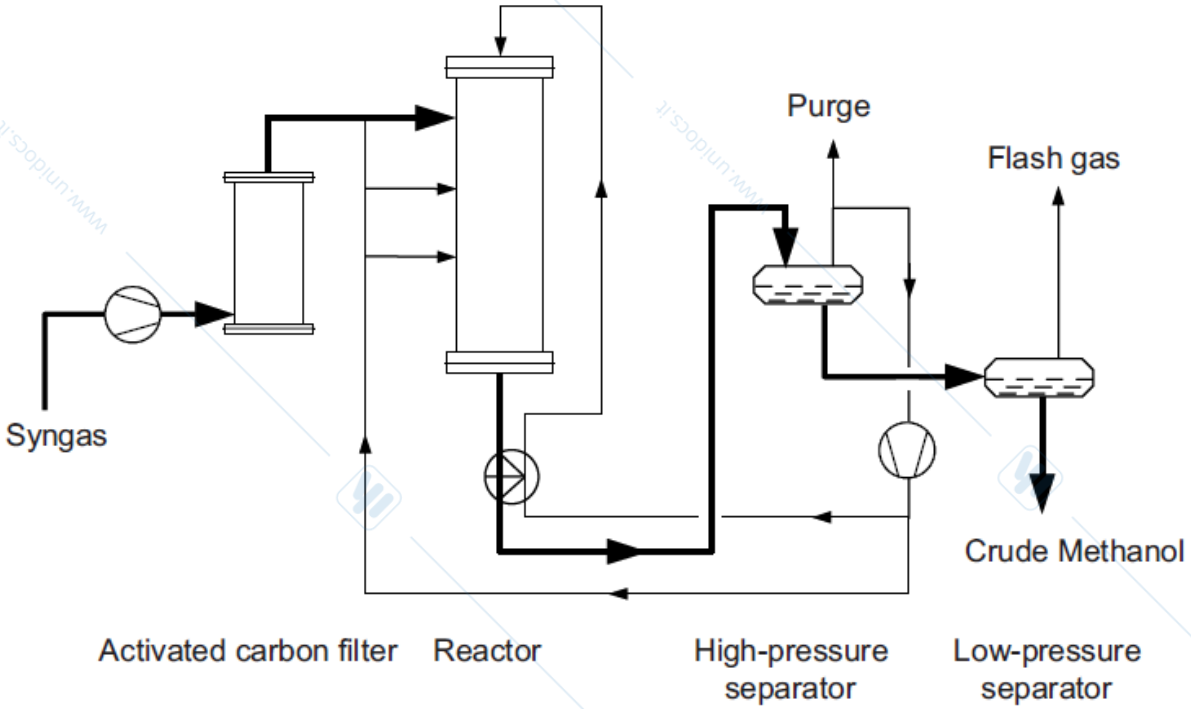
Al giorno d'oggi, la maggior parte del syngas per la produzione di metanolo viene prodotta mediante steam reforming del gas naturale. Il syngas ideale per la produzione di metanolo ha un rapporto H2 / CO di circa 2 mol / mol. Una piccola quantità di anidride carbonica (circa il 5%) aumenta l'attività del catalizzatore. Un rapporto H2 / CO inferiore a 2 mol / mol porta ad una maggiore formazione di sottoprodotti (alcoli più alti, ecc.), Un rapporto più alto risulta in un impianto meno efficiente a causa dell'eccesso di idrogeno presente nel syngas, che deve essere spurgato . La composizione del syngas dipende dalla materia prima utilizzata. Quando la nafta è la materia prima, la stechiometria è approssimativamente corretta. Quando viene utilizzato il metano, tuttavia, l'idrogeno è in eccesso.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sintesi di metanolo

I primi impianti industriali erano basati su un catalizzatore abbastanza resistente alle impurità ma poco attivo né selettivo. Per ottenere una conversione ragionevole in metanolo, questi impianti sono stati azionati ad alta pressione.



Il cuore del processo è il reattore con un circuito di ricircolo. Il metanolo grezzo viene distillato per separare il metanolo dall'acqua e dalle impurità. La conversione per passaggio è bassa, il che facilita un buon controllo della temperatura.

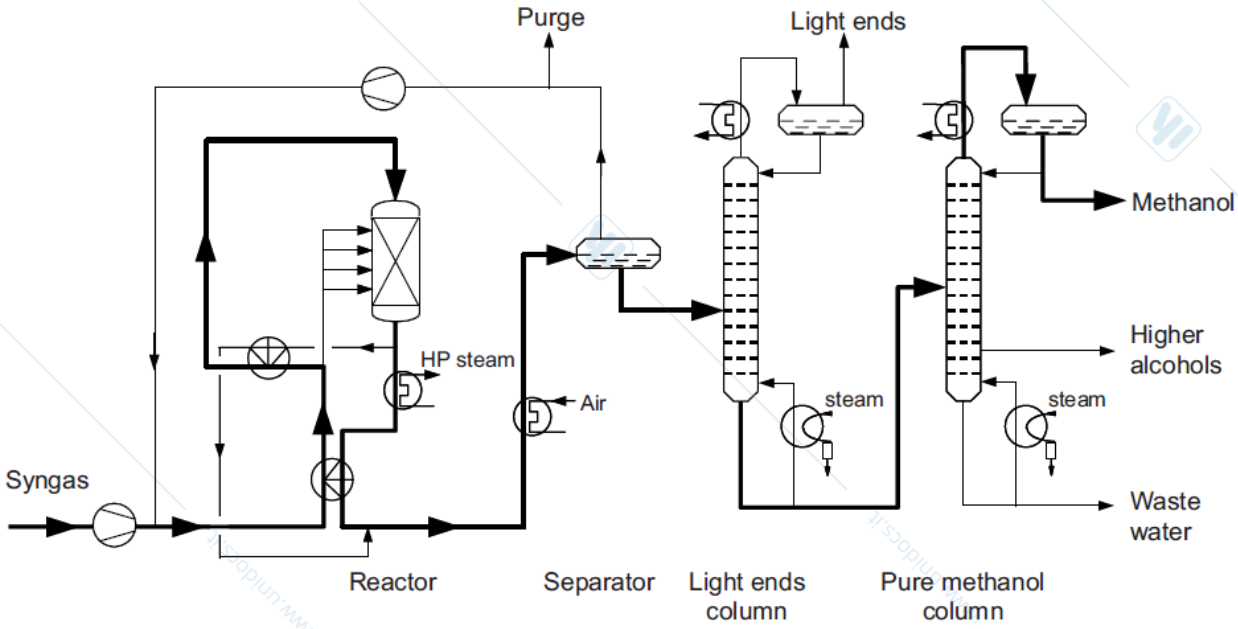
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sintesi di metanolo

L'elevata pressione di esercizio (circa 300 bar) di questo classico processo a metanolo si traduce in elevati costi di investimento e alti costi di compressione del gas di sintesi. Inoltre, si formano grandi quantità di sottoprodotti a causa della bassa selettività del catalizzatore. Un importante passo avanti è avvenuto alla fine degli anni '60 con lo sviluppo di processi a bassa pressione utilizzando i catalizzatori a base di rame più attivi e selettivi.

Nel **Processo ICI,** si utilizza un reattore adiabatico con un unico letto catalitico. La reazione viene spenta aggiungendo gas reagente freddo a diverse altezze nel letto di catalizzatore.



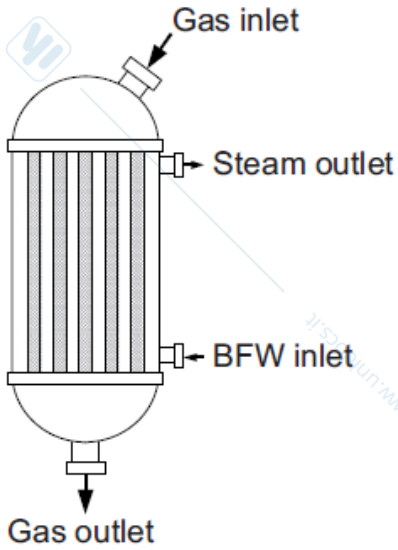
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sintesi di metanolo

Il syngas fresco viene compresso e miscelato con gas di riciclo. La miscela viene riscaldata con l'effluente del reattore. Successivamente, circa il 40% della corrente viene inviata al reattore dopo aver subito un preriscaldamento supplementare anche dall'effluente del reattore. Il resto viene utilizzato come gas di raffreddamento. L'effluente del reattore viene raffreddato mediante scambio termico con l'alimentazione e con l'acqua necessaria per la generazione di vapore ad alta pressione, quindi mediante passaggio attraverso uno scambiatore raffreddato ad aria in cui vengono condensati il metanolo e l'acqua. La separazione gas / liquido viene eseguita in un recipiente sotto pressione. Il gas viene riciclato dopo aver spurgato una piccola parte per mantenere il livello degli inerti (principalmente argon) nel circuito entro i limiti. Il metanolo grezzo viene purificato in due colonne. La prima colonna rimuove i gas e altre impurità leggere, la seconda separa il metanolo dagli alcoli pesanti (flusso laterale) e dall'acqua.

Il **Processo Lurgi** è molto simile al processo ICI. La differenza più importante è il reattore. Nel processo Lurgi viene utilizzato un reattore tubolare raffreddato. Le particelle di catalizzatore si trovano nei tubi e il raffreddamento avviene mediante acqua di alimentazione della caldaia (BFW). Il reattore di Lurgi è quasi isotermico. Il calore di reazione viene direttamente utilizzato per la generazione di vapore ad alta pressione (circa 40 bar), che viene utilizzato per azionare i compressori e, successivamente, come vapore di distillazione.

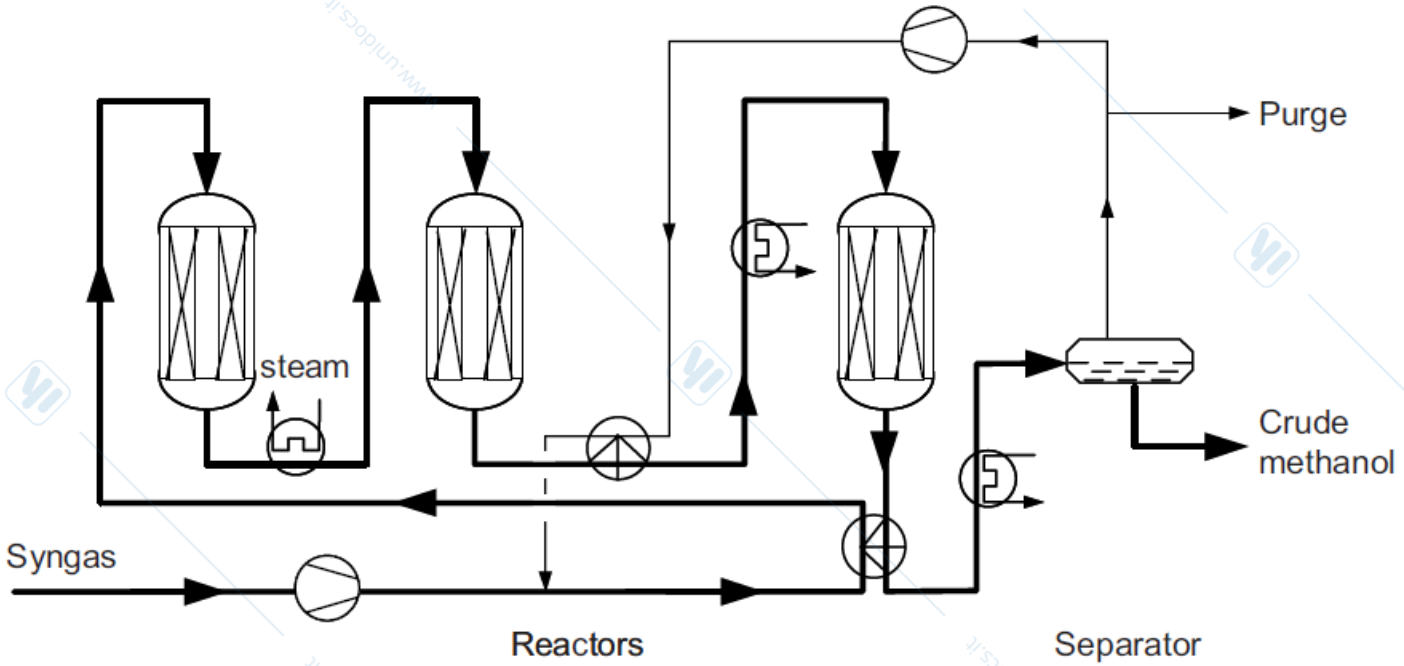


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sintesi di metanolo

Nel **Processo di Haldor Topsøe,** vengono utilizzati più reattori adiabatici, disposti in serie. I refrigeratori intermedi rimuovono il calore di reazione. Il syngas scorre radialmente attraverso i letti del catalizzatore, il che si traduce in una riduzione della caduta di pressione rispetto al flusso assiale. La purificazione del metanolo grezzo è la stessa degli altri processi. La scelta della progettazione del processo del metanolo dipende da vari fattori, come il tipo di materia prima, la capacità richiesta, la situazione energetica, la situazione locale e così via.

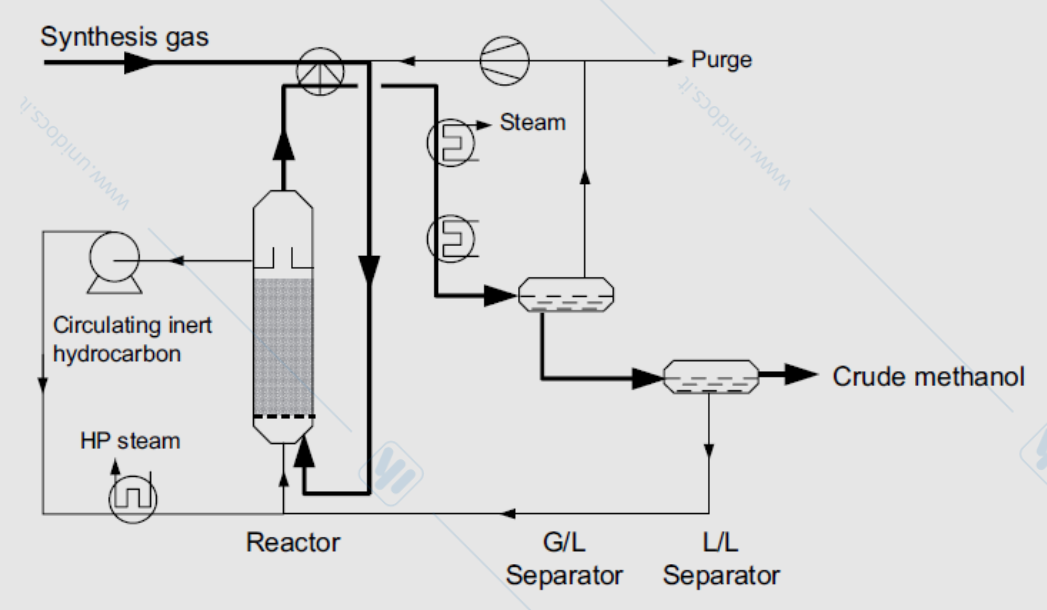


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo a metanolo basato su un reattore a sospensione

Uno sviluppo relativamente nuovo nella sintesi del metanolo è a *trifase* processo inventato da Chem Systems e sviluppato da Air Products.



Questo processo utilizza un reattore slurry, in cui il catalizzatore solido è sospeso in un liquido idrocarburico inerte, mentre il syngas attraversa il letto sotto forma di bolle. Il catalizzatore rimane nel reattore e il liquido idrocarburico, dopo la separazione dalla fase gassosa, viene riciclato tramite uno scambiatore di calore. Il vantaggio principale di questo processo è che la presenza dell'idrocarburo inerte limita l'aumento di temperatura, in quanto assorbe il calore liberato dalla reazione, mantenendo uniforme il profilo di temperatura nel reattore. Pertanto, è possibile ottenere una conversione singlepass maggiore rispetto ai processi convenzionali, riducendo i costi di compressione del syngas.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La conversione diretta del metano in metanolo

La conversione diretta del metano in metanolo è stata oggetto di molti sforzi di ricerca accademica:

$$CH_4 + 0.5\ O_2 \rightleftarrows CH_3OH \qquad \Delta_r H_{298} = -126\ \text{kJ/mol}$$

L'efficienza aumenterebbe enormemente, rispetto al processo convenzionale di steam reforming seguito dalla sintesi del metanolo. Inoltre, si realizzerebbe un reale contributo alla riduzione dell'effetto serra. Questo è legato alla formazione di anidride carbonica, un importante gas serra, dal metano nell'alimentazione e nel combustibile del reformer: durante il reforming a vapore degli idrocarburi l'anidride carbonica è formata dalla reazione di spostamento acqua-gas nel reformer. Inoltre, la combustione del combustibile per riscaldare il forno del reformer produce una grande quantità di anidride carbonica. Entrambe le fonti di anidride carbonica verrebbero eliminate in un processo di conversione diretta. Tuttavia, ad oggi il basso rendimento raggiunto è il principale ostacolo alla commercializzazione di questa rotta.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di formaldeide

Una delle più grandi applicazioni del metanolo è la sintesi della formaldeide, che si basa su una delle seguenti reazioni:

$$CH_3OH \rightleftarrows CH_2O + H_2 \qquad \Delta_r H_{298} = 85\ \text{kJ/mol} \qquad (1)$$

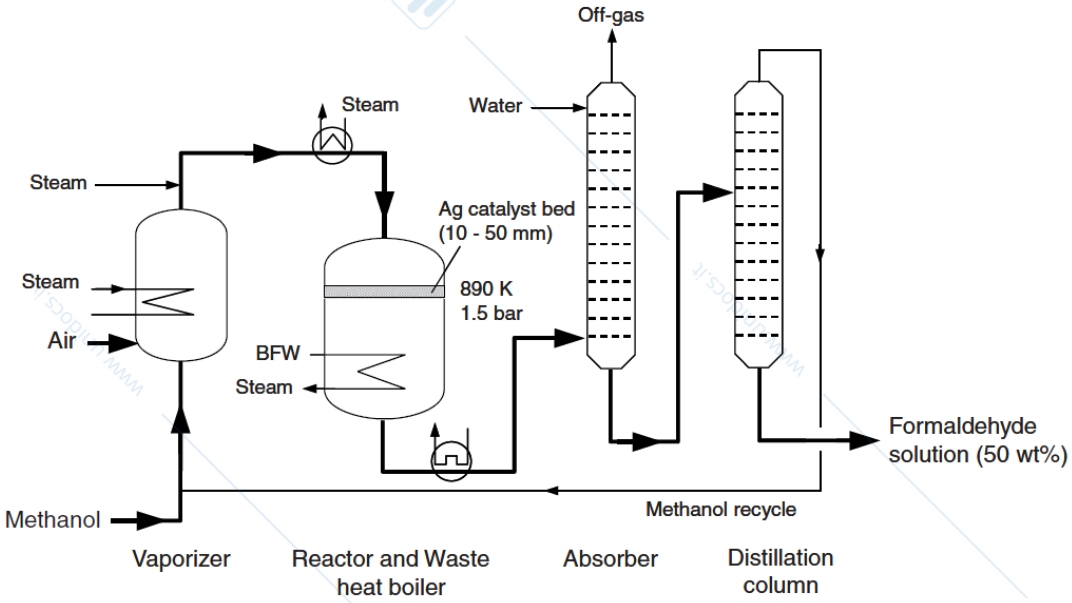
$$CH_3OH + {}^1\!/_2\, O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O \qquad \Delta_r H_{298} = -158\ \text{kJ/mol} \qquad (2)$$

La formaldeide può essere prodotta per deidrogenazione (1) o ossidazione parziale (2). Il primo è endotermico, mentre il secondo è esotermico. Si verificano diverse reazioni collaterali. Nella pratica industriale la deidrogenazione e l'ossidazione parziale vengono spesso eseguite su un catalizzatore a base d'argento in un unico reattore in cui il calore prodotto dalla reazione di ossidazione parziale esotermica fornisce il calore per la reazione di deidrogenazione endotermica.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di formaldeide



Il metanolo fresco e riciclato viene evaporato in un vaporizzatore in cui viene spruzzata aria per generare una miscela di alimentazione che è al di fuori dei limiti di esplosione. Il vapore risultante viene combinato con vapore e riscaldato alla temperatura di reazione. La reazione avviene in un letto poco profondo di catalizzatore, dopodiché i gas prodotti vengono immediatamente raffreddati in una caldaia a calore residuo, generando così vapore. Dopo un ulteriore raffreddamento i gas vengono alimentati ad un assorbitore. Successivamente, la distillazione produce una soluzione di formaldeide al 40-55% in peso in acqua. Il metanolo viene riciclato in vaporizzatore.

La reazione complessiva è altamente esotermica. Poiché si verifica in condizioni essenzialmente adiabatiche, un buon controllo della temperatura lo è critico. Ciò si ottiene principalmente mediante l'uso di metanolo in eccesso, che viene riciclato, e mediante l'aggiunta di vapore all'alimentazione.

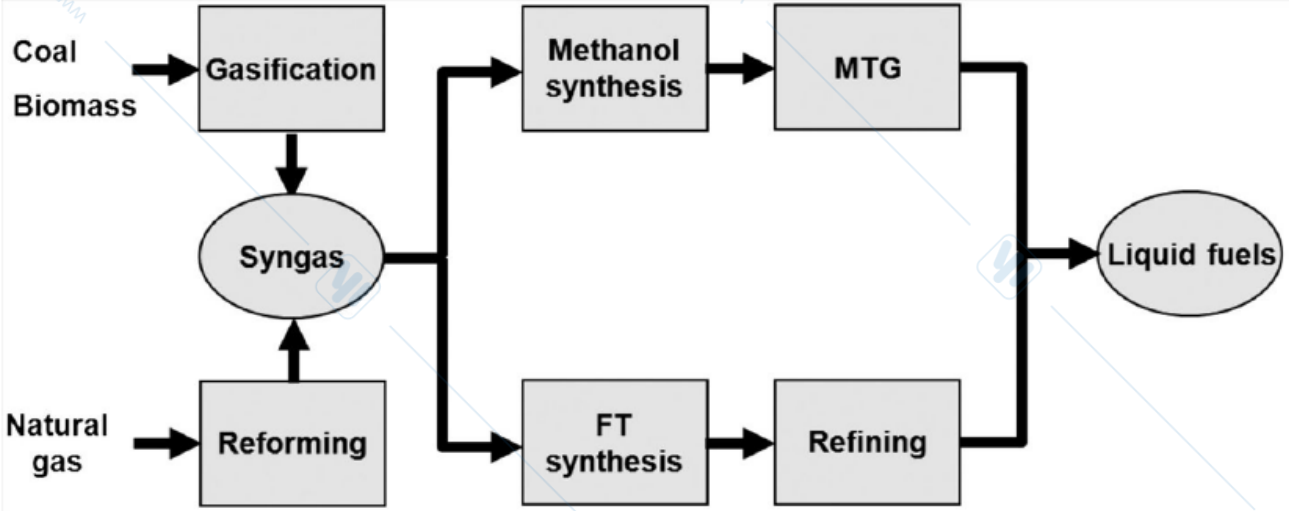
Contrariamente al processo catalizzato dall'argento, questo processo funziona con aria in eccesso. Ha quindi il vantaggio che la colonna di distillazione per il recupero del metanolo può essere omessa, perché in questo caso la conversione del metanolo è superiore al 99%.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Combustibili sintetici e additivi per combustibili

I processi per la conversione del syngas derivato dal carbone o dal gas naturale in combustibili liquidi come benzina e diesel sono stati considerati un'alternativa ai combustibili a base di petrolio. Questi processi sono noti come **carbone-liquidi (CTL) e gas-toliquidi (GTL)** processi. Più recentemente, **biomasse-liquidi (BTL)** i processi stanno ricevendo sempre più attenzione. Il più noto di tali processi è il **Fischer – Tropsch (FT)** processo: il syngas può essere convertito cataliticamente in un'ampia gamma di idrocarburi e / o alcoli.



Un percorso meno noto è la conversione del gas di sintesi in benzina tramite metanolo. Questo **metanolo-benzina (MTG)** processi è stato sviluppato da Mobil (ora ExxonMobil) negli anni '70 e '80.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo Fischer – Tropsch

Reazioni e catalizzatori

Sebbene la chimica della sintesi Fischer-Tropsch (FT) sia piuttosto complessa, gli aspetti fondamentali possono essere rappresentati dalle relazioni stechiometriche generalizzate nella tabella sottostante. Caratteristica delle reazioni FT è la loro elevata esotermicità; la formazione di una mole di —CH_2—È accompagnato da un rilascio di calore di 145 kJ.

Main reactions	
Alkanes	$n\,CO + (2n + 1)\,H_2 \rightarrow C_n\,H_{2n+2} + n\,H_2O$
Alkenes	$n\,CO + 2n\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n} + n\,H_2O$
Side reactions	
Water–gas shift	$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$
Alcohols	$n\,CO + 2n\,H_2 \rightarrow H(CH_2)_nOH + (n-1)\,H_2O$
Boudouard reaction	$2\,CO \rightarrow C + CO_2$

Gli idrocarburi sono formati da un processo di crescita a catena. La produzione selettiva di idrocarburi diversi dal metano non è stata ancora realizzata; si forma sempre una miscela di idrocarburi con catene di varie lunghezze e quindi pesi molecolari.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

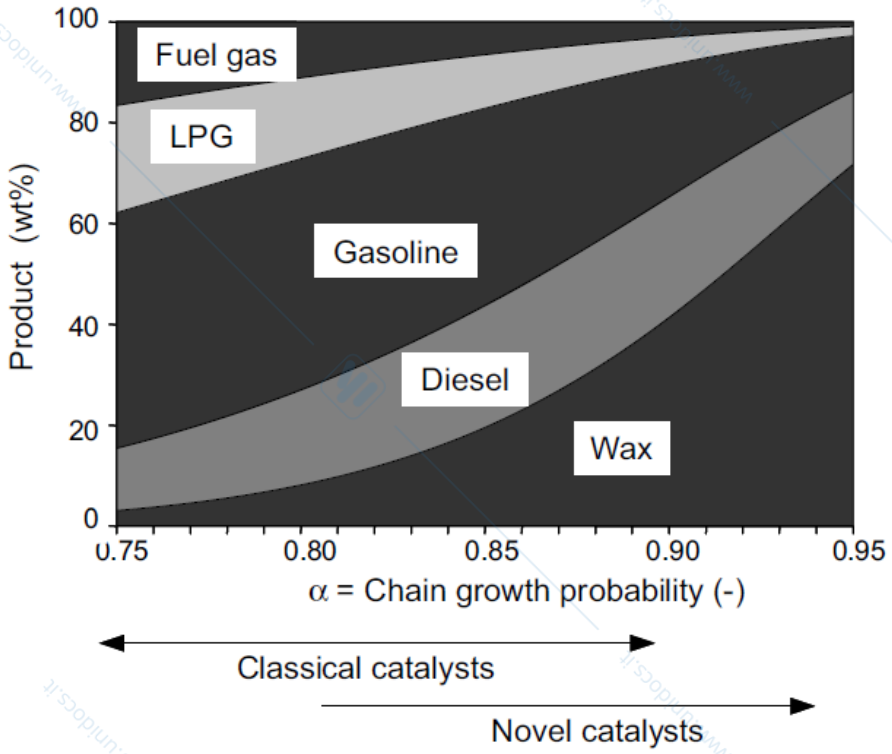
Processo Fischer – Tropsch

Reazioni e catalizzatori

Termodinamicamente si possono formare sia idrocarburi che alcoli. Per questi motivi la scelta del catalizzatore e del processo

le condizioni sono molto importanti; una scelta appropriata di catalizzatore, temperatura, pressione e H_2/ Il rapporto CO abilita il valore della probabilità di crescita della

catena (*α)* essere spostato, consentendo di produrre diverse gamme di prodotti.



Gli attuali catalizzatori utilizzati per la sintesi FT sono a base di cobalto o ferro. I catalizzatori di cobalto sono più attivi e mostrano una probabilità di crescita della catena relativamente grande *α.* Pertanto, sono più adatti per la produzione di diesel e cere. Per la produzione di benzina o alcheni lineari, l'uso di catalizzatori di ferro ad alta temperatura è l'opzione migliore. I catalizzatori di ferro sono anche preferiti per l'uso con syngas derivato dal carbone.

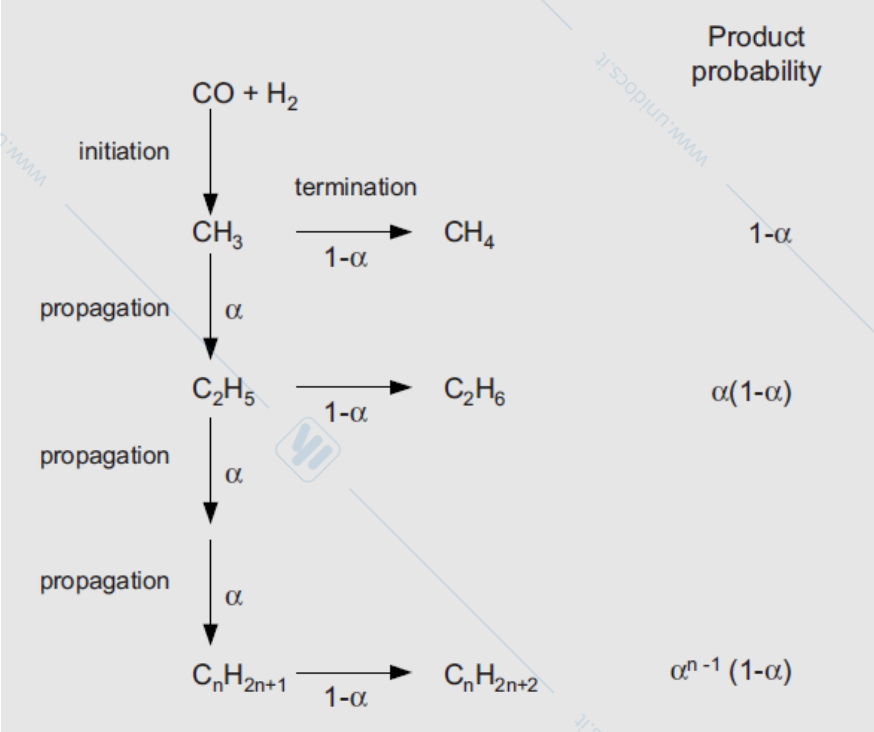
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo Fischer – Tropsch

Probabilità di crescita della catena nella sintesi di Fischer-Tropsch

Vari meccanismi sono stati proposti per le reazioni di sintesi FT. Non importa quale sia il meccanismo esatto, crescita di una catena di idrocarburi avviene mediante l'aggiunta graduale di un segmento di un carbonio derivato dalla CO alla fine di una catena esistente.



Per una certa lunghezza minima della catena, diciamo $n \geq 4$, è plausibile che la probabilità relativa di crescita della catena e termine della catena (α e 1– α, rispettivam è indipendente dalla lunghezza della catena e quindi costante. Spesso si presume che ciò si applichi a tutti i valori di *n.* Quindi, la distribuzione del numero di carbonio dei prodotti FT può essere rappresentata da un semplice modello statistico, la cosiddetta distribuzione di Anderson – Flory – Schulz (AFS). α è

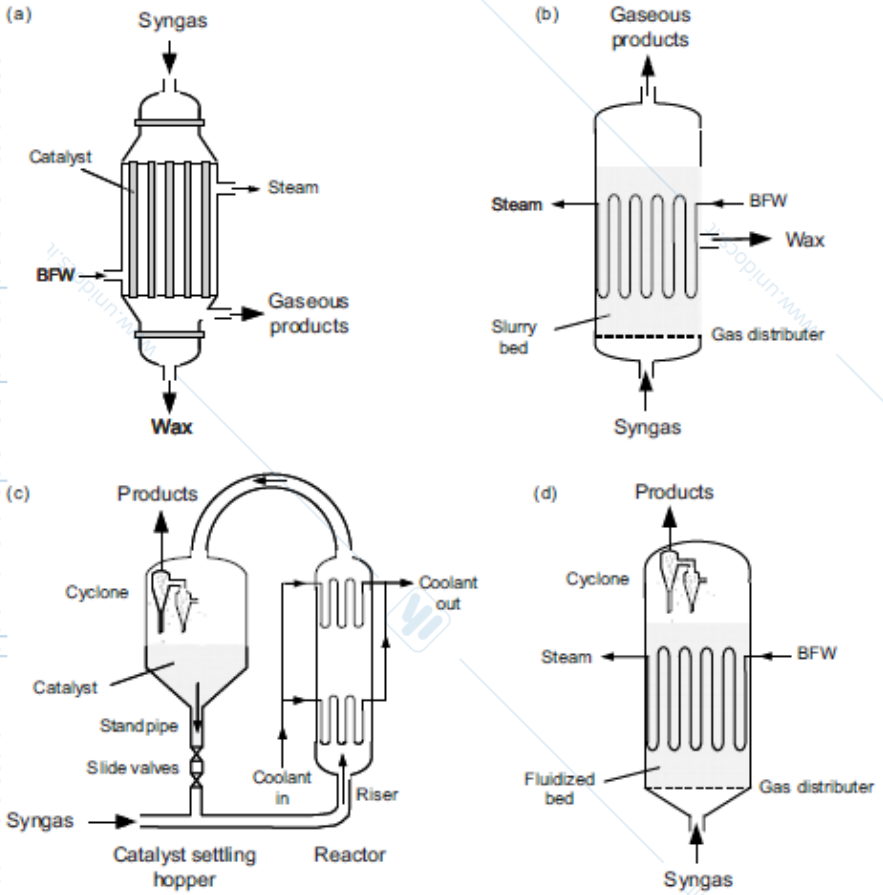
a seconda del catalizzatore utilizzato. La $H_2/$ Anche il rapporto CO e la temperatura sono parametri che possono essere utilizzati per regolare il selettività. α diventa più piccolo con l'aumentare della temperatura.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo Fischer – Tropsch

Reattori utilizzati nella sintesi Fischer-Tropsch



Reactors used for Fischer–Tropsch synthesis: (a) multitubular fixed bed reactor (Arge); (b) slurry-phase reactor; (c) circulating fluidized bed reactor (Synthol), (d) fixed fluidized bed reactor (Sasol Advanced Synthol, SAS) (BFW = boiler feed water).

A causa dell'elevata esotermicità delle reazioni, la rimozione efficiente del calore di reazione è una considerazione importante nella progettazione dei reattori FT.

	Multitubular fixed bed reactor	Slurry-phase reactor	Circulating fluidized bed reactor	Fixed fluidized bed reactor
Dimensions				
Reactor height (m)	12	22	46	22
Reactor diameter (m)	3	5	2.3	8
Tube diameter (m)	0.05	—	—	—
Number of tubes	>2000	—	—	—
Catalyst size	1–3 mm	10–150 μm	40–150 μm	5–100 μm
Reactor capacity (b/d)	600	2500	1500	11 000
Potential reactor capacity (b/d)	3000	30 000	8000[a]	20 000[b]
Conditions				
Inlet T (K)	496	533	593	610
Outlet T (K)	509	538	598	615
Pressure (bar)	27	15	22	25
H_2/CO feed ratio (mol/mol)	1.7–1.8	≥0.7	2.5–3	2.5–3

[a]Capacities of CFB reactors at the Sasol II and III plants were 7500 b/d.
[b]Potential capacity has now been attained with a reactor diameter of 10.7 m.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo Fischer – Tropsch

Reattori utilizzati nella sintesi Fischer-Tropsch

I reattori a letto fisso multitubolare e i reattori in fase semiliquida sono classificati come reattori FT a bassa temperatura, mentre i reattori a letto fluido sono reattori FT ad alta temperatura. Nel **reattore a letto fisso multitubolare,** i tubi di piccolo diametro contenenti il catalizzatore sono circondati dall'acqua di alimentazione della caldaia circolante, che rimuove il calore di reazione. Viene applicata un'elevata velocità lineare del gas e il syngas non convertito viene riciclato per migliorare la rimozione del calore. Il reattore a letto fisso multitubolare è adatto per il funzionamento a temperature relativamente basse (490–530 K). Al di sopra del limite di temperatura superiore, il deposito di carbonio diventerebbe eccessivo, portando al blocco del reattore. Questo reattore può essere considerato un reattore a flusso continuo, poiché gran parte dei prodotti formati sono liquidi (cere: C19 +) che gocciolano lungo il letto del catalizzatore.

Nel **reattore in fase liquida,** che opera nello stesso intervallo di temperatura del reattore a letto fisso, un catalizzatore finemente suddiviso viene sospeso in un mezzo liquido, solitamente il prodotto di cera FT, attraverso il quale il syngas bolle verso l'alto. Ciò fornisce anche l'agitazione del contenuto del reattore. La dimensione delle particelle fini del catalizzatore riduce la massa di diffusione e le limitazioni di trasferimento di calore. Il calore generato dalla reazione viene rimosso dalle serpentine di raffreddamento interne. Il mezzo liquido che circonda le particelle di catalizzatore migliora notevolmente il trasferimento di calore.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo Fischer – Tropsch

Nel **reattore a letto fluido circolante (CFB),** progettato da Kellogg, il syngas circola continuamente insieme al catalizzatore in polvere. Nella progettazione migliorata di Sasol, le serpentine di raffreddamento rimuovono una parte significativa del calore di reazione, mentre il resto viene rimosso dal riciclo e dai gas di prodotto, che vengono poi separati dal catalizzatore in cicloni. Il principale svantaggio di questo tipo di reattore è l'erosione delle pareti del reattore dovuta al flusso di particelle solide di catalizzatore. In avanzato **reattore a letto fluido fisso (FFB),** la circolazione del catalizzatore viene eliminata, portando a una costruzione più semplice, costi inferiori e un funzionamento più efficiente.

I diversi tipi di reattore producono differenti distribuzioni del prodotto. A causa della temperatura relativamente bassa nel letto fisso e nel reattore in fase semiliquida, in questi reattori la selettività verso i prodotti pesanti (cere) è elevata. Nei reattori a letto fluido, che funzionano a temperature molto più elevate, la benzina è il prodotto principale. Inoltre, questi reattori producono una maggiore quantità di prodotti leggeri, come metano e alcheni inferiori.

Selectivity (carbon atom basis), wt%	Low temperature Multitubular fixed bed reactor	Low temperature Slurry-phase reactor	High temperature Circulating and fixed fluidized bed reactor
Methane	2.0	3.3	7.0
C_2–C_4 alkenes	5.6	8.2	24.1
C_2–C_4 alkanes	5.2	3.9	5.8
C_5–C_{11} (gasoline)	18.0	13.7	36.5
C_{12}–C_{18} (diesel)	14.0	17.0	12.5
C_{19+} (waxes)	52.0	49.5	9.0
Oxygenates	3.2	4.4	5.1

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo Fischer – Tropsch

Rimozione dei depositi di carbonio

Come nella maggior parte dei processi catalitici che coinvolgono reazioni di idrocarburi ad alta temperatura, la deposizione di carbonio sul catalizzatore è inevitabile. I reattori a letto fluido e in fase di sospensione consentono la sostituzione del catalizzatore durante il funzionamento, ma ciò è impossibile nei reattori a letto fisso multitubolare. Di solito, la rimozione del carbonio depositato viene eseguita periodicamente una volta che i segni di disattivazione del catalizzatore, come la perdita di conversione, diventano evidenti. Le alternative sono sostituire il catalizzatore disattivato con catalizzatore fresco o rigenerarlo con idrogeno:

$$C + 2\,H_2 \rightarrow CH_4 \qquad \Delta_r H_{298} = -75\ \text{kJ/mol}$$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo Fischer – Tropsch

Panoramica dei processi Fischer – Tropsch

Diverse aziende sono attive nella tecnologia FT, ma solo pochi processi vengono utilizzati commercialmente.

Company	Location	Feedstock	Reactor (catalyst)	Operation	Current liquids output (b/d)
Sasol (I)	Sasolburg, South Africa	initially coal, currently natural gas	fixed bed (Fe) CFB (Fe) slurry (Fe)	1955 – present 1957–1993 1993 – present	5000
Sasol (Sasol Synfuels[a])	Secunda, South Africa	coal, currently supplemented by natural gas	CFB (Fe) FFB (Fe)	1980–2000 1995 – present	160 000
PetroSA[b]	Mossel Bay, South Africa	natural gas	CFB (Fe)	1991 – present	30 000
Shell	Bintulu, Malaysia	natural gas	fixed bed (Co)	1993 – present	14 700
Sasol-Chevron/Qatar Petroleum (Oryx)	Ras Laffan, Qatar	natural gas	slurry (Co)	2007 – present	34 000
Shell/Qatar Petroleum (Pearl)	Qatar	natural gas	fixed bed (Co)	2011/2012	140 000
Sasol-Chevron	Escravos, Nigeria	natural gas	slurry (Co)	2013	34 000

[a]Formerly Sasol II and Sasol III.
[b]Formerly Mossgas.

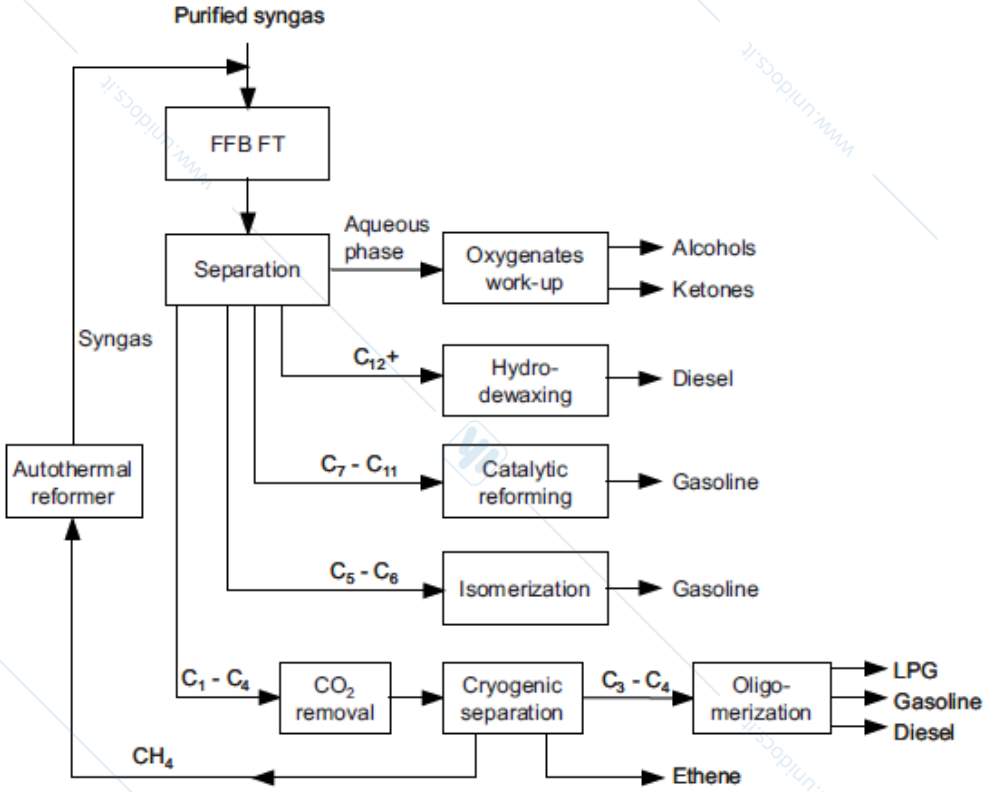
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo Fischer – Tropsch

Processo Sasol

L'impianto originale Sasol I era molto complesso, combinando processi sia a bassa temperatura che ad alta temperatura. Successivamente, i reattori CFB sono stati sostituiti da un reattore in fase slurry con una capacità produttiva pari a quella di cinque reattori a letto fisso multitubolare. All'inizio di questo secolo la gassificazione del carbone fu sostituita dal reforming del gas naturale e l'impianto divenne un impianto GTL (gas-to-liquids), dedicato alla produzione di cere e prodotti chimici. Gli stabilimenti Sasol II e III, mirano principalmente alla produzione di benzina. Attualmente, i reattori CFB originali sono stati sostituiti da reattori FFB. L'ampio utilizzo del trattamento catalitico a valle dei prodotti FT, come il reforming catalitico, l'alchilazione, l'idrotrattamento, l'oligomerizzazione e l'isomerizzazione massimizza la produzione di carburanti per il trasporto.

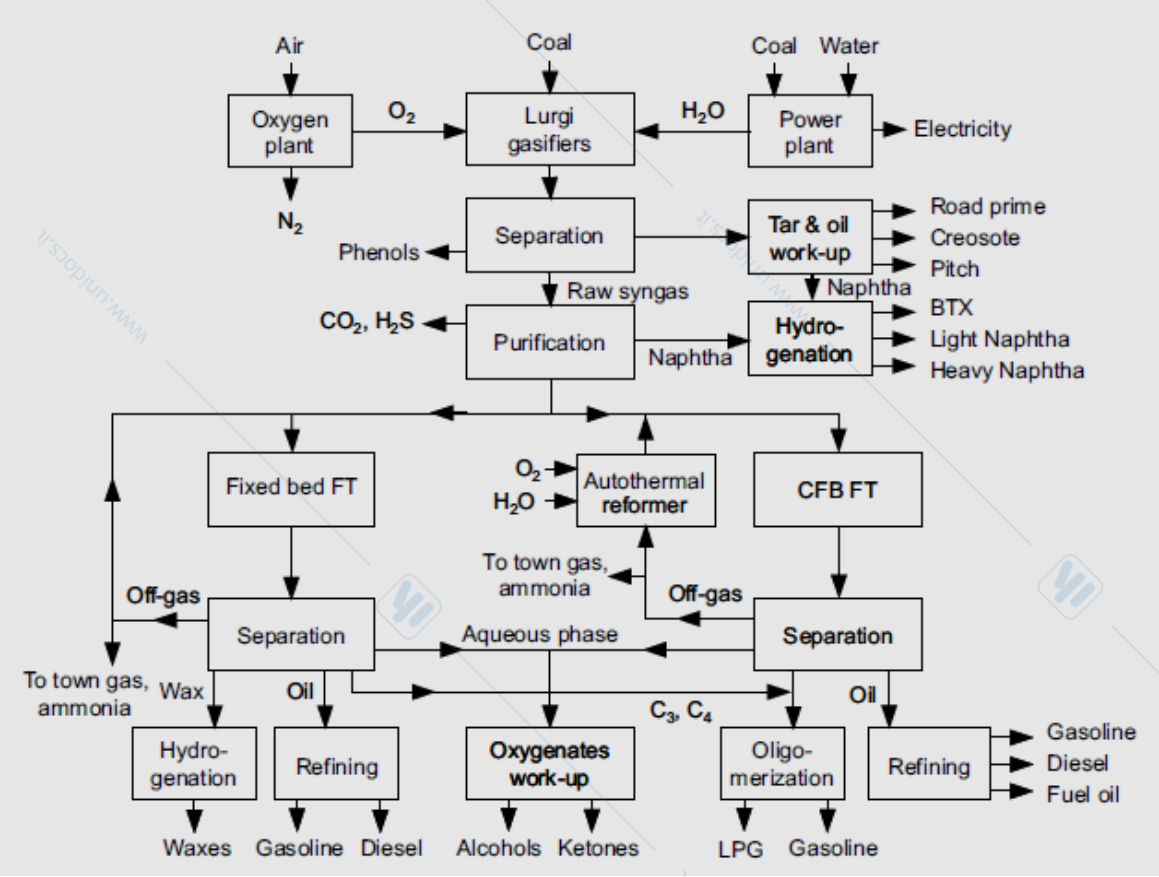


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo Fischer – Tropsch

Sasol I Plant



L'alimentazione di syngas per i reattori FT a bassa temperatura è prodotta per gassificazione del carbone con vapore e ossigeno in 13 gassificatori Lurgi. L'ossigeno richiesto viene prodotto dalla separazione criogenica dell'aria. Il syngas grezzo viene raffreddato per rimuovere acqua e catrame. La fase acquosa viene trattata per recuperare i fenoli. Il catrame viene distillato per produrre una gamma di prodotti. Il syngas viene quindi purificato per rimuovere idrogeno solforato, anidride carbonica e idrocarburi nell'intervallo di ebollizione della nafta. Questi ultimi, insieme alla nafta derivante dalla lavorazione del catrame, vengono idrotrattati e i prodotti vengono miscelati nel pool di benzina o venduti come solventi aromatici (benzene, toluene e xileni: BTX).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo Fischer – Tropsch

Sasol I Plant

Il syngas purificato viene inviato alle sezioni del reattore. L'effluente dei reattori viene raffreddato e l'acqua e l'olio vengono condensati. L'acqua viene inviata all'impianto di recupero e raffinazione ossigenati, dove vengono prodotti vari alcoli e chetoni. Il prodotto idrocarburico dei reattori FT a bassa temperatura viene distillato per produrre benzina, diesel e cere. Questi ultimi vengono distillati in una colonna sotto vuoto per produrre il mezzo (590–770 K) e la cera dura (> 770 K), che vengono quindi idrogenati per rimuovere i composti ossigenati e gli alcheni rimanenti. La frazione di olio proveniente dai reattori FT ad alta temperatura viene trattata su un catalizzatore acido per convertire gli ossigenati in alcheni, che vengono quindi isomerizzati per migliorare il numero di ottano della benzina. I prodotti C3 e C4 sono oligomerizzati per produrre componenti a benzina. Il gas di scarico dei reattori contiene metano, etano, etene e syngas non convertito. Viene consumato in diversi modi. La parte viene trattata in un'unità di separazione criogenica per recuperare l'idrogeno, che insieme all'azoto dell'impianto di ossigeno viene utilizzato per la produzione di ammoniaca. Il flusso ricco di metano dalla separazione criogenica viene utilizzato come gas di città. Un'altra parte viene riciclata ai reattori a letto fisso. Il restante gas di scarico viene riformato cataliticamente con vapore e ossigeno per produrre più syngas, che viene riciclato nei reattori CFB. Un'altra parte viene riciclata ai reattori a letto fisso. Il restante gas di scarico viene riformato cataliticamente con vapore e ossigeno per produrre più syngas, che viene riciclato nei reattori CFB. Un'altra parte viene riciclata ai reattori a letto fisso. Il restante gas di scarico viene riformato cataliticamente con vapore e ossigeno per produrre più syngas, che viene riciclato nei reattori CFB.

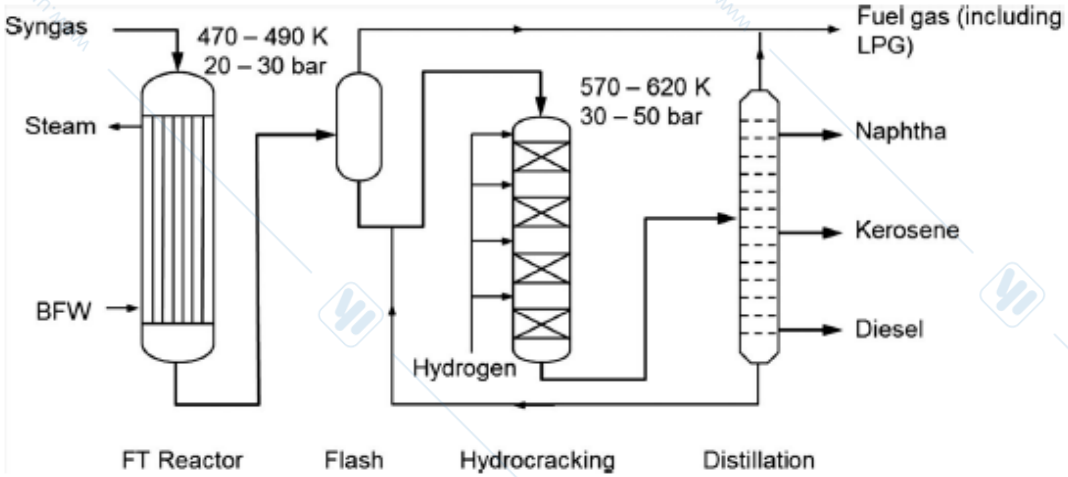
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo Fischer – Tropsch

Processo Shell Middle Distillate Synthesis (SMDS)

Shell è stata la prima a costruire un impianto FT per la produzione di distillati medi basati su gas naturale remoto. Il syngas è prodotto principalmente dalla parziale ossidazione del gas naturale con l'ossigeno. La sintesi degli idrocarburi avviene in una versione modernizzata della classica sintesi Fischer – Tropsch.



I reattori utilizzati sono reattori multitubolari a letto fisso contenenti oltre 10 000 tubi riempiti con un catalizzatore di cobalto. Pertanto, è favorita la sintesi di alcani cerosi a catena lunga. Gli alcani pesanti vengono successivamente convertiti in una fase di blando hydrocracking, per produrre i prodotti desiderati, prevalentemente combustibili da trasporto. Nella fase finale del processo, i prodotti; principalmente diesel, cherosene e nafta sono separati per distillazione.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo da metanolo a benzina (MTG)

Reazioni e termodinamica

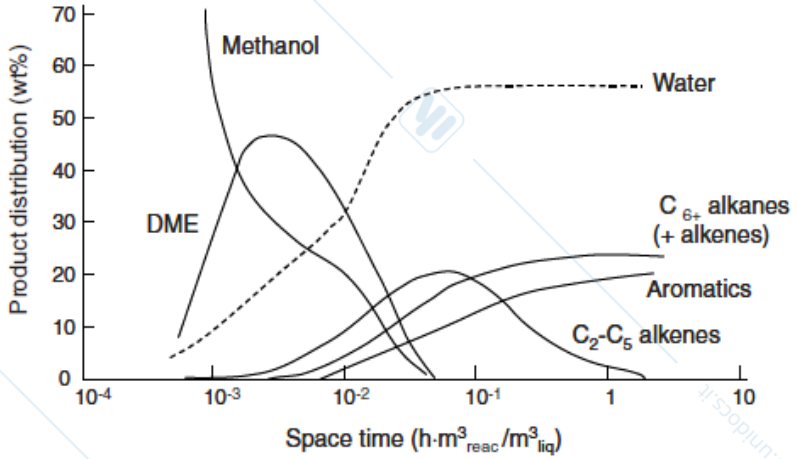
Il processo MTG converte il metanolo in alcheni leggeri, che vengono successivamente convertiti in idrocarburi della gamma della benzina in un unico processo. Il meccanismo è complesso ma il percorso di reazione può essere semplificato dalla seguente sequenza di reazioni. La fase iniziale è la disidratazione del metanolo per formare dimetil etere (DME). Questa è una reazione limitata all'equilibrio, ma la successiva conversione del DME in alcheni leggeri, e quindi in altri prodotti, guida la reazione di disidratazione verso destra.

$$2\,CH_3OH \rightleftharpoons H_3C{-}O{-}CH_3 + H_2O \qquad \Delta_r H_{298} = -23.6\ \text{kJ/mol}$$

$$H_3C{-}O{-}CH_3 \rightarrow C_2{-}C_5\ \text{alkenes} + H_2O$$

$$C_2{-}C_5\ \text{alkenes} \rightarrow C_{6+}\ \text{alkenes}$$

$$C_{6+}\ \text{alkenes} \rightarrow C_{6+}\ \text{alkanes, cycloalkanes, aromatics}$$



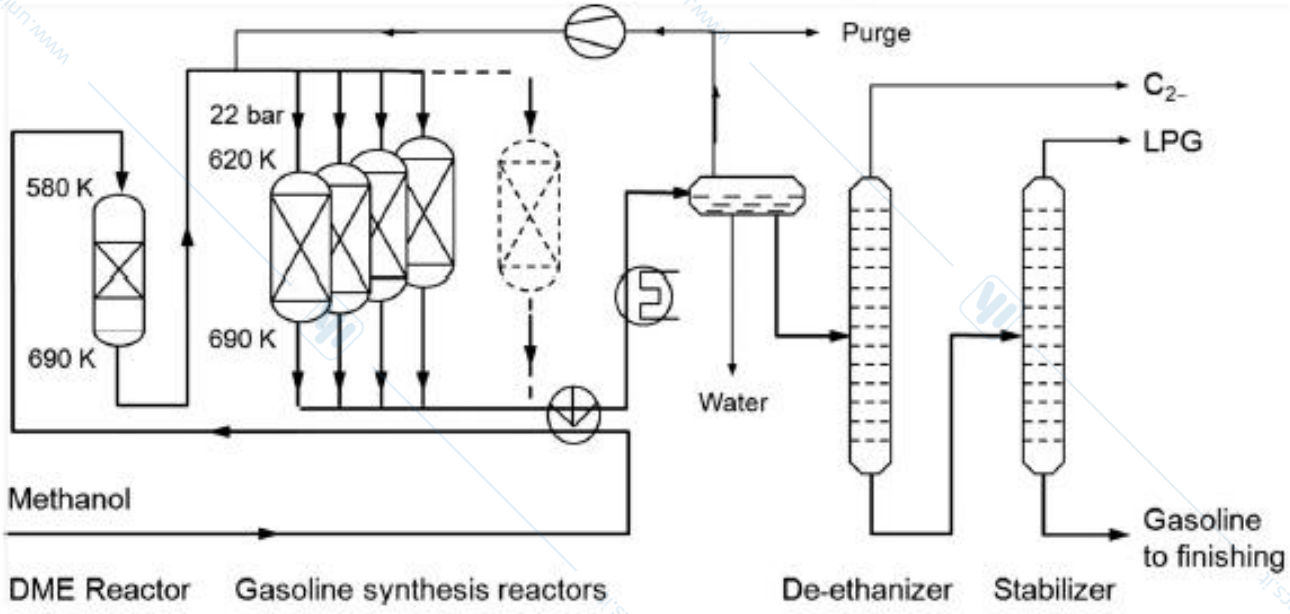
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo da metanolo a benzina (MTG)

Processi

Mobil (ora ExxonMobil) ha scoperto un catalizzatore molto efficace per convertire il metanolo in benzina ad alto numero di ottano. Caratteristiche importanti del processo MTG dal punto di vista tecnologico sono l'elevata esotermicità della reazione complessiva (−55,6 kJ / mol metanolo) e la disattivazione relativamente rapida del catalizzatore (tempo di ciclo di pochi mesi) per formazione di coke.



Nel reattore DME il metanolo grezzo viene convertito in una miscela di equilibrio metanolo / DME / acqua su un catalizzatore acido. Questa miscela viene combinata con gas di riciclo e alimentata ai reattori di sintesi della benzina contenenti il catalizzatore ZSM-5.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo da metanolo a benzina (MTG)

Processi

Come risultato della disattivazione del catalizzatore di zeolite mediante deposizione di coke, la composizione del prodotto del reattore non è costante. Pertanto, la sezione di sintesi della benzina è composta da cinque reattori in parallelo, di cui uno sempre in fase di rigenerazione. La rigenerazione avviene bruciando il coke depositato. Nel processo MTG a letto fisso, la parte principale del carbonio nel metanolo viene convertita in idrocarburi della gamma della benzina, gli altri prodotti sono alcheni leggeri, alcani e coke.

Selectivity (carbon atom basis), wt%	Low-temperature FT Co catalyst @ 470 K	High-temperature FT Fe catalyst @ 570 K	MTG
C_{2-} (fuel gas)	6	15	1
C_3–C_4 (LPG)	6	23	10
C_5–C_{11} (gasoline)	19	36	89
C_{12}–C_{18} (diesel)	22	16	–
C_{19+} (waxes)	46	5	–
Oxygenates	1	5	–

Essenzialmente nessun idrocarburo più grande di C_{11}, che corrisponde al punto finale della benzina, vengono prodotti. Questo è il risultato della cosiddetta selettività di forma del catalizzatore di zeolite; gli idrocarburi con numeri di carbonio al di fuori della gamma della benzina non possono sfuggire ai pori.

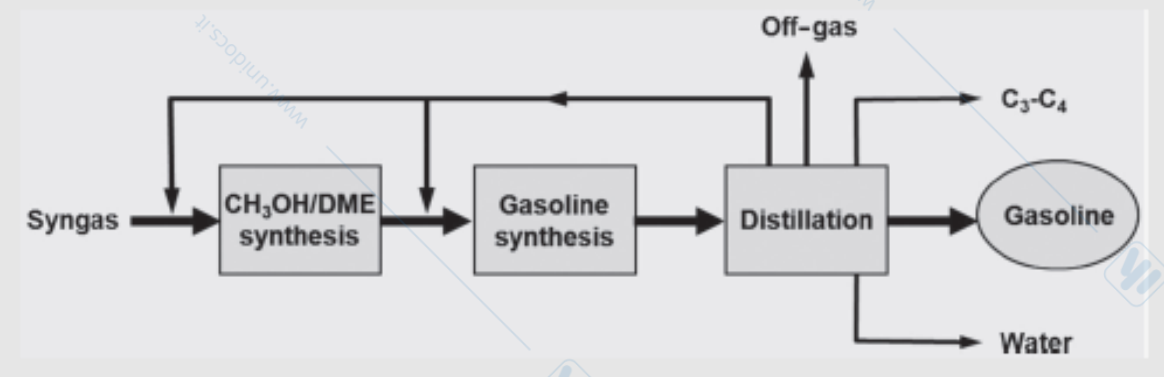
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo da metanolo a benzina (MTG)

Processo TIGAS

Un'alternativa interessante al processo MTG è il **TIGAS (** Sintesi della benzina integrata Topsøe). Il processo TIGAS è stato sviluppato per ridurre il capitale e i costi energetici della produzione di benzina integrando la sintesi del metanolo con la fase da metanolo a benzina (MTG) in un unico ciclo senza isolare il metanolo come intermedio.



In questo processo, il gas di sintesi viene convertito in una miscela di metanolo e DME in una fase di processo a 510-550 K e 30-80 bar su un catalizzatore bifunzionale o una miscela fisica di un catalizzatore di metanolo classico e un catalizzatore di disidratazione. In questo modo vengono eliminati i limiti termodinamici della sintesi del metanolo. La miscela metanolo / DME viene convertita in benzina in modo simile al processo MTG.

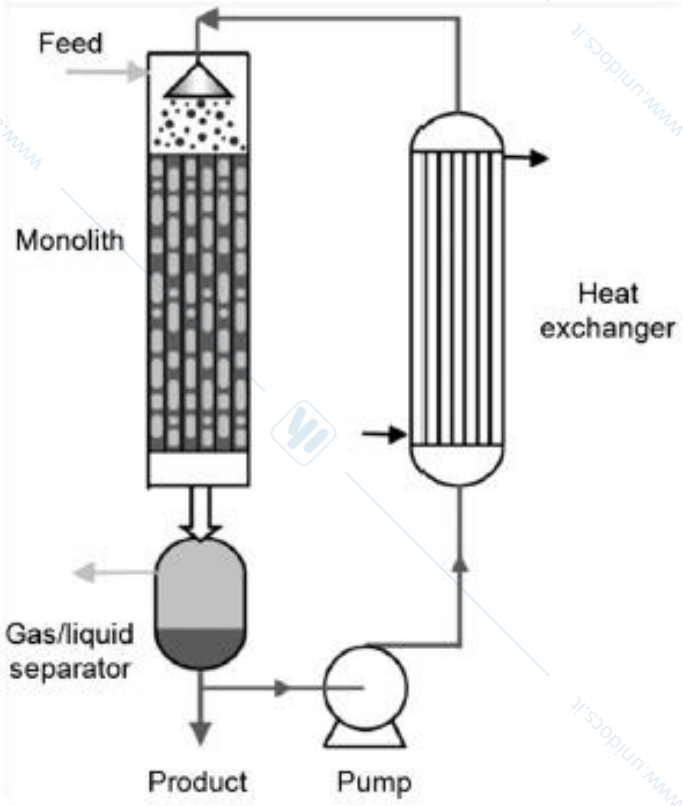
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo da metanolo a benzina (MTG)

Sviluppi recenti nella produzione di combustibili sintetici

La maggior parte degli impianti FT attualmente in costruzione o in programma mirano alla produzione di gasolio mediante processi a bassa temperatura utilizzando catalizzatori di cobalto. È in corso di valutazione un'ampia varietà di progetti di reattori alternativi. I reattori strutturati hanno recentemente attirato l'attenzione a causa della loro elevata capacità di rimozione del calore. Un esempio è l'uso di monoliti in una configurazione con reattore ad anello. A causa della bassa caduta di pressione del reattore monolitico, è possibile la rimozione del calore esterno. Inoltre, i sottili strati di catalizzatore consentono un'elevata selettività.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

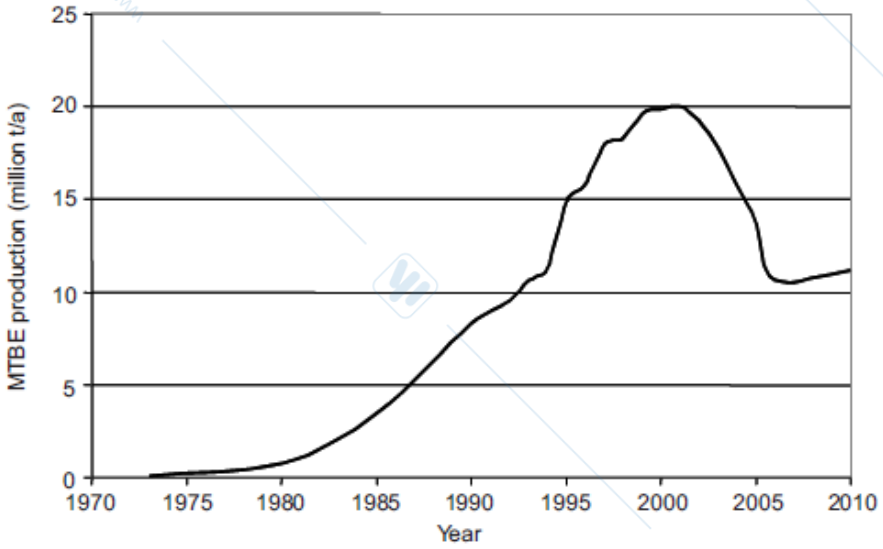
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo da metanolo a benzina (MTG)

Additivi per carburanti - Metil ter-butil etere

Tra i vari additivi per benzina, etanolo, metile *terz* butil etere (MTBE) ed etile *terz* butil etere (ETBE) sono i combustibili ossigenati più utilizzati in tutto il mondo.

MTBE ha un numero di ottano elevato (118 RON); è stato utilizzato come moltiplicatore di ottano nella benzina dagli anni '70 e successivamente anche per la benzina a combustione più pulita. È stata la sostanza chimica in più rapida crescita nell'industria chimica alla rinfusa della seconda parte degli anni '80 e '90.



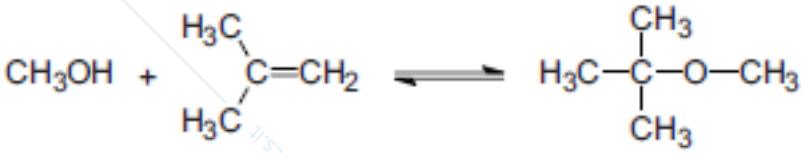
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo da metanolo a benzina (MTG)

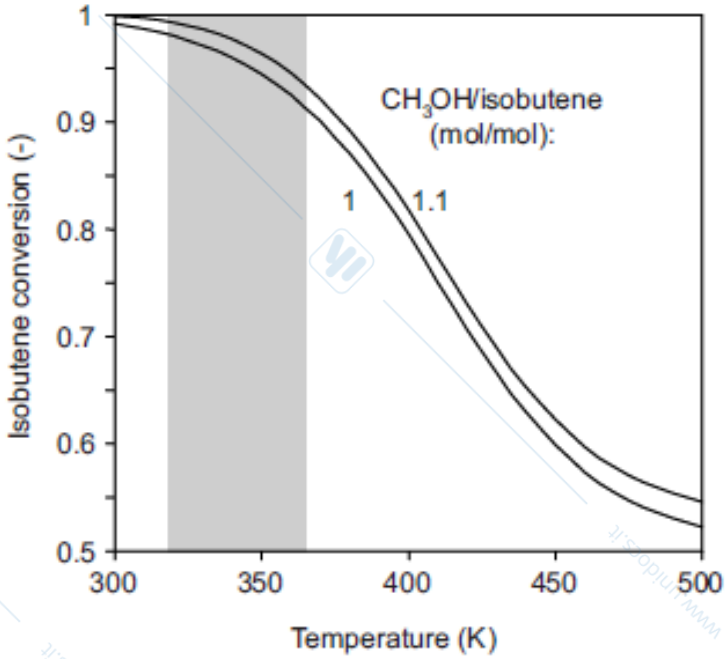
Additivi per carburanti - Metil ter-butil etere

L'MTBE viene prodotto facendo reagire metanolo e isobutene su un catalizzatore acido:



$\Delta_r H_{298,liq} = -37.5$ kJ/mol

La carica di isobutene di solito è una miscela C_4 flusso di idrocarburi contenente solo circa il 20-30% di isobutene. Gli altri componenti sono principalmente *n*- butano, isobutano e *n*- butene, che sono inerti nelle tipiche condizioni di reazione. La reazione avviene in fase liquida in due o tre reattori in serie. Con i processi convenzionali che impiegano reattori a letto fisso e fino al 10% di metanolo in eccesso è possibile ottenere conversioni di isobutene del 90-96%, leggermente inferiori alla conversione termodinamica ottenibile.



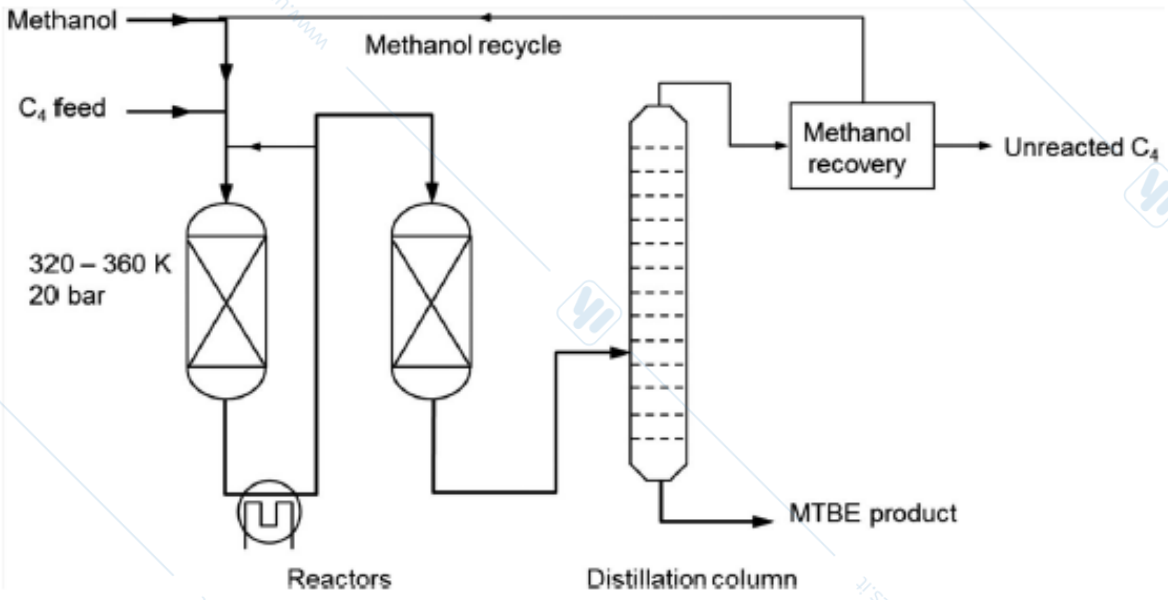
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo da metanolo a benzina (MTG)

Additivi per carburanti - Metil ter-butil etere

Separazione di MTBE dal C non convertito$_{4-}$ frazione, costituita da butani, *n*- buteni e un po 'di isobutene e il metanolo si ottiene per distillazione. Il metanolo viene recuperato per il riciclaggio. Poiché la separazione dell'isobutene dagli altri idrocarburi è difficile, di solito lascia il processo con gli idrocarburi inerti. Pertanto, deve essere accettata una perdita di isobutene del 3-10%. Questo non è il caso se viene utilizzata la distillazione catalitica.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Domande?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

INTRODUZIONE A CHIMICA INDUSTRIALE

CAPITOLO 10 - PRODOTTI CHIMICI INORGANICI VINCENZO RUSSO

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

L'industria dei prodotti chimici inorganici

Le sostanze chimiche inorganiche sono sostanze chimiche derivate dai minerali e dall'ossigeno molecolare e dall'azoto nell'atmosfera. Le industrie di zolfo, azoto, fosforo e cloro-alcali sono i principali produttori di sostanze chimiche inorganiche di base. In questo capitolo viene esaminata la produzione di alcune sostanze chimiche inorganiche alla rinfusa chiave, vale a dire acido solforico, acido nitrico e cloro.

La tabella seguente mostra i principali prodotti chimici inorganici sfusi con tre diverse produzioni annue utili a comprendere l'andamento del mercato negli anni.

Production of some of the largest volume chemicals in the United States (10^3 t)[a]

Chemical	2010	1998	1988
Sulfuric Acid	32 511	48 340	43 264
Chlorine	9732	13 050	11 438
Ammonia	8300	20 070	17 091
Sodium hydroxide	7520	11 681	10 702
Nitric acid	7480	9524	8119
Ammonium nitrate	6878	8758	7625
Phosphoric acid	3556	14 626	11 846

[a]Sources: *Chemical & Engineering News*, 28 June 1999; 4 July 2011; http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2011/mcs2011.pdf.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Acido solforico

Acido solforico ($H_2COSÌ_4$) è la sostanza chimica prodotta con il maggior volume (produzione annuale mondiale> 230 • 10_6 tonnellate). Viene utilizzato nella produzione di tutti i tipi di sostanze chimiche, di cui i fertilizzanti sono i più importanti. Altri usi principali sono nell'alchilazione nella raffinazione del petrolio, nella lisciviazione del rame e nelle industrie della cellulosa e della carta.

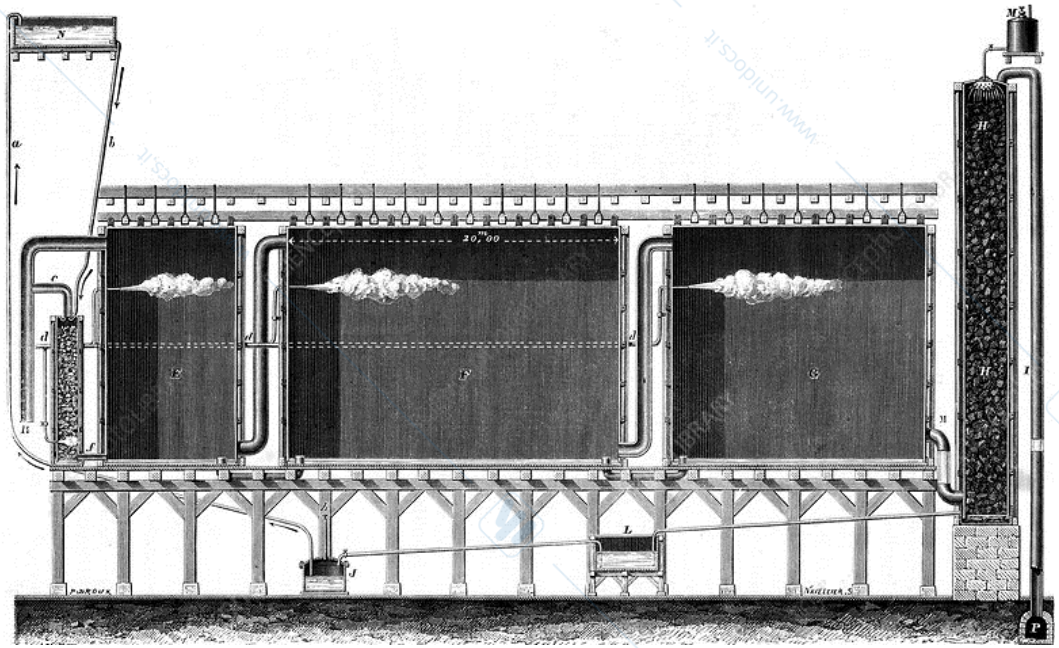
La produzione di acido solforico comporta l'ossidazione catalitica dell'anidride solforosa (SO_2) in anidride solforica (SO_3). L'anidride solforosa può essere ottenuta da un'ampia varietà di fonti, compreso lo zolfo elementare, l'acido solforico esaurito (contaminato e diluito) e acido solfidrico. Lo zolfo elementare è la fonte più utilizzata, la maggior parte di questo è un sottoprodotto della raffinazione del petrolio.

L'acido solforico è prodotto commercialmente in varie potenze di acido, che vanno dal 33,33 al 114,6% in peso. L'acido solforico con una concentrazione di oltre il 100% in peso è indicato come oleum, che consiste di acido solforico con anidride solforica disciolta. Il concentrazione di **oleum** è espresso come% in peso di anidride solforica disciolta ("SO libera $_3$ ") In acido solforico al 100% in peso.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Nei secoli XVIII e XIX l'ossidazione fu condotta all'interno di un ' *camera di piombo* «con ossidi di azoto come catalizzatore (omogeneo). Oggigiorno l'ossidazione è condotta in un ' *processo di contatto* ', originariamente utilizzava un catalizzatore di platino supportato, ma dagli anni '20 è stato gradualmente sostituito da un catalizzatore di vanadio. Le ragioni principali erano il prezzo elevato del platino e la sua sensibilità ai veleni.



Processo della camera di piombo

Un altro cambiamento significativo si è verificato nei primi anni '60 con l'introduzione del cosiddetto doppio assorbimento processo, in cui parte del triossido di zolfo formato viene rimosso tra due fasi di conversione.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazioni e termodinamica

Le reazioni coinvolte nella produzione di acido solforico dallo zolfo elementare comportano la generazione di anidride solforosa dallo zolfo elementare (reazione 1), seguita dall'ossidazione catalitica dell'anidride solforosa (reazione 2) e dall'assorbimento del triossido di zolfo formato in acqua (reazione 3):

$$\mathrm{S}\,(l) + \mathrm{O_2}\,(g) \rightarrow \mathrm{SO_2}\,(g) \qquad \Delta_\mathrm{r}H_{298} = -298.3\ \mathrm{kJ/mol} \qquad (1)$$

$$\mathrm{SO_2}\,(g) + 1/2\,\mathrm{O_2}\,(g) \rightleftarrows \mathrm{SO_3}\,(g) \qquad \Delta_\mathrm{r}H_{298} = -98.5\ \mathrm{kJ/mol} \qquad (2)$$

$$\mathrm{SO_3}\,(g) + \mathrm{H_2O}\,(l) \rightarrow \mathrm{H_2SO_4}\,(l) \qquad \Delta_\mathrm{r}H_{298} = -130.4\ \mathrm{kJ/mol} \qquad (3)$$

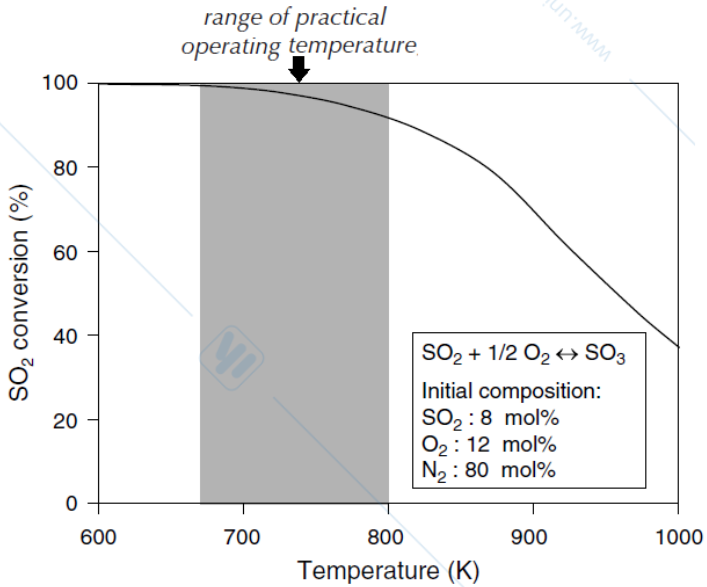
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

COSÌ 2 Reazione di conversione

L'ossidazione dell'anidride solforosa è termodinamicamente favorita dalla bassa temperatura. La conversione è (quasi) completa fino a temperature di circa 700 K.

La temperatura ideale deve essere un compromesso tra la conversione ottenibile (termodinamica) e la velocità con cui questa conversione può essere ottenuta (cinetica). La pressione elevata è termodinamicamente favorevole, ma l'effetto della pressione è piccolo.



Equilibrium conversion of SO_2 to SO_3

È importante che l'anidride solforosa venga convertita in anidride solforosa in modo quasi quantitativo, non solo per ragioni economiche dell'impianto ma, soprattutto, per ragioni ambientali. Negli Stati Uniti le emissioni di anidride solforosa devono essere limitate

a 2 kg SO_2 per tonnellata metrica di acido solforico (come acido al 100%) prodotta. Ciò equivale a una conversione di anidride solforosa del 99,7%

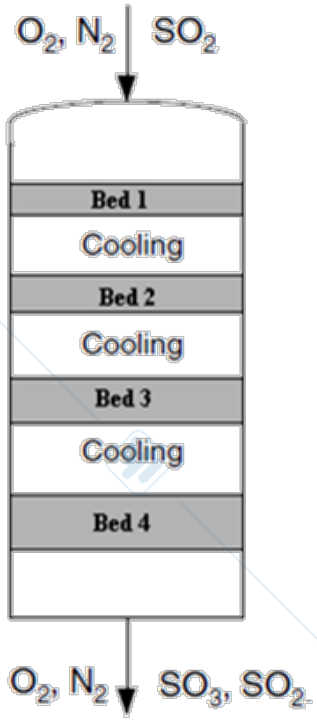
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

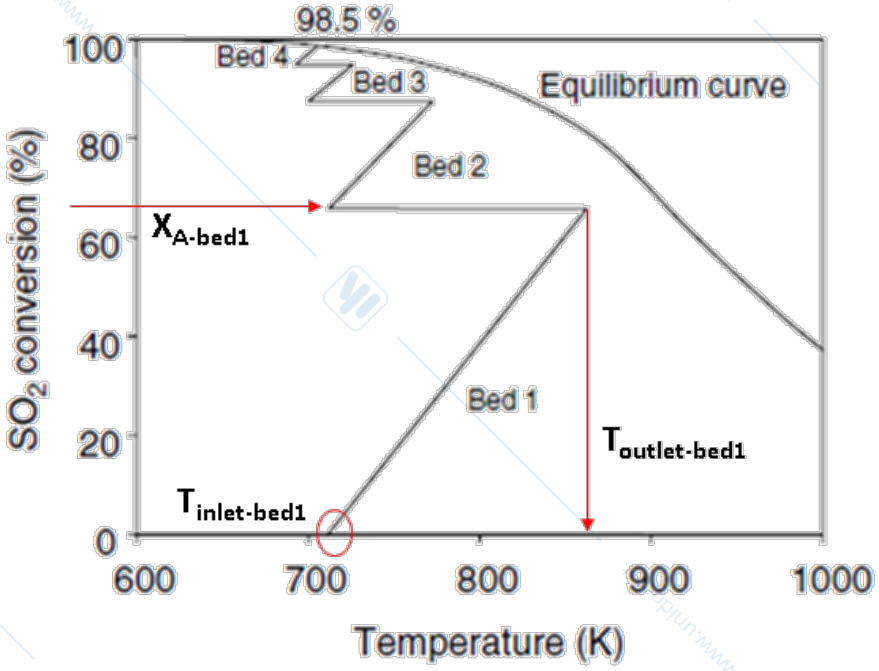
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

COSÌ $_2$ Reazione di conversione

L'ossidazione di SO_2 è una reazione di equilibrio esotermico, aumentando la conversione la temperatura aumenta, portando a conversioni di equilibrio più basse ottenibili. La conversione di equilibrio a 710 K è di circa il 98% ma, a causa della temperatura adiabatica aumento, conversioni solo del 60-70% sono ottenibili in un unico letto catalitico.

In pratica, questo viene superato utilizzando più letti di catalizzatore (solitamente quattro) con raffreddamento intermedio. La maggior parte della conversione si ottiene nel primo letto. La temperatura di ingresso del primo letto è di circa 700 K e la temperatura di uscita è di 865 K o più, a seconda della concentrazione di anidride solforosa nel gas. Il successivo abbassamento della temperatura tra i letti garantisce una conversione complessiva del 98-99%





www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

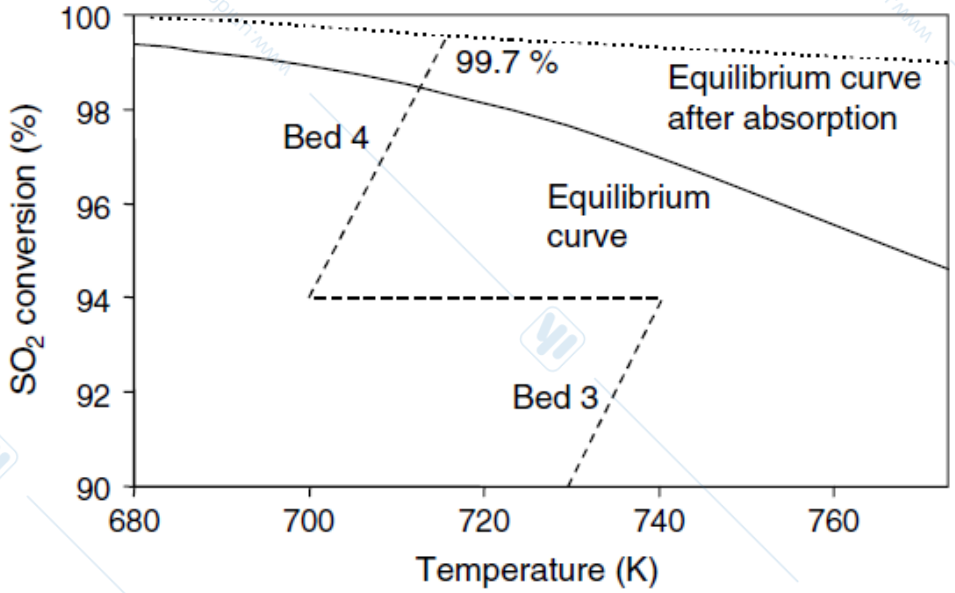
COSÌ 2 Reazione di conversione

I moderni impianti di acido solforico utilizzano SO intermedio 3

assorbimento dopo il secondo o, più comunemente, il

terzo letto catalitico. La rimozione intermedia del triossido di zolfo dalla corrente gassosa consente la conversione dell'anidride solforosa “oltre l'equilibrio termodinamico”. L'immagine mostra le curve di equilibrio per la conversione dell'anidride solforosa con e senza rimozione intermedia del triossido di zolfo. Illustra che si ottiene una conversione complessiva superiore al 99%. Questo è sufficiente per soddisfare gli attuali standard ambientali.

$$SO_2\,(g) + 1/2\,O_2\,(g) \rightleftarrows SO_3\,(g)$$

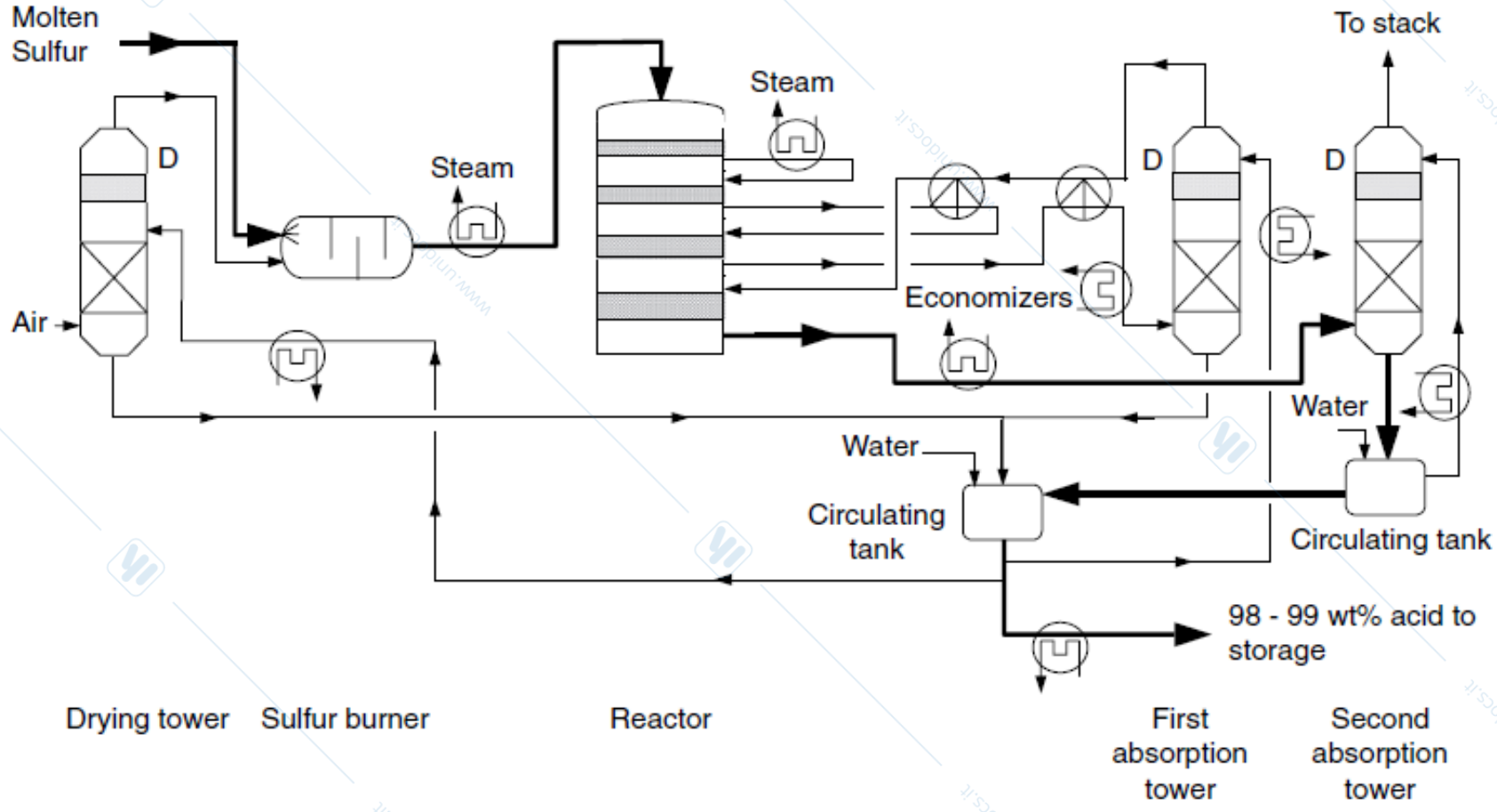


Effect of interstage absorption of SO_3 on SO_2 oxidation

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Moderno processo di produzione di acido solforico

Flow scheme of a sulfuric acid plant with two absorption towers.

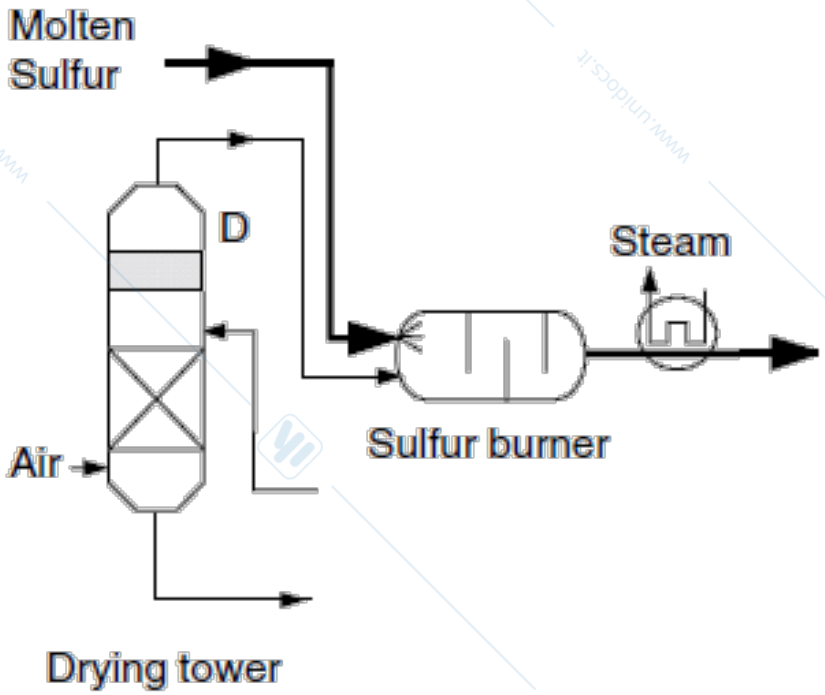


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Moderno processo di produzione di acido solforico

Si possono distinguere tre sezioni principali, ovvero combustione di zolfo per produrre anidride solforosa (bruciatore di zolfo), ossidazione catalitica di anidride solforosa per formare triossido di zolfo e assorbimento di anidride solforica in acido solforico concentrato (torri di assorbimento).

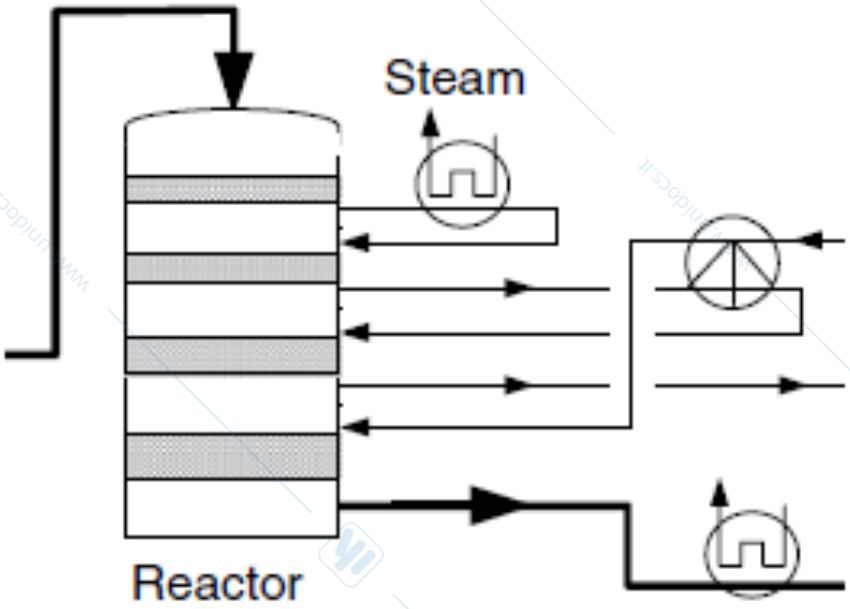


L'aria secca e lo zolfo fuso atomizzato vengono introdotti nel bruciatore a zolfo, che è una camera di combustione orizzontale rivestita in mattoni. Un alto grado di atomizzazione e una buona miscelazione sono fattori chiave per produrre una combustione efficiente. Alcuni modelli di bruciatori a zolfo contengono deflettori o prese d'aria secondarie per favorire la miscelazione. La maggior parte del calore di combustione viene utilizzata per generare vapore ad alta pressione in una caldaia a calore residuo, che riduce la temperatura del gas alla temperatura di ingresso desiderata del primo letto di catalizzatore.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Moderno processo di produzione di acido solforico



Come si è visto sopra il reattore, un letto a quattro catalizzatori, è il cuore del processi.

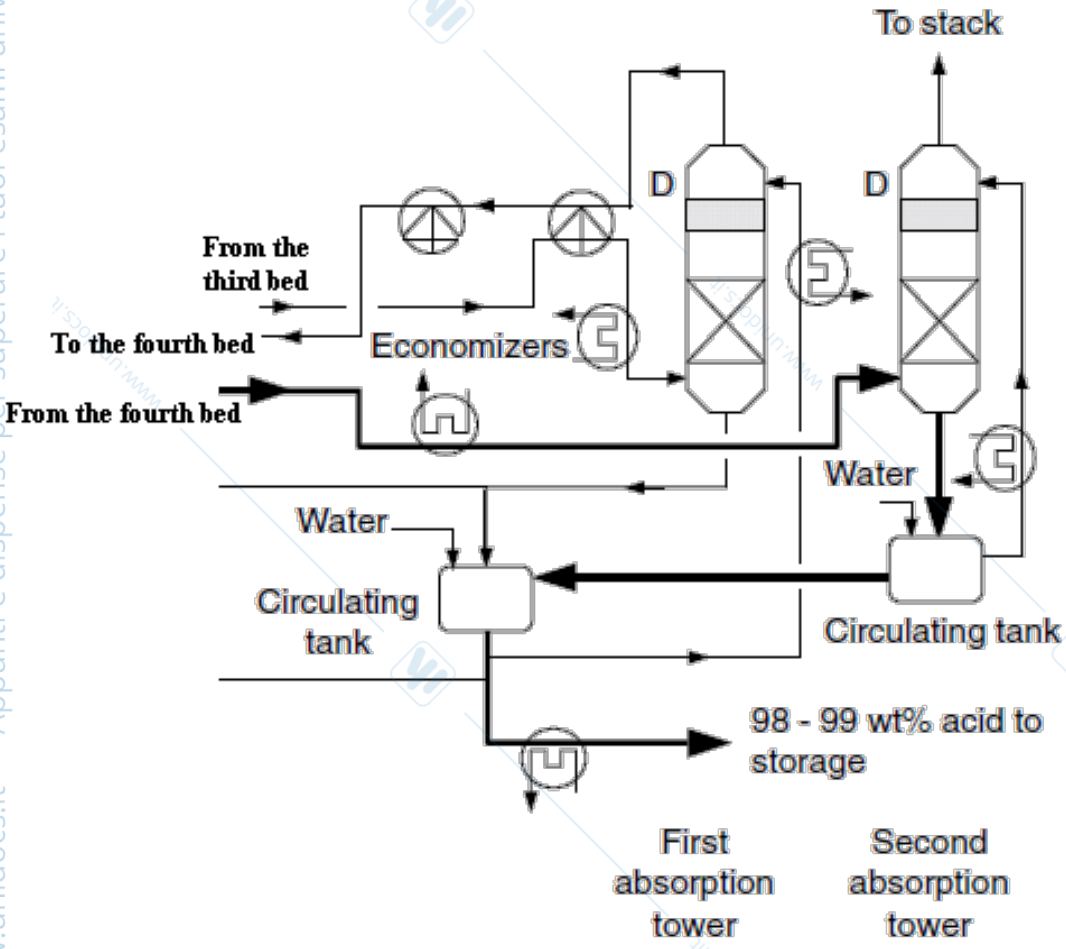
Il calore di reazione dell'ossidazione dell'anidride solforosa aumenta notevolmente la temperatura nel primo letto. I gas caldi in uscita vengono raffreddati prima di entrare nel secondo letto, dove avviene l'ulteriore conversione. Il gas che esce da questo letto viene raffreddato mediante scambio termico. Successivamente subisce un'ulteriore trasformazione nel terzo letto, dopodiché viene raffreddato e alimentato alla prima torre di assorbimento.

La vita dei moderni catalizzatori di vanadio può durare fino a 20 anni, tipicamente almeno cinque anni per il primo e il secondo letto e almeno 10-15 anni per il terzo e quarto letto.

Il catalizzatore a base di vanadio è supportato su un supporto ceramico. Poroso silice e allumina sono ampiamente utilizzate nella catalisi eterogenea.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Moderno processo di produzione di acido solforico



Le correnti in uscita dal terzo reattore vengono raffreddate prima di entrare nella prima torre di adsorbimento. Il gas in uscita dalla torre di assorbimento viene riscaldato mediante scambio termico con il gas proveniente dal terzo e dal secondo letto di conversione e quindi entra nel quarto letto di catalizzatore, dove la maggior parte dell'anidride solforosa rimanente viene convertita in anidride solforica (conversione complessiva> 99,7%). La torre di assorbimento finale rimuove questo anidride solforica dal flusso di gas prima del rilascio nell'atmosfera. Il flusso del prodotto viene quindi alimentato in due serbatoi circolanti dove si forma la formazione di acido solforico.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di zolfo

Lo zolfo è prodotto come sottoprodotto della lavorazione di materie prime contenenti zolfo, che producono un gas di scarico ricco di idrogeno solforato. Idrogeno solforato (H_2S) ottenuto per assorbimento di ammina da gas contenente idrogeno solforato come gas naturale acido e gas di scarico da unità di hydrotreating o impianti di gasi fi cazione del carbone, viene spesso convertito in zolfo elementare (95–97%) con il processo "Claus".

La reazione complessiva può essere rappresentata semplicemente dalla reazione altamente esotermica:

$$2\,H_2S + O_2 \rightleftarrows S_2 + 2\,H_2O \qquad \Delta_r H_{298} = -444\ \text{kJ/mol} \qquad (4)$$

Ma in realtà la chimica è molto più complessa. In pratica, la reazione complessiva si realizza in due fasi:

$$2\,H_2S + 3\,O_2 \rightarrow 2\,SO_2 + 2\,H_2O \qquad \Delta_r H_{298} = -1058\ \text{kJ/mol} \qquad (5)$$

$$2\,H_2S + SO_2 \rightleftarrows 3/2\,S_2 + 2\,H_2O \qquad \Delta_r H_{298} = -147\ \text{kJ/mol} \qquad (6)$$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di zolfo

Nella prima fase (reazione 5) un terzo dell'idrogeno solforato viene ossidato a zolfo e acqua, quindi l'idrogeno solforato rimanente (non reagito) reagisce con l'anidride solforosa formata convertendolo in zolfo (reazione 6). Così è possibile per una quantità sub-stechiometrica di ossigeno alimentata all'impianto. Il recupero dello zolfo in questa fase termica è limitato al 50-70% a causa dell'equilibrio, che si sposta a sinistra a temperature più elevate.

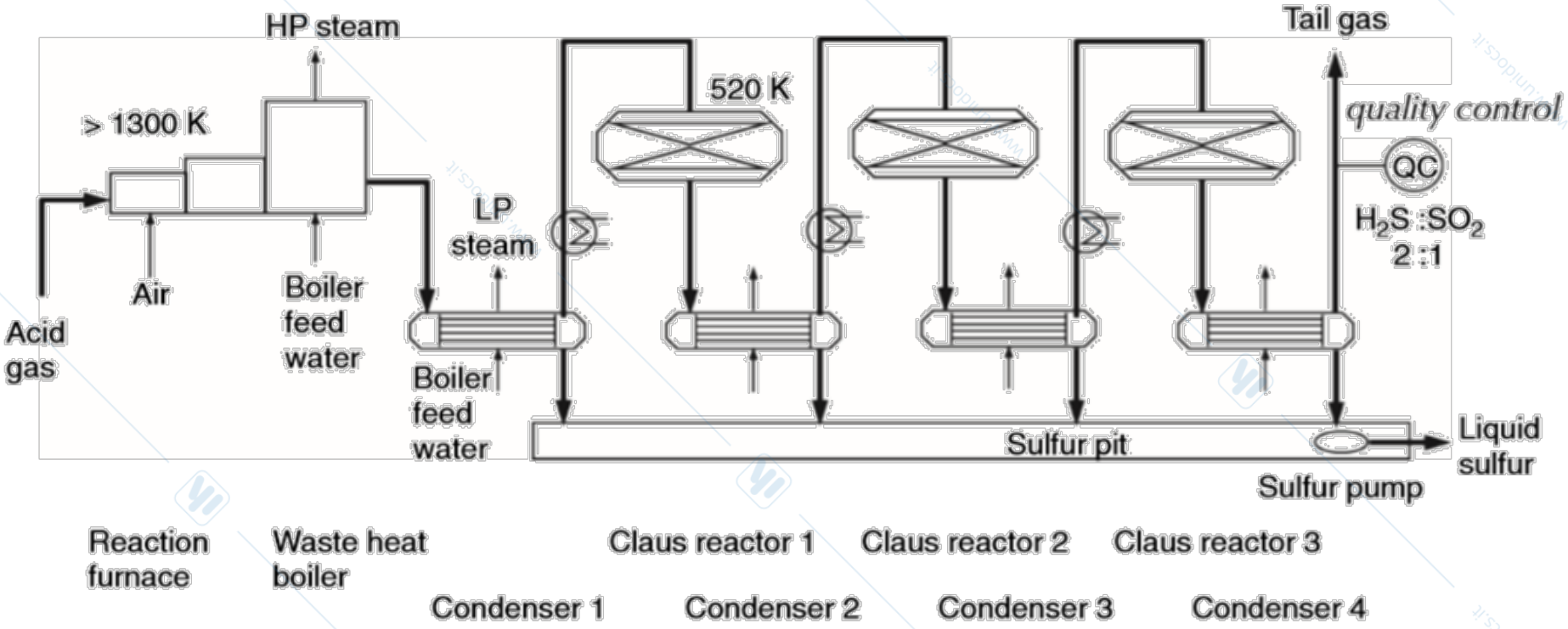
Per aumentare la conversione, vengono aggiunti convertitori catalitici (reattori Claus nello schema di flusso), che funzionano a temperature relativamente basse. In pratica, circa il 95% dell'idrogeno solforato viene convertito in zolfo.

Il processo Claus è ampiamente applicato nelle raffinerie e negli impianti di trattamento del gas naturale. Nel mondo sono in funzione circa 1500 impianti con una capacità media di 100 t / g di zolfo. Con normative più severe, la concentrazione di composti solforati residui nel gas di coda di un impianto Claus è ancora inaccettabile. Sviluppi come il processo SCOT e il cosiddetto processo SuperClaus hanno portato a recuperi di zolfo di quasi il 100%. Un processo noto come recupero di zolfo redox liquido può essere utilizzato in processi su piccola scala.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di zolfo

Flow scheme of a typical Claus process.

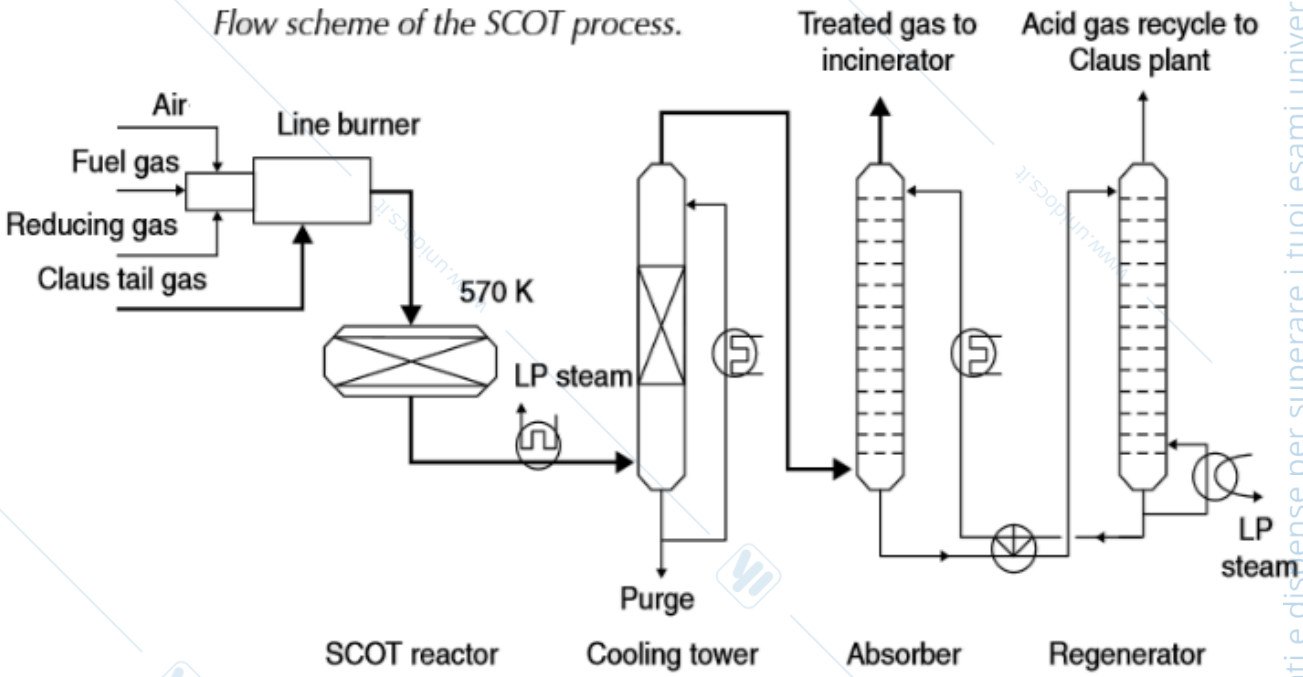


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo SCOT (Shell Claus Off-gas Treating)

Nel processo SCOT, tutto il contenuto di zolfo componenti nell'off-gas Claus (SO_2, CS_2, COS) vengono convertiti in idrogeno solforato in presenza di idrogeno e un catalizzatore. Il gas di coda Claus viene iniettato in un bruciatore speciale, che produce gas riducenti (H_2 e CO) di combustione incompleta del carburante. Se disponibile, un file può essere utilizzata anche una fonte esterna di gas riducente.



Nel reattore SCOT, la conversione in idrogeno solforato avviene per reazione con l'idrogeno. Dopo il raffreddamento del gas, l'idrogeno solforato può essere rimosso dalla corrente gassosa mediante assorbimento in una soluzione di alcanolammina.

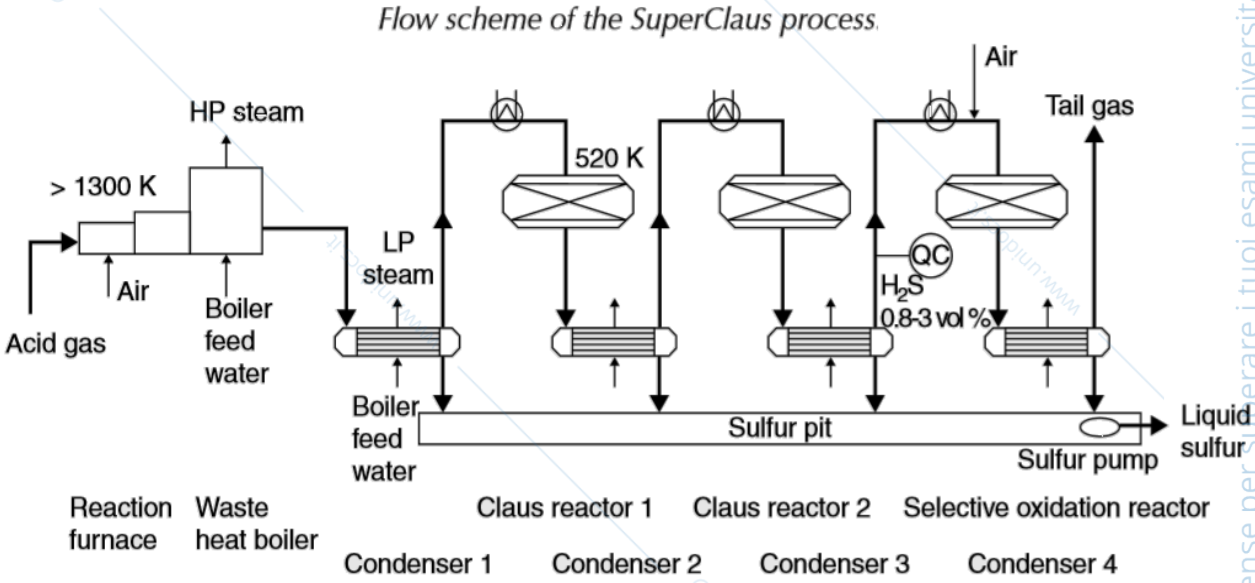
Una quantità apprezzabile di anidride carbonica è presente nel flusso di gas all'assorbitore, quindi l'assorbimento di idrogeno solforato dovrebbe essere selettivo. Ciò si ottiene scegliendo le condizioni nell'assorbitore in modo tale che il legame dell'idrogeno solforato con l'ammina sia forte, mentre la reazione dell'anidride carbonica con l'ammina avviene a malapena.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo SuperClaus

Il processo si basa sull'utilizzo di un catalizzatore di ossidazione selettiva nell'ultimo stadio del reattore, aumentando il recupero di zolfo a circa il 99%. Il catalizzatore catalizza l'ossidazione diretta dell'idrogeno solforato in zolfo elementare. A causa della bassa temperatura di esercizio, l'equilibrio viene spostato a destra, quindi è possibile ottenere un'elevata conversione in zolfo. Il più importante



Le differenze con il processo Claus sono l'uso di un reattore ad ossidazione selettiva e di un'aria meno sensibile e più fl essibile. Il

La carica di gas acido viene bruciata nella fase termica in una quantità substechiometrica di ossigeno in modo che l'H_2 S: COSÌ $_2$ il rapporto è molto più alto del valore convenzionale di 2: 1. Quindi, dopo che i due reattori Claus quasi tutta l'anidride solforosa è stata convertita,

mentre l'idrogeno solforato è ancora presente. Questo flusso viene miscelato con l'aria in eccesso prima che entri nel reattore di ossidazione. Nella fase finale di condensazione dello zolfo il gas di coda viene incenerito. Il recupero dello zolfo nell'impianto SuperClaus non è così elevato come può essere ottenuto negli impianti SCOT perché i composti dello zolfo come il disolfuro di carbonio e il solfuro di carbonile non vengono convertiti. Tuttavia, è possibile convertire questi composti in idrogeno solforato mediante idrogenazione prima dell'ossidazione selettiva.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Recupero di zolfo Redox liquido

Nei processi su piccola scala (diciamo <10 t / d di zolfo) la velocità e la composizione del flusso di gas non sono generalmente costanti. Questo da solo rende le tecnologie di cui sopra meno applicabili. Inoltre, gli impianti Claus richiedono un grande investimento, che non è economico per applicazioni su piccola scala. Un'alternativa è aggiungere un catalizzatore al liquido utilizzato per l'assorbimento dell'idrogeno solforato dai gas di scarico e convertire l'idrogeno solforato direttamente in zolfo elementare:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow S_{2+} 2H_2O \; \Delta_r H_{298} = -444 \text{ kJ / mol}$$

A questo proposito si potrebbe parlare di un reattore multifunzionale. Sono stati sviluppati diversi processi basati su vari sistemi catalitici. I catalizzatori a base di vanadio sembravano funzionare bene e sono stati utilizzati in molti impianti. A causa di preoccupazioni ambientali ed economiche sono state sviluppate nuove generazioni di catalizzatori, compresi i biosistemi.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Acido nitrico

La storia dell'acido nitrico (HNO_3) la produzione risale all'VIII secolo. Dal Medioevo in poi, l'acido nitrico veniva prodotto principalmente dal salnitro (nitrato di potassio, KNO_3) e acido solforico. Nel diciannovesimo secolo, salnitro del Cile (nitrato di sodio, $NaNO_3$) salnitro in gran parte sostituito. All'inizio del XX secolo sono state introdotte nuove tecnologie di produzione. Il rapido sviluppo di un processo per la produzione di l'ammoniaca (prima dal carbone, poi dal gas naturale o dalla nafta) ha reso possibile una via commerciale per la produzione di acido nitrico basata sull'ossidazione catalitica dell'ammoniaca con l'aria. Questo percorso, sebbene modernizzato, è ancora utilizzato per tutta la produzione commerciale di acido nitrico.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazioni e termodinamica

Oggigiorno, tutti i processi di produzione di acido nitrico sono basati sull'ossidazione dell'ammoniaca, per la quale la reazione complessiva si legge:

$$NH_3 + 2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O \quad \Delta_r H_{298} = -330\ kJ/mol \qquad (1)$$

Molte reazioni sono coinvolte nell'ossidazione, una rappresentazione semplificata delle quali è la seguente sequenza di reazioni: combustione dell'ammoniaca in ossido nitrico (reazione 2), ossidazione dell'ossido nitrico (reazione 3) e assorbimento del biossido di azoto in acqua (reazione 4):

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O \qquad \Delta_r H_{298} = -907\ kJ/mol \qquad (2)$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \qquad \Delta_r H_{298} = -113{,}8\ kJ/mol \qquad (3)$$

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO \qquad \Delta_r H_{298} = -37\ kJ/mol \qquad (4)$$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

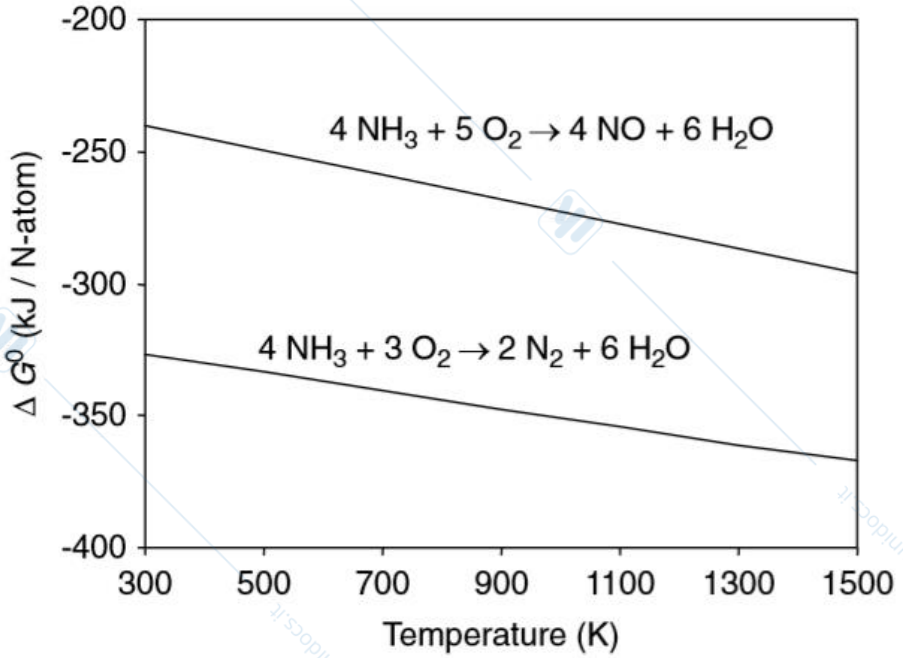
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ossidazione dell'ammoniaca

L'ossidazione dell'ammoniaca (reazione 2) è altamente esotermica e molto rapida. Tuttavia, il sistema di reazione ha una forte tendenza alla formazione di azoto:

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O \qquad \Delta_r H_{298} = -1261\ kJ/mol \qquad (5)$$

La figura illustra ciò presentando l'energia di Gibbs di formazione delle reazioni 2 e 5. Chiaramente, la formazione di azoto è termodinamicamente molto più favorevole. Questo può essere superato utilizzando un catalizzatore selettivo e un tempo di residenza breve (10^{-4} –10^{-3} s) ad alta temperatura.



Gibbs free energy of formation ΔG^0 in the oxidation of ammonia at 1 bar

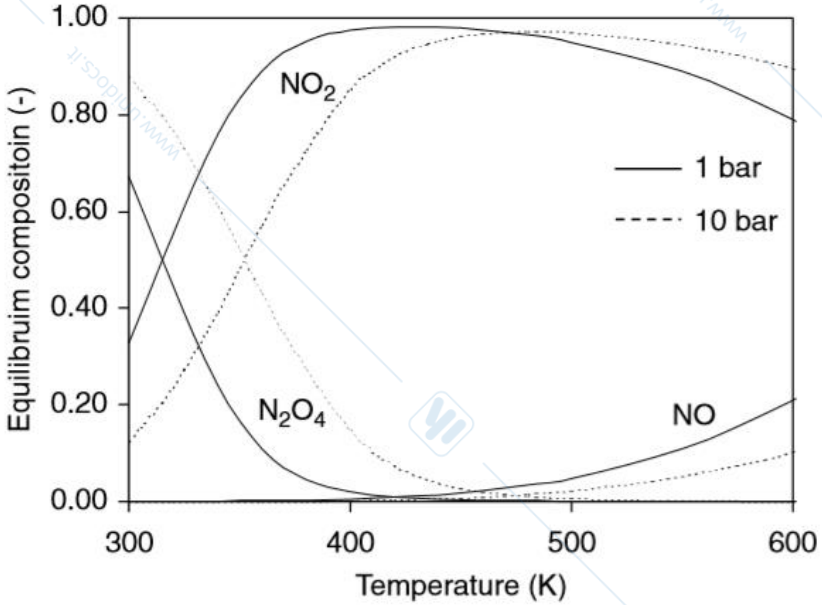
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ossidazione dell'ossido nitrico e assorbimento in acqua

L'ossidazione dell'ossido nitrico (NO) a biossido di azoto (NO 2) (la reazione 3) è una reazione non catalizzata. I dati termodinamici in figura mostrano che la conversione dell'ossido nitrico è favorita dalle basse e alte temperature

pressione.



Influence of temperature and pressure on the equilibrium composition (mol/mol total N compounds) of a mixture of $NO/NO_2/N_2O_4$ (starting from a stoichiometric mixture of NO and O_2).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ossidazione dell'ossido nitrico e assorbimento in acqua

Biossido di azoto (NO_2) è in equilibrio con il suo dimero diazoto tetrossido (N_2O_4). L'ossidazione dell'ossido nitrico è una reazione famosa perché sembra essere una delle poche reazioni del terzo ordine conosciute:

$$rNO = - k \cdot p_2 NO \cdot pO_2 \qquad (6)$$

Inoltre, una particolarità dell'ossidazione è il fatto che il suo coefficiente di velocità di reazione aumenta al diminuire della temperatura. Pertanto, questa reazione è favorita dalla bassa temperatura non solo termodinamicamente ma anche cineticamente. I dati suggeriscono un meccanismo di reazione graduale. Il processo di assorbimento del biossido di azoto in acqua (reazione 4) è piuttosto complesso perché possono verificarsi diverse reazioni, sia in fase liquida che in fase gassosa. Ai fini pratici la reazione semplificata (4) è soddisfacente. Un punto peculiare è che nella reazione non è solo il desiderato

prodotto (HNO_3) formata ma anche parte del reagente (NO) viene ricostituita. Inoltre, poiché la reazione 4 avviene nella fase liquida, mentre l'ossidazione di NO (reazione 3) avviene nella fase gassosa, la velocità di trasferimento di massa tra i gas

e la fase liquida gioca un ruolo importante.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi

Le condizioni ottimali per l'ossidazione dell'ammoniaca sono alta temperatura, breve tempo di permanenza (per ridurre al minimo le reazioni collaterali e successive) e bassa pressione. In pratica, queste condizioni vengono realizzate impiegando un reattore costituito da più strati di una rete catalitica tessuta, composta da platino rinforzato con rodio. A causa della cristallizzazione e dell'erosione all'elevata velocità del gas applicata, parte del platino viene persa con il gas prodotto. In pratica, questo è un fattore di costo significativo. La durata del catalizzatore varia da diversi mesi a un anno.

La scelta della pressione del reattore non è banale. In pratica, gli impianti a pressione più elevata sono i più comuni, a causa delle dimensioni ridotte delle apparecchiature e dei minori costi di capitale, e perché l'assorbimento del biossido di azoto è un processo che funziona meglio ad alta pressione. Tuttavia, una pressione più alta riduce l'efficienza ossidativa (percentuale di ammoniaca convertita in NO).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi

Pertanto, esiste un dilemma: dovrebbe essere applicata una pressione bassa o alta?

In pratica, vengono utilizzate diverse opzioni; sia l'ossidazione che l'assorbimento vengono effettuati a pressione atmosferica, oppure viene utilizzata una combinazione di bassa pressione per il reattore di ossidazione e alta pressione per il processo di assorbimento. Attualmente gli impianti a pressione atmosferica sono obsoleti.

La tabella seguente riassume i parametri adottati in ogni impianto del processo di produzione di acido nitrico

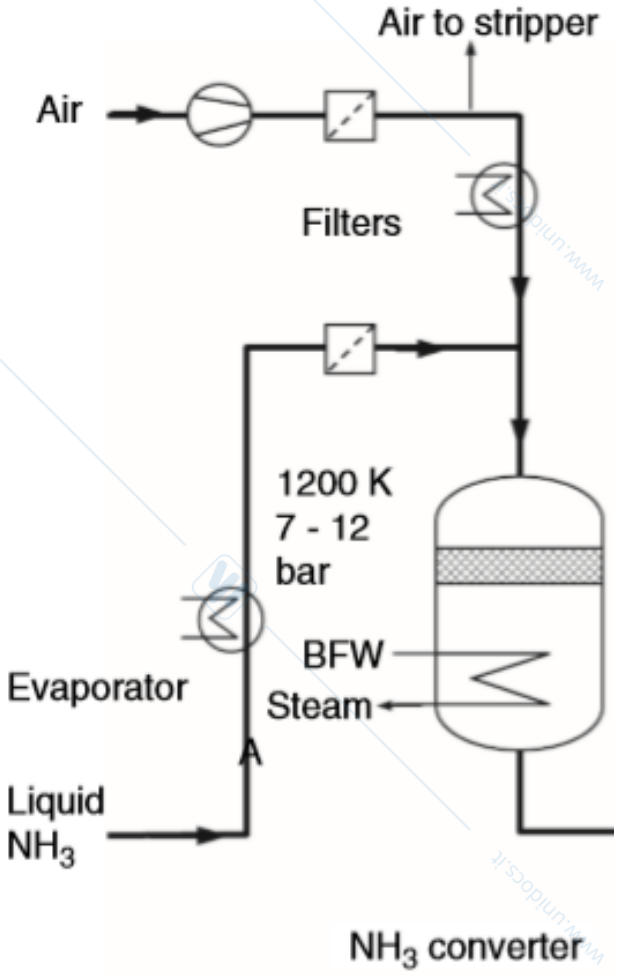
Parameter	Atmospheric pressure	Intermediate pressure		High pressure	
		single	dual	single	dual
Converter pressure (bar)	1–1.4	3–6	0.8–1	7–12	4–5
Absorption pressure (bar)	1–1.3	3–6	3–5	7–12	10–15
Acid strength (wt%)	49–52	53–60	55–69	52–65	60–62
NH_3 to HNO_3 conversion (%)	93	88–95	92–96	90–94	94–96
NH_3 to NO conversion (%)	97–98	96	97–98	95	96
Pt loss, g/t HNO_3	0.05	0.10	0.05	0.30	0.1
Catalyst temperature, average (K)	1100	1150	1100	1200	1150
Typical catalyst life, months	8–12	4–6	8–12	1.5–3	4–6

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo a pressione singola

La temperatura del catalizzatore e la pressione di esercizio più elevate (7–12 bar) consentono un recupero energetico più ef fi ciente. Sia l'ammoniaca che l'aria sono filtrate per rimuovere le impurità come ruggine e altri particolati presenti nelle materie prime. L'aria compressa e l'ammoniaca gassosa vengono miscelate in modo che vi sia ossigeno in eccesso (circa 10 vol.% Di ammoniaca nella miscela) e vengono fatte passare su una pila di diverse garze di catalizzatore di platino per produrre ossido nitrico (NO) e acqua. I gas risultanti vengono raffreddati rapidamente, generando così vapore che può essere utilizzato per alimentare la turbina a vapore che aziona i compressori.

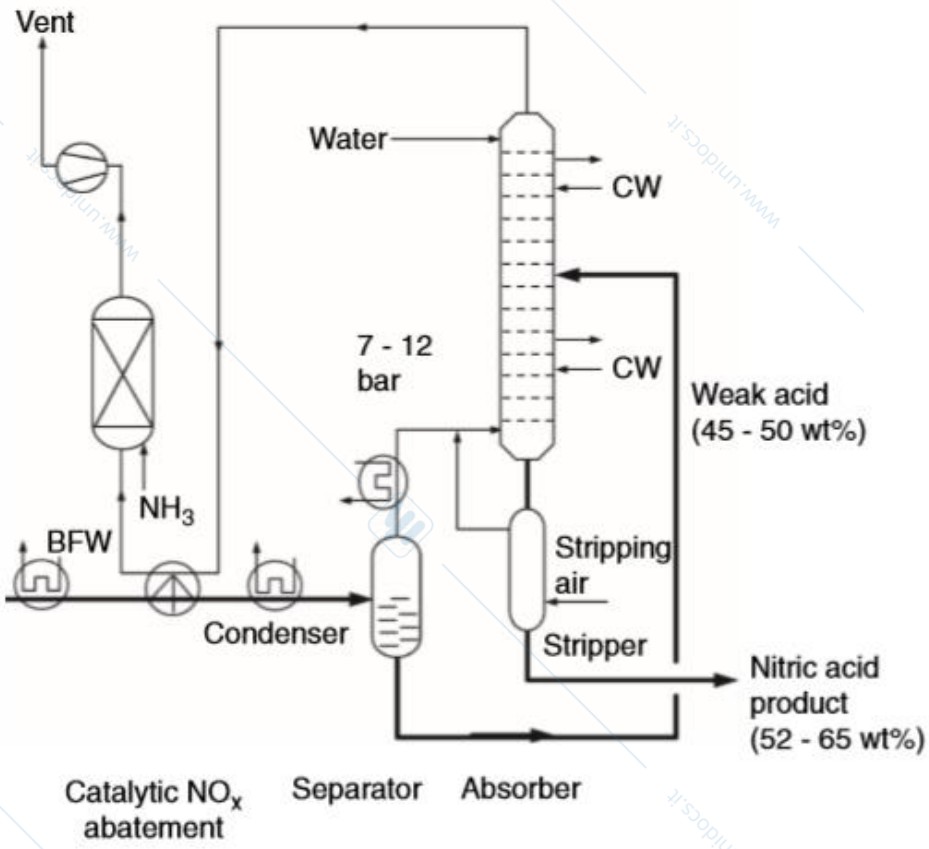


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

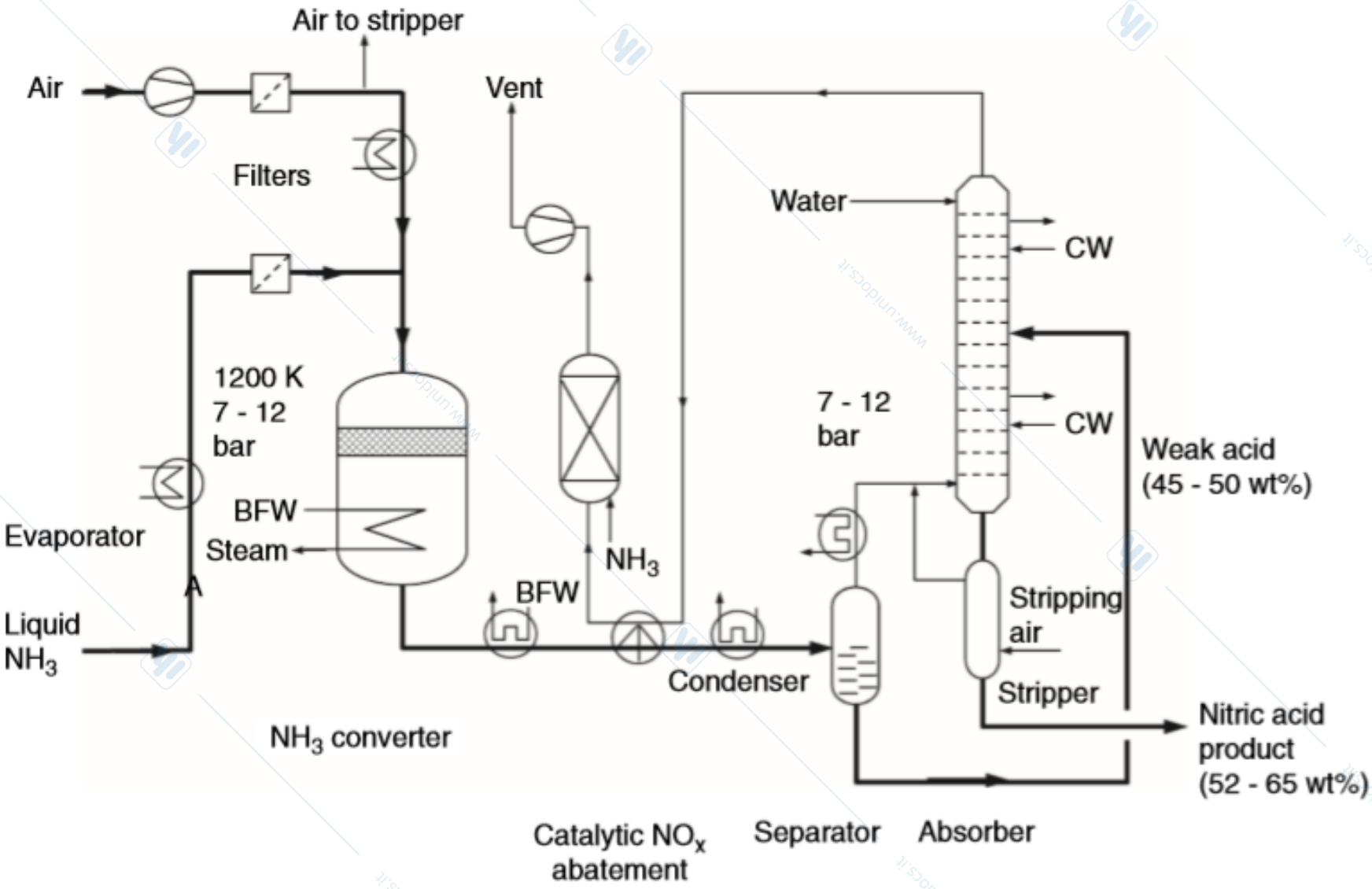
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo a pressione singola

Dopo il raffreddamento, l'ossido nitrico viene ulteriormente ossidato per formare azoto biossido (NO_2) in equilibrio con il suo dimero, (N_2O_4). Nel condensatore avviene la condensazione dell'acido nitrico (debole). Il la scelta dei materiali è fondamentale a causa delle condizioni di elevata acidità. La corrente di acido debole viene successivamente separata dalla miscela di gas e alimentata alla colonna di assorbimento. I gas in uscita dal separatore vengono miscelati con aria secondaria (dallo stripper) per migliorare l'ossidazione dell'ossido nitrico, e quindi alimentati sul fondo dell'assorbitore, dove la miscela di equilibrio di biossido di azoto e tetrossido di diazoto viene assorbita in acqua, producendo acido nitrico. Viene contattato l'acido nitrico che lascia il fondo dell'assorbitore con aria in uno stripper per rimuovere gli NOx disciolti (NO e NO_2) dal prodotto di acido nitrico. Il gas che esce dalla parte superiore dell'assorbitore La colonna contiene ossidi di azoto (NOx) residui, che devono essere rimossi per motivi ambientali prima di sfiatare nell'atmosfera.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari



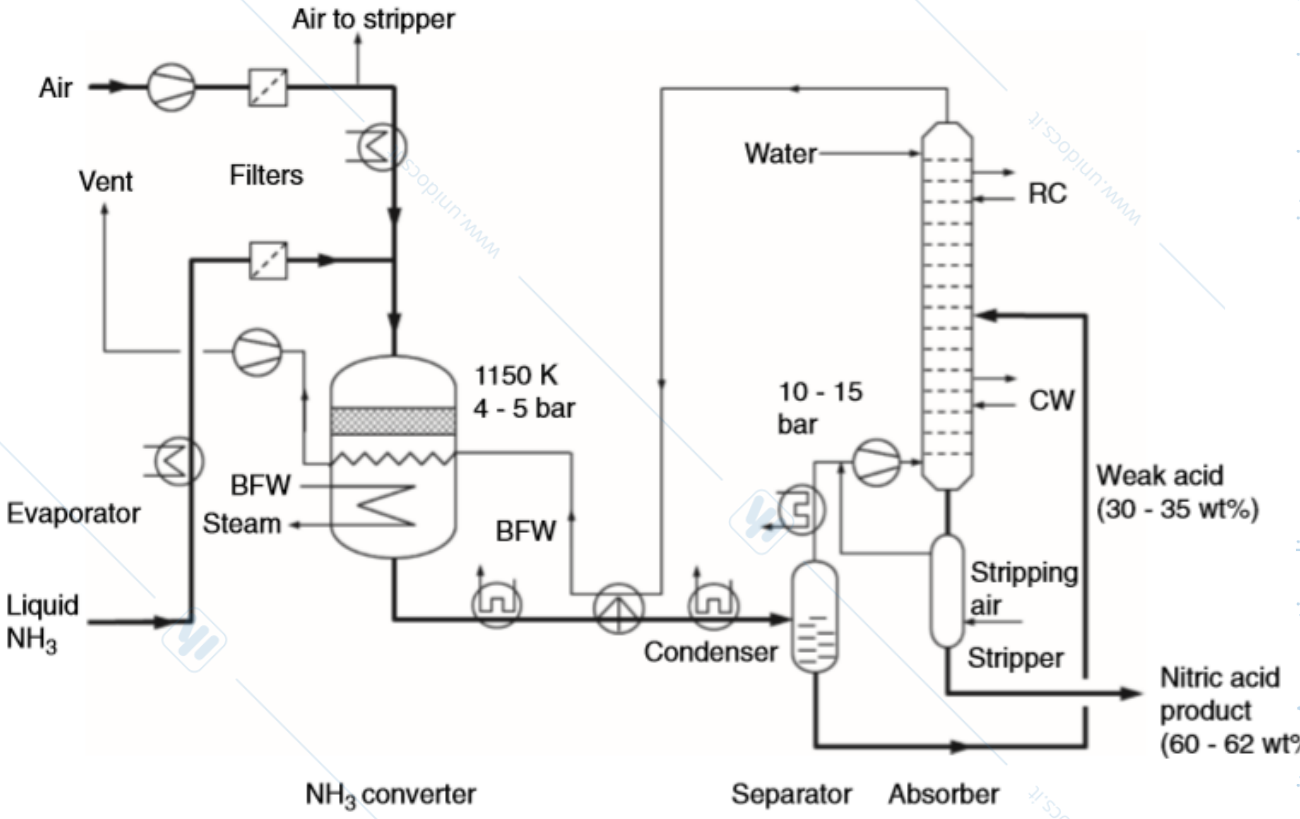
Flow scheme of a single-pressure nitric acid plant (high pressure) using catalytic NO_x abatement (SCR).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo a doppia pressione

La principale modifica nello schema di flusso è l'aggiunta di un compressore tra lo stadio di conversione dell'ammoniaca e lo stadio di assorbimento. Un'altra differenza in questo schema è il modo in cui si ottiene l'abbattimento degli NOx, cioè mediante un assorbimento prolungato. L'assorbimento prolungato è particolarmente adatto per l'assorbimento ad alta pressione. Negli impianti a media pressione in generale sono necessarie due colonne di assorbimento per raggiungere un livello accettabile di emissioni di NOx.



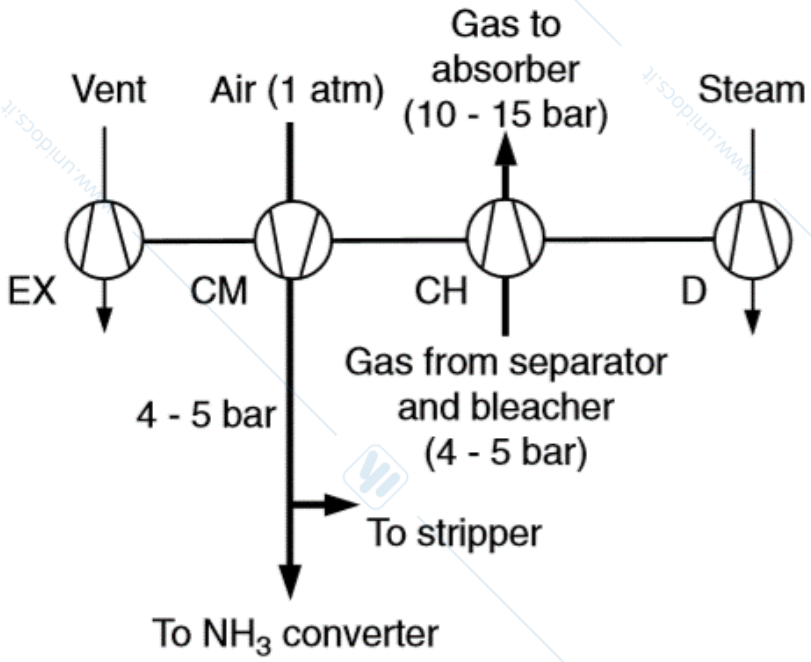
Flow scheme of a dual-pressure nitric acid plant using extended absorption for NO_x abatement.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Compressione / espansione

Per molte ragioni le operazioni di compressione ed espansione possono essere considerate il cuore del processo dell'acido nitrico. Sebbene i compressori e l'espansore nello schema di flusso precedente siano raffigurati come unità indipendenti, in realtà fanno parte di una macchina. La figura seguente mostra la combinazione compressore / espansore di impianti a doppia pressione. Come si può vedere, l'energia richiesta per la compressione è in parte fornita dall'espansione del gas di coda dall'assorbitore. Il driver del trucco, che di solito è una turbina a vapore, o occasionalmente un motore elettrico, fornisce il resto dell'energia richiesta. Compressori, espansore e driver del make-up condividono tutti un albero comune.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Abbattimento NOx

Le normative ambientali richiedono la rimozione degli NOx dai gas per essere scaricati nell'atmosfera, a causa del loro impatto dannoso sull'ambiente. Esempi di gas contenenti NOx provenienti da fonti fisse sono i gas di scarico delle centrali elettriche e i gas di scarico delle turbine a gas e degli impianti di acido nitrico. a concentrazione di ossidi nitrici nel gas in uscita da un assorbitore convenzionale in un impianto di acido nitrico è di circa 2000 ppmv, mentre le normative richiedono concentrazioni massime di 200 ppmv o anche inferiori a seconda della legislazione locale. I metodi più comunemente utilizzati per l'abbattimento degli NOx negli impianti esistenti sono (una combinazione di) riduzione catalitica selettiva (SCR), riduzione catalitica non selettiva (NSCR) e assorbimento prolungato. Per i nuovi impianti di acido nitrico, le emissioni di NOx possono essere ben controllate utilizzando processi ingegneristici avanzati, come i processi con acidi forti.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

SCR di riduzione catalitica selettiva

In SCR, NOx viene convertito in azoto riducendolo con ammoniaca:

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \qquad \Delta_r H_{298} = -408\ kJ / mol\ NO \qquad (7)$$

$$2NO_2 + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 3N_2 + 6H_2O \qquad \Delta_r H_{298} = -669\ kJ / mol\ NO_2 \qquad (8)$$

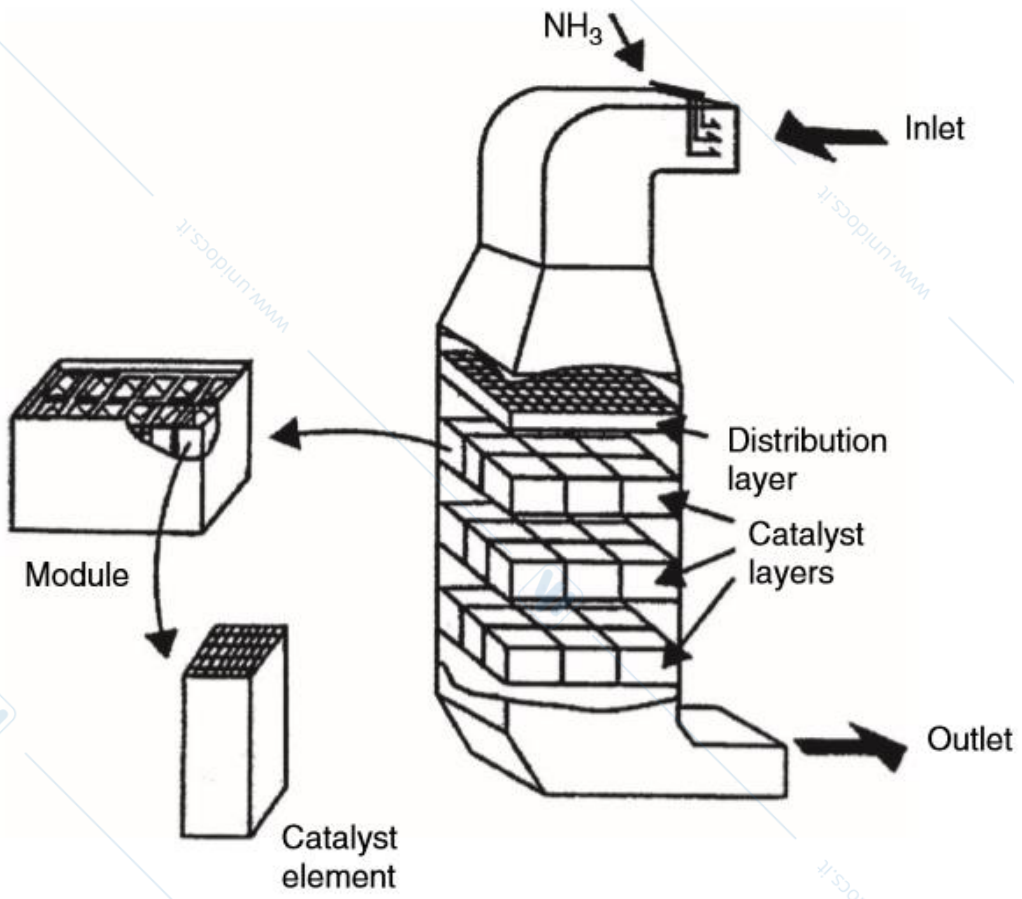
Questo processo è chiamato “selettivo” perché l'ossigeno in eccesso non viene consumato. La variabile principale che influenza la riduzione degli NOx è la temperatura. A una temperatura troppo bassa, il tasso è troppo basso, con conseguente scivolamento dell'ammoniaca. Inoltre, si possono formare depositi solidi. A una temperatura troppo alta, la concentrazione di uscita di NOx aumenta a causa dell'ossidazione dell'ammoniaca in NOx. Inoltre, temperature eccessive possono danneggiare il catalizzatore. In genere, l'intervallo di temperatura ottimale è compreso tra 420 e 670 K. Poiché il processo SCR può funzionare a qualsiasi pressione, è una valida alternativa di controllo per il retrofit degli impianti di acido a bassa pressione esistenti e per i nuovi impianti. Un altro vantaggio tecnico è che, poiché l'aumento della temperatura attraverso il letto del reattore SCR è piccolo, non sono necessarie apparecchiature per il recupero di energia (ad esempio, caldaie a calore residuo e turboespansori ad alta temperatura).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

SCR di riduzione catalitica selettiva

I catalizzatori hanno solitamente la forma di favi (catalizzatore monolitico) o piastre parallele. I principali vantaggi di questi catalizzatori sagomati per SCR sono la bassa caduta di pressione, l'ampia superficie e la buona resistenza alla polvere. Il costo del catalizzatore può ammontare al 40-60% dei costi operativi ed è necessario sostituire il catalizzatore ogni 2-3 anni.

I principali svantaggi del sistema SCR sono gli alti costi coinvolti.



Structure of an SCR monolith reactor.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Riduzione catalitica non selettiva NSCR

In NRSC, vengono utilizzati agenti riducenti semplici come l'idrogeno o il metano. In quel caso oltre agli NOx viene convertito l'ossigeno presente nei gas di scarico. La temperatura di reazione di NSCR è significativamente più alta di quella di SCR. Nei gas di scarico dei motori a combustione magra e delle centrali elettriche, è presente un grande eccesso di ossigeno e quindi la riduzione con semplici agenti riducenti di solito non è economica. Negli impianti ad acido nitrico, l'elevata temperatura di reazione richiesta è realizzata mediante scambio termico con il gas effluente dal convertitore di ammoniaca e aggiungendo un combustibile (solitamente gas naturale). La miscela gas / carburante passa quindi attraverso il riduttore catalitico dove il carburante reagisce nel

presenza di un catalizzatore con NOx e ossigeno per formare azoto elementare e acqua (e CO_2 se vengono utilizzati combustibili contenenti carbonio). Nonostante i costi del carburante associati, NSCR offre vantaggi che continuano a renderlo un'opzione praticabile per

applicazioni nuove e retrofit negli impianti di acido nitrico.

Characteristics of SCR and NSCR.

Characteristic	SCR	NSCR
Temperature (K)	420–670	970–1120
Reducing agent	Ammonia/urea	H_2, CH_4, naphtha
Reaction of O_2	no	yes
Removal efficiency (%)	85–95	~90

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Cloro

In origine, il cloro veniva prodotto dall'acido cloridrico. Nel primo processo di produzione all'inizio del diciannovesimo secolo il cloruro di idrogeno era ossidato dall'ossido di manganese (MnO2):

$$2HCl + MnO_2 \rightarrow MnO + H_2O + Cl_2 \qquad (1)$$

La resa era bassa, tipicamente il 30% del valore teoricamente ottenibile.

Nella seconda metà dell'Ottocento Deacon sviluppò un processo catalitico basato sull'ossidazione con aria:

$$4HCl + O_2 \rightarrow 2H_2O + Cl_2 \qquad \Delta_r H_{298} = -114{,}6\ kJ/mol \qquad (2)$$

In questo processo si potrebbe ottenere una resa del 75%.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Cloro

Al momento dello sviluppo dei processi chimici, era già noto che i processi elettrochimici erano possibili. Tuttavia, i generatori adatti e gli anodi stabili non erano ancora disponibili. Solo alla fine del XIX secolo furono introdotti i processi elettrochimici. Questi processi si basano sull'elettrolisi di una soluzione acquosa di cloruro di sodio (NaCl). Applicando una corrente continua si producono cloro, idrogeno e idrossido di sodio:

$$2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_{2+}Cl_2 \qquad (3)$$

Questo processo è chiamato processo cloro-alcali.

La tecnologia dell'elettrolisi non è limitata al cloruro di sodio. Occasionalmente, il cloruro di potassio viene utilizzato come materia prima, con conseguente idrossido di potassio come uno dei prodotti collaterali.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazioni per l'elettrolisi di NaCl

In pratica, tre principali tecnologie sono in uso per la produzione di cloro mediante elettrolisi del cloruro di sodio:

elettrolisi delle cellule di mercurio,

elettrolisi delle cellule del diaframma,

elettrolisi delle cellule della membrana.

Tutte le tecnologie hanno in comune che una soluzione acquosa di NaCl ("salamoia") viene alimentata a una cella di elettrolisi e che all'anodo si forma cloro:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\,e^- \quad (4.a)$$

Ad eccezione del processo con cella di mercurio, al catodo idrogeno e idrossile (OH^-) si formano ioni:

$$2H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (4.b)$$

Affinché questa reazione avvenga, è necessario selezionare un materiale catodico adatto, che consenta la produzione di idrogeno. È noto che molti materiali sono attivi per questa reazione. Il platino è usato più spesso.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo con cellule di mercurio

Il processo con celle a mercurio è il più antico processo per la produzione di cloro mediante elettrolisi dell'idrossido di sodio su scala industriale.

In questo processo, il mercurio funge da catodo liquido. Ci si potrebbe aspettare che si formi idrogeno al catodo. Tuttavia, sulla superficie del mercurio ciò non accade. Nel mondo dell'elettrochimica si parla di "sovratensione" elevata.

Invece, gli ioni Na + vengono ridotti e un composto (un "amalgama") si forma con il mercurio:

$$Na^+ + nHg + e^- \rightarrow NaHg_n \qquad (5)$$

Questa equazione di reazione mostra una reazione stechiometrica, che consuma il materiale dell'elettrodo. Ovviamente è necessario riciclare il mercurio.

L'amalgama formatosi può essere rigenerato per reazione con l'acqua:

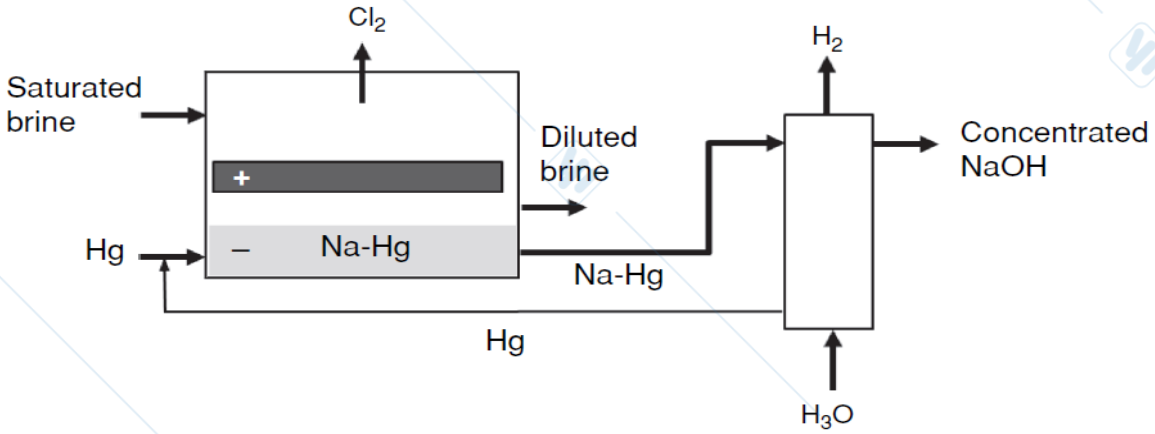
$$NaHg_n + H_2O \rightarrow nHg + NaOH \qquad (6)$$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo con cellule di mercurio

Questa reazione consente il riciclaggio del mercurio. Nelle applicazioni industriali, l'amalgama fluisce dalla cella elettrochimica al rigeneratore, dove l'amalgama si decompone e il mercurio formato rifluisce nella cella (Figura). L'idrossido di sodio prodotto è estremamente puro e altamente concentrato. Tuttavia, una limitazione pratica è che la viscosità del mercurio aumenta fortemente con l'aumento del contenuto di sodio nell'amalgama. Ciò porta a una forte limitazione della concentrazione ammissibile di sodio nell'amalgama. La conseguenza della bassa concentrazione massima è che il flusso di riciclo è grande. Inoltre, l'elevata tossicità del mercurio è uno svantaggio. In Giappone Sono state sviluppate con successo celle elettrochimiche alternative prive di mercurio.

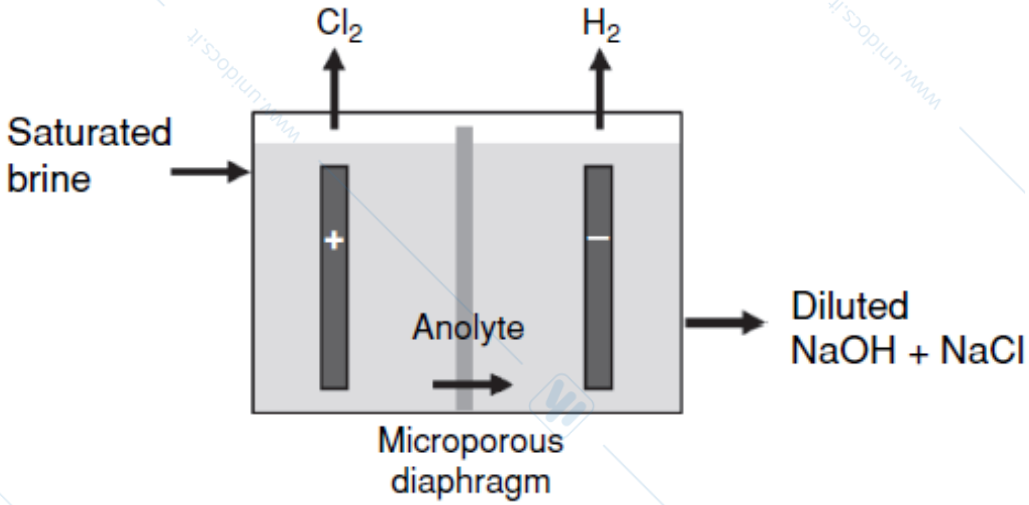


Representation of the mercury cell process.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo DiaphragmCell

Nella cella del diaframma, i compartimenti dell'anodo e del catodo sono separati da un diaframma microporoso. La funzione del diaframma è quella di inibire il trasporto dell'OH^- ioni all'anodo, pur consentendo un convettivo flusso dell'anolyte (la porzione dell'elettrolita nel immediate vicinanze dell'anodo) per passare. Le condizioni sono tali che il flusso convettivo dell'anolyte è leggermente maggiore di quello dell'OH^- trasporto di ioni nella direzione opposta a causa del campo elettrico. In contrasto con il sodio idrossido prodotto nel processo della cella di mercurio, l'idrossido di sodio prodotto in questo processo è contaminato con 1−2% di cloruro di sodio. Questo cloruro di sodio deve essere rimosso, ad esempio mediante evaporazione e cristallizzazione.



Representation of the diaphragm cell process.

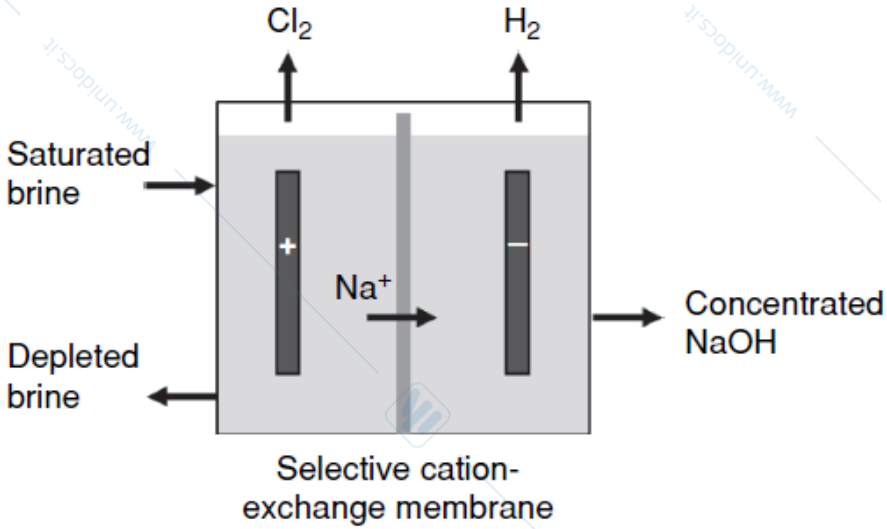
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo cellulare a membrana

Lo sviluppo di membrane cationiche efficienti ha portato a una svolta nell'elettrolisi del cloruro di sodio. È stata una sfida enorme trovare materiali per membrane in grado di resistere alle severe condizioni di processo: da un lato è presente l'anolita contenente cloro e dall'altro prevalgono condizioni fortemente caustiche.

Materiali a scambio ionico contenenti gruppi fluoro-solfonati (−SO 3 F) sembrava combinare buoni tassi, selettività e stabilità. Inibiscono il flusso convettivo e sono altamente selettivi per il trasporto cationico. In pratica, un piccolo OH - il flusso dal catodo allo scomparto dell'anodo è inevitabile, provocando una certa reazione nello scomparto dell'anodo. La concentrazione di ossigeno nel flusso del prodotto di cloro è una buona misura dell'entità della formazione dei sottoprodotti.



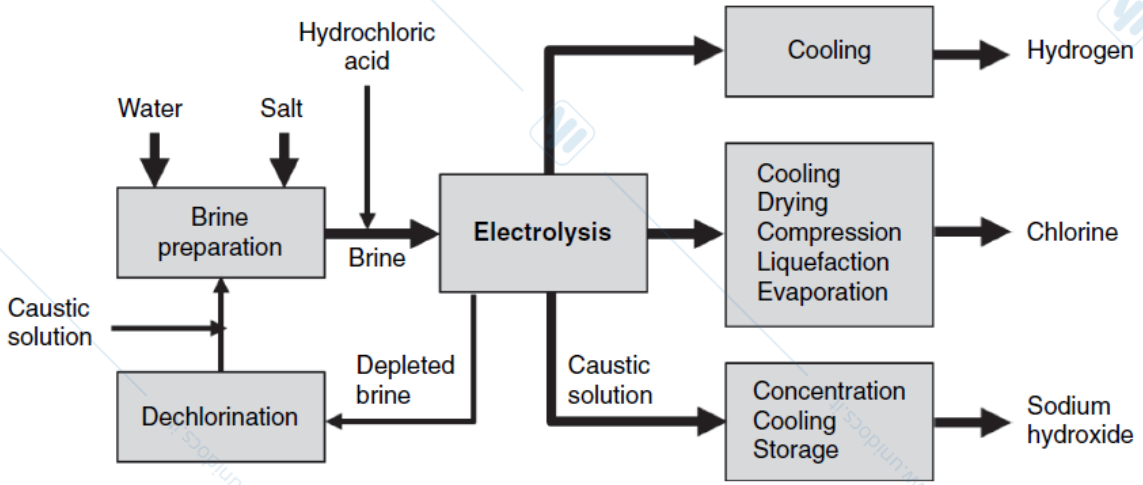
Representation of the membrane cell process.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Durante il trasporto diffusivo dei cationi viene trasportata anche dell'acqua, diluendo la soluzione di idrossido di sodio prodotta. Pertanto, la concentrazione della soluzione di idrossido di sodio prodotta è inferiore a quella della cella di mercurio. Il cloro e l'idrogeno prodotti possono essere separati nei compartimenti o all'esterno della cella.

La figura mostra un diagramma di flusso semplificato del processo della cella a membrana. La durata della (costosa) membrana dipende dalla purezza della salamoia. Pertanto, dopo la purificazione mediante precipitazione e filtrazione, anche la salamoia viene purificata con uno scambiatore di ioni. La salamoia purificata satura viene introdotta nella cella di elettrolisi. La salamoia esaurita viene declorata e rimessa in circolo. La soluzione caustica (30-36% in peso) che lascia la cellula deve essere concentrata. Il gas cloro deve essere purificato per rimuovere l'ossigeno.



Simplified flow diagram of the membrane cell process.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Bipolar cell room by Krupp Uhde. Reprinted with permission from [13] Copyright (2000) Wiley-VCH.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Domande?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

INTRODUZIONE A CHIMICA INDUSTRIALE

CAPITOLO 13 - PRODUZIONE DI PRODOTTI CHIMICI FINI VINCENZO RUSSO

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di prodotti chimici fini

Nell'industria chimica, di solito viene fatta una distinzione tra prodotti chimici sfusi (o merci), prodotti della chimica fine e specialità. Proprio come i prodotti chimici sfusi, i prodotti chimici fini vengono identificati in base alle specifiche (cosa sono). Le specialità vengono identificate in base alle prestazioni (cosa possono fare).

- I prodotti chimici fini includono intermedi avanzati, farmaci sfusi, vitamine e pesticidi, sostanze chimiche aromatiche e profumate e ingredienti farmaceutici attivi (API) o additivi nelle formulazioni.
- I prodotti chimici speciali sono adesivi, strumenti diagnostici, disinfettanti, pesticidi, prodotti farmaceutici, coloranti, profumi e polimeri speciali.

C'è una linea sottile tra chimica fine e specialità. Ad esempio, l'ibuprofene è una sostanza chimica fine fintanto che viene venduto in base alle sue specifiche, ma una volta formulato, compresso e commercializzato come, ad esempio, Nurofen o Advil, diventa una specialità. I prodotti chimici fini differiscono dai prodotti chimici sfusi sotto molti aspetti, i limiti di prezzo e volume sono leggermente arbitrari; non è possibile fare una distinzione precisa tra prodotti chimici sfusi e fini.

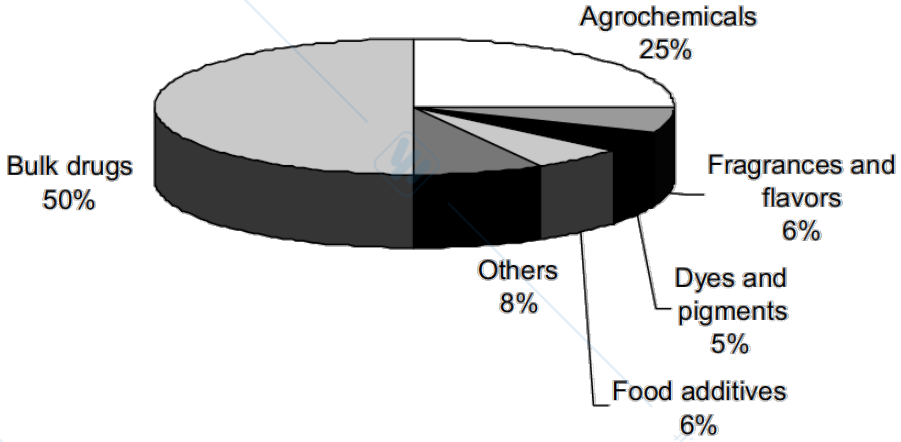
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Una delle caratteristiche più importanti della produzione di chimica fine è la grande varietà di prodotti, con nuovi prodotti che emergono continuamente. Spesso esistono fluttuazioni significative nella domanda. In combinazione con i piccoli volumi (spesso <100 t / a), gli impianti dedicati alla produzione di una determinata sostanza chimica sarebbero troppo costosi. La figura e la tabella mostrano rispettivamente l'uso principale della chimica fine e le differenze tra chimica fine e sfusa.

Parameter	Fine chemicals	Bulk chemicals
Price ($/kg)	>5	<5
Production (t/a)	<10 000	>10 000
Product variety	high (>10 000)	low (~300)
Chemical complexity	high	low
Added value	high	low
Applications	limited number (often one)	many
Synthesis	multistep	few steps
	various routes	one or few routes
Catalysis	exception	often
Reactant and product phase	liquid and often solid	usually gas or liquid
Raw materials consumption (kg/kg)	high	low
Energy consumption (kJ/kg)	high	low
By-products/waste formation (kg/kg)	high	low
Toxic compounds	often (e.g., phosgene, HCN)	exception
Plants	often MPP[a]	dedicated
Operation	usually batch	usually continuous
Investment ($)	low	high
($/kg)	high	low
Labor	high	low
Market fluctuations	high	low
Producers	limited number	many

[a]MPP = multiproduct plant or multipurpose plant.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

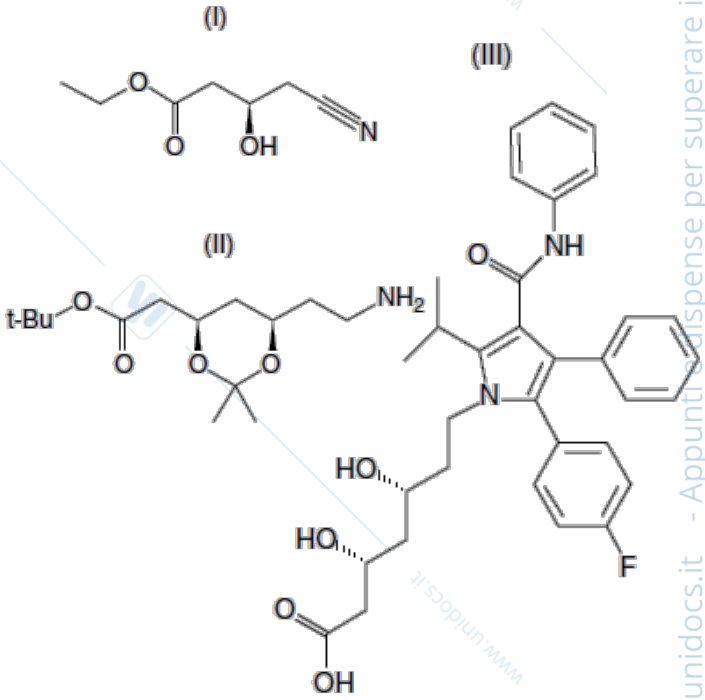
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Atorvastatina

La tabella illustra le grandi differenze in termini di dimensioni e prezzi nei settori della chimica sfusa, della chimica fine e delle specialità. Atorvastatina è il principio attivo di Lipitor (marchio di Pfizer), un farmaco utilizzato per abbassare il colesterolo nel sangue e il farmaco più venduto nella storia dei farmaci. Gli altri composti menzionati nella tabella svolgono un ruolo nella sua sintesi, sia come sostanze chimiche di base che come intermedi.

	Bulk chemicals		Fine chemicals			Specialties
			(I)		(III)	
Parameter	Methanol	Acetic acid	Hydroxynitrile	(II)	Atorvastatin	Lipitor
Molecular formula	CH_3OH	CH_3COOH	$C_6H_{10}NO_3$	$C_{14}H_{30}NO_4$	$C_{33}H_{34}FN_2O_5$	—
Applications	>100	>50	10	1	1	—
Price ($/kg)[a]	0.3	0.7	Not available	250	2500	50 000
Production (t/a)[a]	40×10^6	15×10^6	100	400	500	Not available
Producers[a]	100	25	15	5	1	1
Plant type[b]	C, D	C, D	B,M	B, M	B, M	F
Synthesis steps	1	2	7	15	20	—

[a]Indication.
[b]B = batch; C = continuous; D = dedicated; M = multipurpose; F = formulation.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Fattore E

Il *ambientale* o *Fattore E* è stato introdotto da Sheldon (anni '80) ed è definito come il rapporto di massa tra rifiuti e prodotto desiderato, dove la quantità effettiva di rifiuti prodotti in un processo è definita come tutto tranne che il prodotto desiderato. Comprende reagenti, perdite di solventi, tutti gli ausiliari di processo e, in linea di principio, anche carburante.

Inoltre, per valutare l'impatto ambientale di percorsi alternativi, è necessario tenere conto della natura dei rifiuti. A tal fine, Sheldon ha introdotto il quoziente ambientale (EQ), che è E moltiplicato per un quoziente di ostilità assegnato arbitrariamente, Q.L'entità di Q è difficile da quantificare ma una valutazione quantitativa dell'impatto ambientale dei processi su principio, possibile. Esistono diverse opzioni per ridurre la quantità di rifiuti prodotti:

- Stechiometria migliorata delle reazioni. Ciò può essere ottenuto scegliendo percorsi di sintesi diversi, per lo più catalitici, con una migliore "economia atomica".
- Selettività migliorata, scegliendo un percorso di sintesi diverso o utilizzando catalizzatori migliorati.
- Progettazione del processo migliorata, ad esempio, riciclaggio di reagenti in eccesso e / o sottoprodotti formati.
- Uso ridotto di solventi, riciclaggio di solventi o uso di solventi più rispettosi dell'ambiente (acqua).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ruolo della catalisi

Nell'industria della chimica fine, la catalisi non gioca un ruolo importante, la chimica fine è tipicamente preparata da reazioni di sintesi a più fasi, che coinvolgono idrogenazioni, ossidazioni, alchilazioni, alogenazioni, nitrazioni e così via. Molti di questi passaggi si basano su reazioni e reagenti sviluppati molti decenni fa, quando le preoccupazioni ambientali erano assenti. Un gran numero di queste reazioni si basa sull'uso di quantità stechiometriche di reagenti che producono grandi volumi di rifiuti (spesso pericolosi), prevalentemente sali inorganici.

I processi catalitici non producono così tanti prodotti di scarto. Non sorprende che la catalisi sia e sarà sempre più applicata nella produzione di chimica fine.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Atom Economy

Il concetto di *economia atomica* è stato sviluppato da Trost ed è il rapporto tra il peso molecolare del prodotto desiderato e il peso molecolare totale di tutti i materiali prodotti nell'equazione stechiometrica.

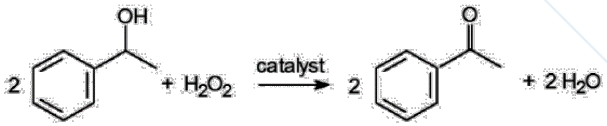
Ad esempio, per la reazione A + B → C + D con C il prodotto desiderato, si dà l'economia atomica:

$$\mathbf{AE = Mw_C / (Mw_C + Mw_D)}.$$

Più o meno nello stesso periodo, Sheldon propose il concetto molto simile di utilizzo dell'atomo, ma il nome di economia dell'atomo è diventato molto diffuso nell'uso. Altri nomi incontrati per lo stesso concetto sono efficienza atomica e selettività atomica.



$$\%\ \text{atom economy} = \frac{3 \cdot 120}{3 \cdot 120 + 392 + 6 \cdot 18} \cdot 100\% = 42\%$$



$$\%\ \text{atom economy} = \frac{2 \cdot 120}{2 \cdot 120 + 2 \cdot 18} \cdot 100\% = 87\%$$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

L'economia atomica è un numero teorico, cioè assume una resa chimica del 100%, esattamente quantità stechiometriche di reagenti e non tiene conto delle sostanze che non compaiono nell'equazione stechiometrica, come i solventi utilizzati nella purificazione del prodotto.

Nella produzione di sostanze chimiche sfuse, gli esempi di reazioni con un'economia atomica del 100% sono numerosi, come produzione di metanolo catalizzato solido (da H_2 e CO) e la carbonilazione catalizzata in modo omogeneo del metanolo in acido acetico sono entrambi processi con un'economia atomica del 100%.

Al contrario, tali processi (o anche reazioni) sono rari nella produzione di prodotti farmaceutici e della chimica fine. Ad esempio, con poche eccezioni le idrogenazioni catalitiche, che attualmente sono abitualmente impiegate in molti processi nell'industria della chimica fine, hanno generalmente un'economia atomica del 100%.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reagenti e catalizzatori alternativi

Una soluzione alle grandi quantità di rifiuti generati nei processi convenzionali per la produzione di prodotti della chimica fine è la sostituzione dei classici reagenti stechiometrici con alternative catalitiche più pulite.

Ad esempio, molte reazioni di riduzione venivano eseguite con una miscela di un metallo e un acido, come ferro e acido cloridrico, producendo quantità stechiometriche di $FeCl_2$ rifiuto.

A differenza delle idrogenazioni, le ossidazioni sono ancora per lo più eseguite con ossidanti tossici, come permanganati, biossido di manganese e bicromati di cromo, che generano grandi quantità di sali inorganici. Fortunatamente, negli ultimi anni, una serie di ossidanti "verdi" si sono dimostrati efficaci nelle ossidazioni catalitiche:

- ossigeno (O_2),
- perossido di idrogeno (H_2O_2),
- ipoclorito di sodio (NaOCl),
- perossidi organici, ad esempio, terz-butil-idroperossido ($(CH_3)_3$ –C – O – OH).

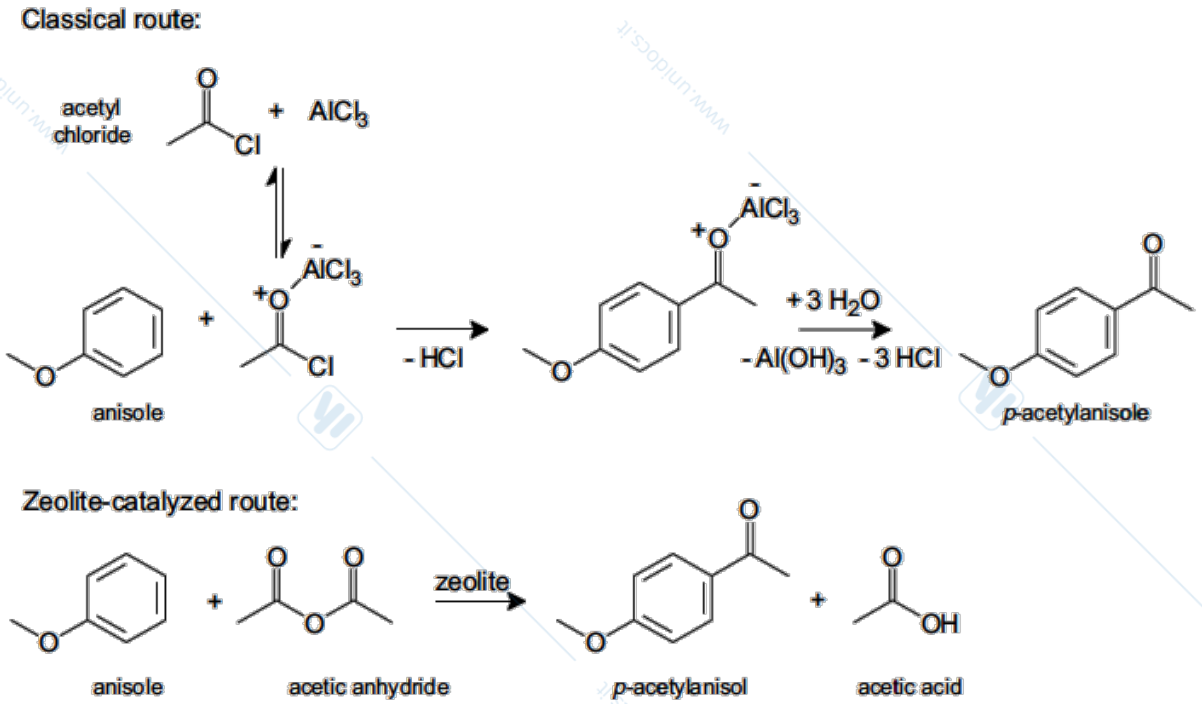
Questi ossidanti sono molto più attraenti da un punto di vista ambientale, perché offrono un'elevata economia atomica e vengono convertiti in prodotti innocui (H_2O, NaCl) o può essere facilmente riciclato.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Un altro mezzo per ridurre la quantità di sali inorganici generati è sostituire gli acidi minerali stechiometrici (ad es. $H_2COSÌ_4$ e $HNO_{3)}$ e acidi di Lewis (ad esempio $AlCl_3$ o $ZnCl_{2)}$ con acidi solidi riciclabili, come le zeoliti, preferibilmente in quantità catalitiche.

Un esempio lampante è l'acilazione Friedel-Crafts di composti aromatici, che è un processo industriale importante poiché consente la formazione di nuovi legami C – C su anelli aromatici.

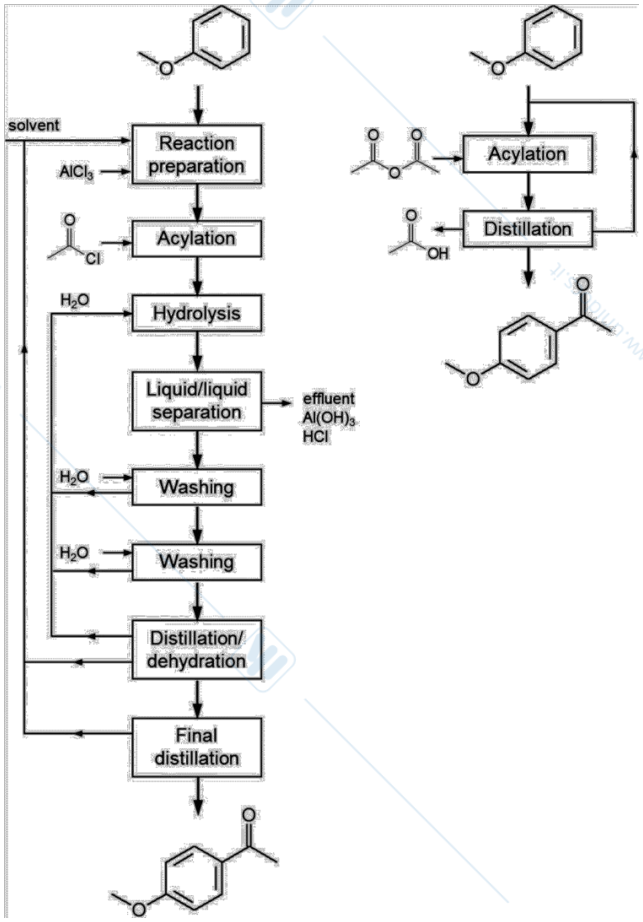


La commercializzazione del primo catalizzato da zeolite Friedel – Crafts acilazione di Rhone-Poulenc per l'acilazione di anisolo (metossibenzene) con acetico anidride, Maggio essere considerato un punto di riferimento nel settore delle acilazioni catalitiche. La reazione avviene in un reattore a letto fisso con zeolite beta come catalizzatore. Questo processo continuo avviene nella fase liquida.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La figura e la tabella mostrano l'enorme semplificazione e miglioramento derivante dalla sostituzione della classica tecnologia di acilazione con la nuova tecnologia catalizzata da zeolite.



Non solo la quantità di rifiuti è stata notevolmente ridotta, ma anche il numero di operazioni unitarie è diventato molto più piccolo. Inoltre, si ottiene un prodotto con una maggiore purezza e con una resa maggiore. Questo è un buon esempio di come un nuovo processo possa essere sia ambientalmente superiore al processo tradizionale sia economicamente più attraente.

	Classical Friedel–Crafts	Zeolite catalyzed
Type	homogeneous	heterogeneous
Process	batch	continuous
Reagent/catalyst	$AlCl_3$: 1.1 equivalent, not recoverable	zeolite H-beta catalyst, regenerable
Solvent	yes, 1,2-dichloroethane	no
Phase separation	yes	no
Distillation of organic phase	yes	yes
Solvent recycle	yes	no
Yield (%)	85–95	>95
Aqueous effluent (kg/kg product)	4.5	0.035
Composition of waste stream (wt%)		
H_2O	68.7	99
Al^{3+}	5	–
Cl^-	24	–
Organics	2.3	1

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

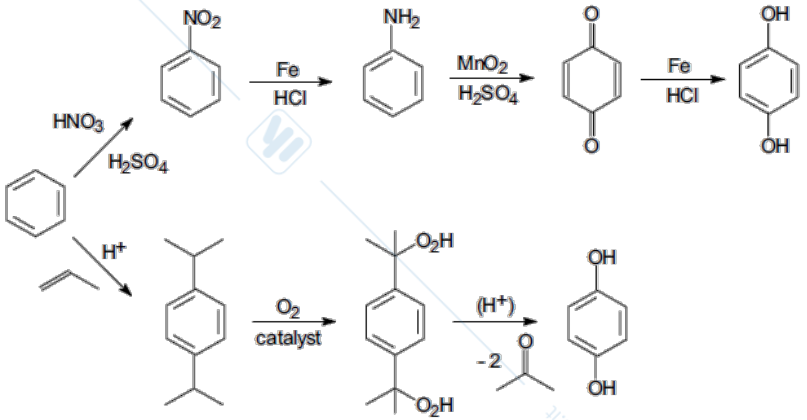
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Nuove vie di reazione

Nella produzione di prodotti chimici fini spesso un gran numero di diverse vie di reazione costituite da molte fasi può portare allo stesso prodotto e la scelta del percorso migliore può essere una vera sfida. I processi catalitici hanno il vantaggio di essere spesso più diretti e più brevi delle loro controparti classiche.

La produzione di idrochinone presenta un esempio illustrativo della sostituzione di reazioni stechiometriche

L'idrochinone veniva tradizionalmente prodotto mediante ossidazione dell'anilina con quantità stechiometriche di MnO_2 per produrre benzochinone, che è stato poi ridotto con ferro e acido cloridrico. Il processo complessivo ha generato oltre 10 kg di sali inorganici ($MnSO_4$, $FeCl_2$, N / A 2 COSÌ 4, e NaCl) per kg di idrochinone.



Un percorso più moderno verso l'idrochinone, che coinvolge l'ossidazione del p-di-isopropilbenzene su un catalizzatore a base di titanio, seguito da un riarrangiamento catalizzato da acido del bishidroperossido, produce meno di 1 kg di sali inorganici per kg di idrochinone. In questo processo si forma solo l'acetone come sottoprodotto (utile).

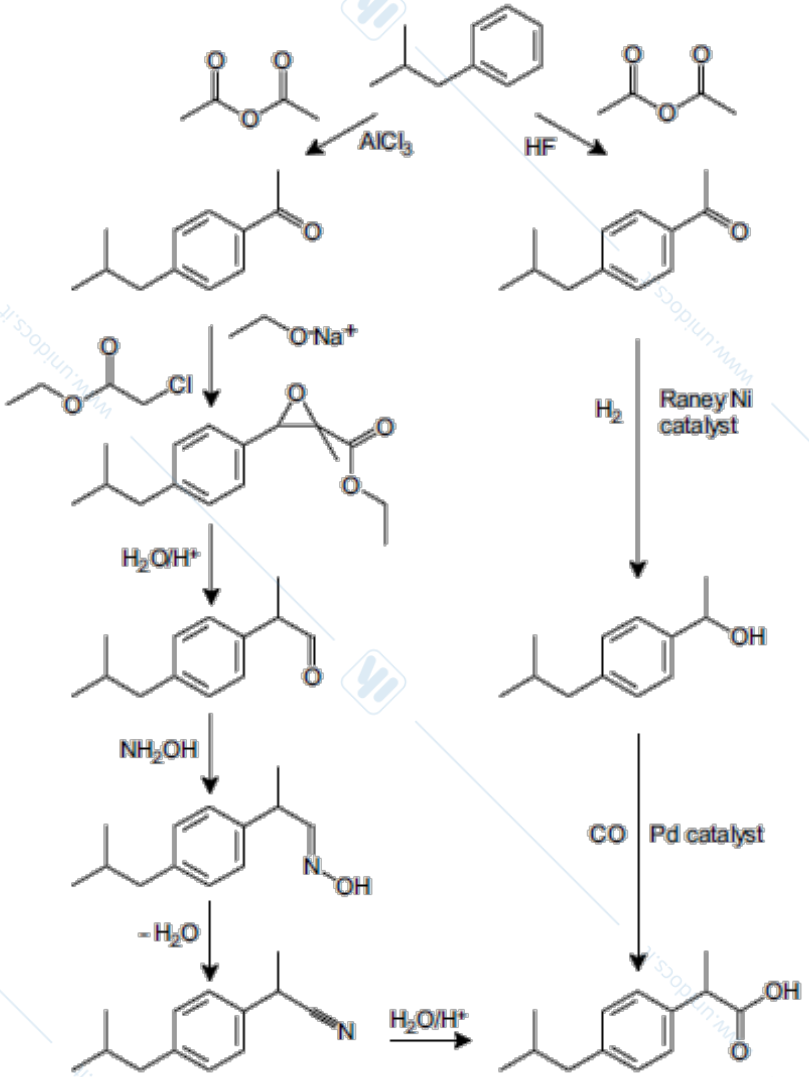
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Lo schema mostra il percorso classico sviluppato da Boots (l'inventore del farmaco) con un'economia atomica complessiva del 40% e un nuovo percorso sviluppato da Boots / Hoechst-Celanese (BHC, ora BASF).

Entrambe le vie partono dal 2-metilpropil benzene e condividono l'intermedio p-isobutilacetofenone, ma la via classica prevede cinque fasi di reazione aggiuntive con una sostanziale formazione di sali inorganici, mentre l'alternativa richiede solo due fasi, una delle quali è un'idrogenazione catalizzata in modo eterogeneo, mentre l'altra coinvolge la carbonilazione catalizzata in modo omogeneo. Entrambi questi passaggi catalitici hanno un'economia atomica del 100% e non vengono prodotti rifiuti.
L'economia atomica complessiva è del 77%, ma può esserlo

> 99%, quando l'acido acetico formatosi nella prima fase viene recuperato e riciclato.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Selettività

Nelle sintesi organiche, tre tipi di selettività, vale a dire *chemoselettività, regioselettività,* e *stereoselettività,* inclusa l'enantioselettività, sono sempre state riconosciute come importanti. La selettività può essere ottenuta scegliendo materiali di partenza, reagenti, solventi, condizioni di reazione e, soprattutto, catalizzatori adeguati.

Chemoselettività

La chemoselettività è il risultato preferenziale di una reazione rispetto a un insieme di altre possibili reazioni, a partire dagli stessi reagenti. Un esempio è l'idrogenazione parziale selettiva di un alchino (C≡C) all'alchene corrispondente (C = C), ma non oltre l'alcano (C – C). In un'altra definizione, la chemoselettività si riferisce alla reattività selettiva di un gruppo funzionale in presenza di altri.

La chemioselettività dipende principalmente dalla relativa riducibilità dei diversi gruppi funzionali presenti e dal catalizzatore utilizzato.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La tabella lo illustra per le reazioni di idrogenazione. I catalizzatori di idrogenazione convenzionali e più utilizzati sono i metalli nobili platino, palladio, rodio e rutenio supportati su carbone attivo, insieme al nichel Raney e alcuni catalizzatori di nichel e rame supportati.

Group	Example reaction	Preferred catalysts
Aromatic nitro groups	$ArNO_2 \rightarrow ArNH_2$	Pt/C, Pd/C
Aliphatic nitro groups	$RNO_2 \rightarrow RNH_2$	Pd/C, Rh/C, Raney Ni
Benzyl derivatives	$ArCH_2X \rightarrow ArCH_3 + HX$ $X = OR, NR_2$	Pd/C
Alkenes	$-CH-CH- \rightarrow -CH_2-CH_2-$	Pd/C, Pt/C, PtO_2
Alkynes	$-C\equiv C- \rightarrow -CH_2-CH_2-$	Pd/C
	$-C\equiv C- \rightarrow -CH=CH-$	Pd-Pb/$CaCO_3$
Aliphatic C=O groups	$R_2C=O \rightarrow R_2CHOH$	Ru/C
Aromatic C=O groups	$Ar(C=O)R \rightarrow ArCH(OH)R$	Pd/C
Nitriles	$RC\equiv N \rightarrow RCH_2NH_2$	Raney Ni, Rh/Al_2O_3
Aromatic ring		Rh/Al_2O_3

Per idrogenazioni specifiche i catalizzatori convenzionali possono essere modificati e sono stati sviluppati catalizzatori speciali per idrogenazioni che sono molto difficili da ottenere con elevata selettività.

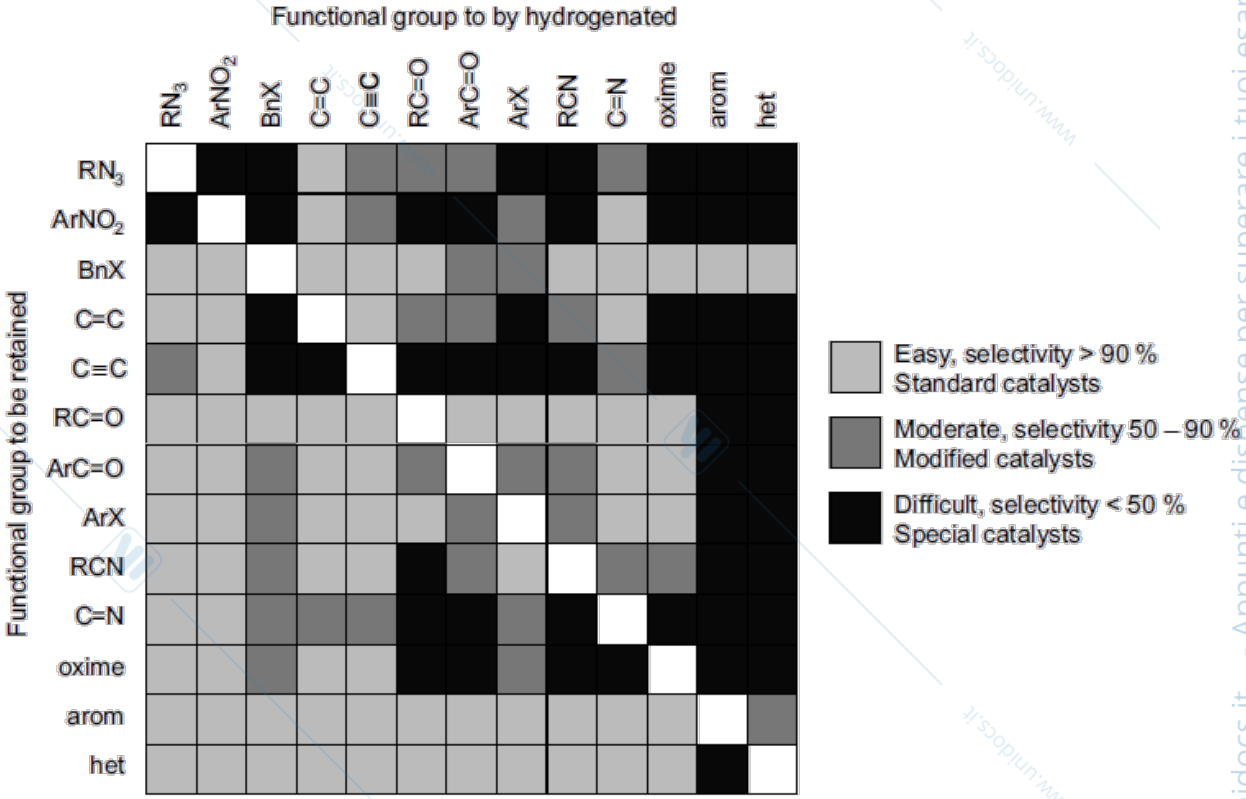
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La tabella lo illustra per le reazioni di idrogenazione. I catalizzatori di idrogenazione convenzionali e più utilizzati sono i metalli nobili platino, palladio, rodio e rutenio supportati su carbone attivo, insieme al nichel Raney e alcuni catalizzatori di nichel e rame supportati.

Pertanto, l'idrogenazione selettiva dei gruppi nitro aromatici è facile in presenza della maggior parte degli altri gruppi funzionali, mentre l'idrogenazione selettiva degli anelli aromatici è spesso difficile.

Una reazione importante nella produzione della chimica fine, e moderatamente difficile, è l'idrogenazione selettiva delle aldeidi in presenza di doppi legami carbonio-carbonio.



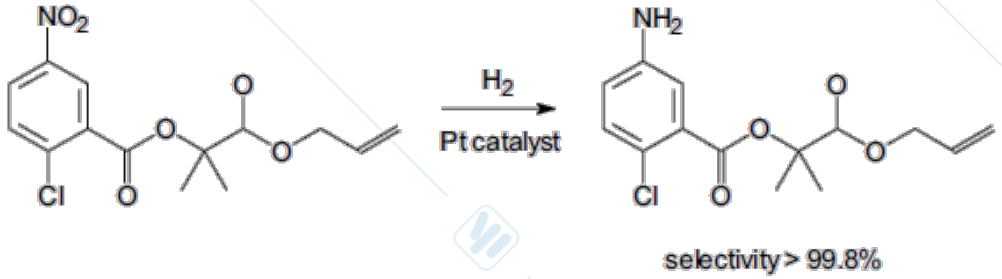
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

I catalizzatori solidi standard sono adatti per l'idrogenazione di composti nitro aromatici semplici alle aniline corrispondenti, ma fino alla metà degli anni '90 l'idrogenazione selettiva di un gruppo nitro aromatico nel

la presenza di altri gruppi funzionali facilmente riducibili era possibile solo utilizzando H_2 dalla reazione stechiometrica di Fe e HCl. La situazione è cambiata quando gli scienziati della Ciba-Geigy hanno sviluppato due nuovi sistemi catalitici che consentono molto

idrogenazione selettiva di un gruppo nitro aromatico in presenza di gruppi C = C, C = O e C≡N, nonché sostituenti cloro o bromo, e anche gruppi C≡C. Più recentemente, per questo tipo di reazione è stato sviluppato un promettente catalizzatore d'oro supportato.



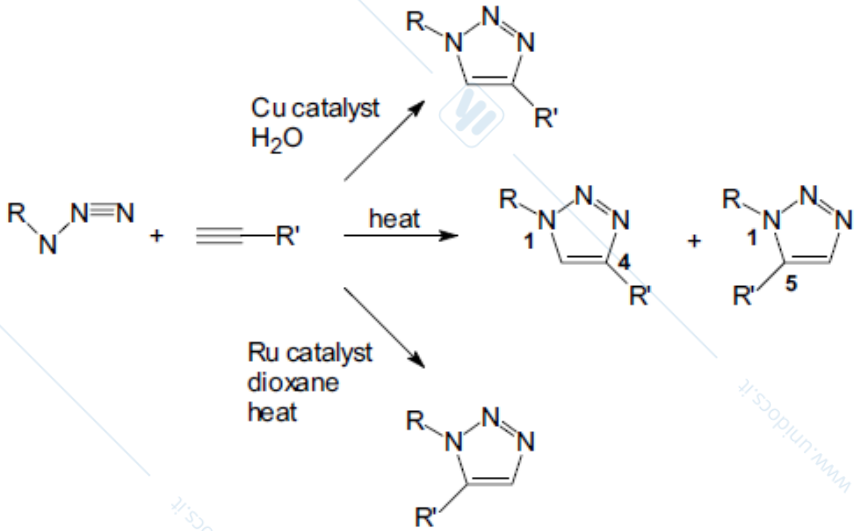
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Regioselettività

La regioselettività è la preferenza di una direzione per la formazione o la rottura del legame chimico rispetto a tutte le altre direzioni. Si applica alla formazione di molecole che hanno la stessa formula molecolare ma differiscono nel modo in cui i loro atomi sono collegati. La cicloaddizione di un alchino in un'azide mostrata (Figura) è un esempio di una reazione in cui la regioselettività gioca un ruolo. Nell'approccio convenzionale, non catalitico, è richiesta una temperatura elevata, che può portare alla decomposizione del prodotto triazolico. Un altro svantaggio è che spesso viene prodotta una miscela dei due possibili regio-isomeri (1,4 e 1,5) in un rapporto di circa 1: 1, con conseguenti basse rese del desiderato regio-isomero.

Recentemente, sono stati descritti metodi per produzione selettiva di un solo regio-isomero ad alto rendimento. Un catalizzatore di rame in polvere consente la sintesi specifica del regioisomero 1,4 con una resa superiore al 90%. Al contrario, con catalizzatori omogenei a base di rutenio viene favorito l'isomero regio 1,5 (resa 40–> 90%).



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Fare clic su Chimica

Il percorso della cicloaddizione mostrato prima ha una portata notevolmente ampia ed è ciò che Sharpless chiamava la "crema del raccolto"

fare clic su chimica, una filosofia che Sharpless ha introdotto nel 2001.

Click chemistry descrive la chimica su misura per generare sostanze in modo rapido e affidabile unendo insieme piccole unità, "blocchi" modulari. Ciò si ispira al fatto che la natura genera anche sostanze unendo piccole unità modulari. Implica lo sviluppo di una serie di reazioni potenti e selettive per la rapida sintesi di nuovi composti utili attraverso collegamenti eteroatomi (C-X-C) che funzionano in modo affidabile sia in applicazioni su piccola che su larga scala. L'aggiunta di alchini alle azidi è un tipico esempio.

Sharpless *et al.* hanno definito una serie di criteri rigorosi che reazioni e processi devono soddisfare per questo scopo. Le reazioni devono:

- essere modulare;
- essere di ampia portata;
- dare rese molto elevate;
- produrre solo sottoprodotti innocui;
- essere stereoselettivo (ma non necessariamente enantioselettivo);
- avere una buona economia atomica.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Fare clic su Chimica

Le condizioni di processo richieste includono:

- condizioni di reazione semplici (idealmente, il processo dovrebbe essere insensibile all'ossigeno e all'acqua),
- materiali di partenza e reagenti prontamente disponibili,
- nessun uso di solventi o uso di un solvente benigno (preferibilmente acqua) o uno che può essere facilmente rimosso,
- semplice recupero del prodotto,
- purificazione, se richiesta, con metodi non cromatografici (ad es. distillazione o cristallizzazione).

Lo scopo della chimica dei clic è accelerare la scoperta di sostanze con proprietà utili, con un'enfasi sui nuovi farmaci. Ulteriori dettagli possono essere trovati altrove.

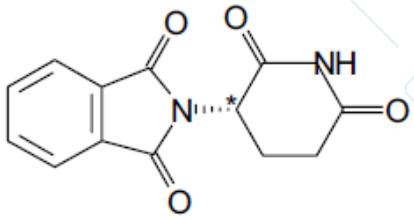
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

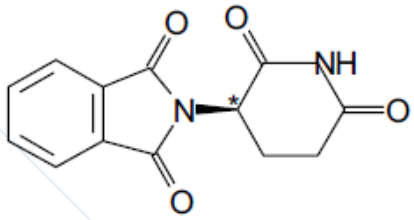
Enantioselettività

Nella produzione di chimica fine, e in particolare di prodotti farmaceutici, c'è un crescente interesse per la produzione di composti chiralmente puri costituiti da un singolo enantiomero (isomero ottico). Nei prodotti farmaceutici spesso non è sicuro utilizzare miscele di enantiomeri.

Un esempio è la tragedia della talidomide. La talidomide (con oltre 50 nomi commerciali, tra cui Softenon, Contergon e Distoval) è stata introdotta come farmaco sedativo alla fine degli anni '50 ed era tipicamente utilizzata dalle donne in gravidanza come trattamento per la nausea mattutina. Tuttavia, si scoprì che il farmaco causava gravi difetti alla nascita, attribuiti all'enantiomero (S), e nel 1961 la talidomide fu ritirata dal mercato.



(*S*)-thalidomide



(*R*)-thalidomide

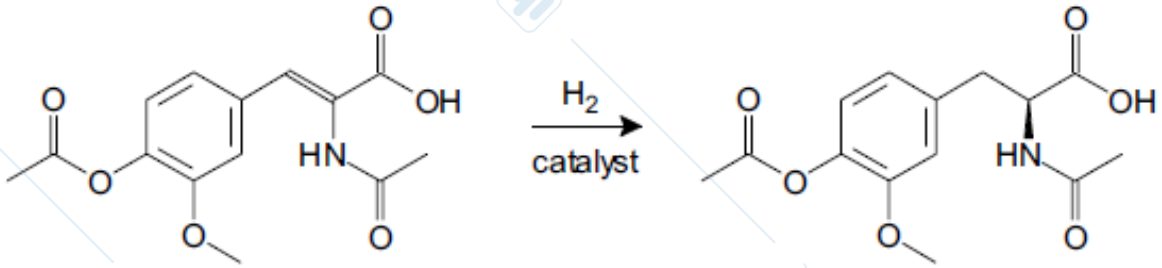
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Enantioselettività

Il metodo classico utilizzato nella preparazione di un singolo enantiomero è quello di preparare una miscela di entrambi gli enantiomeri e quindi risolvere questa miscela racemica utilizzando varie tecniche, che spesso comportano la distruzione dell'enantiomero indesiderato. Un percorso più pulito ed economico è la produzione diretta dell'enantiomero desiderato attraverso la catalisi enantioselettiva.

La prima sintesi enantioselettiva catalitica commerciale è il processo Monsanto per la produzione di L-dopa, un amminoacido chirale utilizzato nel trattamento del morbo di Parkinson. La reazione mostra il passaggio chiave in questa sintesi, vale a dire un'idrogenazione enantioselettiva, che è stata scoperta da Knowles nel 1968. Il Premio Nobel per la Chimica 2001 è stato assegnato a Knowles e Noyori per il loro lavoro sulle reazioni di idrogenazione catalizzate chiralmente (ea Sharpless per il suo lavoro su reazioni di ossidazione catalizzate chiralmente). La reazione avviene in presenza di un catalizzatore di rodio solubile.



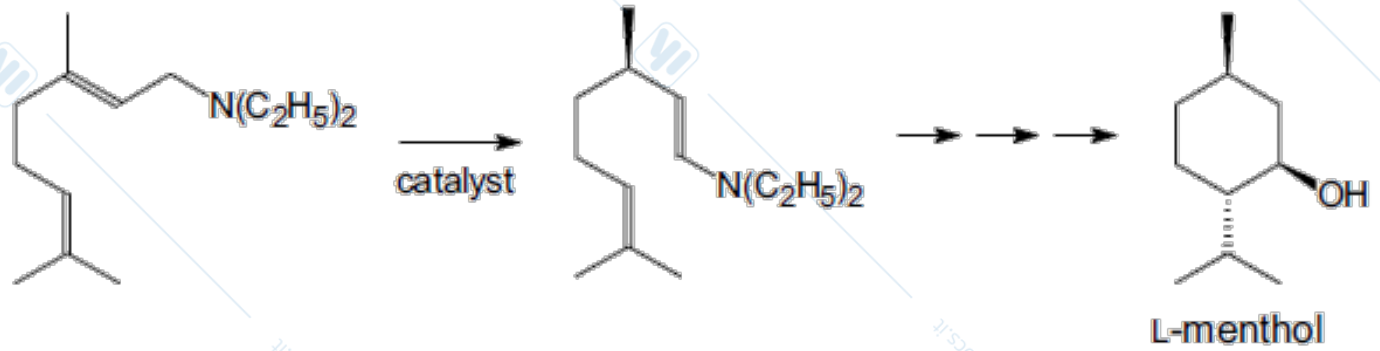
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Enantioselettività

La maggior parte degli altri esempi di catalisi enantioselettiva applicata in commercio si possono trovare anche nell'industria farmaceutica e la maggior parte di questi sono idrogenazioni. In commercio vengono utilizzate anche alcune isomerizzazioni enantioselettive ed epossidazioni.

Un elegante esempio è il processo Takasago per la produzione di L-mentolo, un prodotto importante nell'industria dei profumi e degli aromi. Il passaggio chiave è un'isomerizzazione enantioselettiva del doppio legame catalizzata da un complesso di rodio. La sintesi completa di L-mentolo è notevole perché vengono creati tre centri chirali, tutti necessari per produrre il caratteristico odore di mentolo e l'azione anestetica locale. Il mentolo è una delle sostanze chimiche chirali di maggior volume con una produzione stimata di oltre 20 kt / a nel 2009, di cui circa il 35% è sintetico.



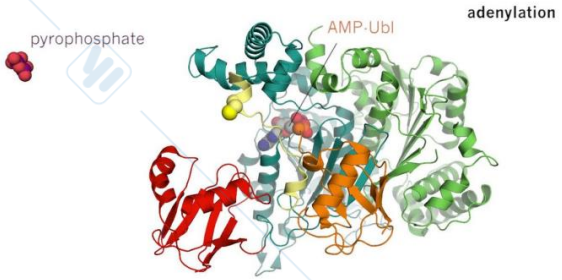
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

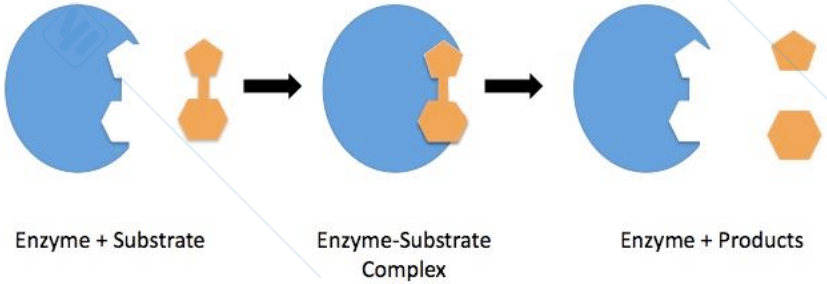
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Biocatalisi

La biocatalisi ha molte caratteristiche interessanti, soprattutto nel contesto della riduzione dei rifiuti. I catalizzatori enzimatici sono biodegradabili e derivati da risorse rinnovabili. Le reazioni biocatalitiche vengono generalmente eseguite in reattori a serbatoio agitato, quindi non sono necessarie apparecchiature specializzate. Di solito, le condizioni di reazione sono lievi e viene utilizzato un solvente compatibile con l'ambiente, l'acqua. L'uso di enzimi spesso elude la necessità di misure di protezione del gruppo funzionale e deprotezione.

Una caratteristica interessante della biocatalisi è che è possibile ottenere chemio, regione e stereoselettività che sono difficili o impossibili da ottenere con mezzi chimici. Un esempio significativo è la produzione del dolcificante artificiale aspartame. Il processo enzimatico è completamente regio- ed enantioselettivo.





www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Biocatalisi

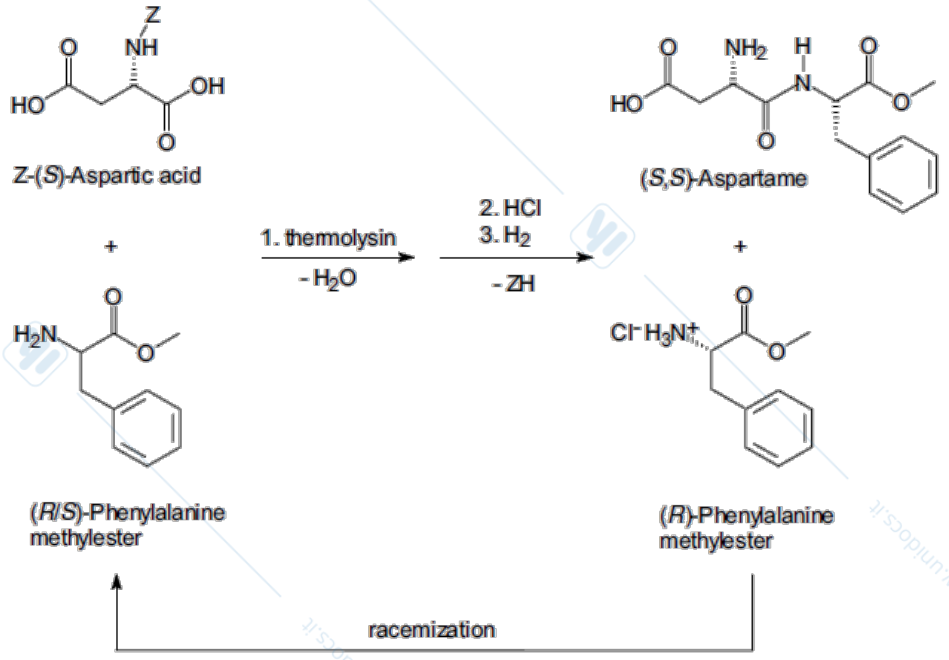
Lo schema B12.6.1 mostra la produzione di aspartame mediante accoppiamento enzimatico. L'NH_2 Il gruppo di acido aspartico è protetto da un benzilossicarbonile (Z), che rende inattivo l'atomo di azoto in modo che nessuna molecola di acido aspartico possa reagire tra loro. Il

la termolisina enzimatica è stata "programmata" in modo tale da reagire solo con un gruppo carbossilico che è attaccato a un atomo di carbonio a cui è legato anche un atomo di azoto. Pertanto, non è necessario proteggere l'altro gruppo carbossilico. In

inoltre, la termolisina è specifica per l'enantiomero (S) dell'estere metilico di fenilalanina di cui solo l'NH_2 il gruppo è reattivo.

Pertanto una miscela racemica di fenilalanina può essere utilizzata come materiale di partenza al posto della più costosa (S) -fenilalanina, perché solo questo enantiomero prende parte alla reazione di accoppiamento con forma Z- (S, S) -aspartame. Dopo la rimozione del file proteggendo il gruppo Z mediante idrogenazione catalitica per produrre aspartame, l'enantiomero (R) non reagito può essere recuperato, isomerizzato di nuovo al

miscela racemica e riciclata nel processo.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Biocatalisi

Sebbene i vantaggi della biocatalisi siano noti da molto tempo, i progressi nell'utilizzo di enzimi nell'industria della chimica fine e farmaceutica sono stati ostacolati dalla mancanza di una produzione e formulazione costanti di enzimi, portata limitata dei substrati rispetto ai metodi chimici classici, stabilità limitata e difficile separazione e riutilizzo.

Fortunatamente, questa situazione sta ora cambiando a causa dei recenti sviluppi tecnologici, come lo sviluppo di metodi adeguati per identificare e ottimizzare gli enzimi e produrli economicamente su scala industriale, che ha portato a una crescita del numero di enzimi disponibili in commercio. Inoltre, lo sviluppo di tecniche di immobilizzazione efficaci per formulare enzimi e ottimizzarne il recupero e il riciclaggio ha contribuito al loro maggiore utilizzo.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Solventi

Nella produzione di prodotti della chimica fine, un punto importante è la scelta del solvente, poiché il solvente è spesso il componente di maggior volume di un sistema di reazione. L'utilizzo di solventi rappresenta circa l'80% del materiale e il 75% dell'utilizzo di energia per la produzione di principi attivi farmaceutici (API). Un ulteriore problema è la (percepita) necessità di interruttori con solvente tra le varie fasi di reazione. Ciò rende difficile il riciclaggio dei solventi a causa del verificarsi di contaminazione incrociata. Infatti, spesso meno del 50% del solvente utilizzato viene riciclato. Pertanto, le perdite di solvente, sia negli effluenti che come emissioni atmosferiche, rappresentano una parte considerevole dei rifiuti prodotti.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Solventi

Solventi convenzionali

Molti solventi popolari, come gli idrocarburi clorurati, sono stati vietati o potrebbero essere vietati nel prossimo futuro. Pertanto, è necessario trovare alternative. La Tabella A mostra un elenco riportato da Pfizer per la selezione di solventi tradizionali e la Tabella B mostra alternative per solventi indesiderabili.

UN

Preferred	Usable	Undesirable
Water	Cyclohexane	Pentane
Acetone	Heptane	Hexane(s)
Ethanol	Toluene	Di-isopropyl ether
2-Propanol	Methylcyclohexane	Diethyl ether
1-Propanol	*Tert*-butyl methyl ether	Dichloromethane
Ethyl acetate	Iso-octane	Dichloroethane
Isopropyl acetate	Acetonitrile	Chloroform
Methanol	2-Methyltetrahydrofuran	*N*-methylpyrrolidinone
Methyl ethyl ketone	Tetrahydrofuran	Dimethyl formamide
1-Butanol	Xylenes	Pyridine
t-Butanol	Dimethylsulfoxide	Dimethyl acetamide
	Acetic acid	Dioxane
	Ethylene glycol	Dimethoxyethane
		Benzene
		Carbon tetrachloride

B

Undesirable solvent	Alternatives
Pentane	Heptane
Hexane(s)	Heptane
Di-isopropyl ether or diethyl ether	2-Methylhydrofuran or *tert*-butyl methyl ether
Dioxane, dimetoxyethane	2-Methylhydrofuran or *tert*-butyl methyl ether
Dichloromethane	Ethyl acetate, *tert*-butyl methyl ether, toluene, 2-methylhydrofuran
Dichloroethane, chloroform, carbon tetrachloride	Dichloromethane
N-methylpyrrolidinone, dimethyl formamide, dimethyl acetamide	Acetonitrile
Pyridine	Triethylamine (if pyridine used as base)
Benzene	Toluene

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Solventi

Solventi alternativi

La scelta numero uno del solvente dal punto di vista della "chimica verde" è l'acqua. È atossico, non infiammabile, abbondantemente disponibile e poco costoso. Tuttavia, molti reagenti e reagenti non sono compatibili con l'acqua. Una possibile soluzione è il funzionamento bifasico, poiché viene applicato con successo nell'idroformilazione catalizzata in modo omogeneo, con l'ulteriore vantaggio di una facile separazione del catalizzatore del metallo di transizione dal prodotto.

Non sorprende che l'operazione acquosa bifasica non sia sempre la risposta. Pertanto, solventi alternativi, come fluidi supercritici (SCF), in particolare anidride carbonica (“scCO $_2$ ") E liquidi ionici (IL) sono stati ampiamente studiati.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

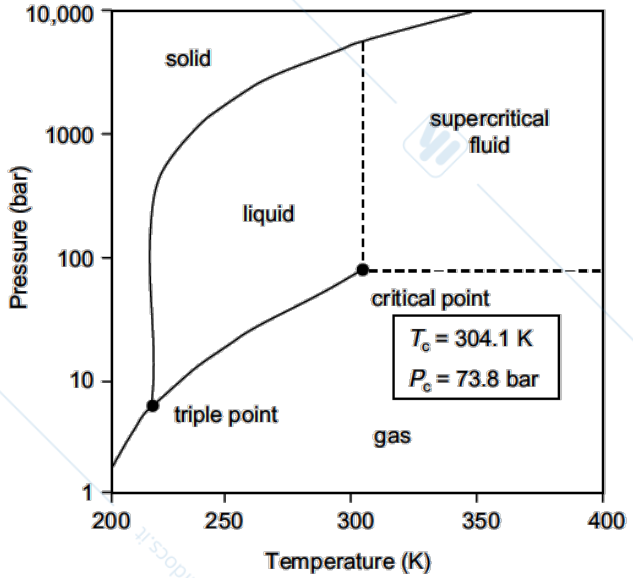
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Fluido supercritico

Un fluido supercritico (SCF) è una sostanza a una temperatura e una pressione superiori al suo punto critico. La principale caratteristica distintiva di un fluido supercritico è che la sua densità è molto sensibile a piccoli cambiamenti di temperatura e pressione; ciò consente di ottenere un cambio di fase con un piccolo cambiamento di pressione.

Al di là del punto critico, non può esistere una fase liquida o vapore distinta e la nuova fase supercritica mostra le proprietà di entrambi gli stati; per esempio, la diffusione negli SCF è veloce rispetto alla diffusione nei liquidi, mentre le solubilità sono maggiori che nella fase gassosa. Queste proprietà uniche degli SCF li rendono interessanti per varie applicazioni tecnologiche come l'estrazione di fluidi supercritici e come mezzi di reazione.

L'anidride carbonica è il fluido supercritico più utilizzato a causa della sua temperatura e pressione critiche relativamente basse, non tossicità, basso costo e non infiammabilità. L'anidride carbonica supercritica consente applicazioni in condizioni miti, evitando così la degradazione dei composti termosensibili.



https://www.youtube.com/watch?v=RmaJVxafesU

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

L'uso di scCO 2 offre la possibilità di funzionamento continuo anziché batch. L'applicazione di scCO 2 in continuo

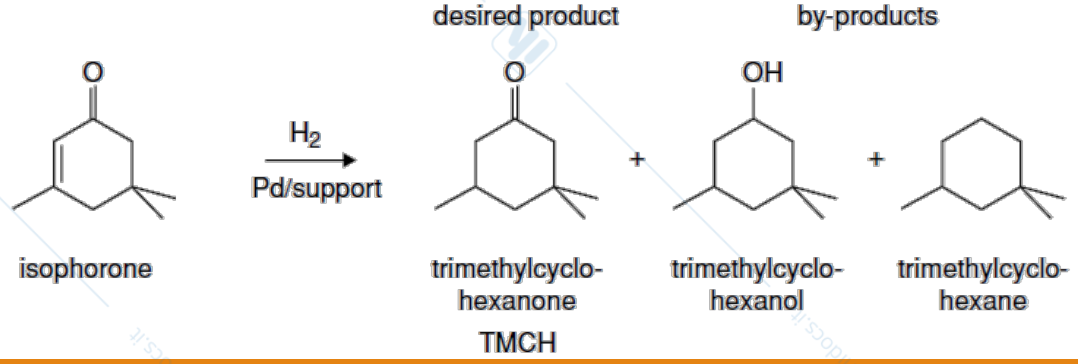
i reattori a letto fisso a flusso hanno attirato molta attenzione. Il primo, e finora unico, multiuso, supercritico al mondo

Il reattore a letto fisso a flusso continuo è entrato in funzione nel 2002 per l'idrogenazione dell'isoforone a trimetilcicloesanone (TMCH). Sebbene il processo abbia avuto successo tecnicamente, la compressione ad alta intensità energetica del biossido di carbonio ha presto reso il processo non competitivo quando i prezzi dell'energia sono aumentati.

Le tecnologie di idrogenazione convenzionali portano facilmente ai sottoprodotti iperidrogenati mostrati in Scheme, mentre la purezza richiesta di TMCH è elevata. I prodotti di idrogenazione e idrogenolisi e l'isoforone stesso hanno punti di ebollizione simili, quindi la separazione e la purificazione di TMCH è difficile e aumenta notevolmente sia i costi che l'ambiente

impatto del processo. A causa dell'elevata selettività a TMCH, scCO 2 la tecnologia ha eliminato la necessità di qualsiasi

purificazione a valle di



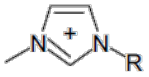
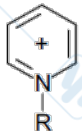
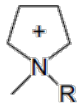
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Liquidi ionici

I liquidi ionici (IL) sono sali che sono liquidi a basse temperature (<373 K) e sono solitamente composti da una sostanza organica voluminosa

catione e uno ione inorganico più piccolo. A differenza dei composti organici volatili (COV), i liquidi ionici hanno una pressione di vapore trascurabile e idealmente possono essere riciclati e riutilizzati ripetutamente. Uno degli aspetti più interessanti dei liquidi ionici è che possono essere regolati per quanto riguarda proprietà quali polarità, solubilità dei reagenti e miscibilità con solventi modificando il catione e l'anione. Sono potenzialmente possibili almeno un milione di liquidi ionici binari e 1018 liquidi ionici ternari. Per confronto, sono disponibili in commercio circa 600 solventi molecolari convenzionali.

Cations	Structure[a]	Anions
1-alkyl-3-methylimidazolium		
1-alkyl-1-methylpyrolidinium		$[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[SbF_6]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[CaCl_2]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[AlBr_4]^-$, $[AlI_4]^-$, $[AlCl_3Et]^-$, $[NO_3]^-$, $[NO_2]^-$, $[SO_4]^{2-}$
N-alkylpyridinium		
tetra-alkyl-ammonium tetra-alkyl-phosphonium	$[NR_4]^+$ $[PR_4]^+$	$[Cu_2Cl_3]^-$, $[Cu_3Cl_4]^-$, $[Al_2Cl_7]^-$, $[Al_3Cl_{10}]^-$

[a]R = alkyl; alkyl groups in NR_4 and PR_4 need not all be the same.

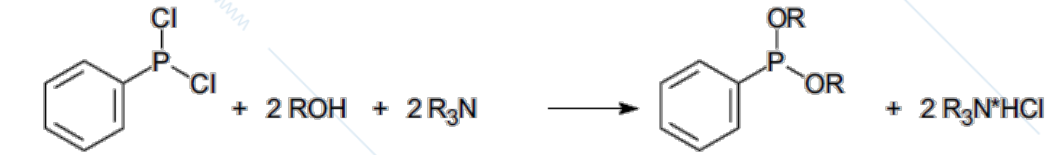
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Negli ultimi 15 anni sono stati compiuti enormi progressi nell'applicazione di liquidi ionici nei processi catalitici e biocatalitici. Il primo processo commerciale che impiega liquidi ionici è il processo BASF (Biphasic Acid Scavenging utilizzando Ionic Liquids) di BASF. Questo processo è una soluzione generale per tutti i tipi di reazioni in cui si trova un acido (come l'HCl)

formato che deve essere rimosso.

Nel processo convenzionale per la sintesi di dialcossifenilfosfine dalla diclorofenilfosfina si genera HCl come sottoprodotto che deve essere rimosso. Ciò viene normalmente fatto aggiungendo un'ammina terziaria come decontaminante acido, ma questo processo si traduce in una spessa sospensione di sale di ammonio che è difficile da separare dalla miscela di reazione.

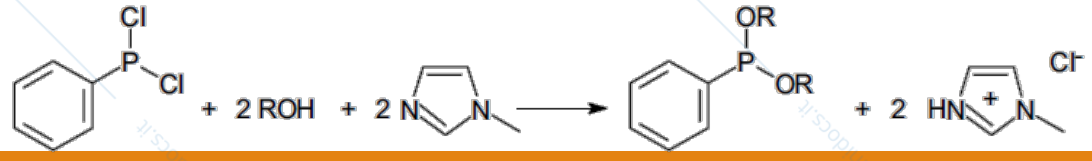


dichlorophenylphosphine dialkoxyphenylphosphine

Quando si utilizza 1-metilimidazolo come decontaminante acido, si forma un liquido ionico (1- metil-imidazolio cloruro). Dopo la reazione si formano due fasi che possono essere facilmente separate; la fase superiore è il prodotto puro e quella inferiore

la fase è il liquido ionico. Quest'ultimo viene deprotonato, rigenerando l'imidazolo per il riutilizzo. Oltre all'eccellente

capacità di scavenging di 1 m ic) catalizzatore.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Stabilimenti di produzione

Nell'industria chimica sfusa predominano impianti dedicati che operano in modalità continua. Sono ottimizzati per produrre prodotti ben definiti in un modo determinato con precisione. In un certo senso, sono sia altamente efficienti che altamente rigidi. Ad esempio, in genere non è possibile riprogettare un impianto dedicato per la produzione di un diverso tipo di prodotto. Nella produzione di prodotti della chimica fine, le reazioni vengono solitamente eseguite in batch anziché in modo continuo. Pianta tipica

le tipologie sono i cosiddetti impianti multiprodotto e polivalenti (MPP).

Impianti multiprodotto e multiuso (MMP)

Gli impianti multiprodotto consentono la produzione di un insieme fisso di prodotti con fasi di sintesi simili, solitamente un gruppo di prodotti

di struttura chimica simile. Ogni prodotto passa attraverso le stesse attrezzature (fasi) e segue quasi il

stessa sequenza di operazioni. Di solito viene prodotto un solo prodotto alla volta. Gli impianti polivalenti consentono la realizzazione di un'ampia gamma di prodotti, che può variare notevolmente rispetto al numero e alla tipologia delle fasi di sintesi. Per prodotti diversi sono necessarie apparecchiature diverse e prodotti diversi possono seguire percorsi diversi attraverso l'apparecchiatura. Negli impianti polivalenti, i prodotti e i processi potrebbero non essere noti fin dall'inizio e potrebbero anche cambiare nel tempo.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

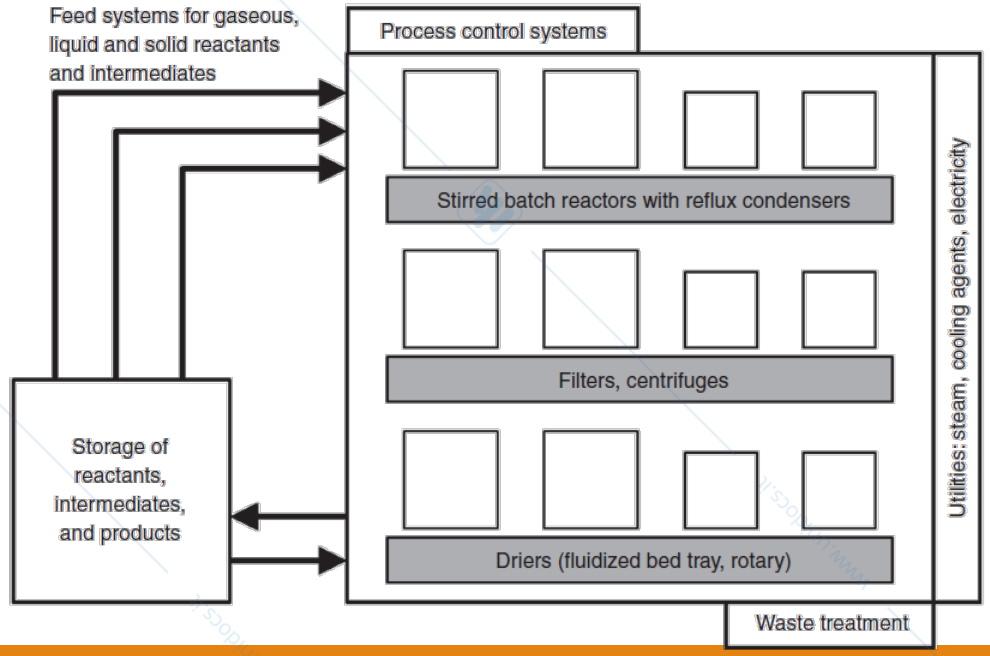
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Attrezzatura in MPP

Un MPP consiste in genere in una serie di elementi dell'attrezzatura che differiscono per funzionalità e dimensioni e strutture ausiliarie. La tabella dà un'idea degli investimenti in MPP. I reattori rappresentano il 20-40% dei costi totali. I reattori rivestiti di vetro sono ampiamente utilizzati, sebbene siano più costosi dei reattori in acciaio inossidabile. Naturalmente, a causa dell'inflazione, i dati forniti sono una sottostima dei costi attuali. Inoltre, oggigiorno vengono utilizzati strumenti analitici più sofisticati e costosi e, insieme a una maggiore automazione, ciò comporta costi di investimento più elevati. D'altra parte, i costi operativi sono inferiori perché è richiesta meno manodopera.

Impression of investments in MPPs; investment in 1000 US $/m³ (1982)

	Glass lined		Stainless steel	
	1 m³	4 m³	1 m³	4 m³
Reactor system	70	32	50	25
Solids & liquid recovery	29	23	29	23
Drying, size reduction	16	14	16	14
Liquid storage	7	7	7	7
Analytical instruments	2	1	2	1
Utilities	6	6	6	6
Effluent treatment	22	22	22	22
Building & Civil	18	18	18	18
Total	170	125	150	118



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Gli MPP devono essere flessibili per facilitare i processi a più fasi e l'approccio di impianto multiprodotto nei mercati in rapida evoluzione. Di conseguenza (e poiché assomigliano a palloni da laboratorio), i reattori a serbatoio agitato azionati in modo discontinuo sono quasi universalmente utilizzati come tecnologia del reattore primario negli MPP. A differenza della produzione di sostanze chimiche sfuse, i reattori di solito non sono progettati per un processo specifico ma acquistati da un fornitore.

La tabella mostra le principali caratteristiche dei reattori standard disponibili in commercio. Per la maggior parte delle apparecchiature la dipendenza dal prezzo del volume può essere descritta da:

$$\text{Costo} = A \cdot \text{Volume}^{B}$$

Per reattori rivestiti in vetro B = 0,32–0,42 e per reattori in acciaio inossidabile B = 0,75

Capacity (m^3)	Diameter (m)	Weight (t)	Heat exchange area (m^2)	Heat exchange area type[a]	Pressure (bar)	Material[b]
8	2.0	9.5	18.6	DJ	15	GS
14	2.5	14	26.6	DJ	15	GS
25	2.8	21	40.0	DJ	15	GS
32	3.1	24	45.6	DJ	15	GS
10	2.4	11	19.8	DJ	6	GS
20	2.8	18	33	DJ	6	GS
25	3.0	22	38.8	DJ	6	GS
1	1.2	1.8	4.45	DJ	6	SS
4	1.8	2.5	12.9	DJ	6	SS
10	2.4	5.2	11.2	EC	6	SS
25	3.0	7.9	19.5	EC	6	SS
0.7	0.9	0.8	3.4	DJ	1.5	G

[a]DJ = double jacket; EC = welded external coil.
[b]GS = glass-lined steel; SS = stainless steel; G = glass.

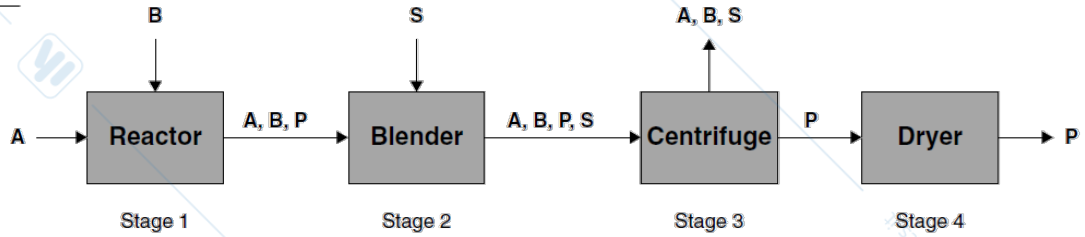
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Pianificazione degli impianti batch

Il programma in base al quale ciascun prodotto viene fabbricato in un MPP dipende da diversi fattori, tra cui la domanda e la disponibilità di apparecchiature e lo stoccaggio del prodotto. In generale, le operazioni batch implicano l'esecuzione di campagne di produzione, in cui viene prodotto un singolo prodotto o un insieme di prodotti. Una campagna è costituita da sequenze batch in cui uno o più prodotti vengono prodotti secondo una determinata pianificazione. Le sequenze batch consistono in una serie di fasi del processo, ovvero operazioni unitarie come reazione, cristallizzazione, essiccazione e così via. La chimica di processo per ogni fase del processo deve essere tradotta in ricette per ogni prodotto. Gli elementi chiave di una ricetta sono il tempo necessario per ogni fase, l'attrezzatura utilizzata e le materie prime e le utilità richieste.

Stage		Procedure	Processing time (hours)
1	Reaction	Charge A and B (0.5 h) Mix/heat for 1 h Hold at 250 K to form solid product P for 4 h Pump solution through cooler to blend tank (0.5 h)	6
2	Precipitation	Add solvent S (0.5 h) Mix with S at 300 K for 2 h Pump to centrifuge (2 h)	4.5
3	Centrifugation	Centrifuge solution for 1.5 h to separate product P	1.5
4	Drying	Load tray dryer (0,5 h) Dry in a tray dryer at 330 K for 1 h	1.5



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

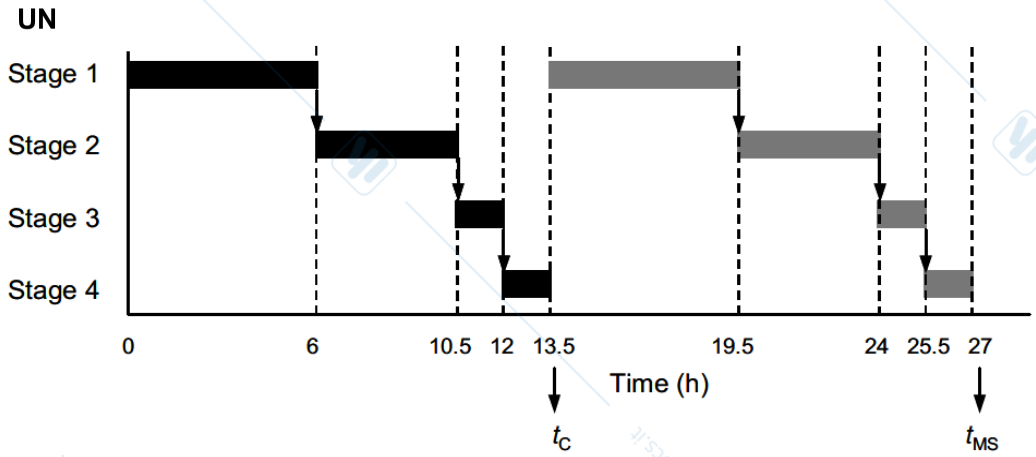
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

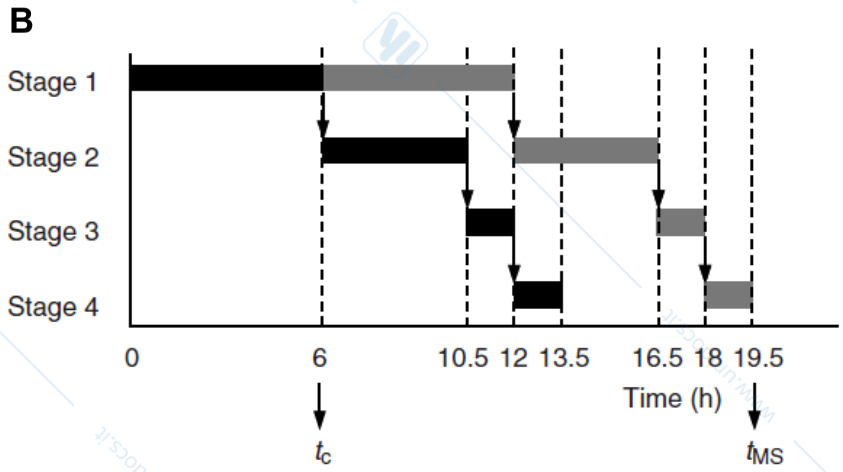
Pianificazione degli impianti batch

La figura A mostra l'uso dell'attrezzatura per il processo batch descritto dalla figura e dalla tabella in un cosiddetto diagramma di Gantt. La lunghezza dei rettangoli è direttamente proporzionale al tempo di lavorazione per ogni fase, che comprende il carico, la lavorazione chimica e / o fisica del lotto, lo scarico ed eventualmente la pulizia. I tempi per il trasferimento tra due fasi sono generalmente inclusi nel tempo di elaborazione, come nel caso di questo esempio. Ci si potrebbe chiedere se questa procedura sia efficace: i tempi morti delle varie apparecchiature sono molto

diverso e il tempo necessario per una campagna completa è di 13,5 ore (t_C = tempo di ciclo; t_{MS} = rendepan).

La figura A mostra il funzionamento in modalità non sovrapposta; l'elaborazione di ogni batch inizia solo dopo che il batch precedente è stato completato e non vengono elaborati due batch contemporaneamente. Nella modalità di sovrapposizione, come mostrato nella Figura B, l'elaborazione di un nuovo lotto inizia con la prima fase prima che la seconda fase del lotto precedente sia stata completata.





www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Pianificazione degli impianti batch

Il *tempo di ciclo, t* $_{C,}$ è l'intervallo di tempo tra il completamento di due batch successivi. In caso di operazione non sovrapposta è il tempo totale di elaborazione richiesto per un lotto, qui 13,5 h. Nel funzionamento in sovrapposizione il tempo di ciclo è pari a

il tempo richiesto per la fase con il tempo di elaborazione più lungo (la fase del collo di bottiglia), qui 6 h.

Il *fa, t* $_{SM,}$ è il tempo totale necessario per produrre un dato numero di lotti, e in questo caso è due. Le teglie per due lotti per l'operazione non sovrapposta e l'operazione sovrapposta sono rispettivamente di 27 he 19,5 h. Quindi, sovrapposizione

l'operazione è più efficiente. Anche così, solo la fase del collo di bottiglia - reazione - viene gestita senza interruzione, cioè con zero

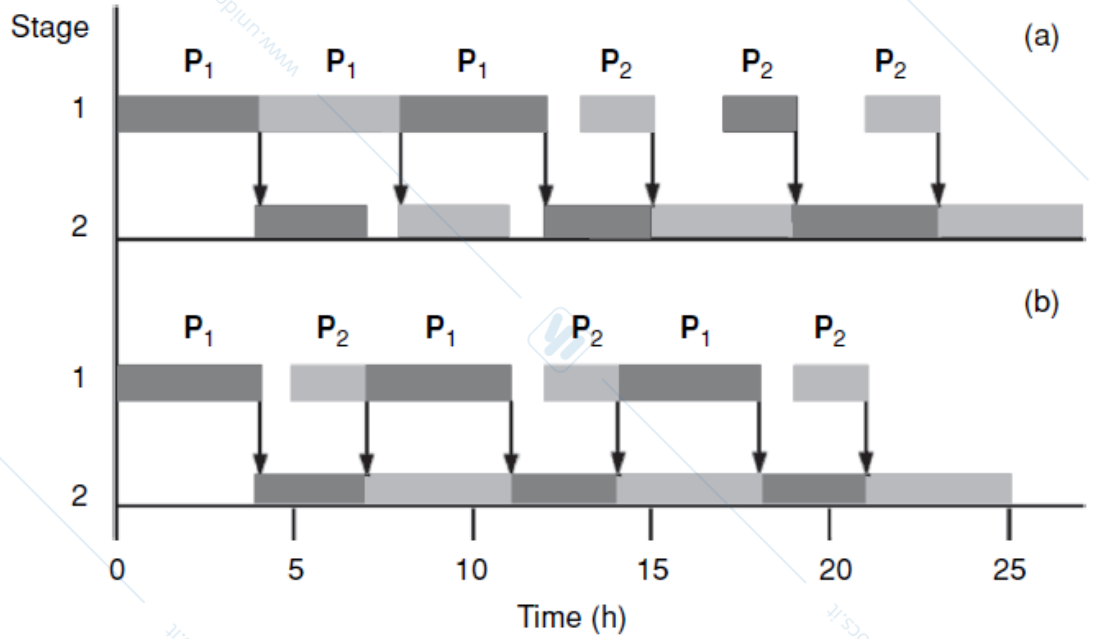
il tempo di inattività, mentre è ancora scarso l'utilizzo delle altre apparecchiature, in particolare quella della centrifuga e dell'essiccatore.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Pianificazione degli impianti batch

Per i processi multiprodotto, la schedulazione può avvenire come campagne di singolo prodotto separate che si susseguono o come campagne di prodotto misto. La figura mostra la programmazione di un impianto multiprodotto che produce due prodotti P1 e P2 in processi a due fasi. In una singola campagna di prodotto (Figura a) vengono prodotti i primi quattro lotti di P1, seguiti dalla produzione di quattro lotti di P2. In una campagna di prodotti misti (Figura b) la sequenza è diversa. Prima viene prodotto un lotto di P1 seguito da un lotto di P2 e così via. Quest'ultimo protocollo si traduce in tempi di produzione ridotti e migliore utilizzo delle apparecchiature.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Pianificazione degli impianti batch

Il funzionamento e la programmazione di un impianto batch possono essere influenzati in modo significativo dalla necessità di immagazzinare sostanze intermedie tra le fasi del processo, ad esempio nel caso in cui l'unità successiva non sia ancora disponibile. La decisione sullo stoccaggio delle sostanze intermedie è solitamente dettata dal proprietà dei materiali intermedi in condizioni di stoccaggio. Ad esempio, i materiali instabili devono essere lavorati senza qualsiasi ritardo e non può essere memorizzato. Possono essere previste diverse politiche di archiviazione:

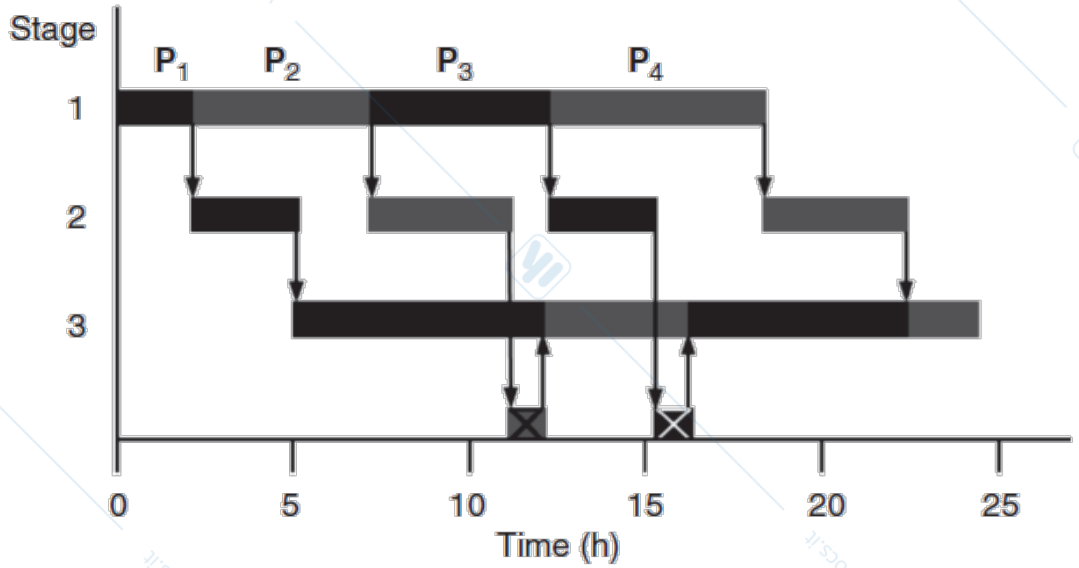
- Stoccaggio intermedio illimitato (UIS), significa che i prodotti intermedi in un processo possono essere immagazzinati senza alcun problema.
- Nessuno stoccaggio intermedio (NIS), gli intermedi sono instabili e lo stoccaggio dovrebbe essere evitato.
- Stoccaggio intermedio finito (FIS).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Pianificazione degli impianti batch

La figura mostra i diagrammi di Gantt per un impianto a quattro prodotti, tre fasi con un'opzione di archiviazione illimitata. Gli esempi discussi sopra sono tipici degli impianti multiprodotto. Per gli impianti multiuso, la varietà di disposizioni diventa ancora maggiore. Pertanto, lì non è un modo semplice per determinare il makepan. Di solito è determinato da una procedura di ottimizzazione che tiene conto sequenze di lavorazione per prodotti diversi e possibilità di suddividere un percorso di produzione in fasi più piccole. Il numero di sequenze di elaborazione possibili è generalmente molto elevato. In pratica, molti vincoli tecnologici vengono imposti ai percorsi di produzione, determinando un numero limitato di opzioni per la disposizione delle fasi.

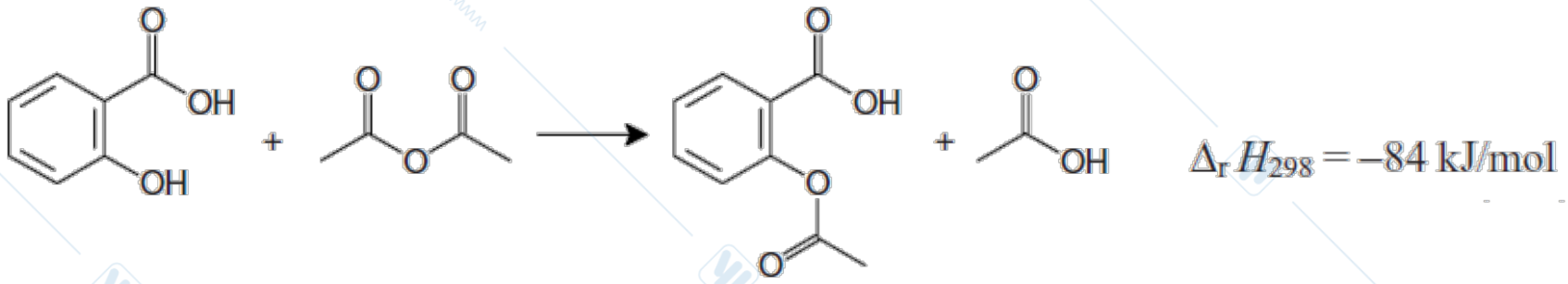


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Impianti continui dedicati

Esistono alcuni impianti dedicati nell'industria della chimica fine. Ad esempio, l'aspirina (acido acetilsalicilico) viene prodotta in un impianto così dedicato; infatti, il volume di produzione in questo caso è enorme (oltre 35 kt / a). È discutibile se questo processo rientra nella categoria "produzione di prodotti di chimica fine". L'acido salicilico e l'anidride acetica reagiscono per produrre acido acetilsalicilico e acido acetico secondo la reazione di seguito.



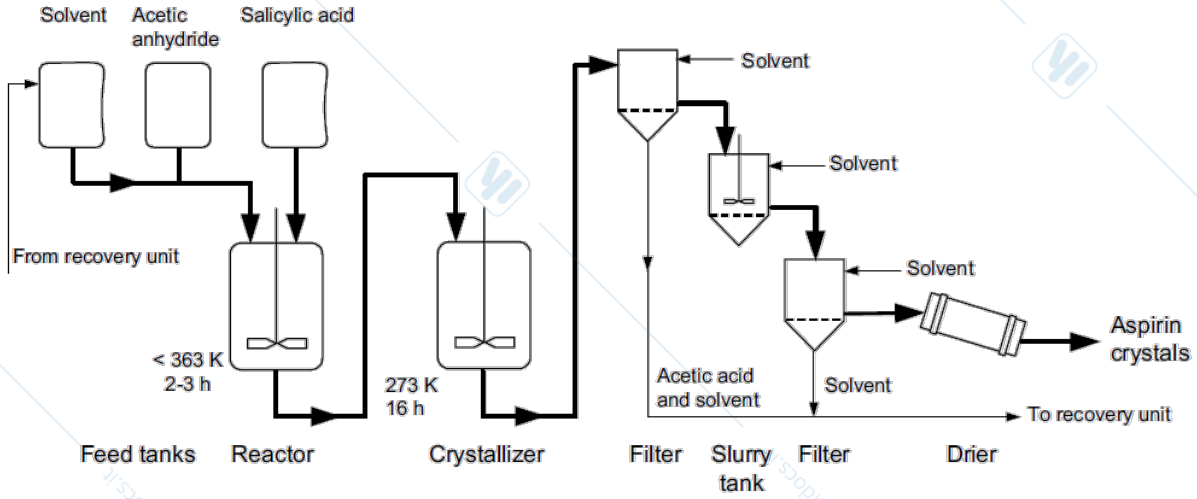
$$\Delta_r H_{298} = -84\ \text{kJ/mol}$$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Impianti continui dedicati

La reazione avviene in un reattore batch rivestito di vetro o acciaio inossidabile, in cui la temperatura deve essere mantenuta al di sotto di 363 K. Alla fine del periodo di reazione (2-3 h), la miscela del prodotto liquido viene pompata in un cristallizzatore dove viene raffreddata a 273 K. L'aspirina cristallizza dall'acqua madre di acido acetico / anidride acetica (16 h). La sospensione risultante viene trasferita a un filtro per la rimozione di acido acetico e solvente (spesso anche acido acetico, ma al loro posto si possono utilizzare idrocarburi). Dopo il lavaggio con solvente, i cristalli di aspirina vengono impastati e nuovamente filtrati. I cristalli di aspirina vengono quindi essiccati e inviati alla vagliatura, granulazione e pastigliatura. L'acido acetico, che si forma come sottoprodotto, viene recuperato. Il solvente e l'anidride eventualmente non convertita vengono riciclati nel reattore.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Selezione del reattore in batch

Nell'industria della chimica fine, i sistemi di reazione sono piuttosto diversi. Possono essere classificati in base alle fasi presenti come nella produzione di sostanze chimiche sfuse, tranne per il fatto che dominano le reazioni in fase liquida che producono prodotti solidi.

Attualmente, la maggior parte dei reattori sono reattori a serbatoio con agitazione meccanica utilizzati in modalità batch. Le scelte più importanti nella selezione dei reattori batch riguardano:

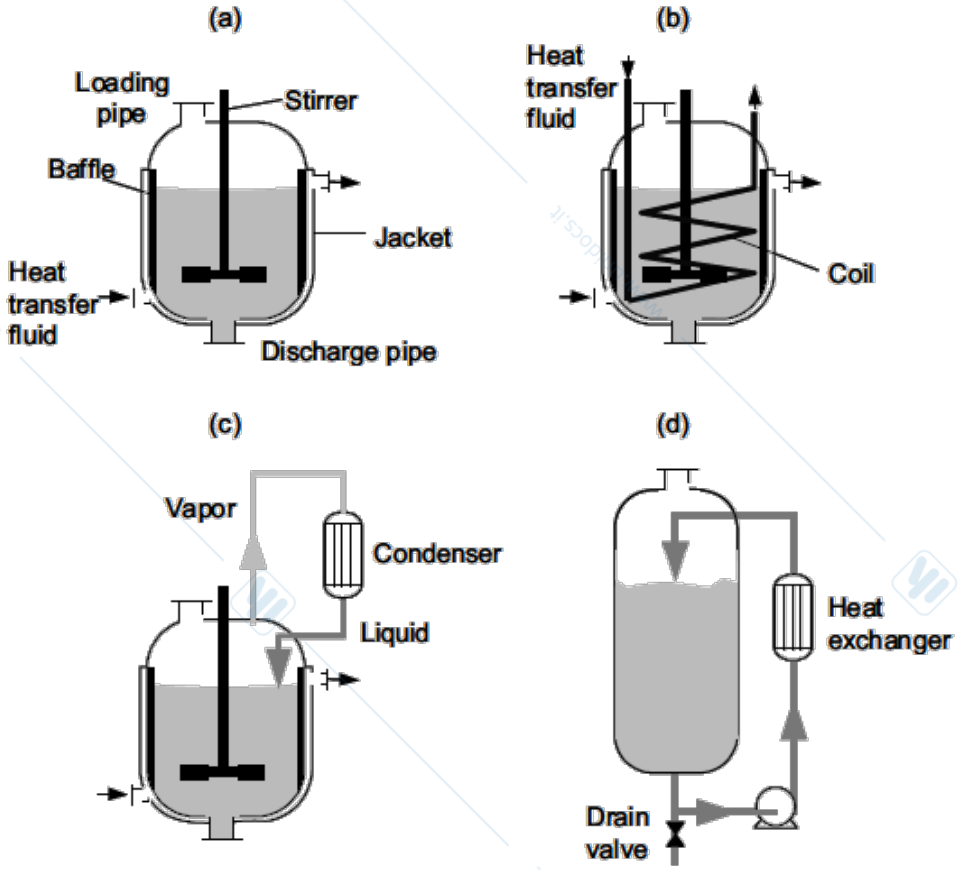
- Volume del reattore;
- Selezione del mixer;
- Velocità dell'agitatore;
- Geometria del serbatoio, compresi i deflettori;
- Zona di scambio termico (interna ed esterna).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reattori per sistemi liquido e gas-liquido

La figura mostra alcuni dei sistemi di reattori batch più spesso incontrati nella pratica.



Sistemi di reattori batch:

(a) con doppio rivestimento;

(b) con doppia camicia e serpentina di raffreddamento interna;

(c) con raffreddamento mediante condensazione in fase vapore;

(d) con scambiatore di calore esterno a liquido circuito di ricircolo.

(a), (b) e (c) sono reattori a serbatoio agitato meccanicamente.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reattori per sistemi gas-liquido-solido

La maggior parte delle reazioni catalizzate da solidi per la produzione di sostanze chimiche sfuse sono reazioni in fase gassosa. Al contrario, nella produzione della chimica fine, i sistemi catalitici gas-liquido-solido sono comuni, ad esempio, per idrogenazioni catalitiche, ossidazioni, idrodesolforazioni e aminazioni riduttive.

Le ragioni per cui è presente una fase liquida sono numerose. Uno dei motivi può essere la bassa volatilità del generalmente ingombrante molecole, che insieme alla loro limitata stabilità termica (dovuta alla struttura spesso complessa) ne impedisce il funzionamento in la fase gassosa, che richiederebbe temperature relativamente elevate. Inoltre, la selettività potrebbe diminuire con l'aumentare della temperatura.

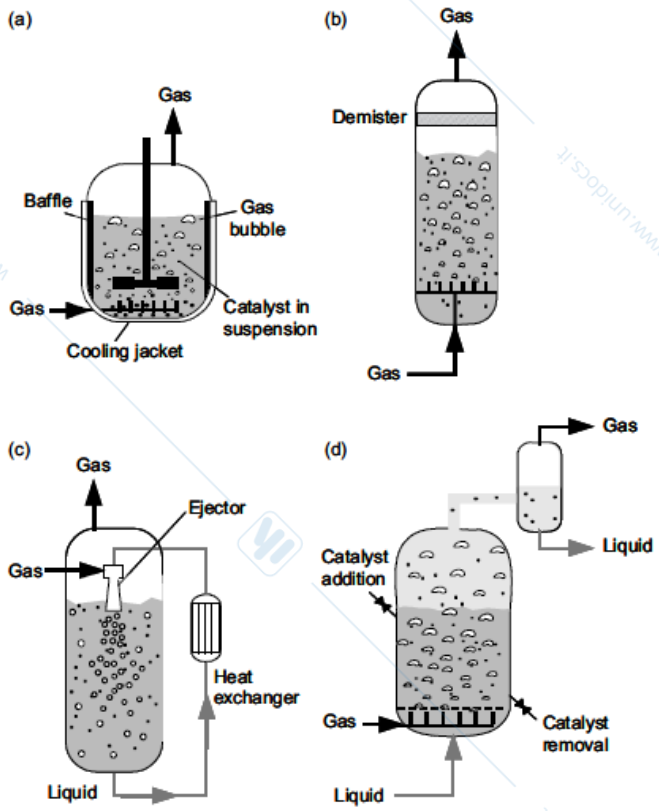
È anche possibile che si desideri circondare le particelle di catalizzatore con uno strato liquido al fine di:

- Evitare la disattivazione dei depositi e garantire così una maggiore efficacia del catalizzatore;
- Ottenere un migliore controllo della temperatura grazie alla maggiore capacità termica dei liquidi;
- Modificare i siti del catalizzatore attivo per promuovere o inibire determinate reazioni.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

I reattori gas-liquido-solido sono reattori a letto fisso (di solito a letto di gocciolamento a corrente continua) o reattori in cui si muovono le particelle di catalizzatore. I reattori a letto di gocciolamento hanno applicazioni su larga scala nei processi di raffinazione del petrolio come l'idrotrattamento e l'idrogenazione catalitica dei residui. Nonostante il loro funzionamento continuo, i reattori a letto di gocciolamento hanno un potenziale significativo nella produzione di prodotti chimici fini perché sono adatti per operazioni ad alta pressione.



La figura mostra alcuni esempi di reattori con particelle di catalizzatore in movimento.

I reattori più comunemente usati nella produzione di prodotti chimici fini sono ancora i reattori in sospensione (o slurry). Il reattore a serbatoio agitato, la colonna a bolle e il reattore a ciclo a getto sono tutti reattori in sospensione, in cui particelle di catalizzatore molto fini (1–200 μm) sono distribuite in tutto il volume del liquido. Esistono molte varianti per ogni tipo di reattore.

In tutti i tipi di reattore, una buona miscelazione è importante per facilitare il trasporto di a

reagente gassoso dalla fase gassosa al catalizzatore.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La tabella confronta le caratteristiche di un numero di reattori trifase.

Characteristic	Stirred tank	Bubble column	Jet loop	Trickle flow
Particle diameter (mm)	0.001–0.2	0.001–0.2	0.001–0.2	1.5–6
Fraction of catalyst (m_{cat}^3/m_r^3)	0.001–0.01	0.001–0.01	0.001–0.01	0.55–0,6
Liquid hold-up (m_l^3/m_r^3)	0.8–0.9	0.8–0.9	0.8–0.9	0.01–0.25
Mass transfer parameters				
Gas–liquid, $k_l a_l$ (s^{-1})	0.03–0.3	0.05–0.24	0.2–3.5	0.01–0.1
Liquid–solid, $k_s a_s$ (s^{-1})	0.1–0.5	≈0.25	0.1–1	0.06

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

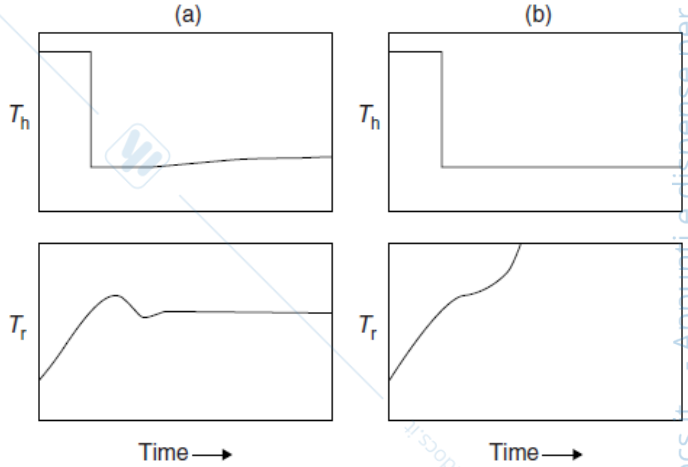
Effetti di scalabilità del reattore in batch

Questa sezione si concentra sullo scale-up di reattori batch con serbatoio agitato omogeneo. In generale, la temperatura e i profili di concentrazione e le condizioni di miscelazione in un reattore a grandezza naturale differiscono in modo significativo da quelli di un reattore da laboratorio. Pertanto, non sorprende che le selettività di solito cambino con l'aumento di scala.

Controllo della temperatura

I reattori batch vengono spesso utilizzati come mostrato nella figura.

Inizialmente, la temperatura del fluido termovettore ($T_{h)}$ è alto per riscaldare la reazione miscela alla temperatura di reazione ($T_{r).}$ Quando inizia una reazione esotermica, la temperatura del fluido termovettore viene abbassata, spesso al livello più basso possibile. Appena il la reazione è sotto controllo (a), la temperatura può essere aumentata per mantenere la miscela di reazione alla temperatura di reazione ottimale per ottenere velocità di reazione sufficientemente elevate. Se una reazione è rapida e / o altamente esotermica, potrebbe essere impossibile mantenere la temperatura sotto controllo anche con il massimo raffreddamento (b). Ovviamente un evento come questo, una cosiddetta fuga, è indesiderato. I reattori batch non sono adatti a tali reazioni, quindi sono necessarie altre procedure. Spesso viene utilizzata la cosiddetta operazione semi-batch.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Trasferimento di calore

Di solito, i reattori a serbatoio agitato meccanicamente nell'industria della chimica fine sono del tipo incamiciato. Di conseguenza, l'area di trasferimento del calore per unità di volume diminuisce con l'aumentare del volume del reattore. In linea di principio, il trasferimento di calore può essere migliorato con una miscelazione più intensa. Nel reattore commerciale medio, tuttavia, ciò non si traduce in un drastico aumento delle velocità di trasferimento del calore. Il trasferimento di calore può anche essere migliorato utilizzando una temperatura del liquido di raffreddamento inferiore, ma:

- L'uso di liquidi di raffreddamento a temperature molto basse è costoso;
- I componenti della miscela di reazione potrebbero precipitare sulla parete del reattore.

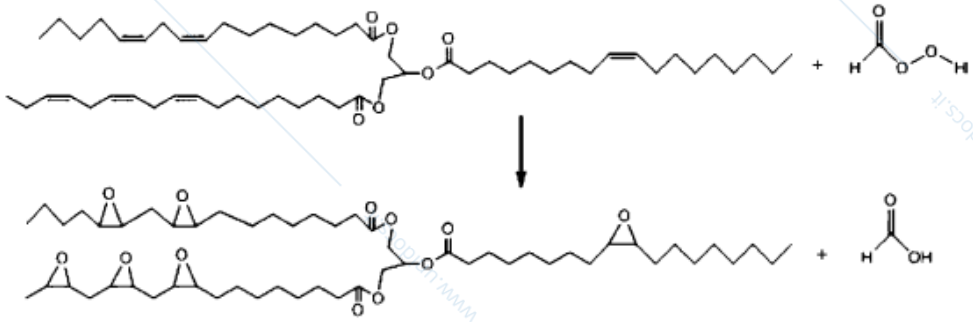
È anche possibile utilizzare superfici di scambio termico interne o esterne che consentono grandi velocità di trasferimento del calore a una temperatura di raffreddamento relativamente mite. Inoltre, se necessario, i tassi di produzione di calore possono essere ridotti utilizzando concentrazioni inferiori di reagenti o catalizzatori.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

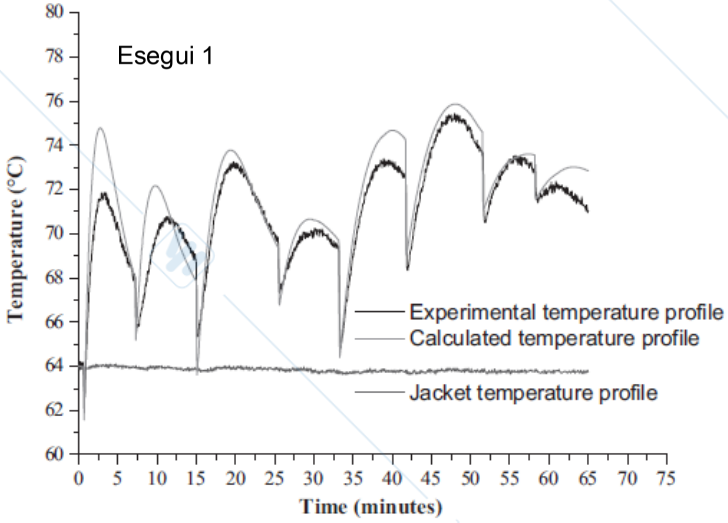
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

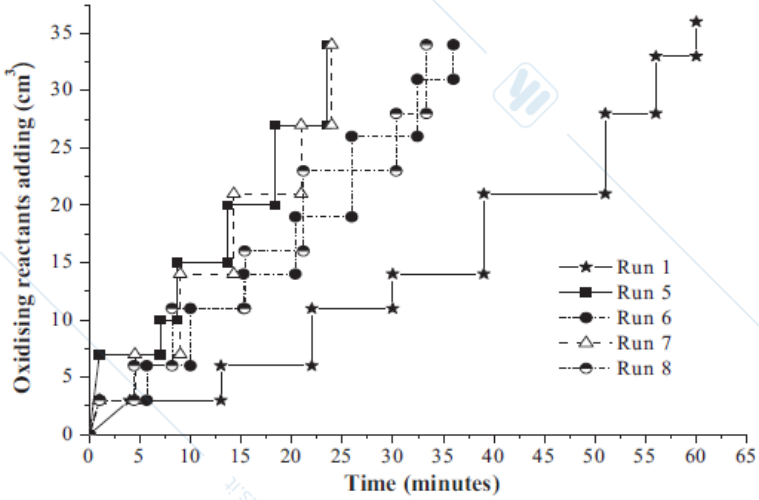
Trasferimento di calore

Un'altra opzione è il funzionamento semi-batch con dosaggio controllato di (uno dei) reagenti.



- $_r H = -55\ kcal / mol$





www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Aspetti di sicurezza dei prodotti chimici fini

Un esempio dei rischi connessi alla produzione di prodotti chimici fini è il gran numero di incidenti con processi batch. Secondo Rasmussen, il 57% di tutti gli incidenti nelle industrie di processo chimico ha avuto origine da processi batch e un altro 24% dallo stoccaggio, che può essere considerato anche un'operazione batch. Spesso questi incidenti derivavano da informazioni insufficienti sul processo e da errori di progettazione. La maggior parte degli incidenti che hanno portato a fuggitivi sono direttamente correlati al file

reazioni intenzionali e non, ad esempio, reazioni collaterali inaspettate.

Rischi termici

Reazioni indesiderate o reazioni desiderate scarsamente controllate possono portare a fughe termiche. Ad esempio, nei serbatoi di stoccaggio la dissipazione del calore è limitata e, di conseguenza, anche reazioni esotermiche che si verificano lentamente possono causare instabilità termica. In

un reattore, può verificarsi una perdita di controllo delle reazioni desiderate a causa del fatto che la rimozione del calore mostra tipicamente un lineare e

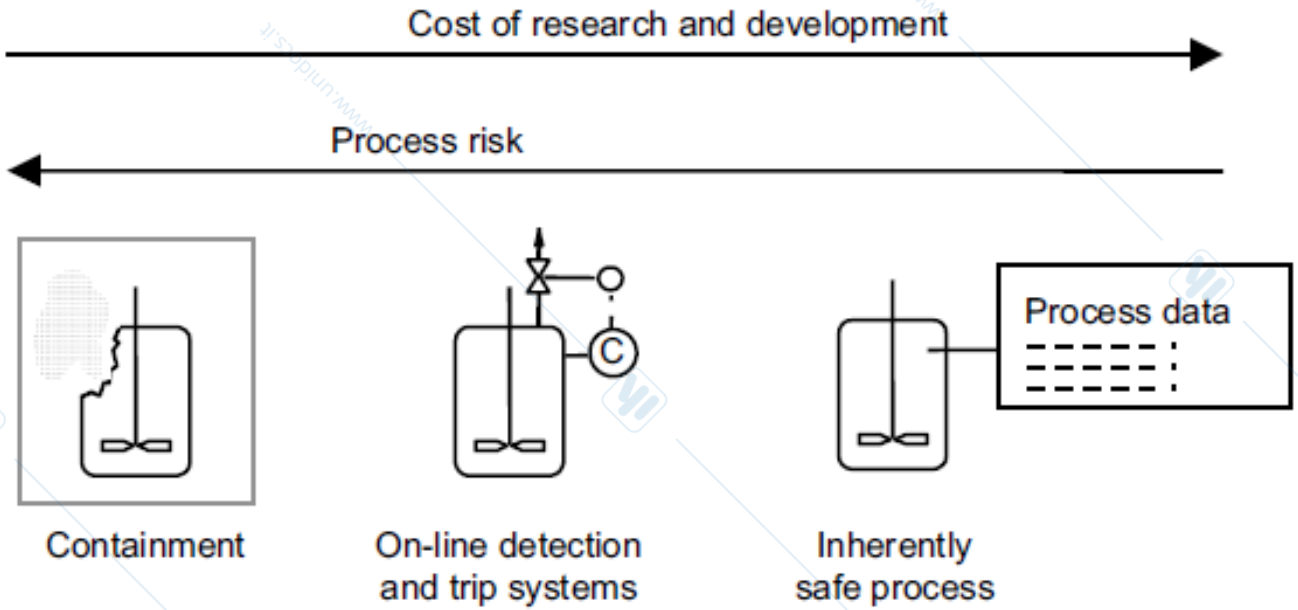
produzione di calore un rapporto esponenziale con la temperatura. È quindi necessario determinare una gamma di condizioni operative stabili del reattore. Inoltre, a scappa delle reazioni desiderate possono provocare reazioni secondarie che provocano la formazione di prodotti indesiderati. Anche il funzionamento semi-batch non è sempre sicuro.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Rischi per la sicurezza e lo sviluppo dei processi

La sicurezza è il fattore principale quando si lavora con materiali pericolosi e / o reazioni altamente esotermiche. Di solito, le considerazioni puramente economiche sono meno importanti, sebbene il processo più sicuro possibile a lungo termine sia anche il più redditizio. Esistono tre vie di base per la protezione contro i rischi dei processi chimici.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Un processo è intrinsecamente sicuro se nessuna fluttuazione, disturbo o guasto (di apparecchiature, sistemi di controllo o persone) può causare un incidente. La sicurezza intrinseca è servita da:

- Identificare tutte le reazioni che possono provocare sostanze pericolose, sovrapressione o fughe di notizie e stabilire il progettazione del processo e condizioni che sfavoriscono queste reazioni;
- Ridurre al minimo le quantità di sostanze pericolose, preferenzialmente utilizzando sostanze più sicure o mediante produzione e uso in situ;
- Evitare fonti esterne che potrebbero innescare fuoriuscite, ad esempio utilizzando fluidi di scambio termico che non reagiscono in modo pericoloso con la miscela di reazione;
- Gestire il processo bene all'interno della regione di stabilità.

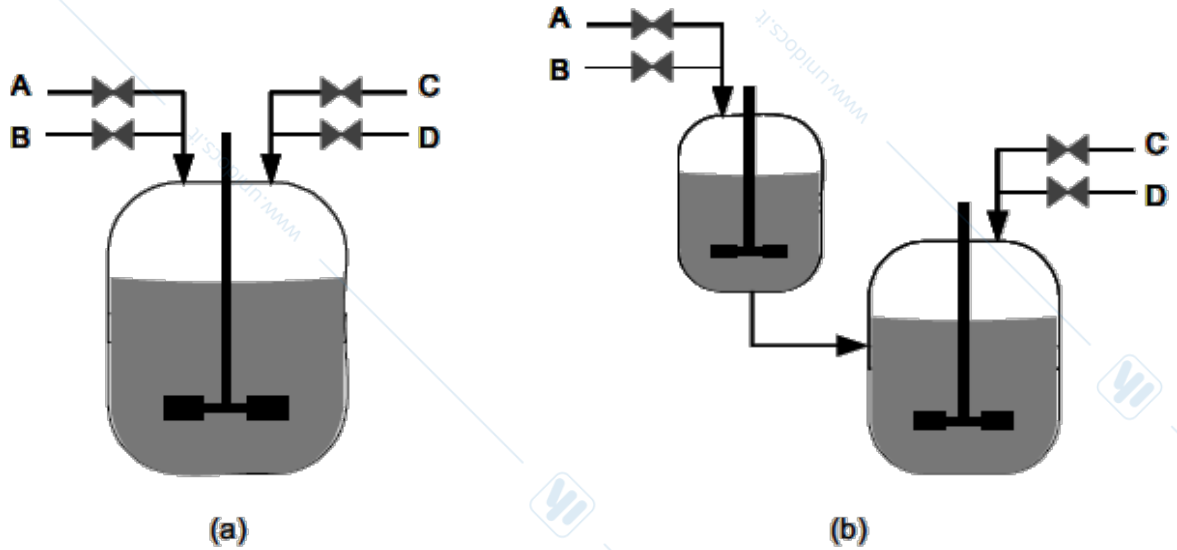
La scelta del reattore è una decisione importante. I reattori batch sono adatti solo per processi non pericolosi di velocità bassa o moderata. Se l'operazione batch è troppo rischiosa, è preferibile l'operazione semi-batch. I reattori continui sono la migliore soluzione per reazioni veloci ed altamente esotermiche.

Per quanto riguarda la sicurezza non è da sottovalutare il fattore “umano”.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

In un certo processo con due stadi di reazione, originariamente entrambe le reazioni venivano eseguite in un reattore. Se per errore, i reagenti del primo stadio (A e B) sono stati aggiunti durante il secondo stadio, o se i reagenti del secondo stadio (C e D) sono stati aggiunti durante il primo stadio, potrebbe verificarsi una reazione incontrollata. In origine, per prevenire tali incidenti venivano utilizzati interblocchi e addestramento.



Un metodo intrinsecamente più sicuro consiste nell'eseguire le due fasi di reazione in due diversi reattori, con A e B alimentati solo al primo reattore e C e D alimentati solo al secondo.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Il dimetil carbonato (DMC) di per sé non è certo una sostanza chimica fine (capacità dell'impianto: circa 10.000 t / a, produzione mondiale totale attuale circa 0,5 Mt / a) ma è una sostanza chimica interessante per la produzione di chimica fine rispetto ad entrambi i rifiuti riduzione e sostituzione delle sostanze tossiche con altre più sicure.

La via tradizionale al dimetil carbonato (DMC) prevede la reazione del metanolo con il fosgene:

$$2CH_3OH + Cl_2CO \rightarrow (CH_3O)_2CO + 2HCl \qquad \Delta_r H_{298} = -864\ kJ / mol$$

A parte gli effetti molto pericolosi del fosgene (che è stato usato come gas velenoso nella prima guerra mondiale), il suo l'applicazione porta a problemi di rimozione e smaltimento di rifiuti inquinanti (HCl e idrocarburi clorurati). Il processo recentemente sviluppato da Amore si basa sulla carbonilazione ossidativa del metanolo:

$$2CH_3OH + CO + 0{,}5O_2 \rightarrow (CH_3O)_2CO + H_2O \qquad \Delta_r H_{298} = -489\ kJ / mol$$

La reazione avviene in un reattore in sospensione in presenza di sali di rame come catalizzatore. Questa reazione comporta un rischio molto inferiore rispetto alla via del fosgene e non viene prodotto HCl. La tecnologia si sta evolvendo rapidamente a causa del grande vantaggio del DMC rispetto al fosgene e ad altri composti tossici come solvente speciale e come intermedio nella produzione di prodotti chimici e farmaceutici fini.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Domande?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

INTRODUZIONE A CHIMICA INDUSTRIALE

CAPITOLO 11 - CATALISI OMOGENEA DEI METALLI DI TRANSIZIONE NELLA PRODUZIONE DI PRODOTTI CHIMICI SFUSI

VINCENZO RUSSO

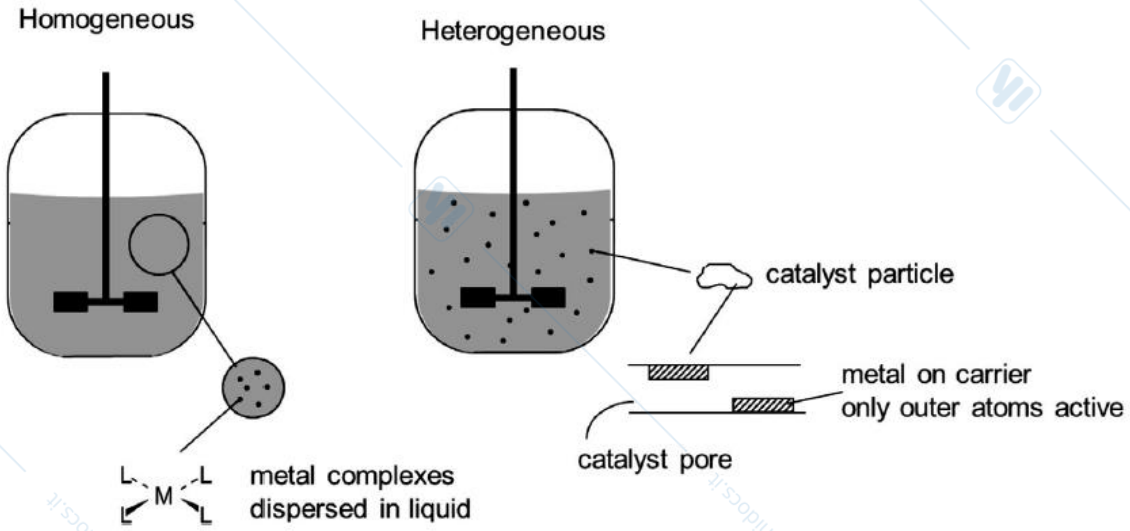
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Catalisi omogenea del metallo di transizione in

Produzione di prodotti chimici sfusi

La catalisi omogenea si incontra essenzialmente in tutti i settori dell'industria dei processi chimici, in particolare nei processi di polimerizzazione, nella sintesi di sostanze chimiche sfuse (solventi, detergenti, plastificanti) e nella produzione di prodotti della chimica fine. Nella catalisi omogenea la miscela di reazione contiene il complesso catalitico in soluzione. Ciò significa che tutti gli atomi di metallo sono esposti alla miscela di reazione. Nella catalisi eterogenea, d'altra parte, il metallo viene tipicamente applicato su un materiale di supporto o come materiale di tipo spugnoso metallico poroso e sono attivi solo gli atomi di superficie.



Catalyst dispersion in homogeneous and heterogeneous catalysis.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Catalisi omogenea del metallo di transizione in Produzione di prodotti chimici sfusi

Pertanto, in termini di attività per centro metallico, i catalizzatori omogenei sono spesso molto più attivi. L'elevata dispersione di catalizzatori omogenei minimizza anche l'effetto dei veleni del catalizzatore; nella catalisi omogenea una molecola di veleno disattiva solo un complesso metallico, mentre nella catalisi eterogenea una molecola di veleno può bloccare un sito attivo o anche un poro contenente molti siti attivi (pore plugging).

I catalizzatori omogenei sono anche in grado di essere molto più selettivi perché con catalizzatori omogenei di solito c'è un solo tipo di sito attivo, mentre i catalizzatori eterogenei contengono spesso molti tipi diversi di siti attivi, alcuni dei quali potrebbero persino catalizzare reazioni indesiderate.

Si presenta un altro vantaggio della catalisi omogenea, vale a dire la possibilità di seguire accuratamente l'effetto dei cambiamenti nei ligandi e / o nelle condizioni di reazione. Pertanto, la selettività per un prodotto specifico può essere controllata modificando i ligandi. Il comportamento dei catalizzatori eterogenei, con le loro superfici complesse, è molto più difficile da capire, quindi una modifica efficace è abbastanza difficile.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Comparison of heterogeneous and homogeneous catalysis.

	Heterogeneous	Homogeneous
Catalyst form	solid, often metal or metal oxide	metal complex
Activity	variable	high
Selectivity	variable	high, also chemo-, regio-, and stereo-
Stability	stable to high temperature	often decompose <373 K
Reaction conditions	often harsh	mild
Sensitivity against poisons	high	low
Diffusion/mass transfer limitations	important	unimportant
Mechanistic understanding	complex	relatively easy
Solvent	usually not required	usually required, can be product or by-product
Catalyst separation and recycle	not necessary	difficult

Perché allora, con tutti questi vantaggi, la catalisi del metallo di transizione omogenea non viene applicata in ogni processo catalitico?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Prima di tutto, la sua elevata specificità non è sempre richiesta. Soprattutto nei processi di raffinazione del petrolio, i mangimi ei prodotti complessi non giustificano l'uso di un catalizzatore altamente specifico.

In secondo luogo, anche la catalisi omogenea presenta degli svantaggi. Il problema principale è la separazione del catalizzatore e del prodotto; ciò è spesso possibile solo se i prodotti di reazione hanno un peso molecolare basso rispetto al peso molecolare del catalizzatore omogeneo. Inoltre, l'uso di solventi nel reattore aggiunge un'ulteriore fase di separazione.

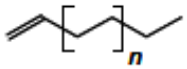
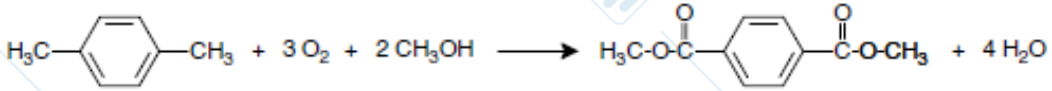
In terzo luogo, la finestra di temperatura disponibile è limitata, in particolare perché i complessi catalitici spesso non sono resistenti alle alte temperature.

Nella catalisi omogenea vengono spesso utilizzati metalli preziosi. Inoltre, i ligandi sono anche (spesso estremamente) costosi. Pertanto, la produttività del catalizzatore dovrebbe effettivamente essere elevata e le perdite di catalizzatore dovrebbero essere ridotte al minimo, richiedendo un recupero quasi completo di metallo e leganti. L'incrostazione del reattore e di altre apparecchiature da parte del catalizzatore è un altro problema specifico per la catalisi omogenea.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reactions of industrial importance catalyzed by transition metals.

Reaction	$\Delta_r H_{298}$ (kJ/mol)
Acetic acid by methanol carbonylation	
$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3C(=O)OH$ (methanol; acetic acid)	– 138
Hydroformylation (oxo reaction)	
$CH_3CH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CHO$ (propene; *n*-butyraldehyde)	– 115
$CH_3CH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3CH(CH_3)CHO$ (propene; iso-butyraldehyde)	– 126
Oligomerization	
$(n+2)\ CH_2{=}CH_2 \rightarrow$ 	– 95[a]
Synthesis of dimethyl terephthalate	
 (p-xylene; dimethyl terephthalate)	– 1305
Synthesis of terephthalic acid	
 (terephthalic acid)	– 1360

[a]per mol C_2H_4 added.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Le condizioni di reazione blande sono un vantaggio delle reazioni catalizzate in modo omogeneo, tutti i processi avvengono a temperature moderate. I catalizzatori omogenei non sono adatti per reazioni fortemente endotermiche, come il cracking dei legami C-C nel cracking catalitico fluido (FCC), a causa della loro limitata stabilità alle alte temperature.

Capacity and process conditions of some modern homogeneously catalyzed processes.

Process	World capacity (million t/a)[a]	Catalyst metal	Temperature (K)	Pressure (bar)
Acetic acid[b]	16	Rh or Ir	425–475	20–60
Oxo-alcohols[c]	9	Rh	370–390	20–50
1-Alkenes	7	Ni	350–390	70–140
Dimethyl terephthalate	2	Co	415–445	4–8
Terephthalic acid	50	Co	450–505	15–30

[a] 2010 capacities; data from Tecnon Orbichem (www.tecnon.co.uk), SRI Consulting (www.sri.com).
[b] Process conditions are for methanol carbonylation.
[c] Process conditions are for hydroformylation of propene to butyraldehydes; products are mainly *n*-butanol, iso-butanol, and 2-ethylhexanol.

Per confronto, la seconda tabella mostra alcuni dati di alcuni importanti processi catalizzati in modo eterogeneo. È chiaro che le condizioni sono più gravi.

Capacity and process conditions of some modern heterogeneously catalyzed processes.

Process	World capacity (million t/a)[a]	Catalyst	Temperature (K)	Pressure (bar)
Methanol	70	Cu	530	50–100
Ammonia	205	Fe	675	100–200
Sulfuric acid	240	V	700	1
FCC	>650	zeolite-Y	775	1
Ethene oxide	24	Ag	550	20

[a] 2010 capacities; data from Fertecon (www.Fertecon.com, *Ammonia Outlook*, Issue 2010–3, January 2011), Jim Jordan & Associates (www.jordan-associates.com, SRI Consulting (www.sri.com), and Hydrocarbon Publishing Company (www.hydrocarbonpublishing.com).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Acido acetico

Oltre alle applicazioni alimentari, l'acido acetico viene utilizzato principalmente per la produzione di acetato di vinile e anidride acetica e come solvente, ad esempio nella produzione di acido tereftalico purificato.

La produzione di acido acetico ha un numero maggiore di materie prime e opzioni di processo rispetto a qualsiasi altra sostanza chimica sfusa, ma commercialmente quasi tutto l'acido acetico non alimentare è prodotto da uno dei due processi catalizzati in modo omogeneo.

Fino alla fine del diciannovesimo secolo, l'acido acetico veniva prodotto mediante il secolare processo di fermentazione dello zucchero in etanolo e successiva ossidazione ad acido acetico, che è ancora la via principale per la produzione dell'aceto.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

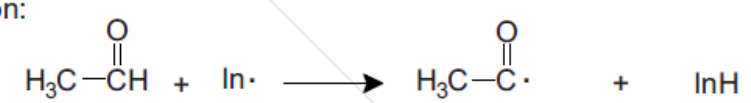
Acido acetico

Nel 1916 fu commercializzato il primo processo industriale per la produzione di acido acetico sintetico. Questo processo era basato sull'ossidazione in fase liquida dell'acetaldeide:

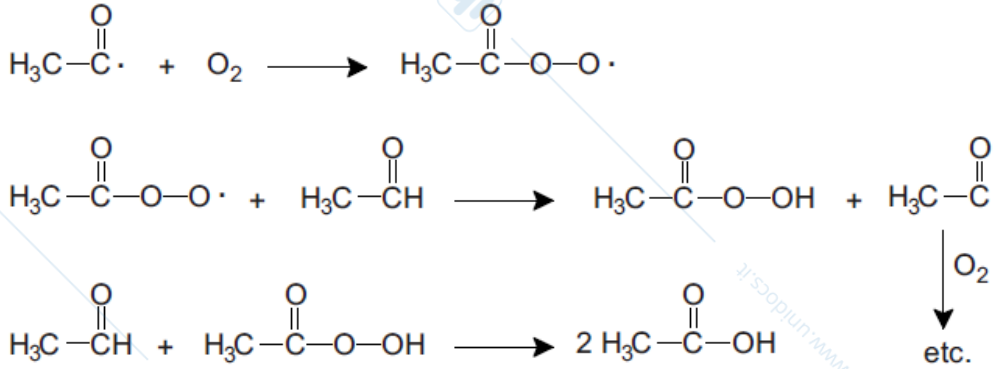
$$CH_3CHO + 1/2O_2 \rightarrow CH_3COOH \qquad \Delta_r H_{298} = -292\ kJ/mol \qquad (1)$$

che sostanzialmente procede per reazioni radicali.

Initiation:



Propagation:



Termination: reaction of any two radicals

Radical mechanism for acetaldehyde oxidation. In· is an initiator.

Il processo acetaldeide è ancora ampiamente utilizzato, ma dallo sviluppo del metanolo Monsanto carbonilazione processi esso ha progressivamente perdendo terreno.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Acido acetico

Ossidazione diretta in fase liquida di nafta o n-butano (ossidazione di idrocarburi):

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + 5/2O_2 \rightarrow 2CH_3COOH + H_2O \qquad \Delta_r H_{298} = -986\ kJ/mol \qquad (2)$$

una volta era la via preferita all'acido acetico a causa del basso costo di questi idrocarburi. Anche il meccanismo di questa reazione si basa sui radicali. Non sorprende che uno dei principali svantaggi di questo processo sia che fino al 50% del mangime va ai sottoprodotti (ad esempio, acido formico, acidi superiori e aldeidi), molti dei quali hanno mercati molto limitati. Inoltre, il processo richiede un treno di purificazione molto complesso, che si aggiunge ai costi di investimento e di esercizio. Al giorno d'oggi, solo una piccola porzione di acido acetico viene prodotta con questo processo.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Acido acetico

La produzione di acido acetico mediante carbonilazione del metanolo:

$$CH_3OH + CO \leftrightarrow CH_3COOH \qquad \Delta_r H_{298} = -135\ kJ/mol \qquad (3)$$

ad alta temperatura e pressione è stata descritta già nel 1913, ma a causa della mancanza di materiali da costruzione adeguati che potessero contenere la miscela di reazione corrosiva alle alte pressioni necessarie, ci volle molto tempo prima che la via di carbonilazione fosse commercializzata.

Il primo impianto commerciale di carbonilazione del metanolo non entrò in funzione fino al 1963, quando fu sviluppato un nuovo sistema di catalizzatore di cobalto / ioduro da **BASF.** Nel 1968, **Monsanto** introdotto un processo di carbonilazione utilizzando un nuovo catalizzatore a base di rodio altamente attivo e selettivo che potrebbe funzionare a pressioni molto più basse; questo è stato commercializzato con successo solo due anni dopo.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Acido acetico

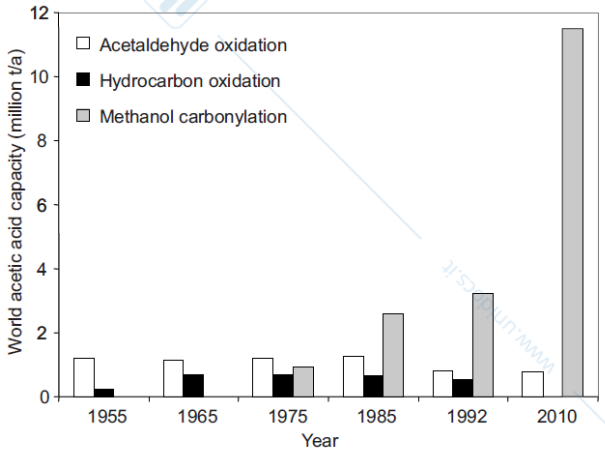
Nonostante il successo del processo Monsanto, la ricerca di nuovi catalizzatori è continuata. Le strategie impiegate hanno comportato modifiche al sistema a base di rodio o la sostituzione del rodio con un altro metallo, in particolare l'iridio. Un fattore importante per questo è il prezzo elevato del rodio.

Lo sviluppo significativo più recente è stato l'introduzione del processo Cativa a base di iridio da parte di BP nel 1996 e la sua commercializzazione nel 2000. Molto presto, i ricercatori della Monsanto hanno scoperto che l'iridio è attivo nella carbonilazione del metanolo, ma meno attivo del rodio. I promotori, in particolare il rutenio, sono la chiave del successo del processo Cativa, che presenta numerosi vantaggi rispetto al processo Monsanto.

Comparison of processes for acetic acid production.

Process	Yield (mol %)	T (K)	p (bar)	Catalyst
Acetaldehyde oxidation	93–96	335–355	3–10	Mn/Co[b]
n-butane/naphtha oxidation	40–80	395–475[a]	45–55	Mn/Co[b]
Methanol carbonylation				
BASF	90 (CH_3OH), 70 (CO)	455–515	>500	Co/HI
Monsanto	99 (CH_3OH), 85–90 (CO)	425–475	30–60	Rh/HI
BP-Cativa	99 (CH_3OH), > 94 (CO)	455–465	20–40	Ir/HI + Ru

[a]The lower temperatures are used for naphtha, the higher for *n*-butane.
[b]Salts (usually acetate salts) of these metals are employed.



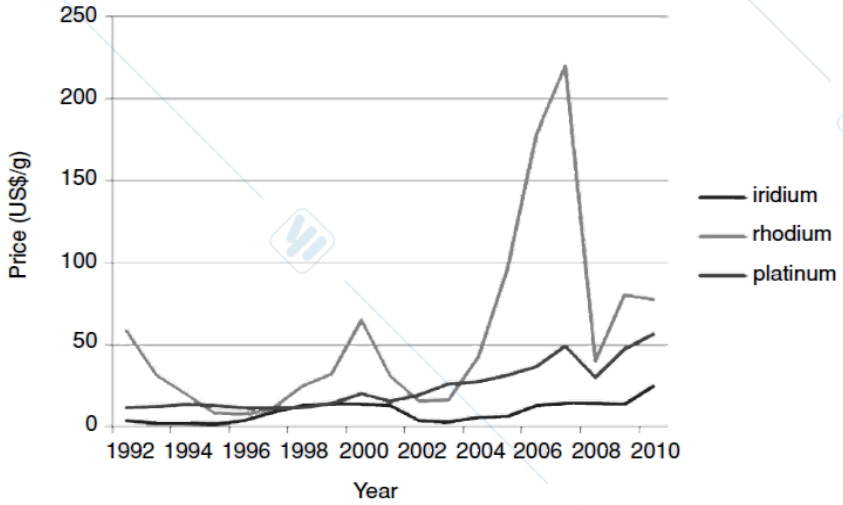
Breakdown of the three most important technologies for acetic acid production;

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Acido acetico

Il rodio è uno dei metalli più costosi al mondo, con un prezzo di circa 45 $ / g (aprile 2012). I prezzi dell'iridio e del platino nell'aprile 2012 erano rispettivamente di circa 35 $ / ge 52 $ / g. Fino all'inizio degli anni '90, un importante incentivo alla sostituzione del rodio con l'iridio era la grande differenza di prezzo tra i due metalli nobili; nel 1992, il rodio era circa 15 volte più costoso dell'iridio. Tra il 1992 e il 2012, il rapporto prezzo ha oscillato tra 1,3 e 16. Il prezzo più alto del rodio e il rapporto dei prezzi Rh / Ir si sono verificati nel luglio 2008.



Historical noble metal prices (end-of-year).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

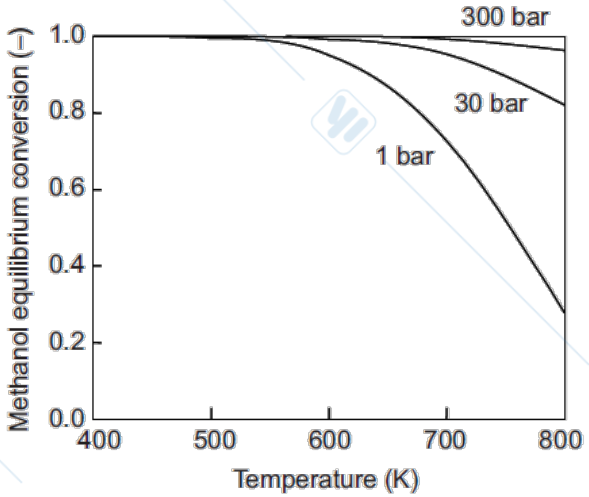
Carbonilazione del metanolo: reazioni, termodinamica e catalisi

La carbonilazione del metanolo è una reazione esotermica e quindi è termodinamicamente favorita dalla bassa temperatura.

$$CH_3OH + CO \leftrightarrow CH_3COOH \qquad \Delta_r H_{298} = -135\ kJ/mol \qquad (3)$$

La conversione all'equilibrio del metanolo è quasi completa alle condizioni di reazione impiegate. Infatti, alle temperature impiegate la conversione è addirittura quasi completa

La reazione viene però condotta a pressione elevata per mantenere la miscela di reazione in fase liquida e per generare e mantenere il catalizzatore nella sua forma attiva; il complesso catalitico non è stabile a bassa pressione di monossido di carbonio.



Methanol equilibrium conversion to acetic acid (feed $CH_3OH/CO = 1$ mol/mol).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Carbonilazione del metanolo: reazioni, termodinamica e catalisi

Una parte essenziale del sistema catalitico è lo ioduro, solitamente fornito come ioduro di idrogeno, che è molto corrosivo. Fortunatamente, non è presente acido iodidrico libero poiché reagisce rapidamente con il metanolo per formare ioduro di metile:

$$CH_3OH + HI \leftrightarrow CH_3I + H_2O \qquad \Delta_r H_{298} = -53{,}1\ kJ/mol \qquad (3.1)$$

La formazione dello ioduro di metile è l'inizio del ciclo catalitico in cui avviene la carbonilazione vera e propria:

$$CH_3I + CO \rightarrow CH_3COI \qquad \Delta_r H_{298} = -66{,}9\ kJ/mol \qquad (3.2)$$

Il formato CH_3COI viene quindi convertito in acido acetico:

$$CH_3COI + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + HI \qquad \Delta_r H_{298} = -15{,}6\ kJ/mol \qquad (3.3)$$

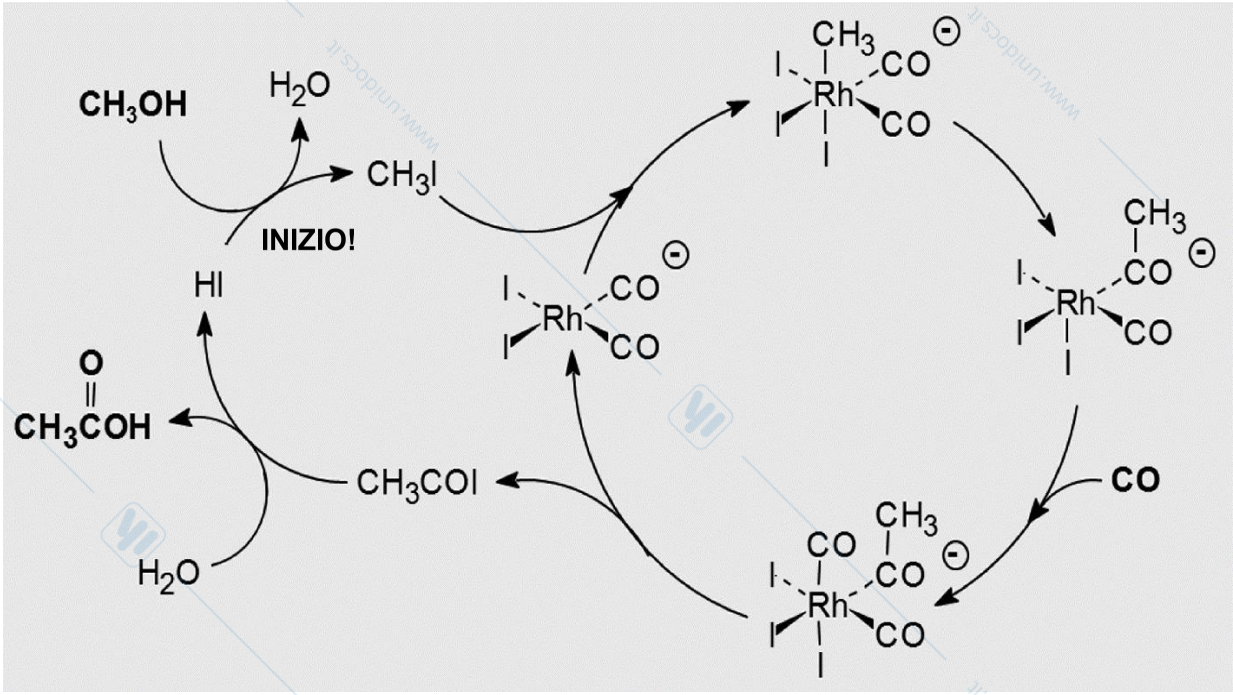
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ciclo catalitico per il processo con acido acetico Monsanto

Lo schema a destra mostra il ciclo catalitico per il processo con acido acetico Monsanto.

In seguito alla formazione di metil ioduro, si verifica una reazione di addizione ossidativa tra ioduro di metile e [Rh (CO) 2 io 2] -. Si è scoperto che questo è il passaggio determinante per la velocità. Metile la migrazione si traduce in un complesso acilico penta-coordinato. Dopo l'aggiunta di monossido di carbonio, l'acetil ioduro si divide per produrre il complesso di rodio originale. Successivamente, l'acetil ioduro reagisce con l'acqua per formare acido acetico e acido iodidrico, che chiude il ciclo catalitico.



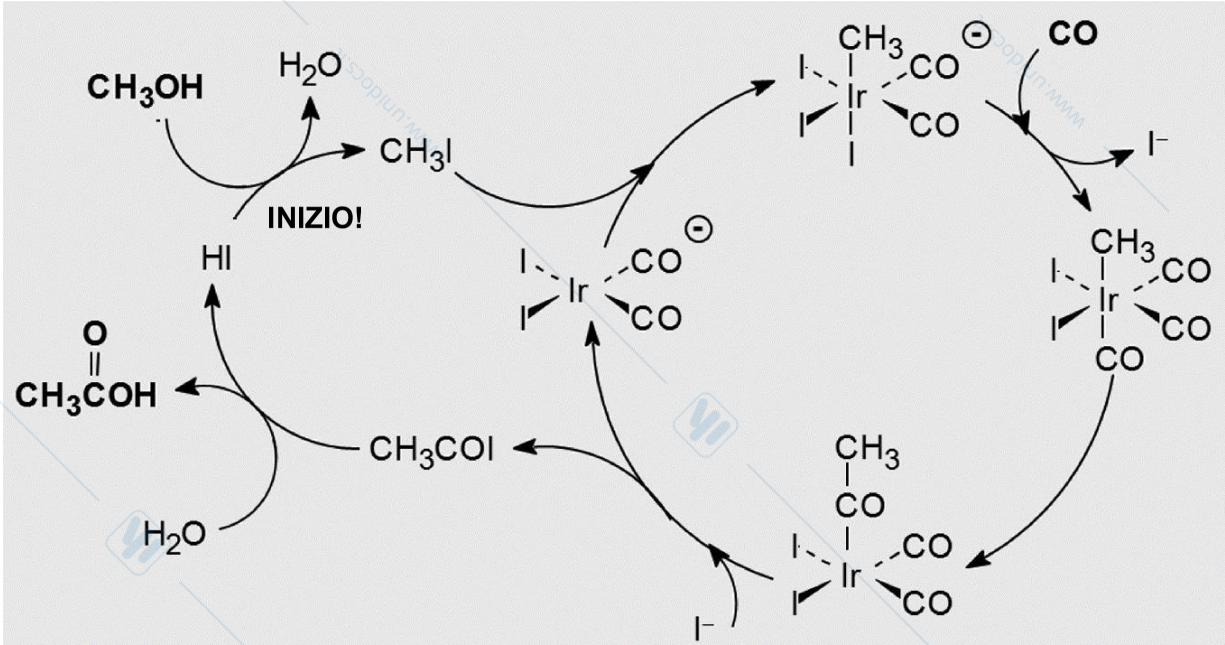
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ciclo catalitico per il processo dell'acido acetico cativa

Il ciclo dell'iridio del processo Cativa è simile al ciclo del rodio ma presenta alcune differenze fondamentali.

L'aggiunta ossidativa di metil ioduro al centro dell'iridio è molto più veloce della reazione equivalente con rodio e non è più la fase di determinazione nominale. Il passaggio più lento è il successivo inserimento migratorio del metile per formare il complesso acilico, che è relativamente lento con



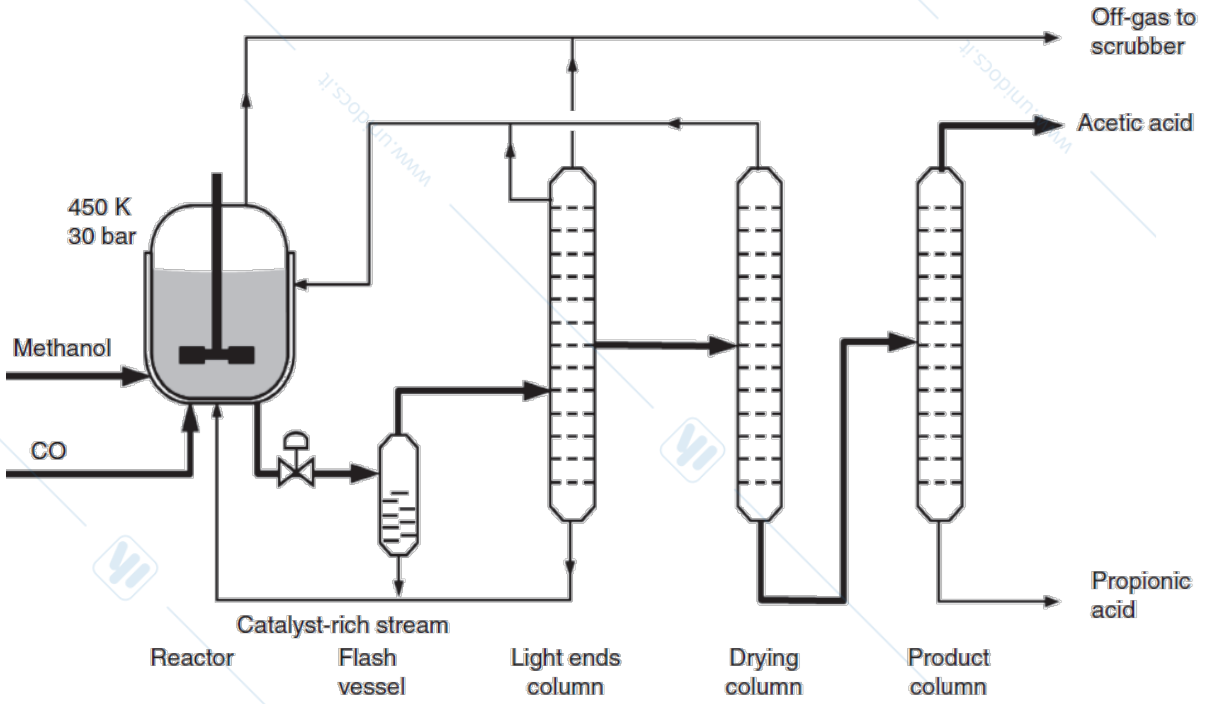
iridio . Questo passaggio prevede la sostituzione di I - con monossido di carbonio.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Carbonilazione del metanolo - Processi

CO e CH_3 Gli OH vengono alimentati a un CSTR spruzzato contenente il catalizzatore. La reazione avviene in la fase liquida in condizioni relativamente miti. Il liquido viene rimosso dal reattore attraverso una valvola di riduzione della pressione ed entra in un serbatoio flash, risultando in una fase gassosa e liquida. La fase liquida, che contiene il complesso catalitico disciolto, viene riciclata al reattore. La fase gassosa, contenente la maggior parte del prodotto di acido acetico, acqua, acetato di metile e ioduro di metile, viene inviata a un treno di distillazione per la purificazione.

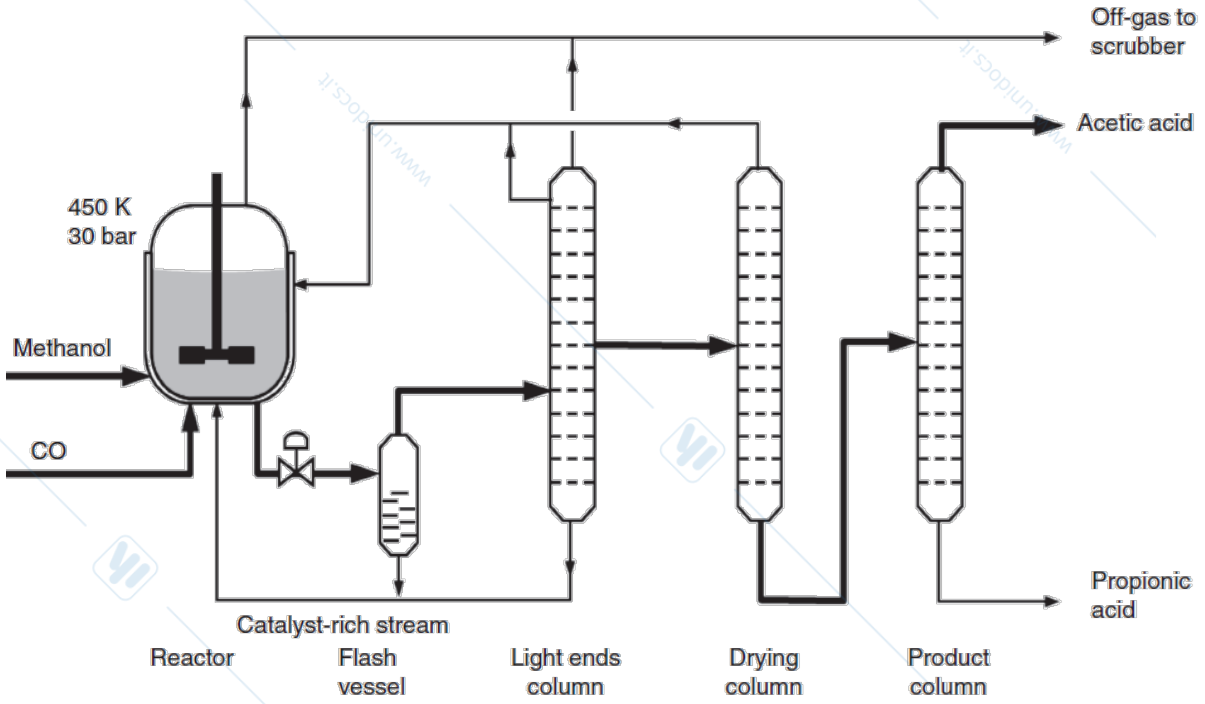


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Carbonilazione del metanolo - Processi

Nella colonna delle estremità leggere, l'acetato di metile, lo ioduro di metile e parte dell'acqua vengono rimossi e riciclati nel reattore. L'acido acetico umido viene preso come corrente laterale da questa colonna e alimentato alla colonna di essiccazione, dove l'acido acetico secco viene rimosso come prodotto di fondo. I sovraccarichi della colonna di essiccamento, contenente una miscela di acido acetico (≈35%) e acqua, vengono riciclati al reattore. Pertanto, una quantità fissa di acido acetico e acqua circola continuamente attraverso la pianta. L'acido acetico secco viene alimentato alla colonna del prodotto da cui vengono rimossi i sottoprodotti pesanti, principalmente l'acido propionico, come fondi.



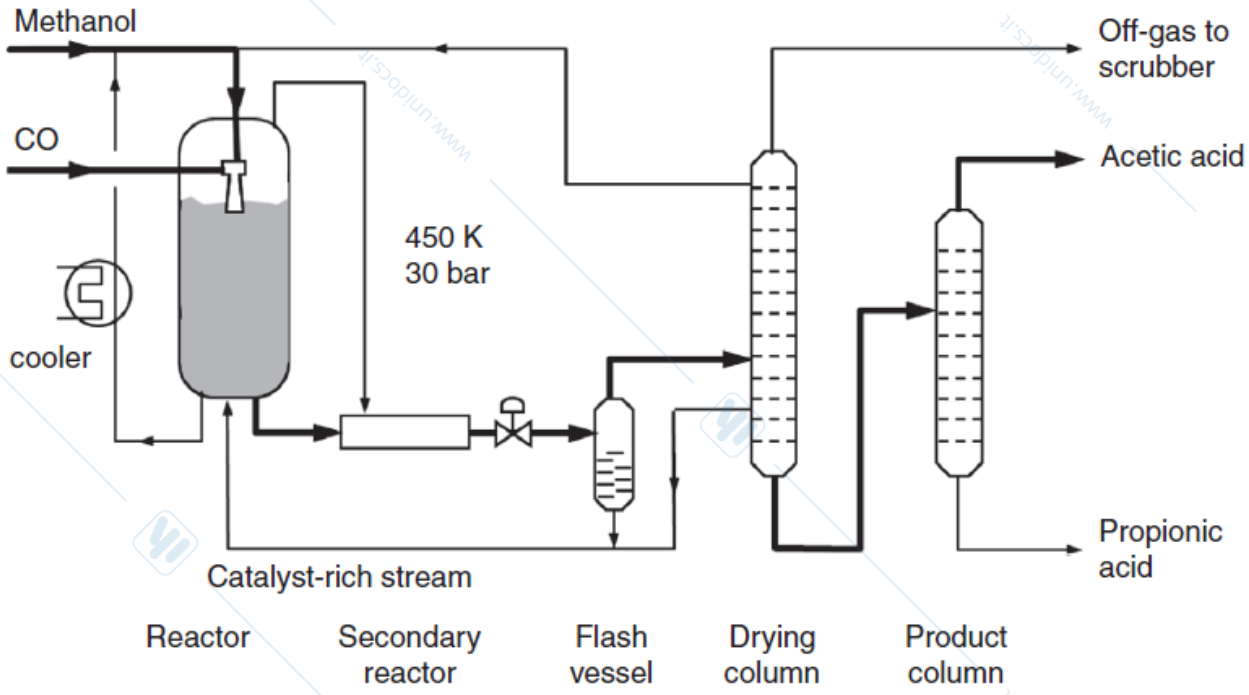
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Carbonilazione del metanolo - Processi

La figura a destra mostra un tipico schema di flusso del processo BP Cativa.

Viene utilizzato un reattore a ciclo a getto, in cui il contenuto del reattore viene miscelato per effetto di miscelazione a getto del circuito di raffreddamento. Un reattore a flusso a spina (di finitura) viene installato dopo il primo reattore per una maggiore conversione di CO. Il sistema catalitico all'iridio è stabile a basse pressioni di monossido di carbonio, è possibile utilizzare una concentrazione di acqua molto inferiore (<8% in peso). Di conseguenza, è necessaria una colonna di distillazione in meno e la colonna con estremità leggere e la colonna di essiccazione possono essere combinate in una singola colonna.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Carbonilazione del metanolo - Processi

Nello sviluppo del processo di carbonilazione, la corrosione da ioduro di idrogeno è sempre stata un punto di preoccupazione. La chiave del successo dei processi Monsanto e Cativa è il loro sistema catalizzatore molto attivo, che consente il funzionamento in condizioni molto meno severe rispetto a quelle del processo BASF.

Tuttavia, rimane la necessità di costosi materiali da costruzione resistenti alla corrosione come Hastelloy C, titanio o anche materiali più esotici. Il titanio è più spesso usato.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Idroformilazione

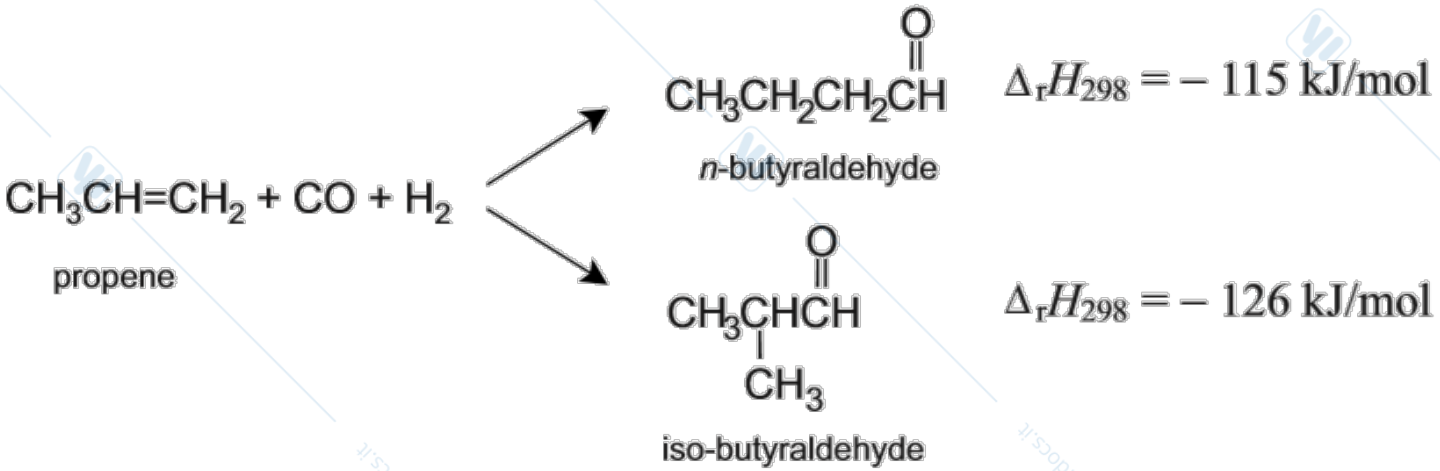
L'idroformilazione, spesso indicata come sintesi di oxo, è stata scoperta in precedenza da Otto Roelen in Germania

La Seconda Guerra Mondiale in uno dei tanti programmi finalizzati all'utilizzo del gas di sintesi derivato dal carbone (CO / H_2

miscele).

Roelen ha scoperto che gli alcheni reagiscono con syngas, a condizione che sia presente un catalizzatore appropriato.

La reazione più significativa è l'idroformilazione del propene che produce due isomeri:



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

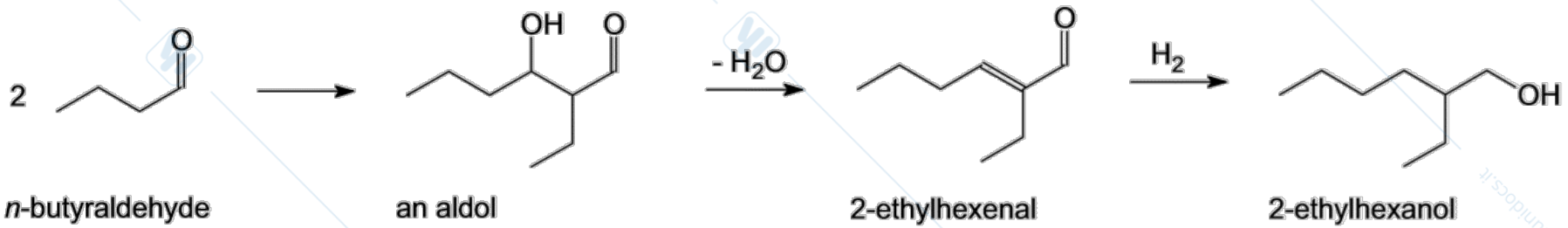
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Idroformilazione

I prodotti dell'idroformilazione sono solitamente intermedi per la produzione di diversi tipi di alcoli, comunemente noti come oxo-alcoli.

Ad esempio, il butanolo normale, prodotto dall'idrogenazione diretta della normale butirraldeide, viene utilizzato nella produzione di un'ampia varietà di intermedi chimici, mentre l'o-butanolo è prevalentemente utilizzato come solvente.

Inoltre, solo la normale butirraldeide può essere utilizzata per produrre 2-etilesanolo, che è il più utilizzato alcool plastificante.



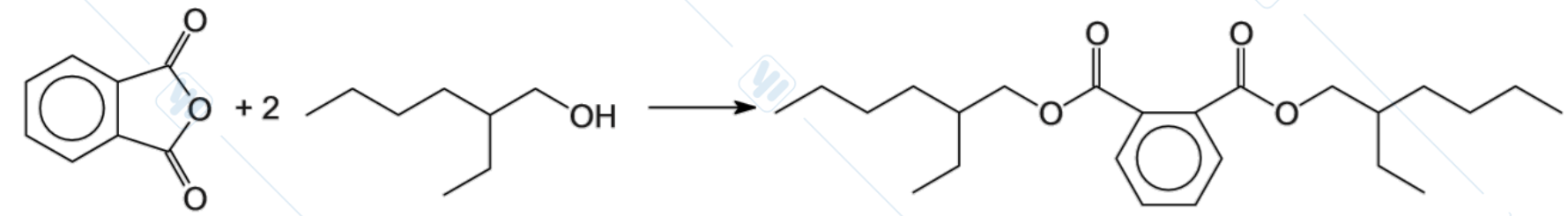
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Idroformilazione

I plastificanti per materie plastiche sono additivi con basse pressioni di vapore, più comunemente ftalati, che conferiscono a plastiche dure e rigide come il PVC la flessibilità e la durata desiderate. La tensione di vapore non dovrebbe essere troppo bassa, il che rende gli oxo-alcoli della gamma C7 – C11 i precursori più adatti.

Il di-2-etilesilftalato, noto anche come diottilftalato (DOP), è il plastificante più comune. Il suo precursore è il 2-etilesanolo, che è formato dalla n-butirraldeide secondo la sequenza di reazione mostrata prima. Il DOP viene quindi prodotto per reazione dell'anidride ftalica con 2-etilesanolo:



phthalic anhydride 2-ethylhexanol dioctyl phthalate

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

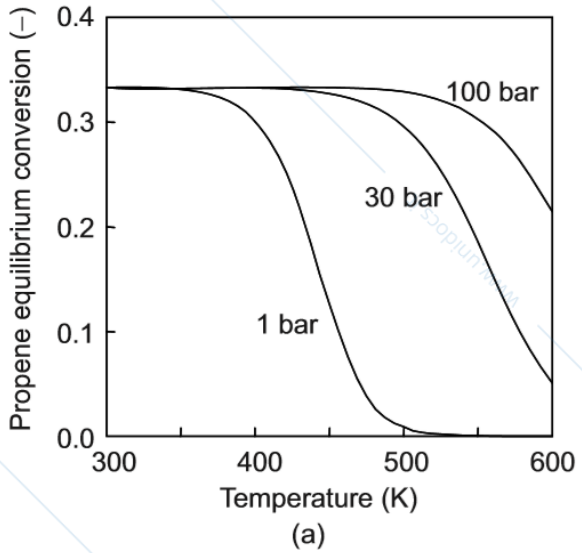
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Termodinamica

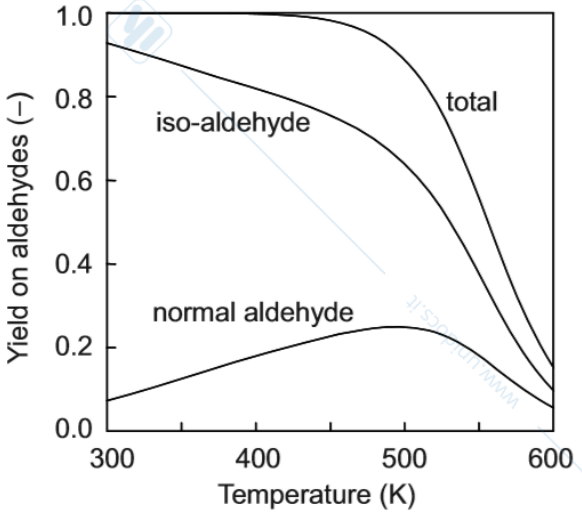
L'idroformilazione richiede bassa temperatura e pressione elevata, come possibile essere visto dalla Figura (a), che mostra la conversione di equilibrio di propene alle corrispondenti aldeidi, in un tipico ingresso molare composizione H_2 / CO / propene = 1: 1: 3.

In generale, i prodotti preferiti sono le aldeidi normali. Tuttavia lo è chiaro dai dati di equilibrio nella figura (b) che l'iso-aldeide è il prodotto termodinamicamente favorito.

Durante l'idroformilazione possono verificarsi anche altre reazioni, in particolare idrogenazione a propano. Termodinamicamente, quest'ultima reazione è la reazione preferenziale, quindi è richiesto un catalizzatore con elevata selettività.



(a)



(b)

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sviluppo catalizzatore

I catalizzatori più importanti per l'idroformilazione sono a base di Rh e Co, che vengono introdotti come carbonili.

Il rodio e il cobalto non sono gli unici metalli che mostrano attività catalitica, ma sono i più attivi. Il

la relativa attività del metallo per l'idroformilazione è mostrata nella tabella.

Rh	Co	Ru	Mn	Fe	Cr, Mo, W, Ni
10^3–10^4	1	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	0

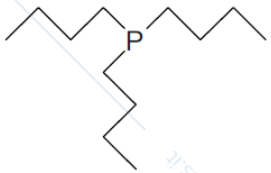
È stato dimostrato che un'ampia varietà di ligandi, in particolare fosfine, influenza l'attività, la stabilità e la selettività dei complessi catalizzatori.

Il primo catalizzatore utilizzato negli anni '40 era il cobalto idridocarbonile, $HCo(CO)_4$, che richiede il funzionamento ad altissima pressione (200–450 bar) per garantire la stabilità del catalizzatore.

Negli anni '60, un catalizzatore carbonilico di cobalto sostituito con tributilfosfina più stabile,

$HCo(CO)_3P(nC_4H_9)_3$, è stato sviluppato, il che mostra anche un rapporto normale / iso molto più elevato nella distribuzione del prodotto. Tuttavia, l'attività del catalizzatore è inferiore e

si formano più sottoprodotti.



tributylphosphine

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

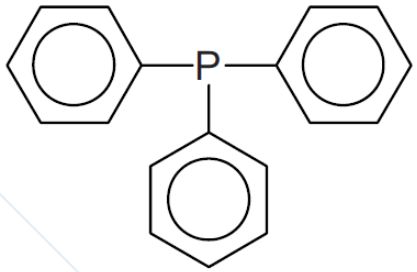
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sviluppo catalizzatore

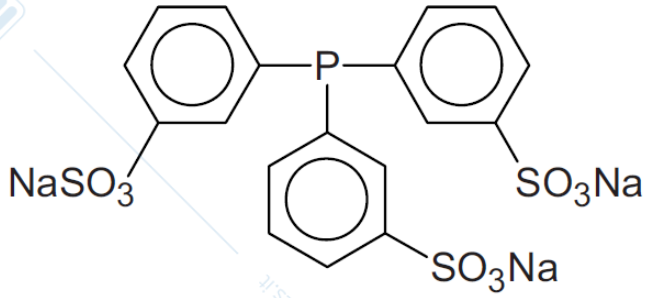
La continua ricerca di sistemi catalitici che potessero effettuare la reazione di idroformilazione in condizioni più miti e produrre rese più elevate dell'aldeide desiderata ha portato, negli anni '70, a processi che utilizzano il rodio.

Il catalizzatore attivo utilizzato nella maggior parte dei processi è un complesso di rodio modificato con ligandi di trifenilfosfina (TPP), $HRh(CO)(PPh_3)_3$. Questo sistema catalizzatore ha un'elevata attività, stabilità e selettività.

Dagli anni '80 è stato utilizzato anche un catalizzatore di rodio con un legante idrosolubile, il sale trisodico dell'acido trifenilfosfina-m-trisolfonico (TPPTS). Il rapporto normale / iso del prodotto è molto alto, ma l'attività di questo catalizzatore è significativamente inferiore



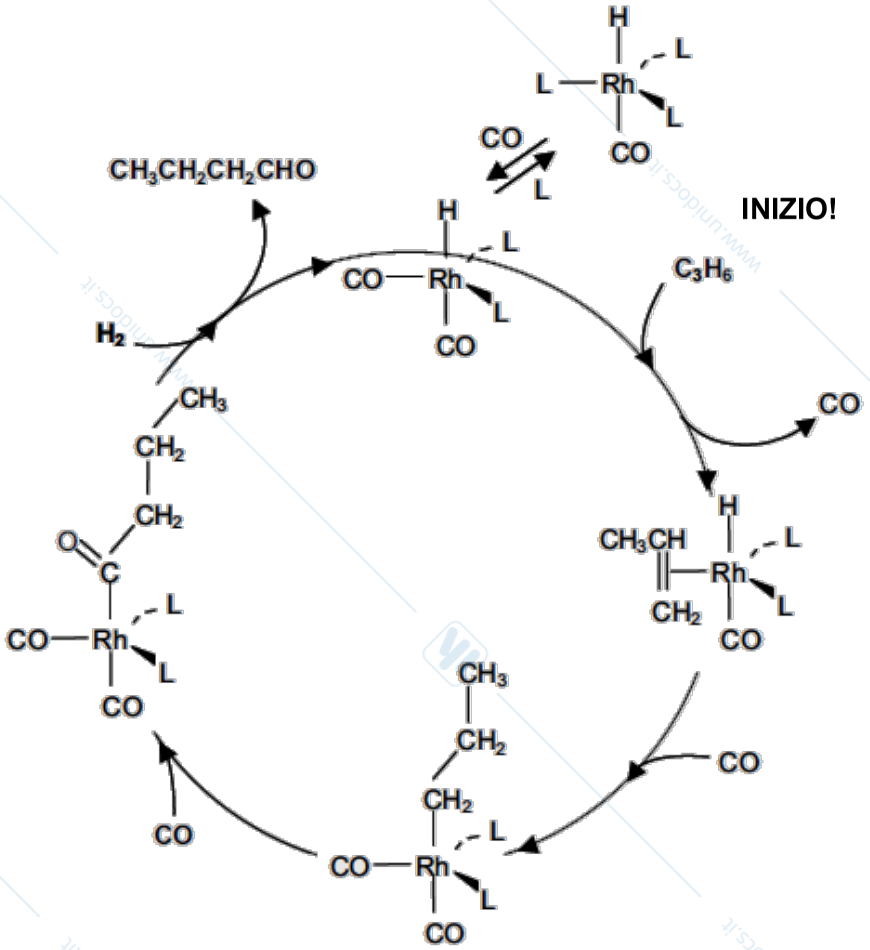
triphenylphosphine



sulfonated triphenylphosphine

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ciclo catalitico



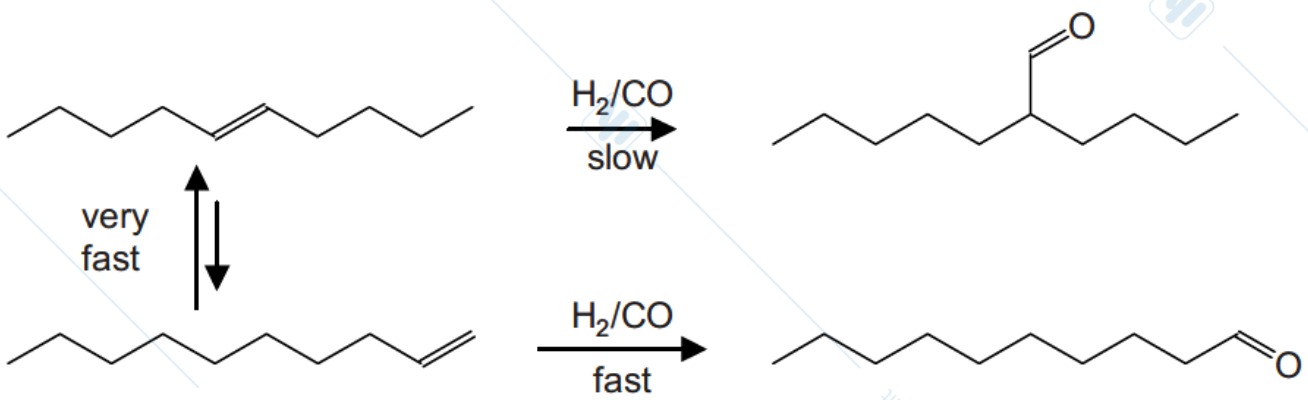
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sviluppo catalizzatore

Durante l'idroformilazione, si verificano reazioni collaterali, ad esempio l'isomerizzazione del doppio legame (ad es. Da 1-esene a 2-esene) e l'idrogenazione degli alcheni agli alcani corrispondenti. L'entità di queste reazioni collaterali dipende dal metallo e dal legante aggiunto. La selettività alle normali aldeidi dei catalizzatori di rodio è molto migliore di quella dei catalizzatori di cobalto.

A differenza dei catalizzatori al rodio, i catalizzatori al cobalto migliorano fortemente l'isomerizzazione del doppio legame. Questo è il motivo per cui i processi a base di cobalto sono abbastanza flessibili in quanto possono essere utilizzati per l'idroformilazione di un'ampia varietà di alcheni, compresi gli alcheni interni, che produrrebbe una grande proporzione dei prodotti non lineari indesiderati con un catalizzatore di rodio.



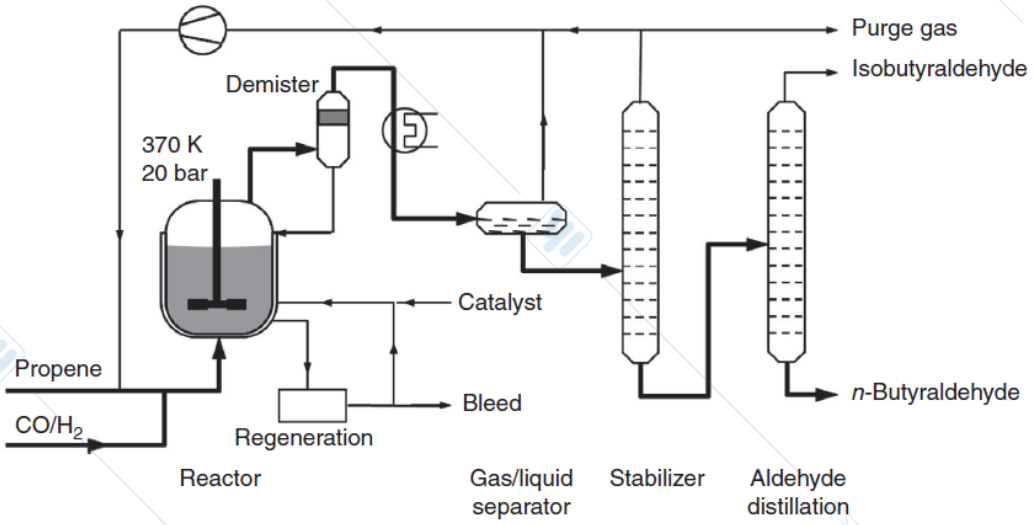
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi per l'idroformilazione del propene a bassa pressione Oxo Process

L'idroformilazione degli alcheni inferiori, in particolare il propene, oggigiorno si basa solitamente su catalizzatori di rodio. La reazione avviene in un reattore a vasca agitata continua a pressione molto inferiore rispetto ai processi con cobalto non modificato catalizzatore. L'alchene e il gas di sintesi devono essere purificati completamente perché il catalizzatore è estremamente sensibile veleni. L'effluente gassoso del reattore passa attraverso il demister, in cui sono contenute le goccioline di catalizzatore contenute i gas prodotti vengono rimossi e reimmessi nel reattore.

I prodotti di reazione e il propene non convertito vengono condensati e alimentati al separatore gas / liquido. Il propene, a parte un piccolo flusso di spurgo, viene riciclato nel reattore. I prodotti di reazione liquidi vengono alimentati dal propene residuo in una colonna stabilizzatrice e ulteriormente purificati mediante distillazione.



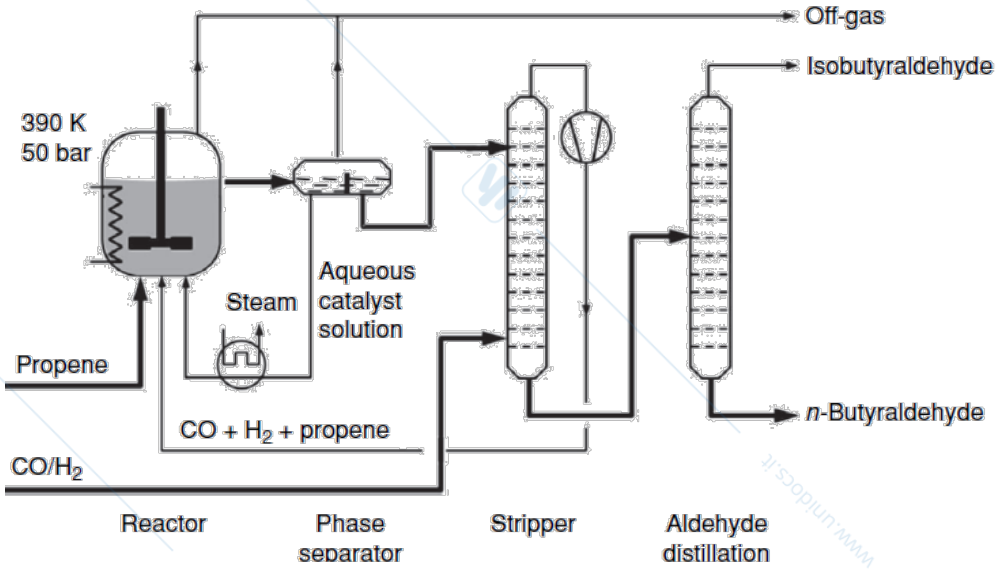
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi per l'idroformilazione del propene Processo con un sistema di catalizzatore bifasico

Un nuovo processo industriale si basa su un catalizzatore di rodio solubile in acqua, contiene ligandi polari (solfonati trifenilfosfine) che sono altamente solubili in acqua. Il catalizzatore è insolubile nella fase organica formata, quindi si ottiene un mezzo di reazione bifasico. Pertanto, la separazione è notevolmente semplificata e, di conseguenza, il rodio le perdite sono minime. In effetti, il sistema catalizzatore potrebbe essere considerato eterogeneo.

La reazione avviene in un reattore a vasca agitata continua contenente la soluzione di catalizzatore. Prima di entrare nel reattore, il syngas viene prima fatto passare attraverso una colonna di strippaggio per recuperare il propene non reagito. L'effluente liquido dal reattore viene alimentato ad un separatore di fase dove i gas disciolti vengono rimossi e le butirraldeidi vengono separate dalla soluzione acquosa di catalizzatore. La soluzione catalitica viene restituita al reattore tramite uno scambiatore di calore in cui viene generato vapore.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi per l'idroformilazione di alcheni superiori Processo convenzionale a base di cobalto

Il primo processo industriale oxo era basato su un catalizzatore di cobalto non modificato: $HCo(CO)_4$. Idroformilazione di alcheni superiori per produrre plastificanti e alcoli della gamma detergenti utilizza ancora questo tipo di catalizzatore. Minimizzare consumo di catalizzatore e per evitare problemi nella lavorazione a valle (incrostazioni di apparecchiature, ecc.), è molto importante che il cobalto venga recuperato.

Un processo che offre un'elegante soluzione al problema della separazione del catalizzatore è il Kuhlmann (ora Exxon Mobil). Questo processo di idroformilazione si basa sul seguente ciclo del cobalto:

$$2HCo(CO)_4 + NaOH + CO_2 \rightarrow 2NaCo(CO)_4 + H_2O + CO_2$$

Il sale sodico è solubile in acqua. Ciò consente il recupero del catalizzatore di cobalto mediante lavaggio con acqua. Il soluzione acquosa contenente cobalto quando il sale sodico viene trasformato nel catalizzatore attivo per reazione con acido solforico:

$$2NaCo(CO)_4 + H_2SO_4 \rightarrow 2HCo(CO)_4 + NaHSO_4$$

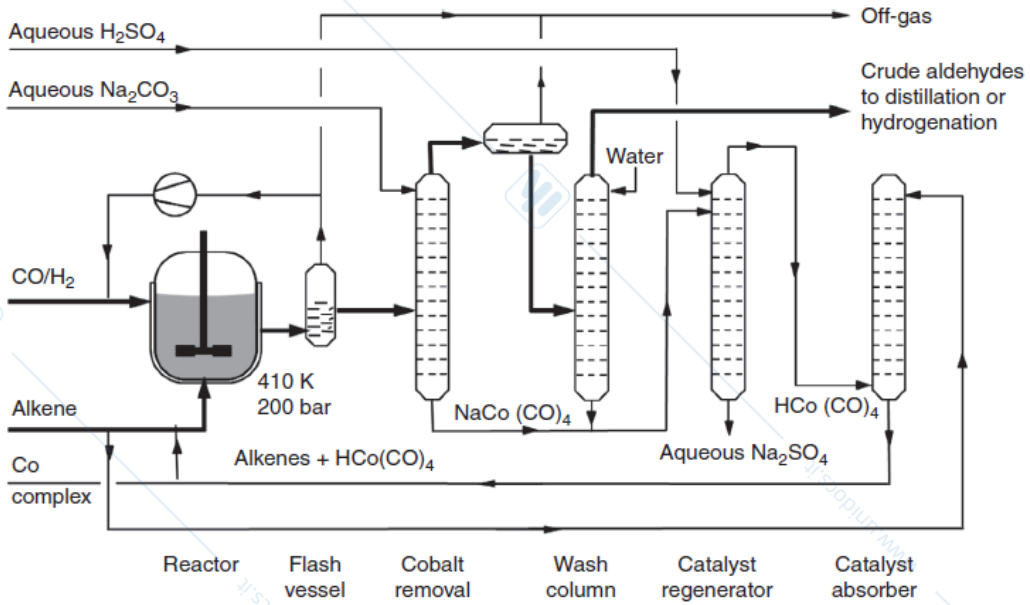
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi per l'idroformilazione di alcheni superiori Processo convenzionale a base di cobalto

L'alchene, con catalizzatore di riciclo e make-up, viene alimentato al reattore di idroformilazione insieme alla sintesi gas. Il prodotto grezzo, dopo essere passato attraverso il flash vessel, in cui viene separato il gas, viene trattato flusso controcorrente con un carbonato di sodio acquoso (Na_2CO_3) soluzione. Il complesso di cobalto forma un solubile in acqua sale di sodio. Dopo il lavaggio con acqua nella colonna di lavaggio, una fase organica praticamente priva di cobalto (aldeidi grezze) e rimane una fase acquosa contenente il sale sodico.

Le aldeidi grezze vengono inviate a una sezione di distillazione (non mostrato). Qui gli alcheni in eccesso vengono recuperati e riciclati al reattore. Il sale sodico si trasforma nell'originale complesso di cobalto, $HCO(CO)_4$, aggiungendo acido solforico nel rigeneratore. Questo complesso viene estratto dall'alchene materia prima e riciclato al reattore.



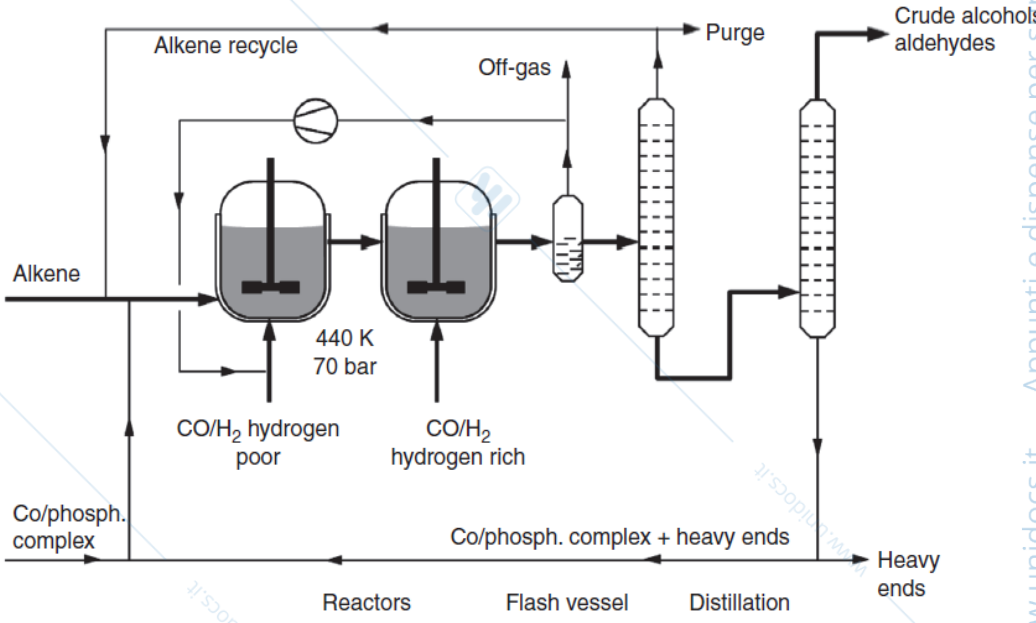
Schema di flusso del processo di idroformilazione di Kuhlmann per la produzione di aldeidi.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo a base di cobalto a bassa pressione per la produzione diretta di alcoli

Questo processo produce l'alcol piuttosto che l'aldeide, il che è un ulteriore vantaggio poiché gli alcoli sono solitamente i desiderati prodotti finali dell'idroformilazione. Uno svantaggio è che l'elevata attività di idrogenazione causa anche la formazione di alcani (fino al 15% contro il 2% per il catalizzatore non modificato). Può essere vantaggioso utilizzare due stadi di reazione, con un idrogeno inferiore pressione parziale nel primo reattore per promuovere l'idroformilazione dell'alchene piuttosto che l'idrogenazione. La carica di alchene viene aggiunta al primo reattore insieme al make-up e riciclare il complesso catalitico. Qui, la conversione avviene con un gas di sintesi povero di idrogeno per limitare la formazione di alcano. Nel secondo reattore, viene aggiunto gas ricco di idrogeno per garantire l'idrogenazione dell'aldeide all'alcol. La separazione avviene per depressurizzazione in un serbatoio flash e successiva distillazione. Nella prima colonna, gli alcheni non convertiti vengono rimossi e riciclati nel reattore. La seconda colonna separa il complesso catalitico e i sottoprodotti pesanti dagli alcoli grezzi.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo a base di cobalto a bassa pressione per la produzione diretta di alcoli

Questo processo sembra molto più semplice del processo di idroformilazione Kuhlmann, presenta due distinti svantaggi:

- un'accurata purificazione del gas di sintesi è molto importante perché il legante è molto sensibile all'ossidazione;
- l'attività del catalizzatore di cobalto modificato è molto inferiore a quella del catalizzatore non modificato e, quindi, per il stessa produttività i reattori devono essere da cinque a sei volte più grandi rispetto al processo convenzionale.

I vantaggi, oltre a quelli già citati, sono:

- maggiore linearità del prodotto alcolico;
- la possibilità di separare il catalizzatore dal prodotto mediante distillazione convenzionale.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Confronto dei processi di idroformilazione

Catalyst	Rh/phosph.	Rh/phosph., water soluble	$HCo(CO)_4$	Co/phosph.
Pressure (bar)	20	50	200	70
Temperature (K)	370	390	410	440
Alkene	only terminal C_3, C_4	only terminal C_3, C_4	also internal C_{10+}	also internal C_{10+}
Product	aldehyde	aldehyde	aldehyde	alcohol
Linearity (%)	70–95	95	60–80	70–90
Alkane by-product (%)	0	0	2	10–15
Metal deposition	no	no	yes	yes
Heavy ends	little	little	yes	yes
Poison sensitivity	high	high	low	low
Relative metal costs	1000	1000	1	1
Ligand costs	high	high	low	high
Company	Union Carbide Davy Powergas Johnson Matthey	Ruhrchemie/ Rhône-Poulenc	Kuhlmann (now Exxon Mobil)	Shell

Confronta i quattro processi in tabella rispetto alle fasi presenti. Il trasferimento di massa dovrebbe essere limitante?

Confronta i quattro processi a questo riguardo ed elabora la scelta del reattore.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Oligomerizzazione dell'etene e altro

Gli 1-alcheni lineari sono importanti materie prime per l'industria chimica. Inizialmente sono stati prodotti da cracking termico di cere (alcani ad alto peso molecolare) o per disidratazione di 1-alcanoli, ma entrambe le vie sono state abbandonate, dalla metà degli anni '70, gli alcheni C4 – C18 sono stati prodotti mediante oligomerizzazione dell'etene. La tabella seguente riassume il usi di questi alcheni.

Alkene	Use
1-butene	polymer production
1-hexene	Co-monomer in polyethene production
1-octene	Co-monomer in polyethene production
C_6–C_{10} alkenes	Plasticizer production (after hydroformylation)
C_{11}–C_{18} alkenes	Production of detergent-range alcohols (by hydroformylation)

Diverse aziende hanno sviluppato processi di oligomerizzazione dell'etene, la maggior parte dei quali basati sul tipo Ziegler catalizzatori.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Oligomerizzazione dell'etene e altro

Lo Shell Higher Olefins Process (SHOP) è diverso dagli altri processi in molti modi. In primo luogo, utilizza un file catalizzatore diverso e, in secondo luogo, è una combinazione unica di tre reazioni (quattro se la reazione di idroformilazione è contato anche), vale a dire oligomerizzazione dell'etene, isomerizzazione del doppio legame e metatesi. La tabella confronta il file qualità del prodotto degli 1-alcheni C6 – C18 da vari processi. La resa e la linearità dello stadio di oligomerizzazione del processo SHOP sono eccezionalmente alti.

La domanda di 1-alcheni nella gamma C4 – C10 sta crescendo più rapidamente di quella nella gamma C12 +, che ha reso formazione selettiva di 1-alcheni leggeri, come 1-butene, 1-esene e 1-ottene, un importante argomento di ricerca durante negli ultimi vent'anni

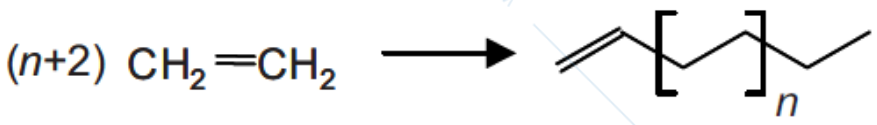
	Wax cracking	Chevron	Ethyl	Shell SHOP
1-alkenes	83–89	93–97	63–98	96–98
Branched alkenes	{3–12	{2–8	2–29	1–3
Internal alkenes			1–8	1–3
Alkanes	1–2	1	0–1	<0.1
Dienes	3–6	—	—	—
Total monoalkenes	92–95	99	<99	99.9

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazioni del processo SHOP

Il *oligomerizzazione* la reazione è una reazione di crescita della catena catalitica che è molto simile alla polimerizzazione, ma le catene formati sono molto più brevi: la chiave è un catalizzatore omogeneo con un ligando insolito, a causa delle sue dimensioni inibisce la catena crescita allo stadio di polimero. Per l'oligomerizzazione dell'etene la reazione complessiva è rappresentata da:



$$0 < n < 18$$

$$\Delta_r H_{298} \approx -95 \text{ kJ/mol } C_2H_4$$

L'oligomerizzazione dell'etene produce 1-alcheni lineari con lunghezze della catena che vanno da C4 a C40 con un numero pari di atomi di carbonio e con una distribuzione statistica (distribuzione di Anderson-Flory-Schulz) in cui gli alcheni <C20 sono favoriti. Una tipica distribuzione generale è la seguente: C4 – C8 40%, C10 – C18 40% e C20 + 20%.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazioni del processo SHOP

- La frazione C10 – C18 contiene intermedi preziosi;
- La frazione C4 – C8 ha un valore commerciale limitato;
- La frazione C20 + non può essere venduta come tale.

Sarebbe quindi utile combinare queste ultime frazioni e produrre più alcheni C10-C18. Questo può essere fatto da isomerizzazione del doppio legame seguita da metatesi:

- L'isomerizzazione del doppio legame produce una miscela di equilibrio di alcheni interni.
- La metatesi comporta la conversione di alcheni per produrre alcheni di dimensioni diverse.

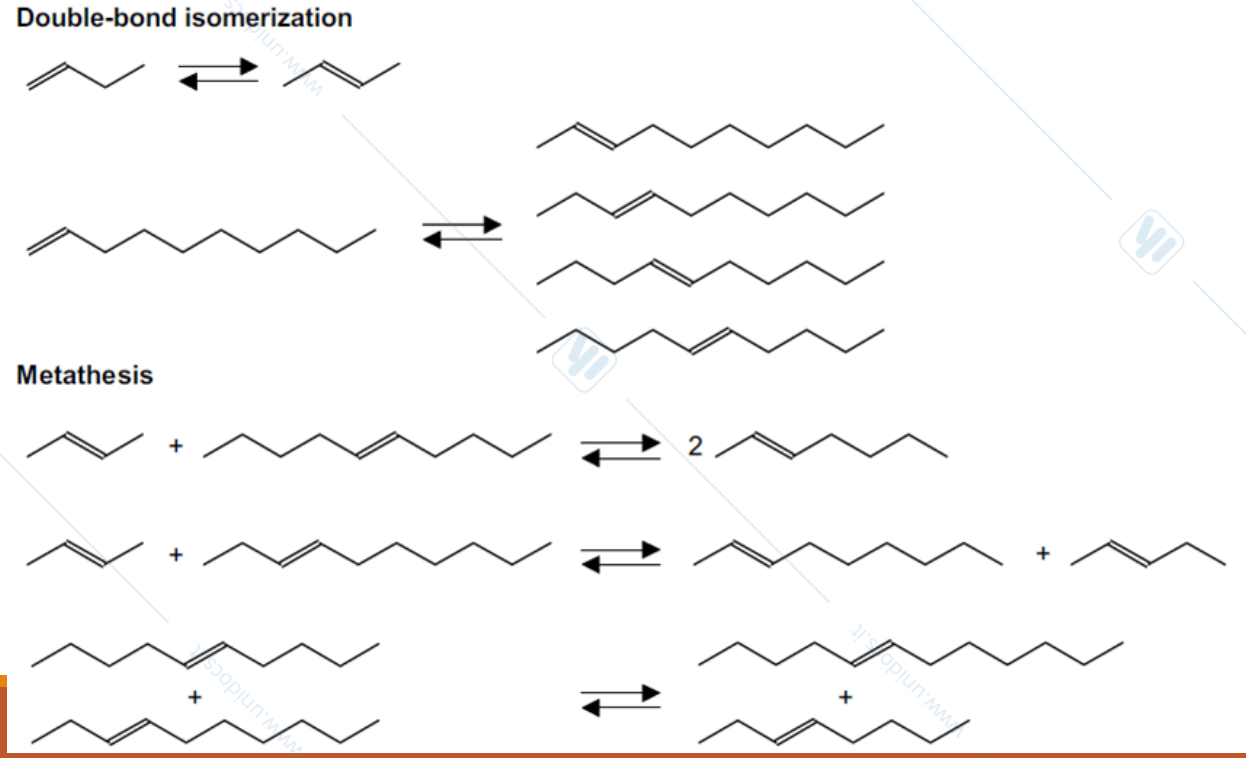
Formalmente, i doppi legami vengono rotti con la formazione simultanea di nuovi. Il meccanismo di questa reazione ha oggetto di molte discussioni.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazioni del processo SHOP

Lo schema mostra esempi di reazioni tipiche di isomerizzazione e metatesi che si verificano nel processo SHOP. Chiaramente, la distribuzione del prodotto si sposta nella gamma desiderata. La reazione di oligomerizzazione viene condotta in una serie di reattori in un solvente polare con la velocità di reazione controllata dalla velocità di aggiunta del catalizzatore. Il calore di reazione viene rimosso da scambiatori di calore raffreddati ad acqua tra i reattori.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

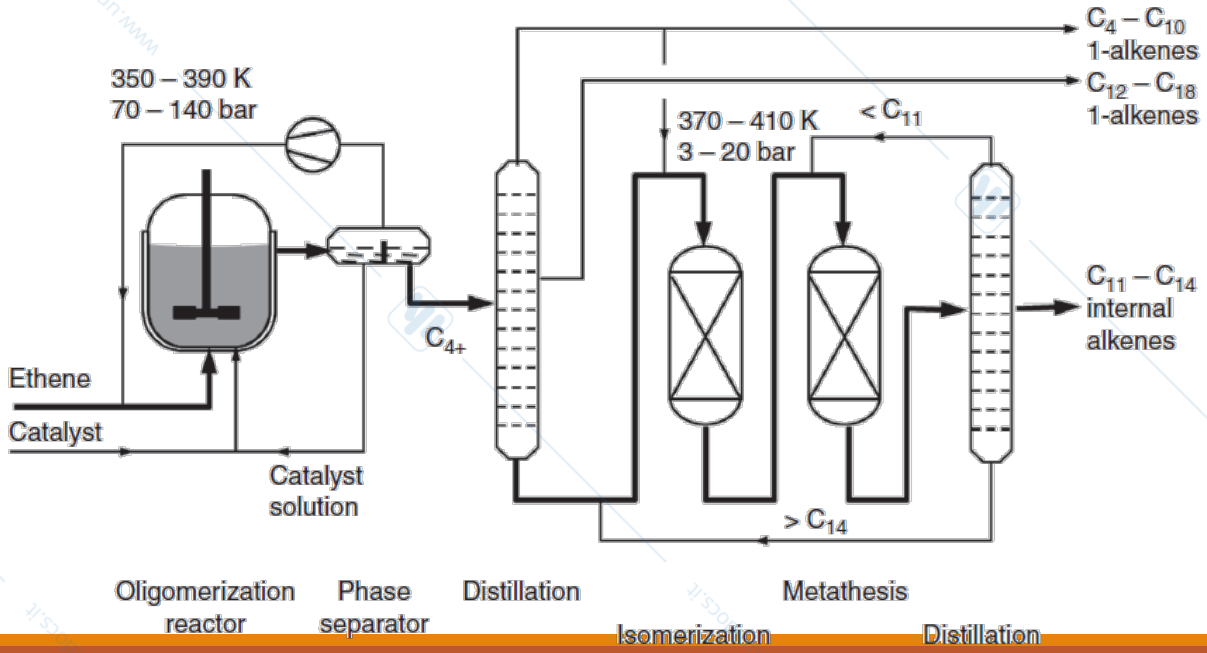
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazioni del processo SHOP

L'etene, con catalizzatore di riciclo e make-up, viene alimentato al reattore, dove viene effettuata l'oligomerizzazione. L'etene non convertito viene separato dalle due fasi liquide in un separatore ad alta pressione e riciclato. La soluzione catalitica viene separata dai prodotti 1-alchene e reintrodotta nel reattore di oligomerizzazione. Gli 1-alcheni vengono separati nelle frazioni di prodotto desiderate in due colonne di distillazione. In primo luogo, gli 1-alcheni C4 – C10 vengono rimossi. Quindi, la frazione C20 + è rem

o il desiderato

frazioni o 1-alcheni individuali.

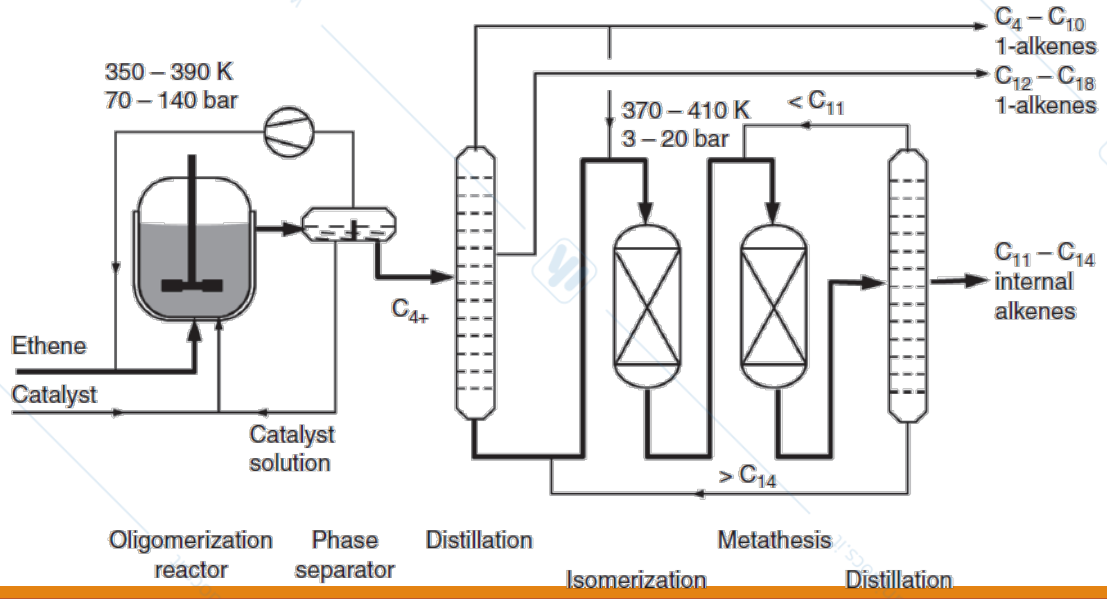


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazioni del processo SHOP

Parte della frazione C4 – C10 viene combinata con la frazione C20 + per essere isomerizzata e sottoposta a metatesi. Circa il 90% degli 1-alcheni vengono convertiti in alcheni interni mediante isomerizzazione. La successiva metatesi degli alcheni interni inferiori e superiori dà una miscela con una diversa distribuzione del numero di carbonio, che contiene solo circa 11-15% in peso per passaggio degli alcheni interni lineari C11 – C14 desiderati. Questi vengono separati per distillazione e possono quindi essere convertiti in alcoli detergenti mediante idroformilazione. Gli alcheni più leggeri vengono riciclati nel reattore di metatesi, mentre gli alcheni superiori sono ag

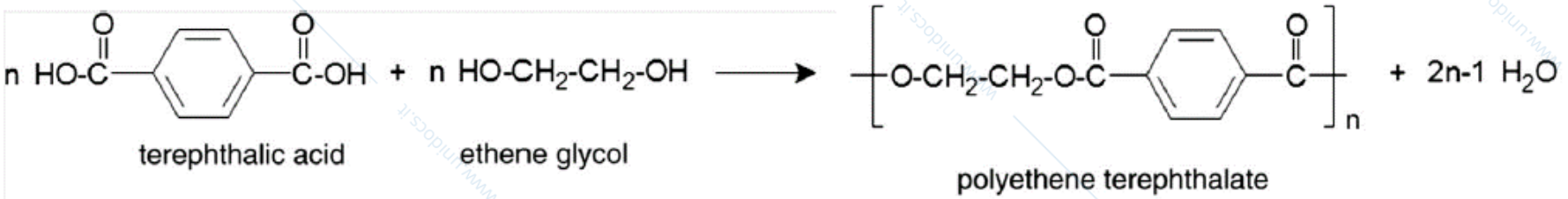


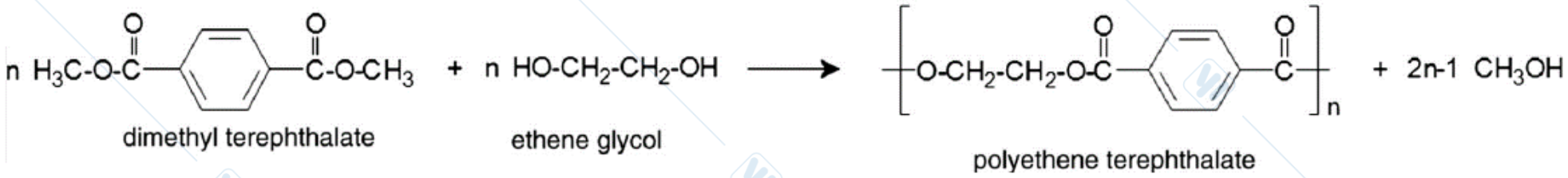
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ossidazione del p-Xilene: Dimetil Tereftalato e Produzione di Acido Tereftalico

Sia l'acido tereftalico (TPA) che il dimetil tereftalato (DMT) sono monomeri per la produzione di polietene tereftalato (PET) mediante policondensazione con glicole etenico.





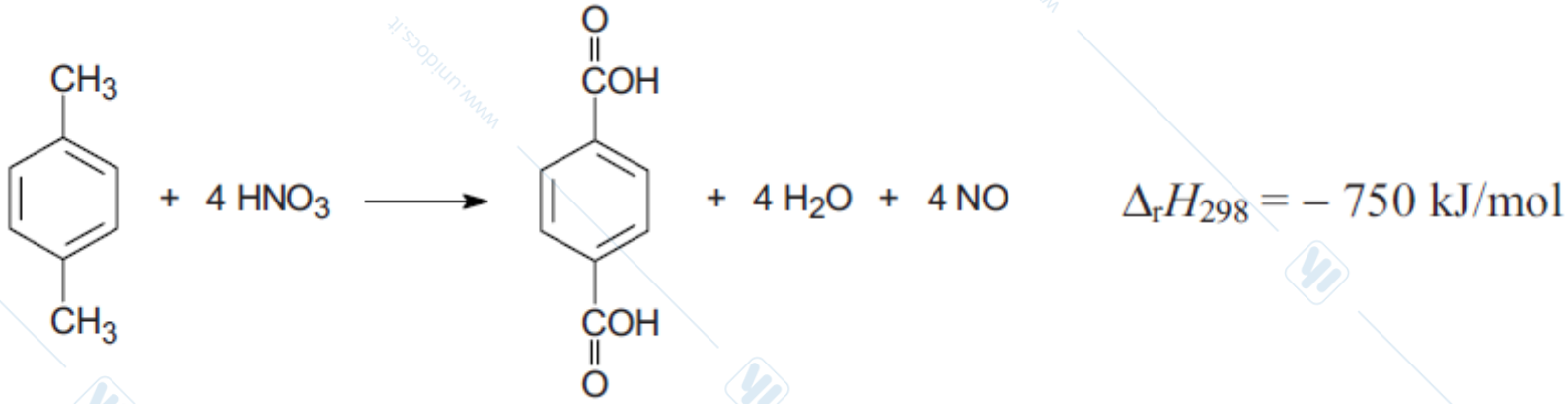
Nella produzione del polimero, l'acido presenta evidenti vantaggi rispetto all'estere poiché la resa per chilogrammo di il materiale di partenza è più alto e non è necessaria alcuna fase di recupero del metanolo.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ossidazione del p-Xilene: Dimetil Tereftalato e Produzione di Acido Tereftalico

TPA e DMT sono i principali sbocchi per il p-xilene. Ossidazione del p-xilene con aria per produrre acido p-toluico (C_6H_4-(COOH)(CH_3)) è relativamente facile. L'ulteriore ossidazione a TPA è molto lenta, tuttavia, a causa dell'elevata stabilità dell'acido p-toluico. Pertanto, il primo processo per la produzione di TPA a base di p-xilene prevedeva l'ossidazione da parte dell'acido nitrico, che è un ossidante molto forte.



Nella maggior parte delle applicazioni, e soprattutto nel campo delle fibre, la purezza del monomero è un fattore essenziale per la qualità del polimero. I monomeri per la produzione di poliestere sono tra i più puri prodotti chimici ad alto volume. Questo è il motivo per cui in passato spesso si preferiva l'estere all'acido. Quest'ultimo è difficile da purificare; non è volatile, non si dissolve facilmente nei normali solventi e non si scioglie ma sublima.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

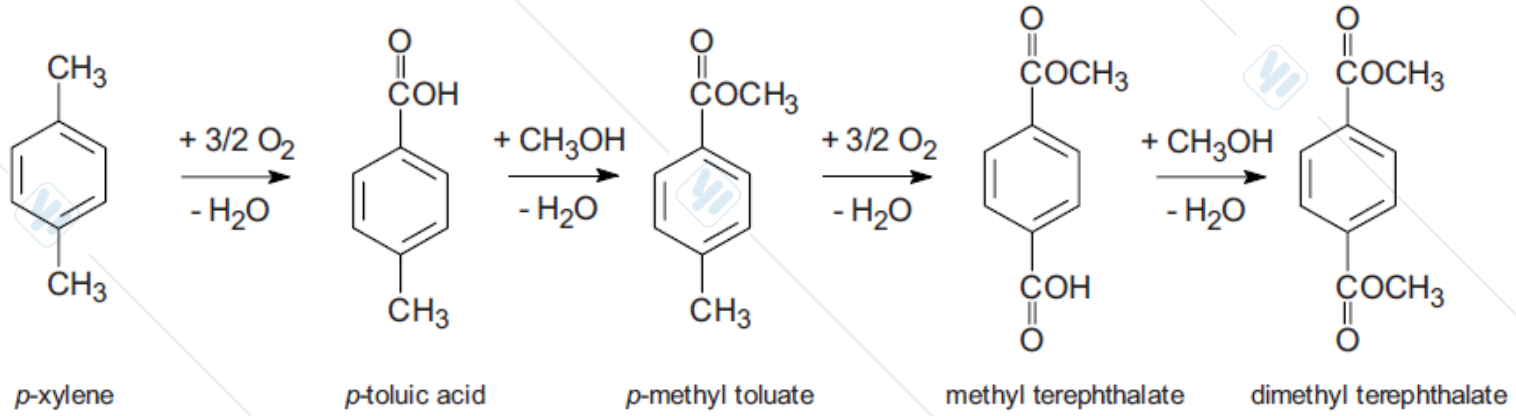
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Conversione dell'intermedio dell'acido p-toluico

L'ossidazione del p-xilene avviene mediante un meccanismo radicalico con cobalto acetato o cobalto naptenato come catalizzatore.

Sono disponibili due metodi per continuare.

- Un metodo è esterificare l'acido p-toluico con metanolo in p-metil toluato, che è facilmente ossidato. Esterificazione procede nella fase liquida senza catalizzatore.



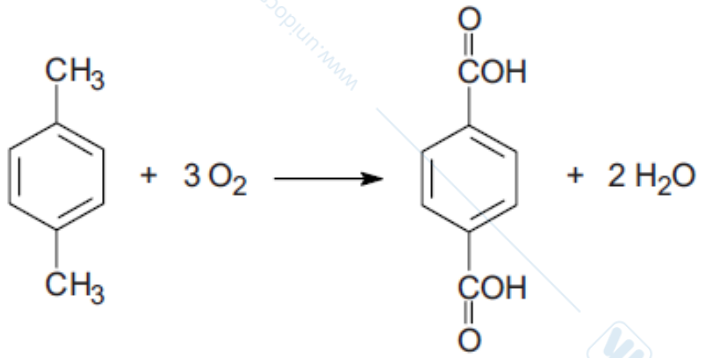
p-xylene *p*-toluic acid *p*-methyl toluate methyl terephthalate dimethyl terephthalate

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Conversione dell'intermedio dell'acido p-toluico

- La seconda soluzione è l'aggiunta di radicali estremamente reattivi, come gli atomi di bromo. Questi sono formati dalla reazione del bromuro di sodio (NaBr) con acido acetico e ossigeno. I radicali di bromo attaccano quindi l'acido p-toluico. Una volta formato il radicale dell'acido p-toluico, le reazioni possono procedere in modo simile all'ossidazione del p-xilene, determinando infine la formazione di TPA. La reazione complessiva è la seguente:



$$\Delta_r H_{298} = -1360 \text{ kJ/mol}$$

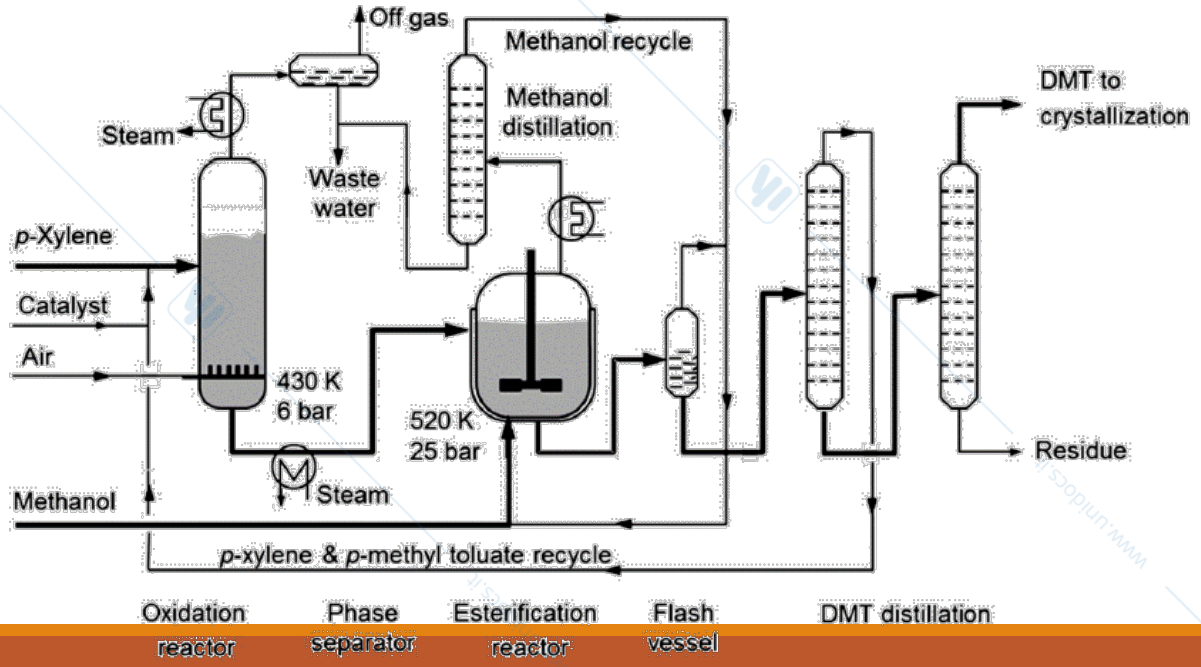
Durante gli anni '60, è stato sviluppato un processo commerciale basato su questo approccio. Il TPA prodotto è di elevata purezza. Dalla scoperta di questo processo, il processo Amoco, c'è stata una tendenza verso l'uso di TPA piuttosto che DMT nei processi di polimerizzazione. Infatti, attualmente oltre il 95% della produzione combinata di TPA e DMT è la produzione di TPA.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi

La figura mostra uno schema di flusso semplificato del processo Witten per la produzione di DMT. Al centro del processo sono due reattori, uno per l'ossidazione e uno per l'esterificazione. P-xilene fresco e riciclato, toluato di p-metile riciclato, e catalizzatore (naftenato di cobalto) vengono alimentati al reattore di ossidazione, nel quale avviene la miscelazione dal movimento d'aria. Il prodotto del reattore di ossidazione viene riscaldato e alimentato al reattore di esterificazione, nel quale il metanolo evaporato in eccesso viene spruzzato. L'acido p-toluico e il metil tereftalato vengono trasformati nei loro corrispondenti esteri non cataliticamente. Il i prodotti di esterificazione vengono inviati a una colonna di distillazione. Il DMT grezzo, dopo la rimozione dei sottoprodotti pesanti e del metallo catalitico, viene purificato mediante cristallizzazione.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

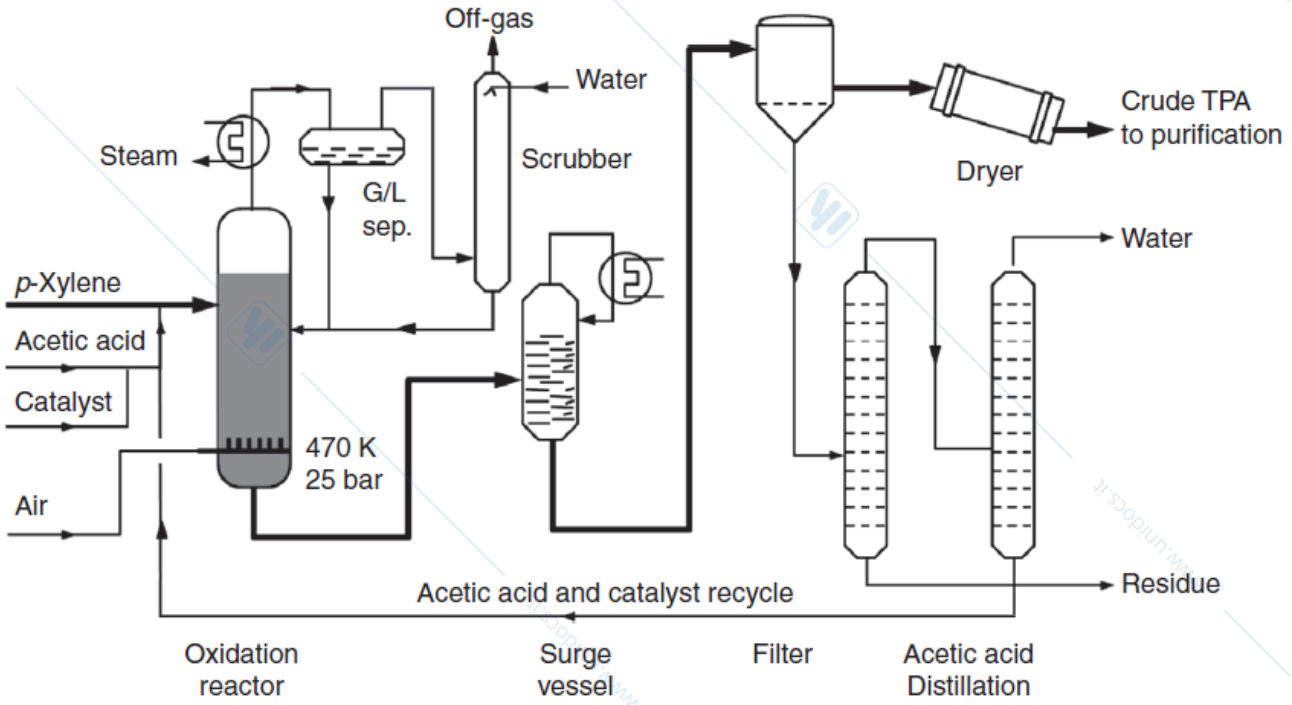
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi

Il processo Amoco produce TPA di grado polimero direttamente dall'ossidazione del p-xilene.

Nel reattore di ossidazione vengono introdotti p-xilene, acido acetico (solvente catalizzatore) e catalizzatore (acetato di cobalto, promosso dal bromo). Il calore generato viene rimosso mediante vaporizzazione di una parte del solvente e mediante condensazione e riflusso nel reattore. Il vapore generato può essere utilizzato nella parte di distillazione dell'impianto. Uno scrubber recupera l'acido acetico dai gas di scarico.

Si forma un impasto liquido, che viene rimosso dalla base del reattore e inviato a un recipiente di pompaggio, che opera a una pressione inferiore rispetto al reattore. Più TPA si cristallizza. La sospensione viene filtrata e il TPA grezzo viene essiccato e inviato a purificazione.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Confronto dei processi

La tecnologia Amoco per la produzione di TPA di qualità polimerica rappresenta quasi tutti i nuovi impianti costruiti. Le ragioni di ciò sono la sua resa molto elevata (> 95%) ottenuta in un singolo passaggio del reattore e la bassa perdita di solvente.

L'unico vantaggio importante del processo Witten per la produzione di DMT è che non sono richiesti costosi materiali da costruzione perché non vengono utilizzati ossidanti molto forti come i radicali di bromo.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Revisione dei reattori utilizzati nella catalisi omogenea

Nella catalisi omogenea di solito avviene una reazione tra un reagente gassoso e uno liquido in presenza di un catalizzatore che viene disciolto nella fase liquida. La reazione avviene generalmente nella fase liquida. Lo schema di contatto tra gas e liquido può essere uno dei seguenti.

Bolle di gas disperse in fase liquida continua:

- Colonna a bolle (con dispositivo di distribuzione del gas)
  - o Serbatoio agitato sparged (dispersione meccanica del gas).
  - o Gocce liquide disperse in fase gassosa continua:
- Reattore a spruzzo
  - o Film liquido scorrevole sottile a contatto con il gas:
  - o Colonna impaccata
  - o Colonna a parete bagnata.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

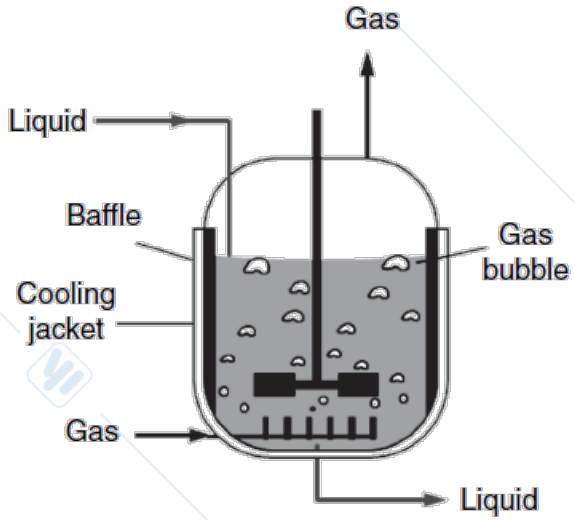
Revisione dei reattori utilizzati nella catalisi omogenea

Le colonne a bolle sono le più utilizzate, seguite da serbatoi agitati a spargimento. Spesso vengono utilizzati entrambi per una determinata applicazione. In entrambi i reattori il liquido è ben miscelato. La fase gassosa nelle colonne a bolle mostra il comportamento del flusso a tampone, mentre è agitata

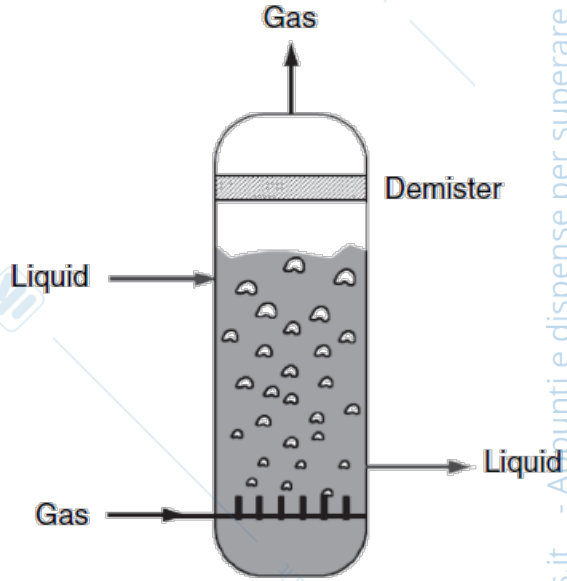
serbatoi è ben miscelato. Il principale vantaggio della colonna a bolle è il design semplice di questo tipo di reattore. La miscelazione del liquido si ottiene dall'alto

flusso delle bolle di gas. Uno svantaggio delle colonne a bolle è che non sono adatte per il trattamento di fluidi viscosi.

Nei serbatoi agitati il rimescolamento avviene sia nella fase liquida che in quella gassosa. È possibile mettere in serie più serbatoi agitati per ridurre la distribuzione del tempo di permanenza. L'agitazione meccanica ha il vantaggio che i fluidi viscosi possono essere gestiti, ma aumenta i costi di investimento e di esercizio.



Mechanically-stirred-tank reactor



Bubble column reactor

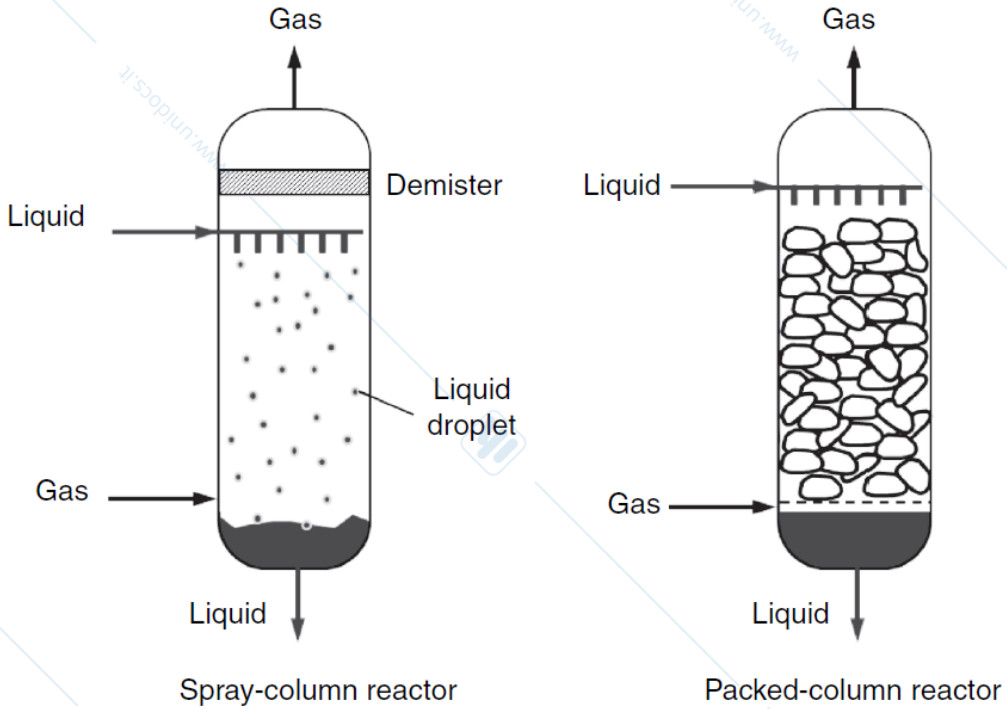
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Revisione dei reattori utilizzati nella catalisi omogenea

La colonna spray e la colonna impaccata hanno entrambe una bassa caduta di pressione in fase gassosa e sono, quindi, adatte per processi che richiedono grandi portate di gas.

Sono spesso utilizzati per il trattamento del gas e la pulizia dei gas di scarico.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Approcci per la separazione catalizzatore / prodotto

Nella catalisi omogenea, il recupero completo del catalizzatore è importante per diversi motivi:

- ❑ il metallo catalizzatore è costoso (specialmente il rodio);
- ❑ i ligandi sono costosi (ad esempio, fosfine);
- ❑ il catalizzatore metallico o cocatalizzatore è pericoloso per l'ambiente (ad es. cobalto, Mel);
- ❑ i metalli agiscono come catalizzatori di ossidazione;
- ❑ i componenti del catalizzatore di solito non sono ammessi nel prodotto;
- ❑ i metalli vengono depositati nelle apparecchiature a valle.

Nonostante il gran numero di proprietà attraenti della catalisi omogenea, in particolare l'alta attività e selettività, molti sistemi catalitici omogenei promettenti non possono essere commercializzati a causa di un problema molto importante, vale a dire le difficoltà associate alla separazione del catalizzatore dal prodotto e al riciclaggio del catalizzatore.

Questo problema sorge perché il metodo di separazione più comunemente usato (distillazione) richiede temperature elevate a meno che il prodotto non sia molto volatile, mentre la maggior parte dei catalizzatori omogenei si decompone a temperature superiori a 420 K.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sistemi di catalizzatori bifasici

Le strategie per superare i problemi di separazione possono essere raggruppate sostanzialmente in due tipi:

- progettando il catalizzatore in modo tale che si dissolva in un solvente che, in alcune condizioni, è immiscibile con il prodotto di reazione (catalisi bifasica).
- immobilizzare il catalizzatore ancorandolo a qualche tipo di supporto (insolubile o solubile) o intrappolandolo all'interno dei pori delle particelle solide.

L'uso di sistemi di reazione bifasici per il recupero e il riciclo di catalizzatori omogenei, in cui il catalizzatore è in una fase liquida e il prodotto nell'altra, è uno dei pochi sviluppi riusciti nell'eterogeneizzazione di catalizzatori omogenei.

Un sistema bifasico acquoso / organico viene applicato con successo nel processo di idroformilazione del propene Ruhrchemie / Rhone-Poulenc.

Il processo SHOP è l'unico processo catalitico bifasico organico / organico commerciale.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sistemi catalizzatori immobilizzati

È interessante combinare i vantaggi della catalisi omogenea ed eterogenea mediante immobilizzazione del catalizzatore omogeneo per ottenere un catalizzatore su misura che può essere utilizzato in reattori a sospensione o reattori a letto fisso, facilitando così la separazione o eliminando del tutto il problema della separazione.

L'immobilizzazione di un catalizzatore omogeneo può essere ottenuta attaccandolo a supporti dendritici, polimerici organici, inorganici o ibridi. Qui il ligando è funzionalizzato con un gruppo che consente l'ancoraggio a tale supporto.

Le due principali difficoltà che impediscono il successo dell'uso dei catalizzatori immobilizzati sono:

- ❑ lisciviazione del metallo dal supporto;
- ❑ ridotta attività e selettività durante l'immobilizzazione.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sistemi catalizzatori immobilizzati

Sebbene questo approccio sia probabilmente il più studiato e ci siano molti brevetti sui catalizzatori immobilizzati, finora esiste un solo processo commerciale, il processo Acetica per la produzione di acido acetico mediante carbonilazione del metanolo.

Nel processo Acetica, il [Rh (CO) 2 io 2] - complesso è elettrostaticamente legato a una resina a scambio ionico. In questo caso la lisciviazione non può essere evitata e viene utilizzato un letto di guardia con resina a scambio ionico fresca per riassorbire qualsiasi

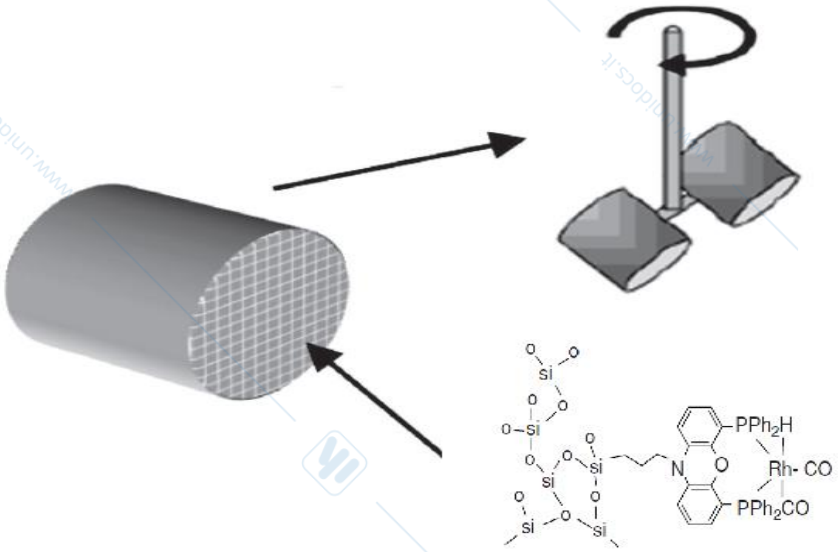
[Rh (CO) 2 io 2] -. Dopo qualche tempo, il letto di guardia, ora caricato con il complesso catalitico, diventa il letto catalitico.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sistemi catalizzatori immobilizzati

Un'idea interessante è quella di ancorare il catalizzatore omogeneo a blocchi monolitici disposti in modo simile a un agitatore. Usando questa configurazione, viene trattenuta un'area superficiale ragionevolmente ampia del catalizzatore immobilizzato, mentre vengono eliminati molti problemi di manipolazione di una sospensione di specie di catalizzatore supportate finemente suddivise.



Un modo diverso di immobilizzare i complessi catalizzatori consiste nell'intrappolarli nei pori delle particelle solide porose, ad esempio sintetizzando i complessi all'interno dei pori di una zeolite, da cui non possono sfuggire ("nave in una bottiglia") o intrappolando il complessi in materiali porosi e depositare una membrana sulla superficie esterna.

Questo modo di immobilizzazione non comporta legami chimici tra il catalizzatore e il supporto; la fissazione è il risultato di un ostacolo sterico.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Domande?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

INTRODUCTION TO INDUSTRIAL CHEMISTRY

CHAPTER 3 – CATALYSIS, CHEMICAL REACTORS AND UNIT OPERATIONS

VINCENZO RUSSO

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Catalysis

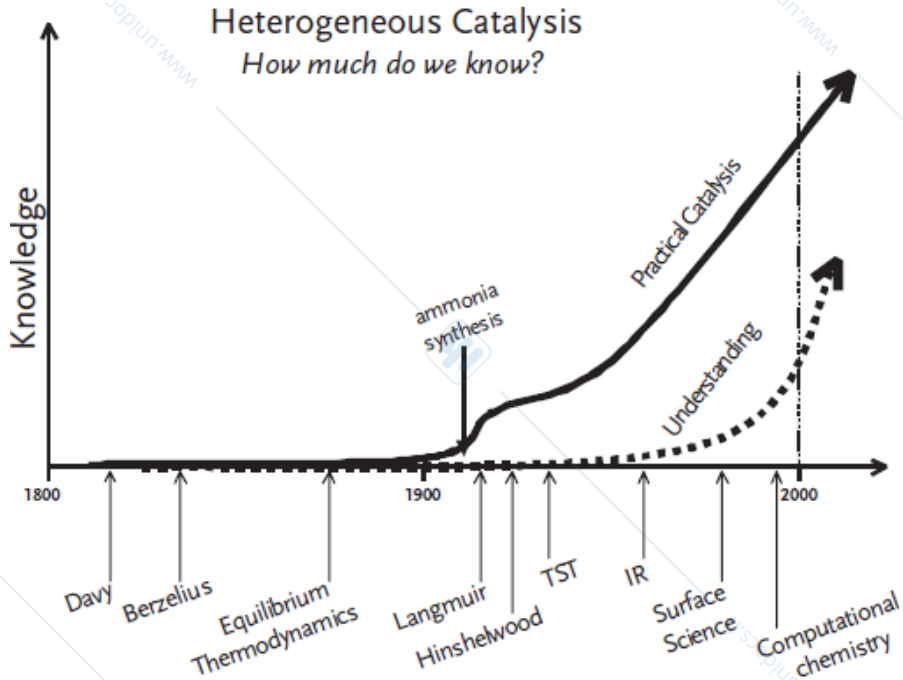
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Catalysis



- Recognized as a phenomenon and utilized around **1816 by Davy** in the mine safety lamp, and defined around **1835 by Berzelius**, catalysis obtained an extensive empirical basis by the systematic experiments of **Mittasch in the early 20th century**.
- Studies of catalytic mechanisms became feasible when **Langmuir – Hinshelwood** kinetics became available in the mid **1920s**. Since then, for many decades fundamental catalysis became more or less synonymous with kinetic analysis.
- The advent of spectroscopy, starting with infrared **spectroscopy** in the late **1950s**, followed by a range of other techniques for catalyst characterization and investigation of surface species opened the opportunity to relate catalytic properties with composition and structure of materials.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Catalysis

What is Catalysis?

Ask the average person in the street what a catalyst is, and he or she will probably tell you that a catalyst is what one has under the car to clean up the exhaust. Indeed, the automotive exhaust converter represents a very successful application of catalysis; it does a great job in removing most of the pollutants from the exhaust leaving the engines of cars. However, catalysis has a much wider scope of application than abating pollution.

The word “catalysis” stems from the Greek: it has the sense of “down” and “loosen”.

Ask Berzelius

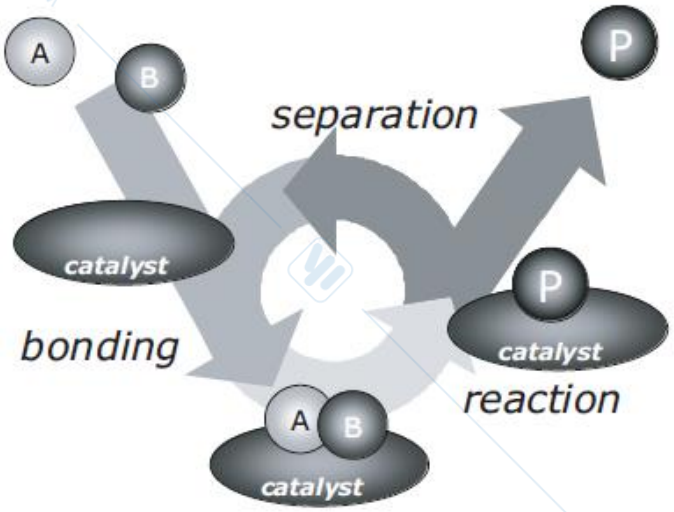
The name “catalysis” was coined by Berzelius in 1836. He concluded that besides “Affinity” a new force is operative, the “Catalytic Force”. Reaction occurred by catalytic contact.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

What is Catalysis?

- A catalyst accelerates a chemical reaction. It does so by forming bonds with the reacting molecules, and by allowing these to react to a product, which detaches from the catalyst, and leaves it unaltered such that it is available for the next reaction. In fact, we can describe the catalytic reaction as a cyclic event in which the catalyst participates and is recovered in its original form at the end of the cycle.

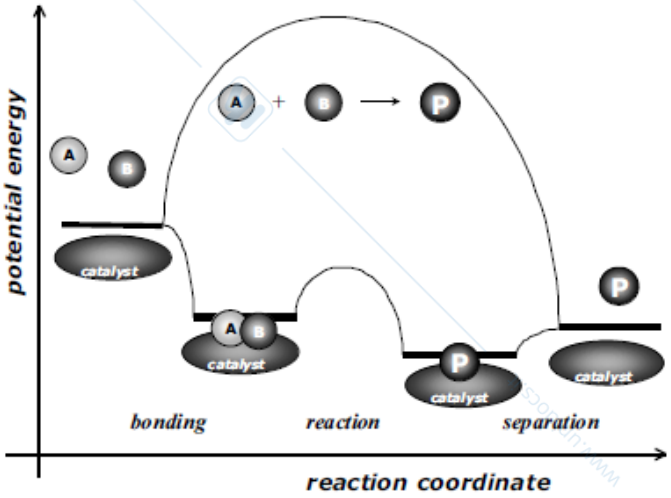


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Catalyst: a definition

- It is a substance that enhances the velocity of a chemical reaction, giving an alternative route that is faster.
- The catalyst makes the occurrence of a reaction through a series of reaction steps characterized by a lower activation energy.
- It can be solid: heterogeneous catalysis.
- It can be soluble: homogeneous catalysis.
- It doesn't interfere with the reaction thermodynamics..



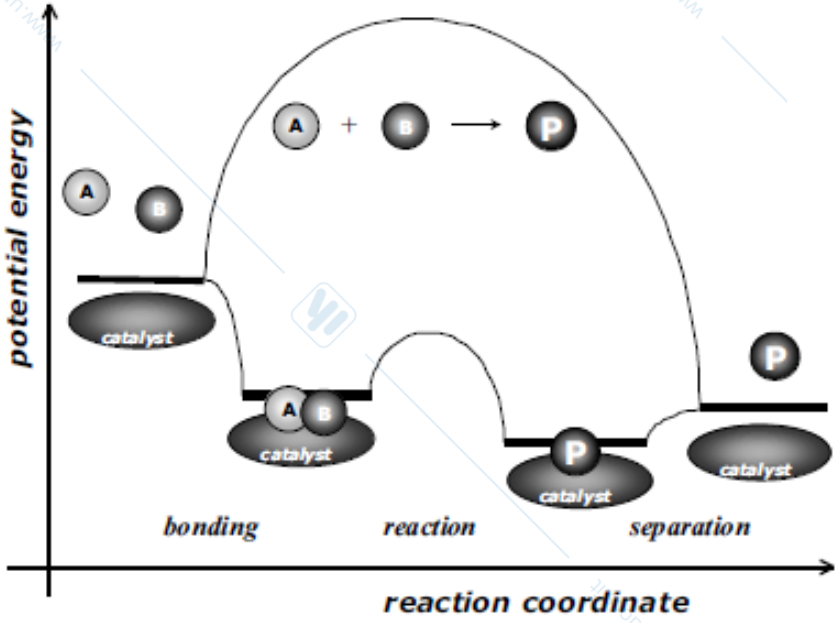


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Catalyst: a definition

The energy diagram illustrates several important points:

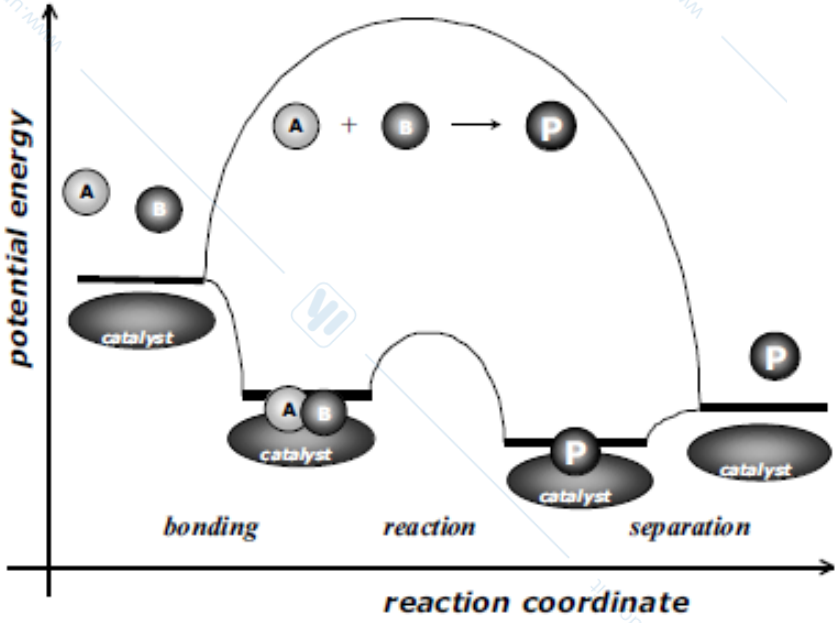
- The catalyst offers an alternative path for the reaction, which is obviously more complex, but energetically much more favorable.
- The activation energy of the catalytic reaction is significantly smaller than that of the uncatalyzed reaction; hence, the rate of the catalytic reaction is much larger.
- The overall change in free energy for the catalytic reaction equals that of the uncatalyzed reaction. Hence, the catalyst does not affect the equilibrium constant for the overall reaction of A + B to P. Thus, if a reaction is thermodynamically unfavorable, a catalyst cannot change this situation.
- A catalyst changes the kinetics but not the thermodynamics.
- The catalyst accelerates both the forward and the reverse reaction to the same extent. In other words, if a catalyst accelerates the formation of the product P from A and B, it will do the same for the decomposition of P into A and B.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Catalyst: a definition

- If the bonding between reactants and catalyst is too weak, there will be hardly any conversion of A and B into products.
- Conversely if the bond between the catalyst and one of the reactants, say A, is too strong, the catalyst will be mostly occupied with species A, and B is not available to form the product. If A and B both form strong bonds with the catalyst, the intermediate situation with A or B on the catalyst may be so stable that reaction becomes unlikely.
- The second level lies so deep that the activation energy to form P on the catalyst becomes too high. The catalyst is said to be poisoned by (one of) the reactants.
- In the same way, the product P may be too strongly bound to the catalyst for separation to occur. In this case the product poisons the catalyst.

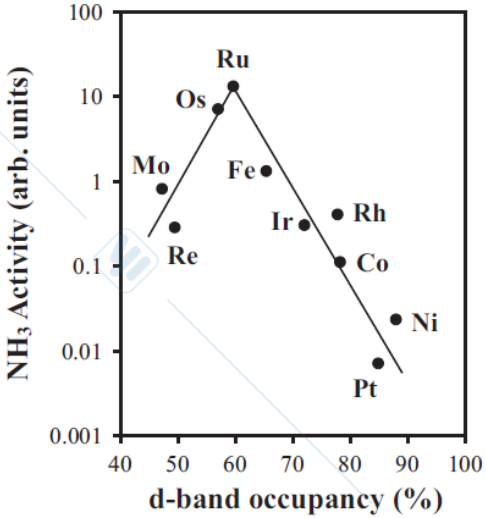


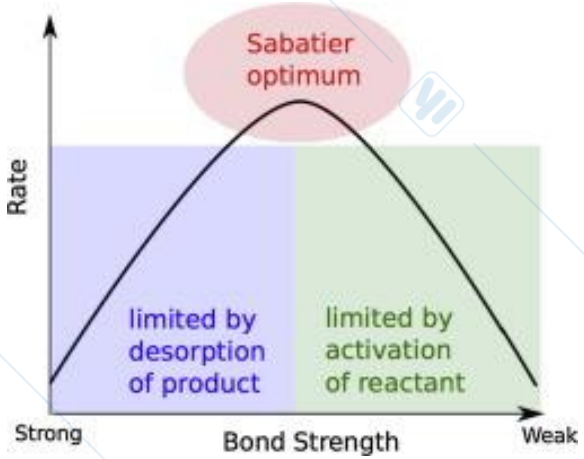
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sabatier's principle

- Sabatier realized that there must be an optimum of the rate of a catalytic reaction as a function of the heat of adsorption. If the adsorption is too weak the catalyst has little effect, and will, for example, be unable to dissociate a bond. If the interaction is too strong, the adsorbates will be unable to desorb from the surface.
- Both extremes result in small rates of reaction.
- A volcano-shaped curve can be obtained:





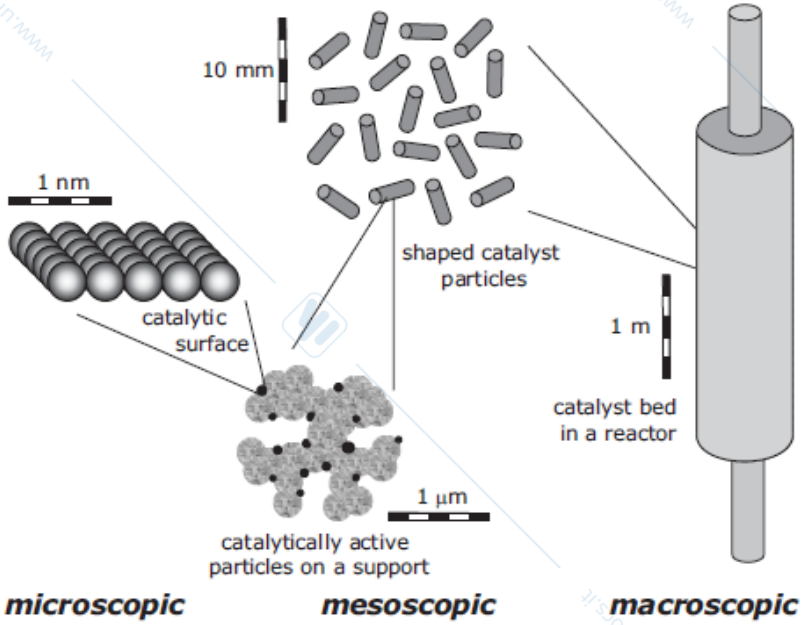
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

The Many Length Scales of a "Catalyst"

Catalysis is a very broad field of study that is closely interwoven with numerous other scientific disciplines. This becomes immediately evident if we realize that catalysis as phenomenon encompasses many length scales.

- The bonding of reactant molecules to a catalyst to give a reactive complex and the final separation of catalyst and product is catalysis on the molecular level. For heterogeneous, homogeneous or enzymatic catalysis, this is the level on which the chemistry takes place: **spectroscopy**, **computational chemistry** and **kinetics** and mechanism on the level of elementary reaction steps. The length scales of interest are in the subnanometre region.
- Catalytically active particles, with typical dimensions of between 1 and 10 nm, and inside the pores of support particles (µm range). The questions of interest are the size, shape, structure and composition of the active particles, in particular of their surfaces, and how these properties relate to **catalytic reactivity**.

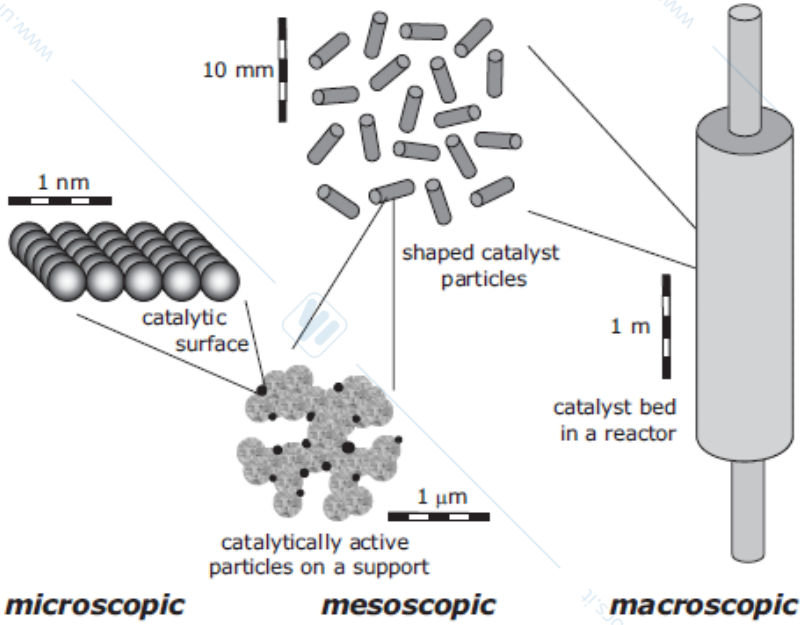


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

The Many Length Scales of a "Catalyst"

- The anchoring of catalytic molecules or even enzymes to supporting structures is also of great interest in homogeneous and biocatalysis. This is the domain of catalyst **preparation**, **characterization**, **testing** on the laboratory scale, and **mechanistic investigations**.
- **Transport phenomena** such as the diffusion of molecules inside pores may affect the rate at which products form and become an important consideration on this level.
- The next level is that of shaped catalysts, in the form of extrudates, spheres, or monoliths on length scales varying from millimeters to centimeters, and occasionally even larger. Such matters are to a large extent the province of materials science. Typical issues of interest are porosity, strength, and attrition resistance such that catalysts are able to survive the conditions inside industrial reactors.

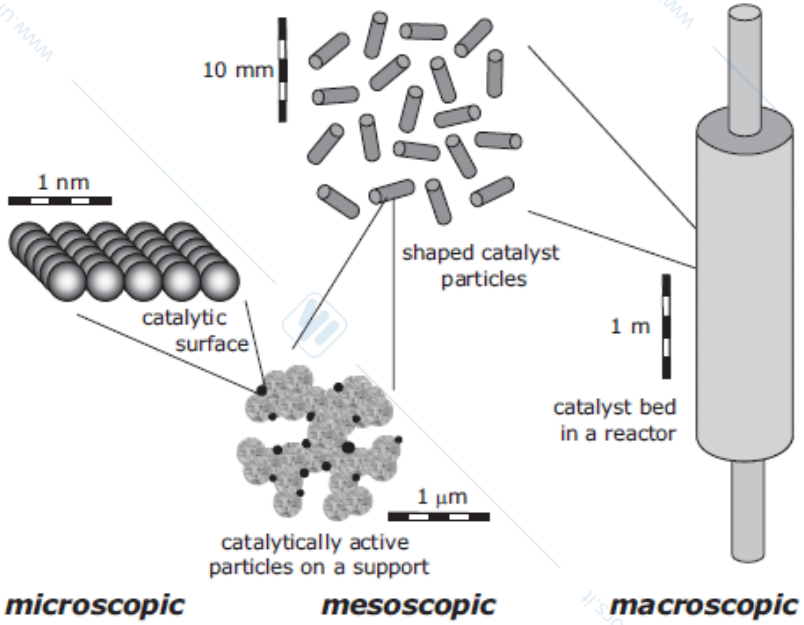


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

The Many Length Scales of a "Catalyst"

- The macroscopic level is that of reactors, be it the 25 cm test reactor in the laboratory or the 10 m high reactor vessel in an industrial plant. The catalyst forms the heart of the **reactor**.
- They must allow a good control of pressure, offer precise control of temperature, enable optimized contact between reactants and catalyst and removal of products, are resistant to corrosion, make optimum use of energy resources, and are safe during operation. In describing the kinetics of catalytic reactions on the scale of reactors, extrinsic factors dealing with the mass and heat transport properties of reactants and products through the catalyst bed are as important as the intrinsic reactivity of the molecules reacting at the catalytic site.
- The catalyst's mechanical stability, sensitivity to trace impurities in the reactant feed, and degradation of particles, e.g. due to exposure to high temperatures, are important in addition to its intrinsic properties such as activity and selectivity.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

How to chose a catalyst?

The main features that choosing a catalyst a researched should account are:

- ❑ Activity
- ❑ Selectivity
- ❑ Stability
- ❑ Regeneration
- ❑ Toxicity
- ❑ Cost

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Activity

It can be expressed in several ways (A → B):

- ❑ Velocity $$r = \frac{mol}{kg \cdot s}$$
- ❑ TON (Turn-Over-Number) $$TON = \frac{mol}{mol_x}$$
- ❑ TOF (Turn-Over-Frequecny) $$TOF = \frac{1}{mol_x}\frac{dn}{dt}$$
- ❑ Conversion $$x_A = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}}$$

Remark: higher the activity, higher the productivity, lower the reactor volume, milder the reaction conditions.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Activity

Examples from the literature

Ethylene hydrogenation, *Ea* = 10.4 Kcal/mol.

	Relative velocity
W	1
Fe	10
Ni	60
Pt	200
Pd	1600
Rh	10000

Formic acid decomposition at 300°C.

	Relative velocity
Glass	1
Au	40
Ag	40
Pt	2000
Rh	10000

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Yield and Selectivity

It can be expressed as yield or selectivity (A → B, A → C):

- Yield to B

$$y_B = \frac{n_B}{n_{A,0}}$$

- Selectivity to B

$$\phi_B = \frac{n_B}{n_{A,0} - n_A}$$

Note: $$x_A = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_B}\frac{n_B}{n_{A,0}} \rightarrow x_A = \frac{y_B}{\phi_B}$$

Remark: higher the selectivity, lower the separation costs and purification of the products.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Stability, Regeneration, Toxicity, Cost

Stability can be expressed as time of use before the change of the catalyst, or amount of products obtain per amount of catalyst.

Remark: higher the stability, lower the downtime costs (time needed to replace the catalyst).

Regeneration is a crucial issue to avoid catalyst loss.

Toxicity to be avoided.

Cost: better if low.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Catalysts Classification

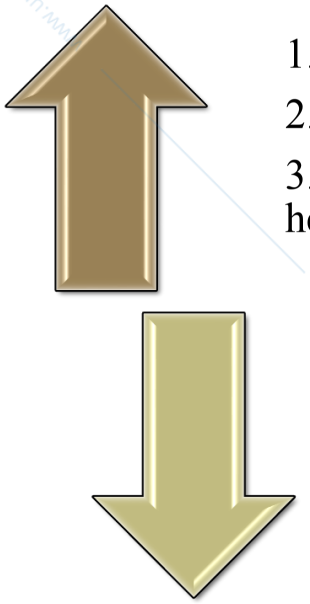
Catalyst class	Examples	Application
Redox	Transition metals, in form of salts, complexes or metals.	Oxidation, hydrogenation, dehydrogenation, halogenation.
Acid-Base	The key factor is their acidity/basicity.	Alkilation, olygomerization, cracking, isomerization. hydrogenation, dehydrogenation e halogenation.
Polyfunctional	Mixture of acid-base and redox catalysts.	Reforming, oligomerization.
Metalorganic	Ziegler-Natta, metalorganic complexes	Polymerization, oligomerization, dimerization. Carbonilation, hydrogenation, hydroformylation.
Enzymes		Biotechnologies.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Homogeneous and Heterogeneous Catalysts

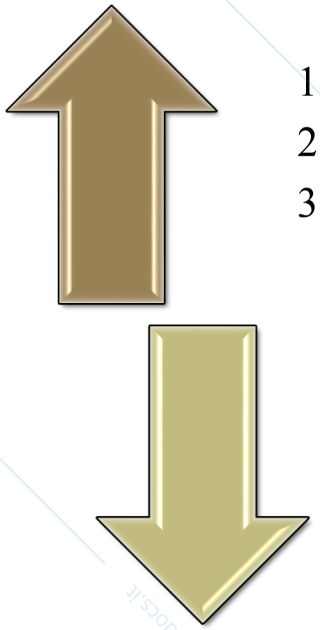
- The **homogeneous** catalysts is in the same physical phase of the reactants/products.
- Type of catalysts: soluble acids, bases, salts and organometallic complexes.



1. High activity
2. High selectivity
3. Absence of mass and heat transfer issues

1. Costs for recovery and purification
2. Corrosion issues (if present);
3. Contamination of the products (we could support them).

- The **heterogeneous** catalysts is in a different physical phase of the reactants/products, usually solid.
- Type of catalysts: inorganic solids, as metal oxides, organic solids.



1. Easy to be separated
2. No corrosion
3. Easy scale-up

1. Lower activity
2. Occurrence of mass and heat transfer issues: particularly for high molecular weight products or exothermic reactions

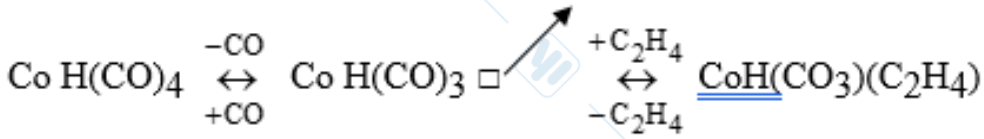
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Homogeneous Catalysis

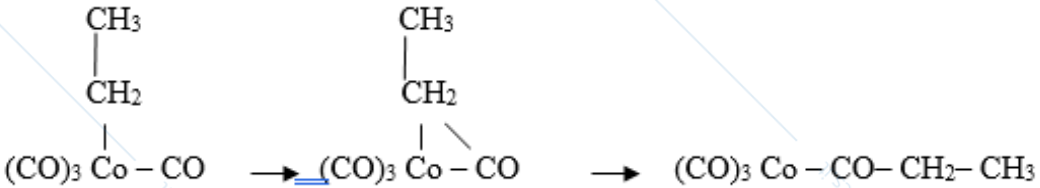
The catalytic mechanisms in this case are due to:

A. Reactions leading to the formation of coordinatively unsaturated species.
B. Reactions that lead to coordinatively saturated species.
C. Insertion reactions, in which a binder is inserted between another binder and the metal, leaving a position of the metal coordination sphere vacant.

Type A reactions favor the creation of vacancies in the coordination sphere. These vacancies are filled by the reagent through type B reactions, while type C reactions predispose the formation of some products. In the hydroformylation of ethylene there would be, for example, the equilibria:



Insertion is like:

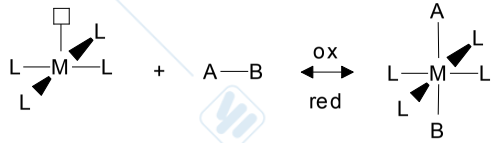


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Homogeneous Catalysis

We can then distinguish two other types of reactions which are:
D) Oxidative addition
E) Reductive elimination

which fall however in the previous classification. When a ligand has only one electron available for binding, the other electron makes it available to the metal by oxidizing. Therefore the oxidation number changes and therefore also the coordination number and the geometric configuration of the complex. The oxidative addition therefore occurs through the reaction:

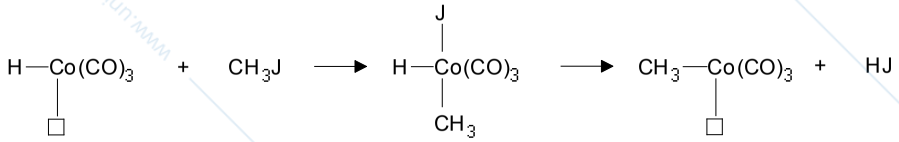


(A - B can be H_2, H_2O, CH_3 etc.)

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Homogeneous Catalysis

Reductive elimination is the inverse reaction compared to oxidative addition.
In the carbonylation of methanol to acetic acid CH_2J is used as activator. The aim is to introduce CH_2J into the coordination sphere:



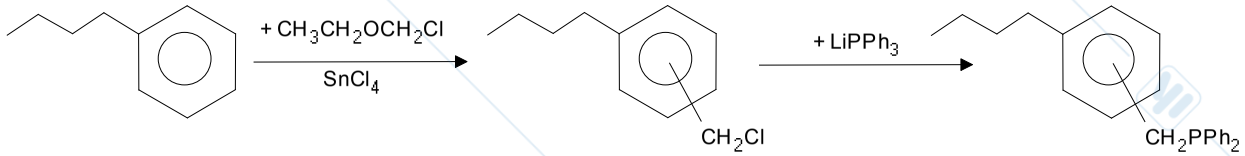
and this is a typical oxidative addition, followed by a reductive elimination.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

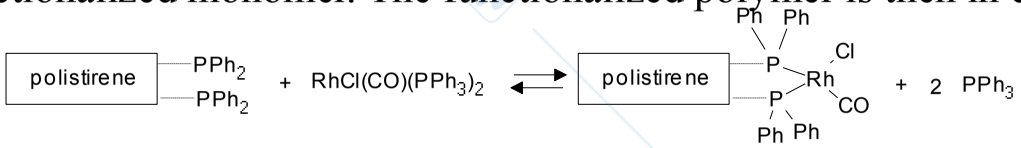
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Heterogenized Homogeneous Catalysts

- This fact has intensified research on the possibility of anchoring homogeneous catalysts on a solid matrix. A very simple example of heterogenization are the acidic or basic exchange resins which have fixed H^+ or OH^- groups of uniform properties on the support.
- More difficult is the anchoring of transition complexes which is generally obtained by functionalizing the solid on which to anchor.
- If polymers are used, for example, the phosphinic functional group can be introduced on the polymer chains:



- or polymerize the already functionalized monomer. The functionalized polymer is then in contact with the complex:



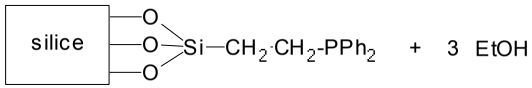
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Heterogenized Homogeneous Catalysts

- Functionalization can also take place on inorganic hydroxyl-rich materials such as silica.

$$Ph_2PH + CH_2{=}CH\text{-}Si(OEt)_3 \rightarrow Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}Si(OEt)_3$$



- The advantage of these heterogenized catalysts is the high concentration that can be had on the matrix compared to what is in solution. Furthermore, polyfunctionality can be induced. A disadvantage, at present, is the poor resistance to temperature.
- Enzymes can also be anchored on matrices such as polystyrene, porous glass, cellulose. Functional groups which bind easily to NH_2 are used for anchoring.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

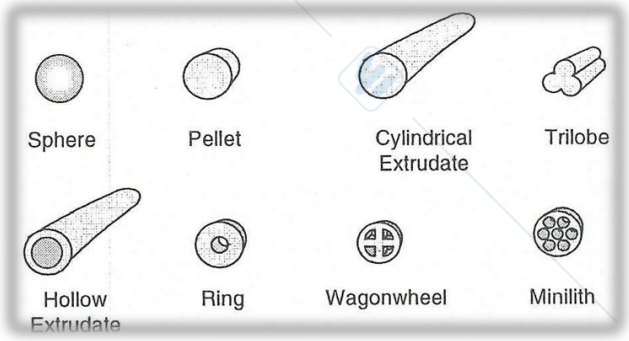
Heterogeneous Catalysis

Characterized by:

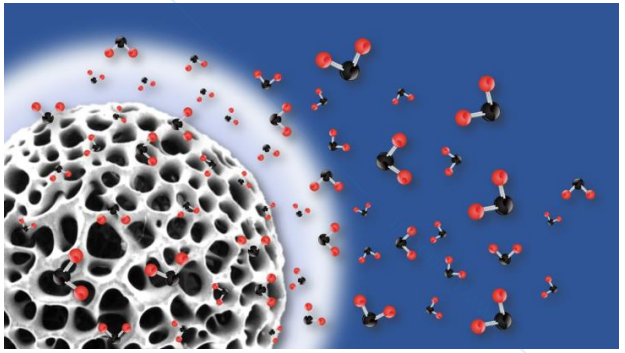
- ❑ Shape: favor shapes with high Surface/Volume ratio (S/V)
- ❑ Pores distribution
- ❑ Specific surface (external and internal)
- ❑ Dimension: smaller particle size, less diffusion path but higher pressure drop

The choice of the right morphology (dimension, shape, porosity and active site distribution) depends on:

- ❑ The intrinsic reaction kinetics
- ❑ The diffusivity of reactants/products







www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Specific surface area

The typical surface area of catalysts and support materials is in the range 10–1000m^2/g

If the term surface area is used in the context of solid catalysts, this concerns mostly only the internal surface.

The external surface is usually negligible and is – if at all – only important for a particle size of less than 10mm

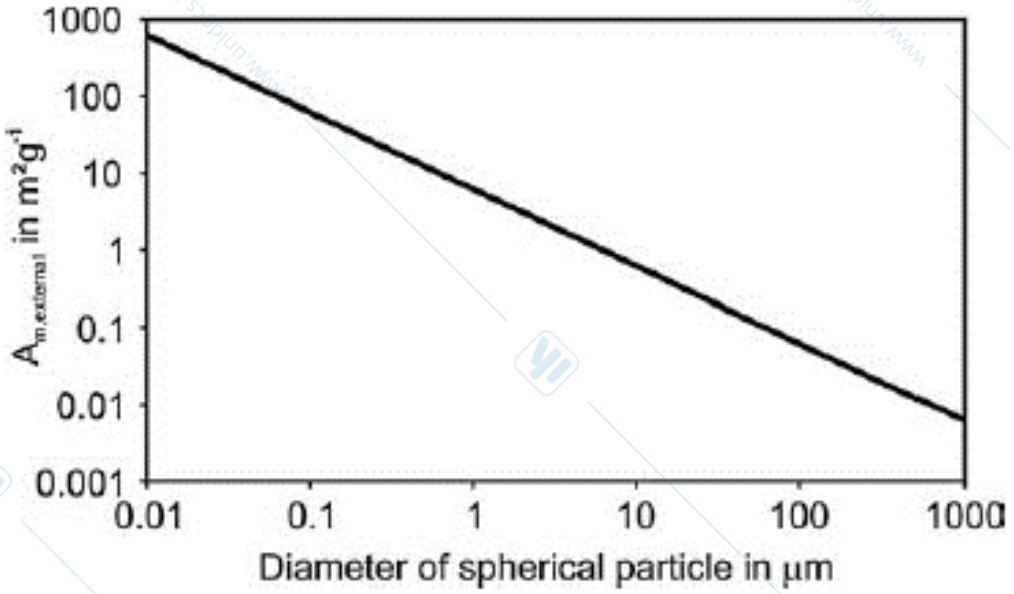
Catalyst/support	Surface area ($m^2 g^{-1}$)	Typical price (€ kg^{-1}) (2010)[a]
Zeolite for cracking processes	1000	
Activated carbon	200–2000	
Silica gel, aluminosilicates	200–700	
Al_2O_3	50–350	
Ni/Al_2O_3 (steam reforming, hydrogenation)	250	30
$CoMo/Al_2O_3$ (hydrodesulfurization)	200–300	20
$Fe\text{-}Al_2O_3\text{-}K_2O$ (NH_3 synthesis)	10	20
V_2O_5 (partial oxidation, e.g., phthalic anhydride synthesis)	1	40
Noble metal/support	0–10	For noble metal catalysts, the price may be up to several 100 € kg^{-1}
Pt wire (NH_3 oxidation)	0.003	50,000

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

External surface area

$$A_{m,ex} = \frac{\pi d_p^2}{\frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_p} = \frac{6}{d_p \rho_p}$$

Even for a still low value of the external surface area of $1 m^2/g$, a diameter of 6mm would be needed for a particle density of 1000 kg/m^3, but such small particles are technically mostly irrelevant with regard to the high pressure drop and adhesion of small particles.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Internal surface area

For most solid catalysts, the surface area is determined by the internal surface area of the porous structure, which consists of:

- macro-
- meso-
- micro-
- submicropores

Notation	Pore diameter (nm)
Macropores	>50
Mesopores	2–50
Micropores	<2
Submicropores	<1

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

The shape factor

It is a factor that takes into account the geometry of an element (pipe, solid particle, etc.)

$$m+1=\frac{A}{V}L$$

m (shape factor) = 0 slab, 1 cylinder, 2 sphere

- A: geometric area
- V: geometric volume
- L: characteristic length

Example for a spherical particle:

$$A=4\pi R^2, V=\frac{4}{3}\pi R^3, L=R$$

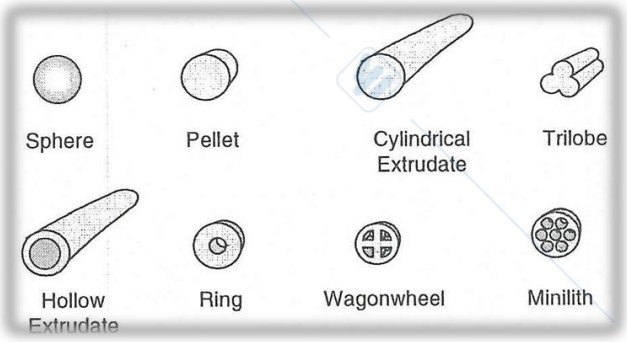
$$m+1=\frac{A}{V}L=\frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3}R=3\rightarrow m=2$$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

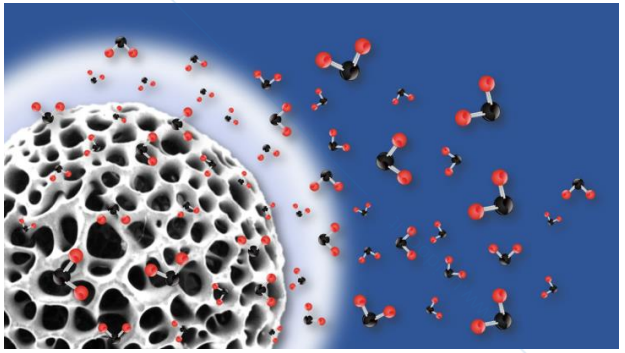
Heterogeneous Catalysts

The design is not trivial. Aspects to be enhanced:

- ❑ Reaction rate: small particles, non-usual shapes, high porosity
- ❑ Low pressure drops (in PBR): big particles
- ❑ High abrasion resistance: low porosity
- ❑ Low production cost: big particles, regular shapes







www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Heterogeneous Catalysts

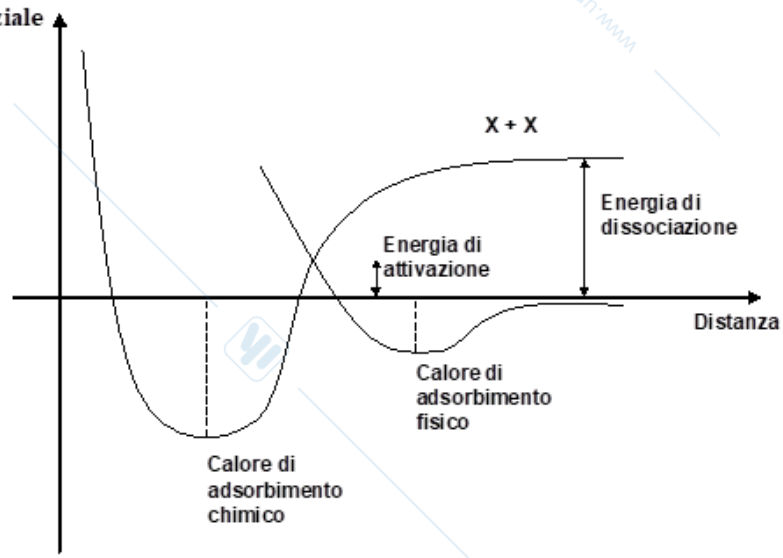
Comprised of:

- Active phase: one or more component characterized by its activity, sometimes synergic. Examples: noble metals (Pt, Pd), base metals (Ni), transition metals oxides (TiO_2, Nb_2O_5, CuO, MoO_2)
- Promoters:
  - *Physical*: in small quantity they can improve the specific area, the mechanical and thermal resistance. Examples: Al_2O_3, SiO_2, MgO, TiO_2, ZrO_2
  - *Chemical*: modify the activity and selectivity. Examples: metal oxides (K_2O).
- Support: they are present in high quantity leading to:
  - Reduction of expensive active phase, dispersed on the support.
  - Lead to the specific surface and an optimal pore size distribution.
  - Improve the mechanical and thermal resistance.
  - Lead to new sites, leading to multifunctional catalysts.
  - Stabilize the metal components in the case of small particle sizes (no sintering).
  - Stabilization of metal oxides that are in another coordination state than the support.
  - Examples: alkali metals, transition metals (Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, ZrO_2, zeolites, carbon).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Chemical adsorption

- Chemical adsorption involves the establishment of a real chemical bond between the adsorbate and the adsorbent. This can happen, for example, following the dissociation of the molecule due to an acid or basic site, or by dative bond between an electronic free doublet of the adsorbate and a transition metal, or in another of the chemical interaction modes seen in homogeneous catalysis.
- Unlike in homogeneous catalysis, the heterogeneous phase sites are not uniform, as we have already mentioned.
- Adsorption potential, respectively physical and chemical, with respect to the distance from the surface of the adsorbed molecules which undergo a dissociative adsorption X2 + 2M <-> 2 X M
- As can be seen, in order to pass from physical to chemical adsorption it is necessary to overcome a certain potential barrier corresponding to the activation energy of the process.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

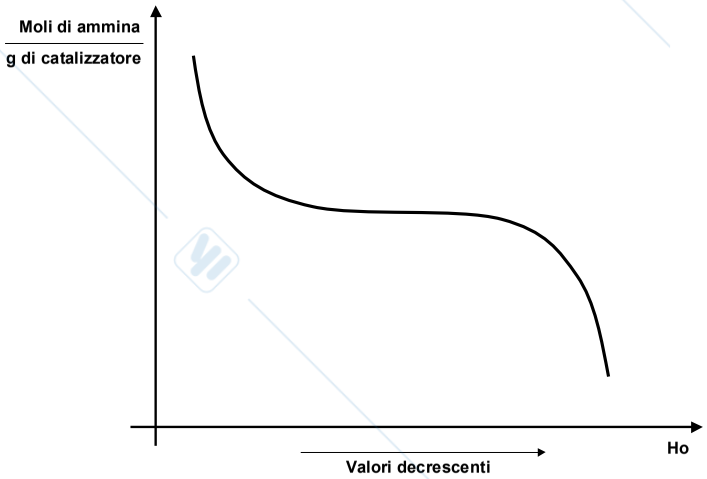
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Acid-base Catalysts

- The definition of acid or base, valid for homogeneous phase compounds, is also valid for solid surfaces, considering that in this case we will have to talk about acid or basic sites.
- These sites may be acidic or basic according to Brønsted or Lewis depending on whether they exchange the proton or the electron. However, a complication arises due to surface heterogeneity, i.e. the intensity of the acidic or basic properties can vary from one site to another. The acid strength of a solid can be expressed, for example, through the use of suitable indicators that change color when they are protonated. We can use the function of Hammet Ho to define the acid force:

$$Ho = pKa + \log [B] / [BH^+]$$

- The titration takes place in the absence of water since this would have a leveling effect on the acidic strength by limiting it to the H_3O^+ species. Generally they are used as solvents: benzene, isoctane, cyclohexane or decalin.

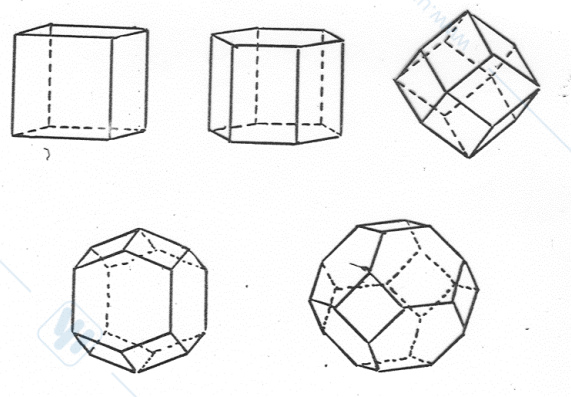


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Zeolites

Zeolites are silico-aluminates with crystalline structure, of general formula $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, with micropores of the size of small molecules, 3 to 10Å. The basic structures are here illustrated.

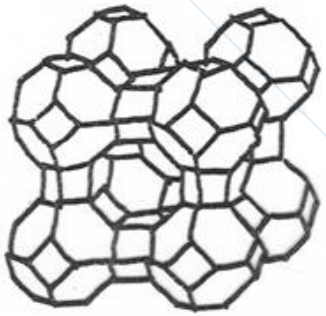


Zeolite	Si/Al	Channels diameter (Å)	Pore volumes (cm^3/g)
X	1.0-1.5	7.4	0.3-0.4
Y	1.5-3.0	7.4	0.3-0.4
Mordenite	4.5-5.0	6.7-7.0	0.21
ZSM5	2.5-35	5.4-5.6	0.10
ZSM11	2.5-35	5.1-5.5	0.18
A	1.0	4.0-5.0	0.3-0.4

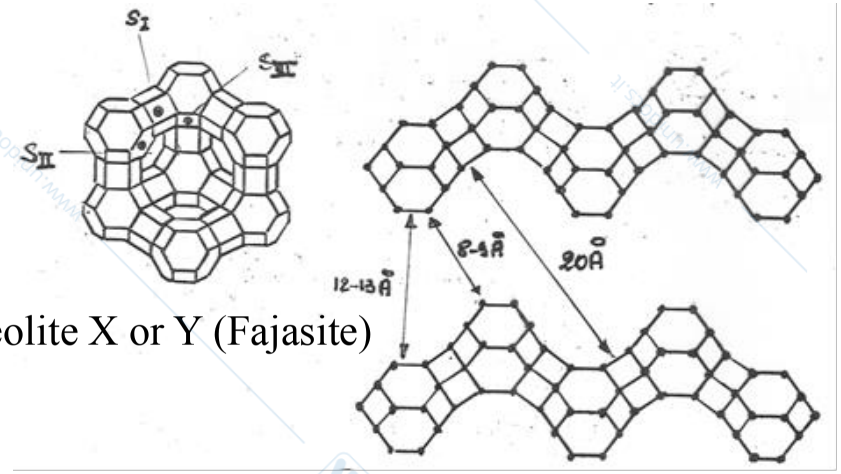
Most common Zeolites: X, Y (faujasites group), mordenite and ZSM5.
They differ of crystalline structure (i.e. diameter and pre volumes) and chemical composition (Si/Al ratio).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Zeolites



Zeolite A (pore diameter 3-5 Å)

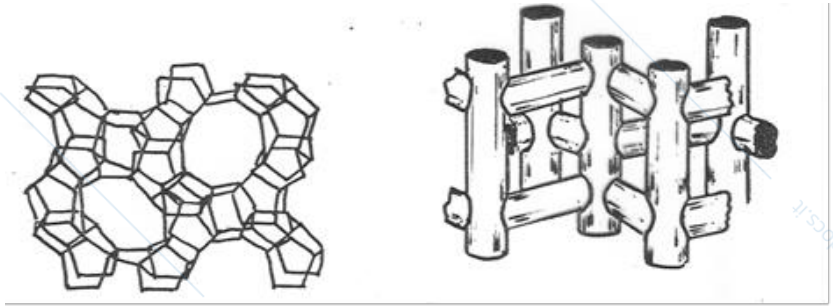


Zeolite X or Y (Fajasite)

Projection of Si+Al atoms centered on the plane (001)



Mordenite



ZSM5

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Zeolites

Intracrystalline porosity has significant consequences on adsorption, diffusion and catalysis.

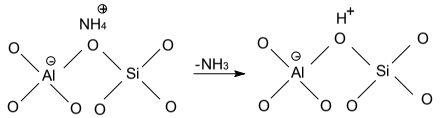
- The adsorption of the molecules is favored due to the strong electric field that is created inside the cavities since the walls of the solid close up the molecules forcing them to privileged positions. A zeolite can absorb water or other molecules up to 20% of its weight.
- It can also manifest selectivity towards one type of molecule rather than another due to the way they settle inside the cavities. However, selectivity may also be due to the phenomenon of exclusion. Some molecules manage to enter the cavities while others are excluded by their size. If both can enter one could spread faster than the other.
- The diffusion of the molecules in the pores of the zeolites can in fact be very slow and is an activated process, that is, it presents an activation energy.
- The exclusion principle has introduced a new type of selectivity into catalysis: **shape selectivity**, that is, the ability of zeolites to act catalytically on some molecules, leaving others unchanged because they are unable to penetrate cavities.
- We can have three types of shape selectivity depending on which it concerns: the reagents, the products or the transition state.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Zeolites

The acid characteristics of these materials are similar to silica - alumina.

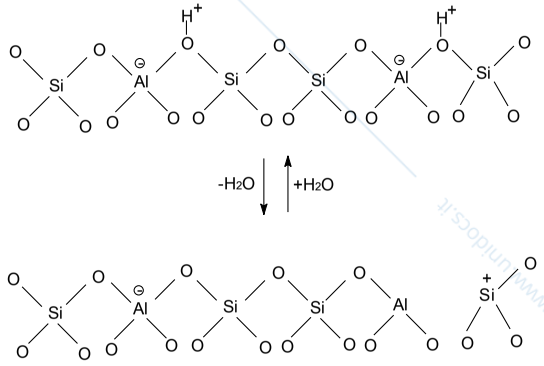
- The acidity is always Brønsted and on some zeolites it is produced by exchange with ammonia and subsequent decomposition (zeolites decationate) or by exchange with bivalent cations (Calcium, Barium, Strontium etc.) or trivalent (rare earth).



- The IR spectroscope revealed the presence of the 3650 cm^{-1} band which is typical of the SiO - H stretch vibration. It can be concluded that the Brønsted sites are probably always in equilibrium with the Lewis sites according to the reaction.



- At high temperature, Lewis sites are more visible:



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Zeolites

- The zeolites are obtained by crystallization in hydrothermal conditions of aluminum silicate gel in an alkaline medium, operating at 80 - 100 ° C for the zeolites A and for 100 - 120 ° C for the zeolites Y. Of course in the two cases the ratio is clearly different among the reagents.
- The presence of organic cations in place of soda to create the basic environment has allowed the synthesis of other zeolites such as synthetic mordenites, ZSM5, silicalites, etc. The organic cation would act as a templating agent remaining inside the cavity.
- In the case of mordenite, diethylamine DEA is used, while tetrapropylammonium hydroxide is used to produce ZSM5.
- Recently, it has been possible to introduce titanium into a silicalite lattice. The titanium so isolated has properties of high selectivity for reactions involving hydrogen peroxide.

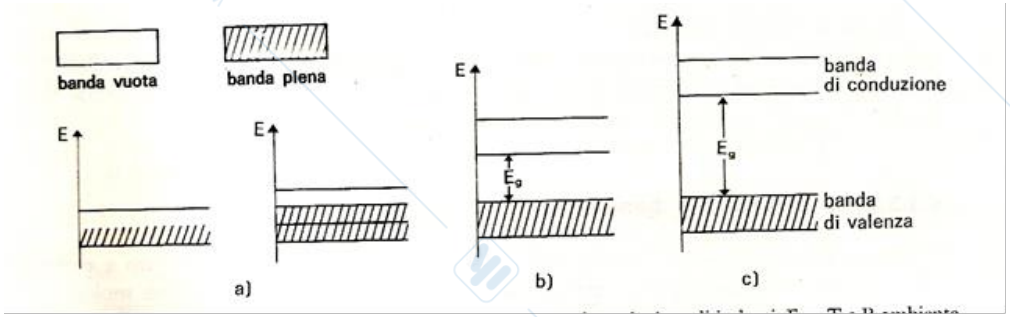
Oil treatment	Cracking Hydrocraking Isomerization (+ ISOSIV) Selectoforming Dewaxing
Petrolchemical application	Benzene Alkylation (styrene cumene) Xylenes isomerization Toluene disproportioning Aromatization $C_3 - C_4$ Gasoline production from CH_3
Production of chemicals	
Wastewater treatment	

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Metal oxides

- **Insulators** generally have acid - base catalytic properties and we have already discussed them extensively.
- **Semiconductors** often act as catalysts thanks to their electronic properties. While in metals valence electrons are delocalized and mobile, in semiconductors electrons can be found in two bands distinct from the different energy level: the valence band which is completely full when the electrons are in the ground state and the conduction band which a valence electron could access thanks to a small energy supply.



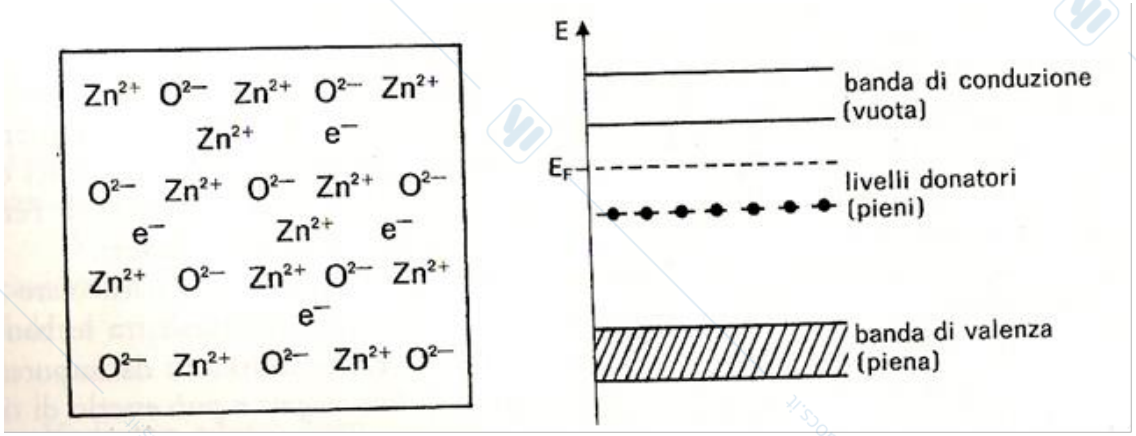
- The passage of an electron from the valence band to the conduction band determines in the first an imbalance of charges resulting in a cationic vacancy or hole. The electrical conduction in the semiconductors would therefore take place thanks to the electrons in the conduction band or thanks to the holes or vacancy in the valence one. An increase in temperature coincides with an increase in the number of electrons that pass to the conduction band and therefore with an increase in conductivity.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Metal oxides

- If the energy gap between the two bands is large we will have insulating materials. While in metals the bands are overlapped.
- Some compounds in their pure state and in the absence of lattice defects behave like semiconductors (Ge, Si, etc.), and are defined as "intrinsic semiconductors". In other cases, the semiconductor properties occur thanks to the presence of impurities or reticular defects that create intermediate energy levels between the two bands, attenuating their gap.
- An example is represented by zinc oxide which has an excess of metal in the lattice (non-stoichiometric compound). The excess metal will be located in interstitial positions and will be neutral to guarantee electroneutrality, but easily ionizable because inserted in a stable lattice consisting of Zn^{2+}.

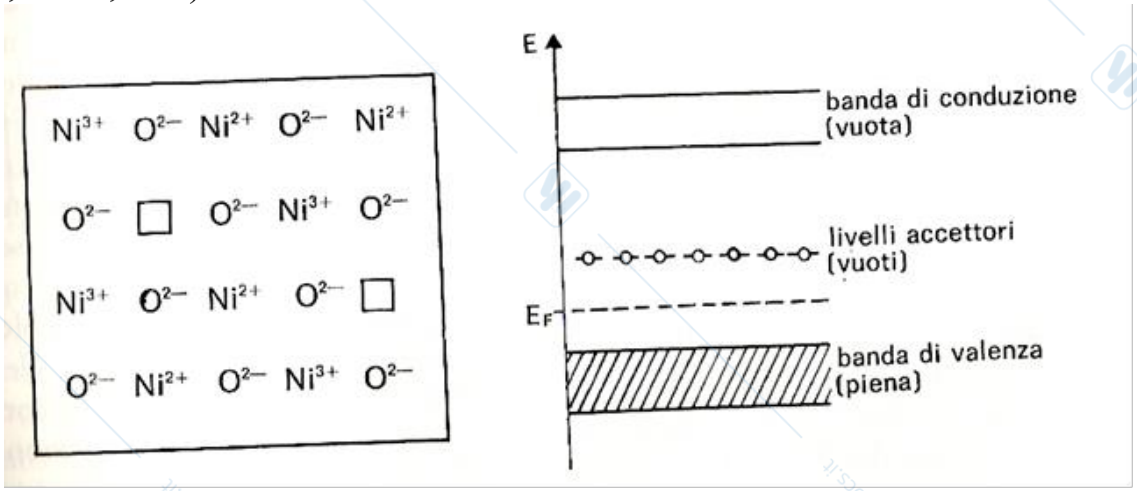


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Metal oxides

- The electrons released by the interstitial zinc will have high mobility because they are not engaged in any bond. These electrons will be in a band of level immediately below the conduction band (donor level) which can be accessed with some ease.
- This type of semiconductor is called **n (negative)** because the conduction is attributable to the excess of zinc that releases electrons in the lattice. For non-stoichiometric oxides in which there is an excess of anions, having these of the atomic rays much greater than the cations, they cannot be placed in interstitial positions of the lattice, then cationic holidays will occur (NiO, CuO, etc.).



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

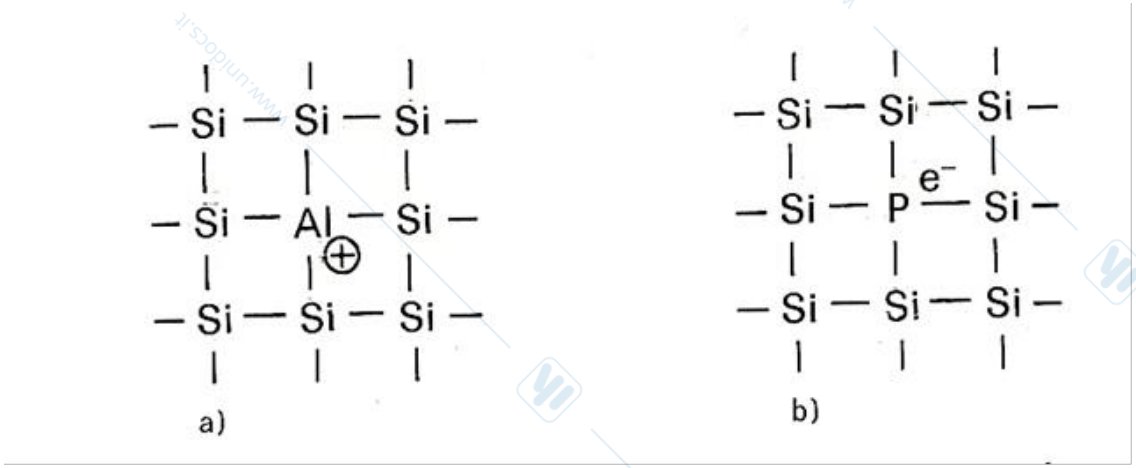
Metal oxides

- Since excess oxygen is in the form of O^{2-} for the electroneutrality of the lattice there will be $2Ni^{3+}$ for each positive hole and the corresponding energy levels, said acceptor levels are located immediately above the valence band and are completely empty.
- It is therefore easy for some electrons to pass from the valence band to the acceptor level, leaving a positive hole in the valence band and thus facilitating the electrical conduction for holes. These semiconductors are said to be of the **type p (positive)**. It is important to underline that the acceptor or donor levels, given the small number of ions which constitute the excess or the stoichiometric defect, have discrete characteristics and do not constitute a band for which conduction always takes place thanks to the conduction band or the valence band. (for holes).
- The intermediate acceptor or donor levels between the bands can be introduced not only by the imperfect stoichiometry of the solid, by impurities and the semiconductor is said to be doped, of the type n or p depending on the type of impurity introduced.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Metal oxides

- Silicon doped with aluminum which having one less electron determines a cationic vacancy (doped semiconductor p), while on the side we see the silicon doped with phosphorus which has one more electron not engaged in bonds and which will originate a donor level (doped semiconductor n).

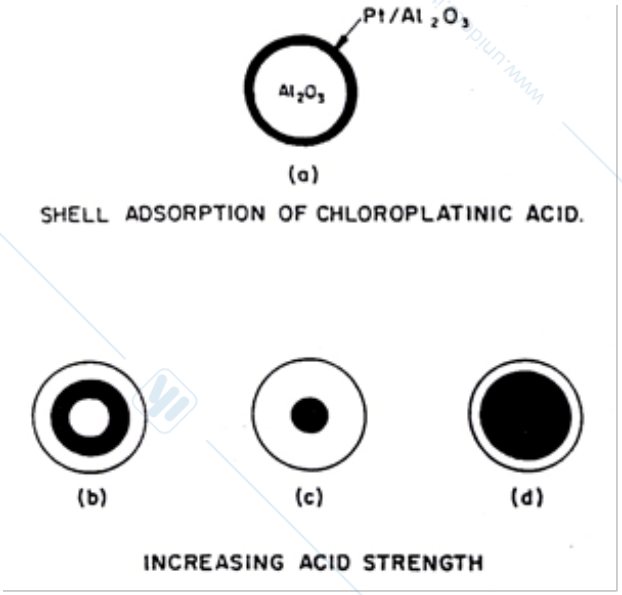


- The vacancies can have a catalytic activity.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Metals

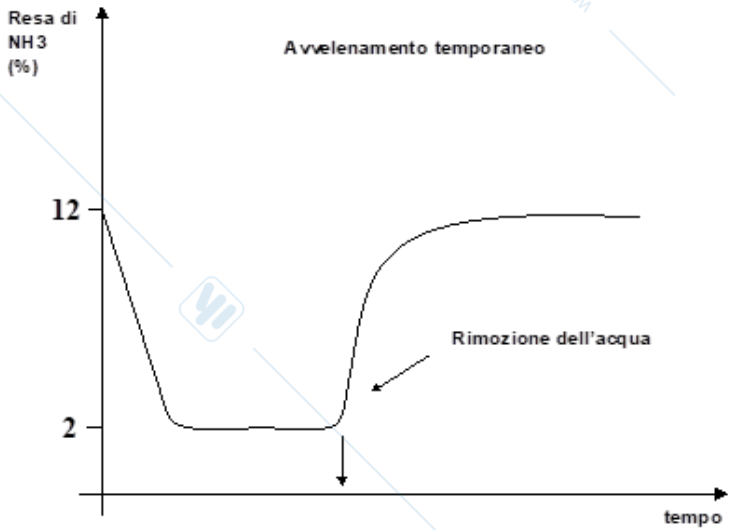
- Metal catalysts can be: unsupported or supported. In turn, the unsupported catalysts can be non-porous, for example, in the form of nets or films (as in the synthesis of ammonia) or in the form of powders (Ni - Raney, platinum blacks, palladium, etc.) . The latter are commercially produced mainly for fine chemical reactions.
- They should be handled with caution and kept moist with solvent because they can react violently with the oxygen in the air, getting red hot and sintering.
- To obtain precipitates with a high specific area, it is necessary to start from concentrated solutions of the precursor and treat these solutions as an energetic reducing agent (N_2H_4, $NaBH_4$, etc.). So many nuclei of precipitation are formed and this is the reason for obtaining dispersed materials.
- The metals thus obtained are subject to sintering, especially if heated to a high temperature.
- Non-uniform active phase distributions can be obtained if diffusion problems are present.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Catalyst deactivation

- The problem of the duration of the catalysts is one of the most important. Since we have seen that often the number of active sites represents a modest fraction of the catalytic surface, traces of impurities in the feeds are sufficient to poison the catalysts, if these impurities adsorb with greater interaction than the reactants.
- The poisoning can then be temporary if in some way the impurity can be removed or permanent if it is no longer possible to restore the catalytic activity.
- The sensitivity of catalysts to poisoning can lead to considerable costs for eliminating poisoning agents from reagents.
- It occurs when impurities in the raw materials interact with the active sites of the catalyst causing their decrease in reactivity or even inhibiting them. Typically, even small amounts of impurities (ppm) can cause deactivation by poisoning. Examples: S for the catalytic reforming catalyst; water for iron catalysts, for the synthesis of ammonia.
- One way to limit poisoning is to purify supply currents.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Chemical deactivation

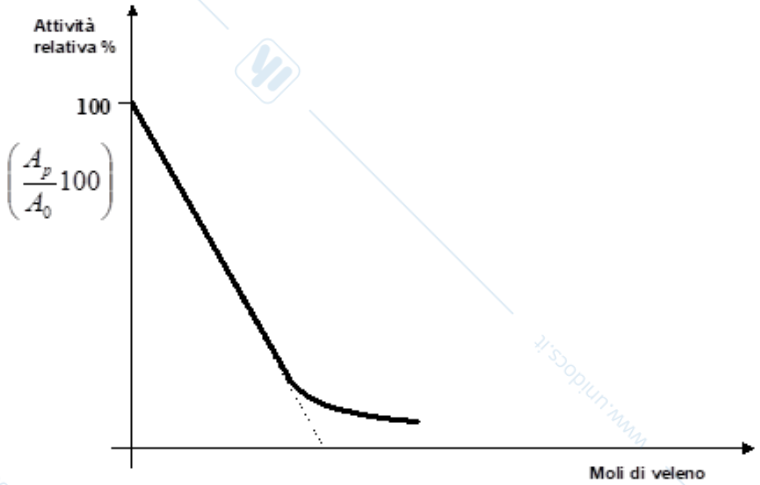
- Another example is that of the cracking or isomerization reactions of aromatic compounds by acid catalysis, with coke formations. The coke is burned, and activity is restored.
- Irreversible poisonings are, for example, those of platinum by CO, CS_2, H_2S, PH_3, arsenic

$$A_p/A_o = e^{-\alpha c}$$

A_p = activity of the poisoned catalyst
A_o = activity of the fresh catalyst
α = poisoning coefficient
c = quantity of adsorbed poison

Process	Measure to limit coke formation	Deactivation time	Reactor type
Steam reforming	Excess steam addition	2 years	Tubular fixed bed reactor
Catalytic reforming			
Semi-regenerative	Large H_2/HC ratio	0.5–1.5 years	Multiple fixed bed reactors
Fully regenerative	Moderate H_2/HC ratio	days–weeks	Multiple fixed bed reactors with swing reactor
Continuously regenerative	Moderate H_2/HC ratio	days–weeks	Moving bed reactor
FCC	None (regeneration)	seconds	Entrained flow reactor

HC = hydrocarbon.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Thermal deactivation

- However, a reduction in activity can be due to various causes such as aging or sintering. Small catalyst crystals can be incorporated into larger crystals with loss of specific area.
- To avoid all this, promoters are introduced in the preparation phase, which have the purpose of slowing down the diffusion processes that determine recrystallization. In this regard, substances with a high melting point are used, recalling an empirical observation, due to Tamman, whereby the diffusion phenomena in the solid state begin at an absolute temperature that is about a third of that of melting.
- It is also necessary to avoid that the catalyst undergoes overheating both in the preparation and in the use phase. Furthermore, the use of a support and high dispersions makes the migration of the catalyst particles and their sintering or recrystallization difficult.
- In sintering, the porous structure of the catalyst is lost, with a decrease in the specific area. It can occur when the temperature, even locally, undergoes sudden increases (HOT SPOT) due to maldistribution of the flow or other anomalies.
- Catalytic particles tend to join by melting, decreasing the specific area.
- Another important duration factor is that related to mechanical resistance. Finally, thermal conductivity is also important, especially for highly exothermic reactions.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Chemical Reactors

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Chemical Reactor

The reactor represents the heart of an industrial chemical process. This is where the chemical reaction takes place.
The choice between the different types of reactors depends on:

- ❑ Operating conditions
- ❑ Nature of the chemical species involved (reagents and products)
- ❑ Physical conditions of chemical species.

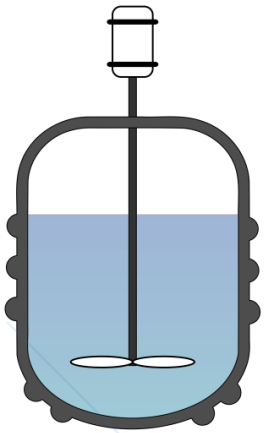
In general, a chemical reactor has three main functions to perform:

- ❑ Allow the residence time required for the reagents to react.
- ❑ Promote heat exchange
- ❑ Bring the phases present to intimate contact to bring about the reaction.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

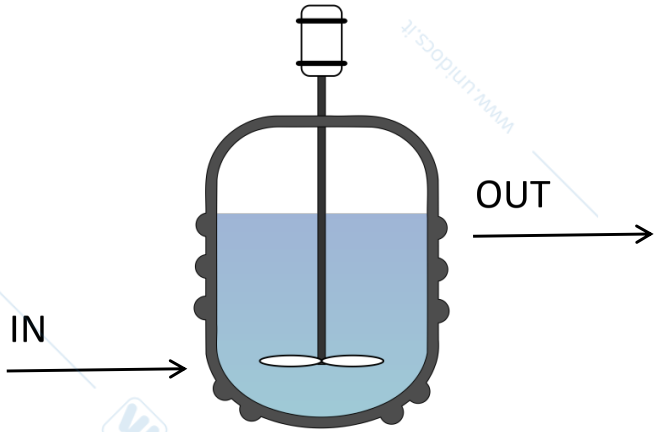
Chemical Reactors for Homogeneous Catalysis



Batch: reactants and catalysts are loaded at a certain time. The composition evolve with time.



Tubular: reactants and catalysts are fed to a pipe. The composition evolve with axial coordinate.



CSTR: reactants and catalysts are fed to a tank. The composition in the reactor is the same of the outlet.

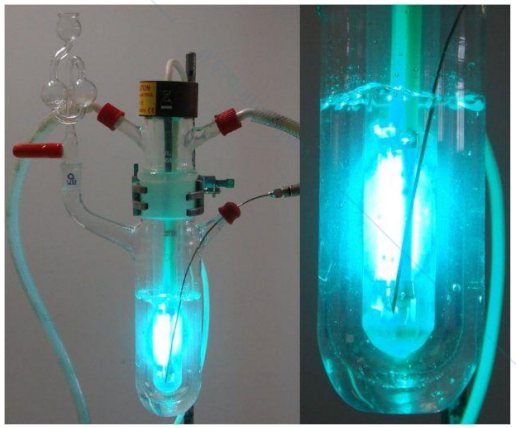
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Batch Reactors









Steel: high T and P





Glass: easy handling

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Continuous Reactors

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Chemical Reactors for Heterogeneous Catalysis: Batch

Baffles



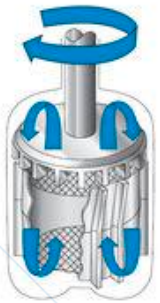
Berty



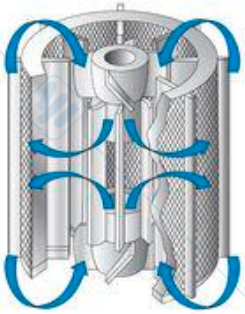


Berty

Micro-Berty



Mahoney-Robinson







Micro Mahoney-Robinson

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Chemical Reactors for Heterogeneous Catalysis: Continuous

Packed bed reactors: for fluid-solid reactions. Pipes are packed with the catalyst.

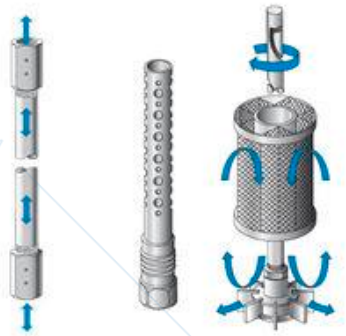
- Pros: easy to be constricted, high catalyst load.
- Cons: catalyst deactivation lead to the plant stop (discontinuous), heat and mass transfer problems for exothermic reactions (HOT SPOTS)

Feed modalities

- Bottom to up
- Up to bottom
- Radial (low pressure drops)

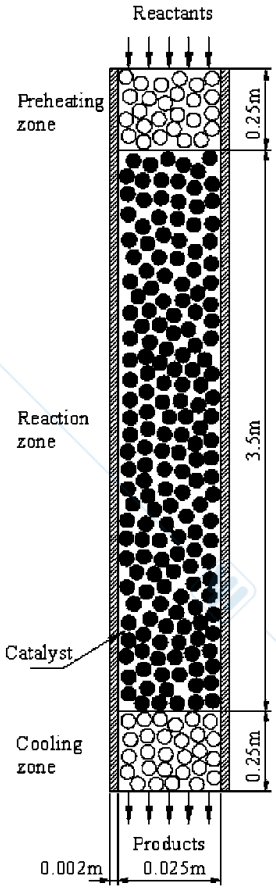
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

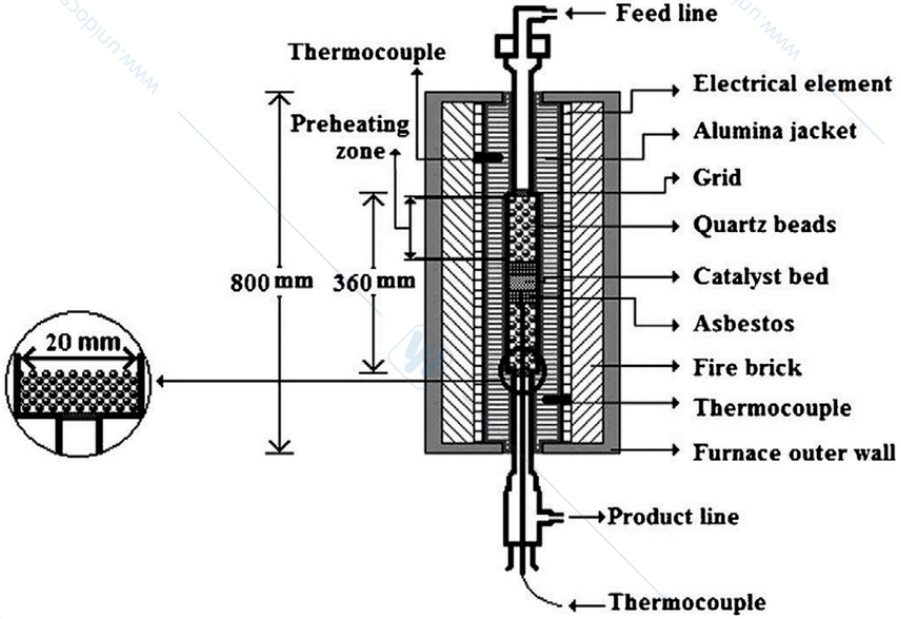
Fixed bed reactors



Harshaw

- Most common used reactor. The catalyst is packed randomly.
- Used for gas-solid reactions, low-high pressure drop, average heat exchange.





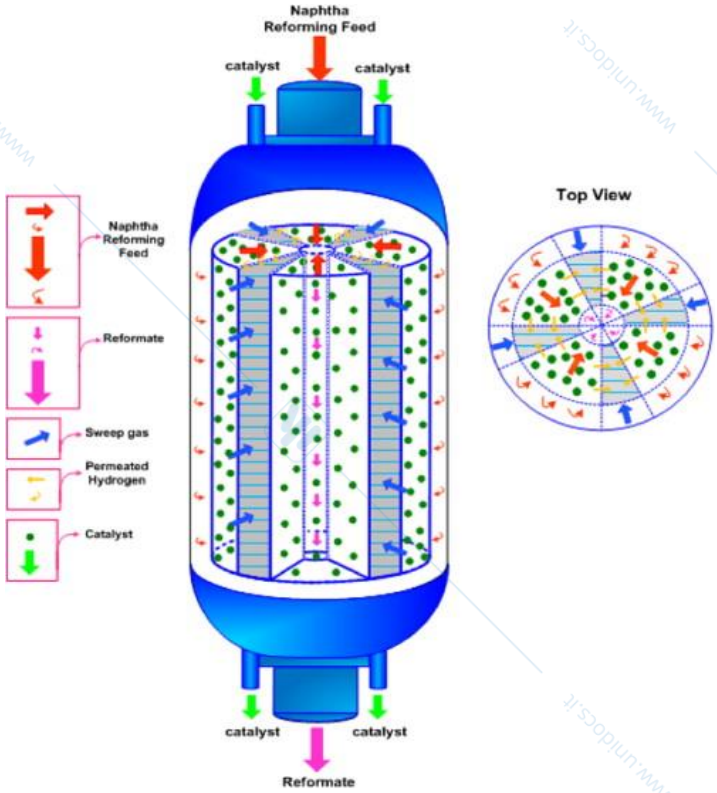
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Radial flow reactors



- Used for gas-solid reactions to warrant low pressure drop.

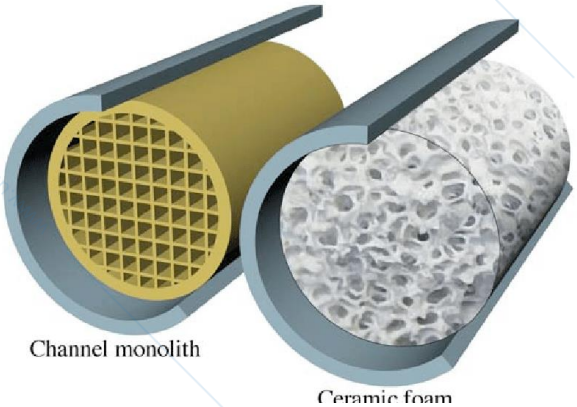


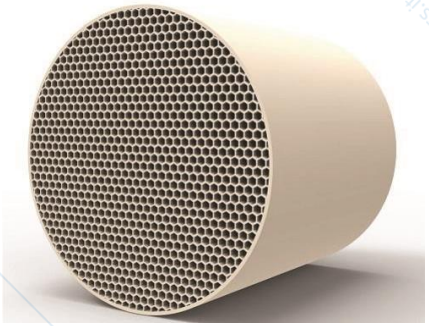


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

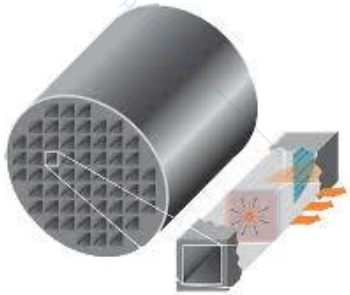
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Monolith reactors

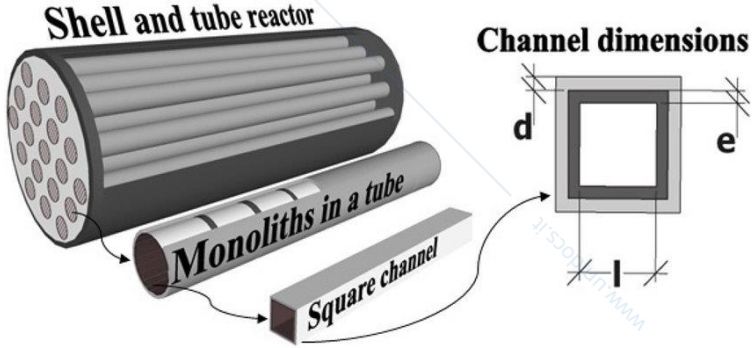








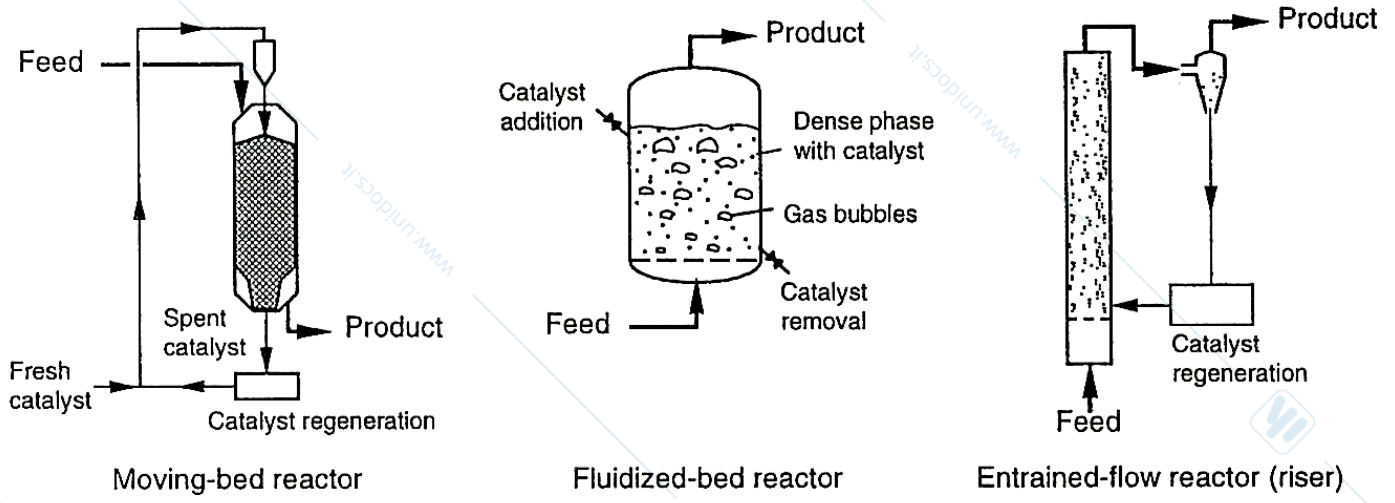
- Structured reactors. Built in metal or ceramic materials, they show parallel channels coated with the catalyst.
- Used for gas-solid reactions, low pressure drop, good heat exchange.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

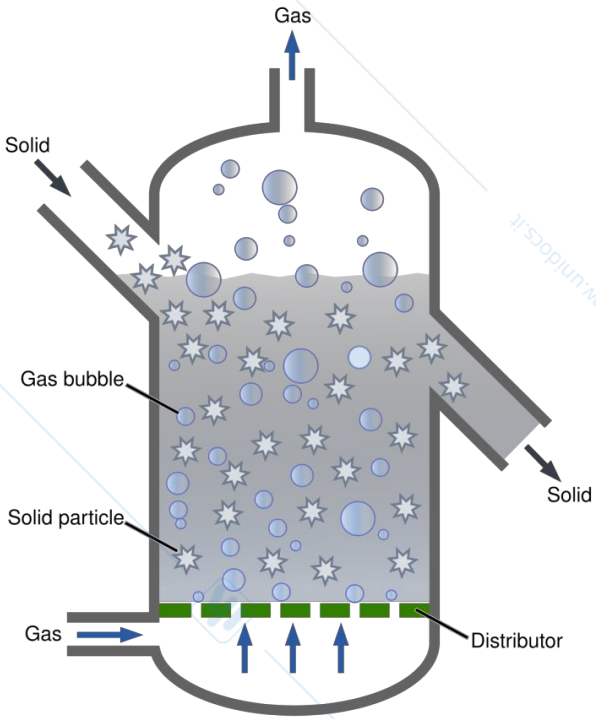
Moving bed reactors



- The catalyst is not confined, it is moving or recirculating.
- Reasons: good heat and mass transfer, ability to regenerate it on stream.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Fluidized-bed reactors



- In fluidized bed reactors, the catalyst particles move randomly due to the flow of gas or liquid fed from below.
- The solid bed behaves in some ways like a fluid (and therefore begins to be "fluidized").
- Discontinuity problems related to the fixed bed are avoided (continuous inlet and outlet of solid to the fluidized bed).
- A complication could be the need to recirculate the catalyst, offering the possibility of regenerating it.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

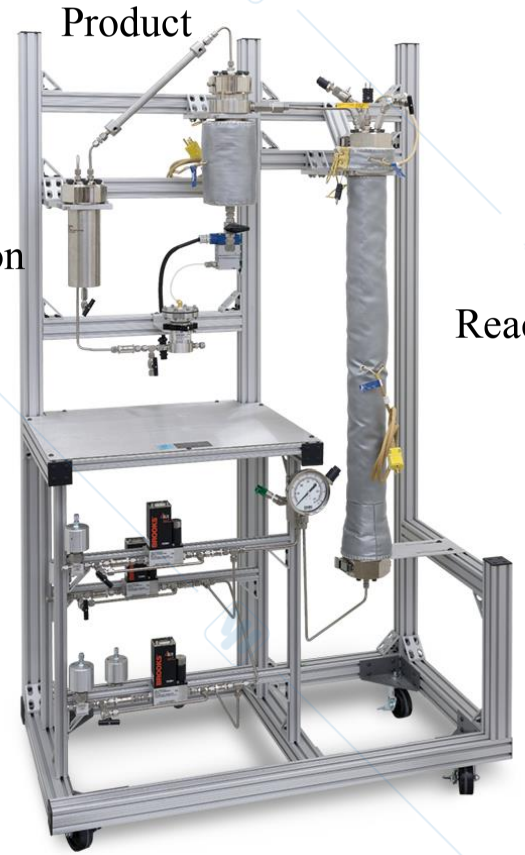
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Fluidized-bed reactors

- In fluidized bed reactors, the catalyst particles move randomly due to the flow of gas or liquid fed from below.
- The solid bed behaves in some ways like a fluid (and therefore begins to be "fluidized").
- Discontinuity problems related to the fixed bed are avoided (continuous inlet and outlet of solid to the fluidized bed).
- A complication could be the need to recirculate the catalyst, offering the possibility of regenerating it.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

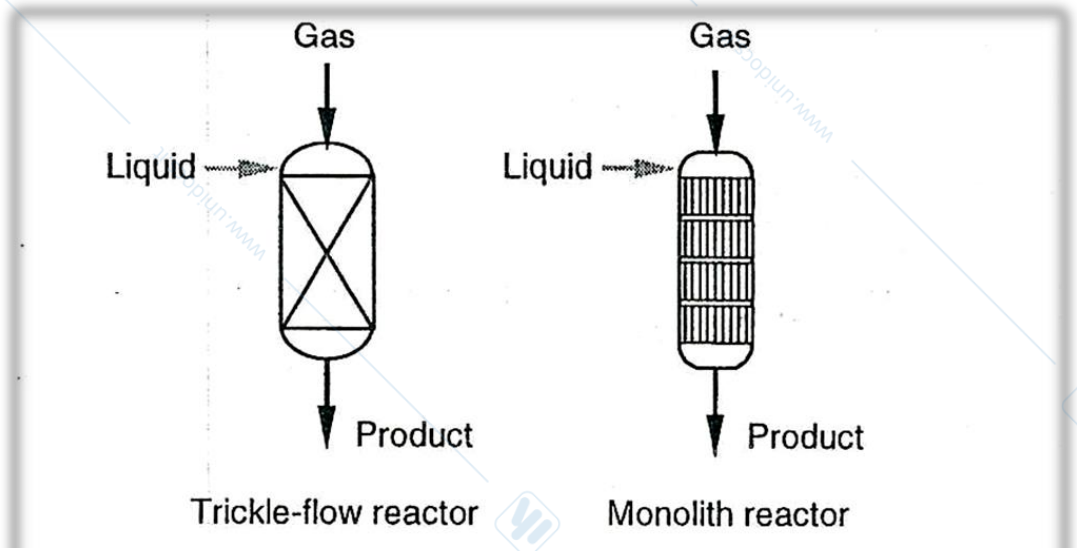
Moving-bed reactors



- When the gas flow rates involved are so high, such as to make the gas speed greater than the transport speed, the entire bed of solid material becomes dragged.
- For this, on the top of the fluidization column (the "riser") a cyclone is placed to separate the gas produced from the solid, which is recirculated to the base of the riser, thus obtaining a circulating fluidized bed reactor.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Liquid-liquid-solid packed bed

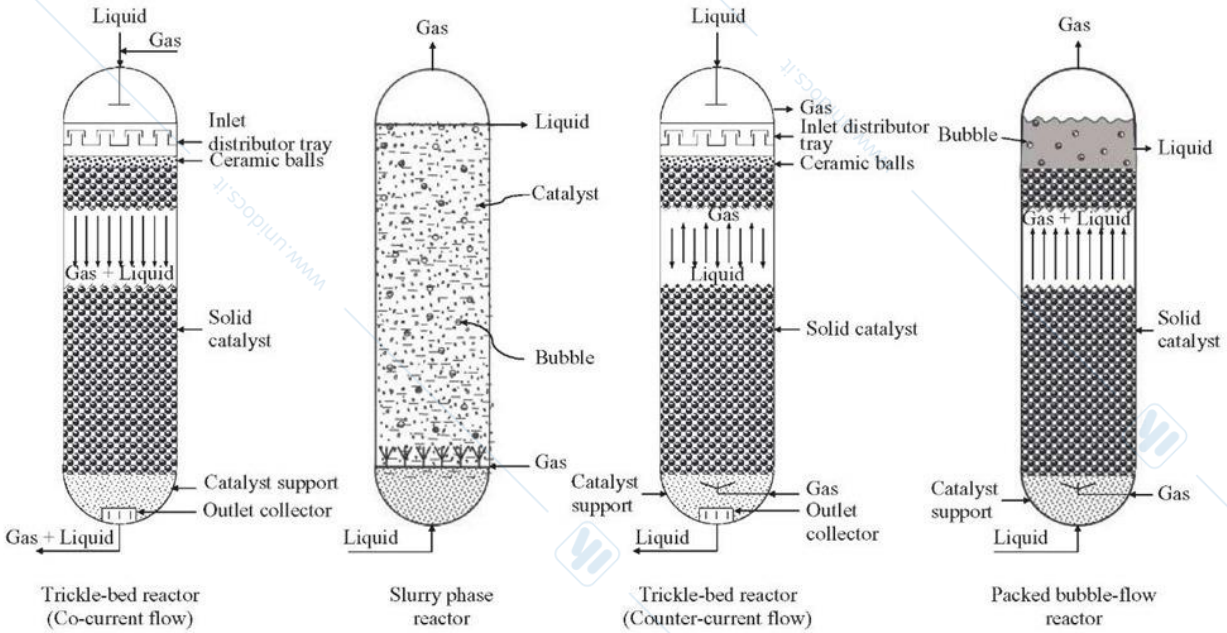


Depending on the conditions, it is possible to have:

- ❑ Co-current (upwards)
- ❑ Co-current (downwards)
- ❑ Counter-current

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Gas-liquid-solid packed bed



Depending on the conditions, it is possible to have:

- ❑ Trickle bed reactors
- ❑ Slurry phase reactors
- ❑ Packed-bubble-flow reactors

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

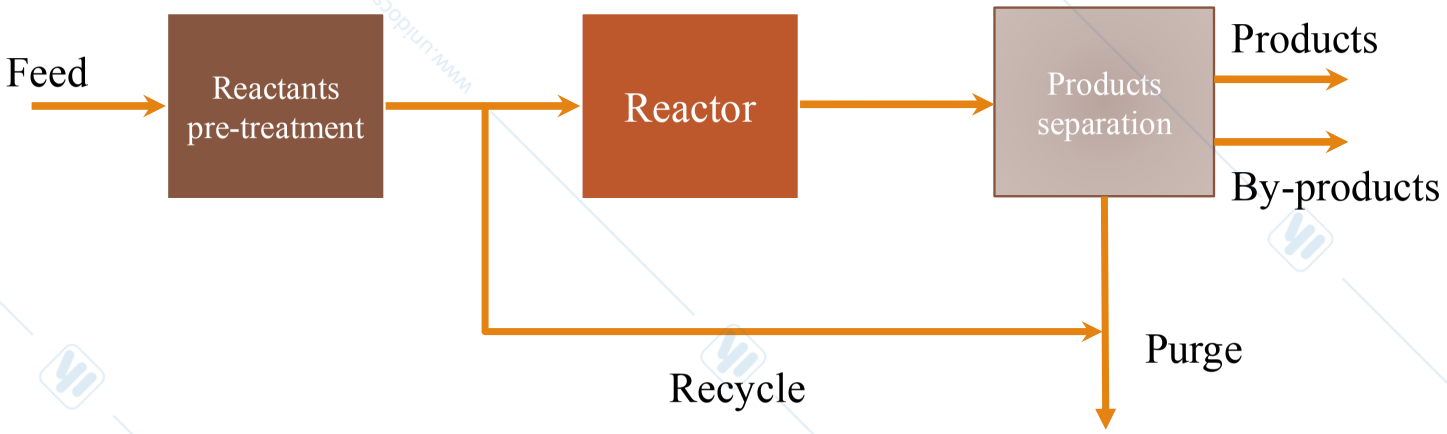
Unit Operations

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Structure of a Chemical Process

Unit operations are physical operations where separation, purification, heat exchange are conducted.

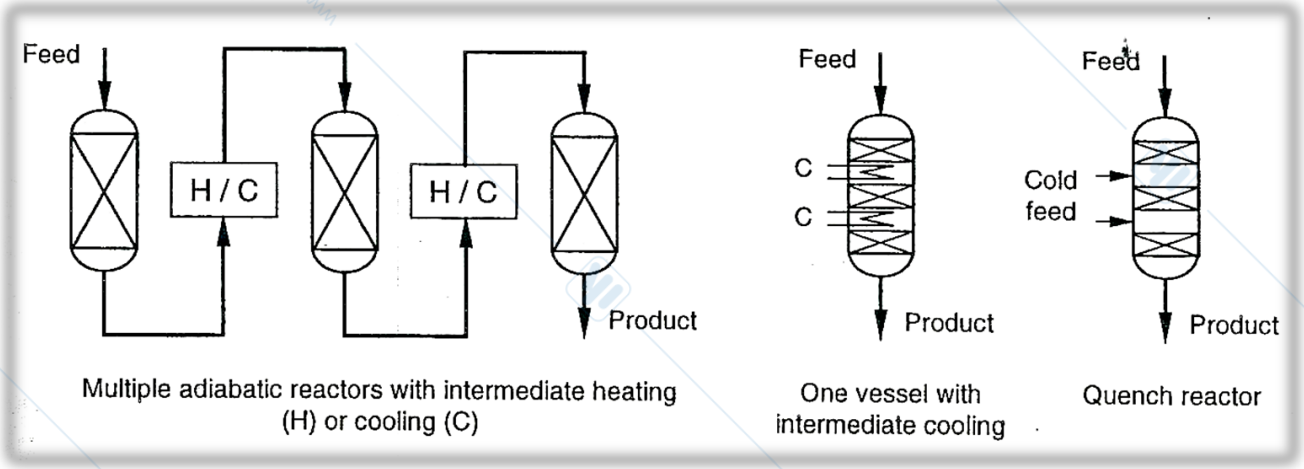


- If the reaction is not complete, the unreacted reagents are recycled to the reactor.
- If an inert is present, a purge may be required to keep operating conditions stationary.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Heat exchange

- In the case of heat exchange problems (highly exothermic or endothermic reactions), fixed bed reactors are the least efficient.
- Axial and radial temperature profiles can be established in these reactors which can cause problems (Hot Spot).
- In many cases it is preferred to work with adiabatic reactors with intermediate cooling (or heating).

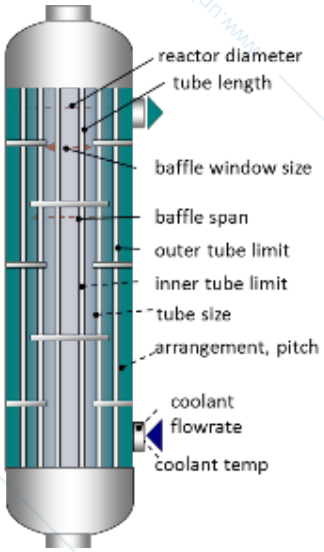


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

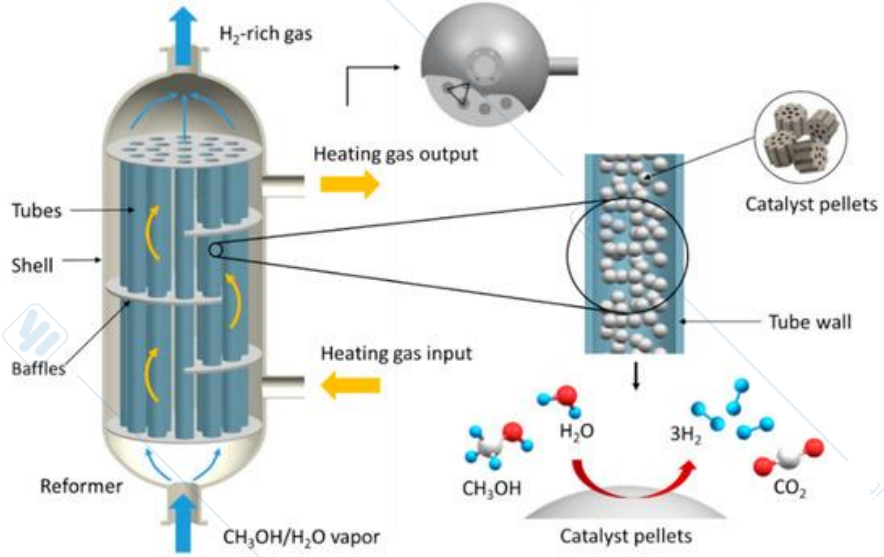
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Heat exchange

- In the case of strongly endothermic reactions, heat can be supplied to the reagent system through multitubular reactors, where tubes containing the catalyst come in thermostating fluid.
- If the need for heat is higher, the reactor can be placed inside an oven.



Multi-tubular fixed-bed reactor

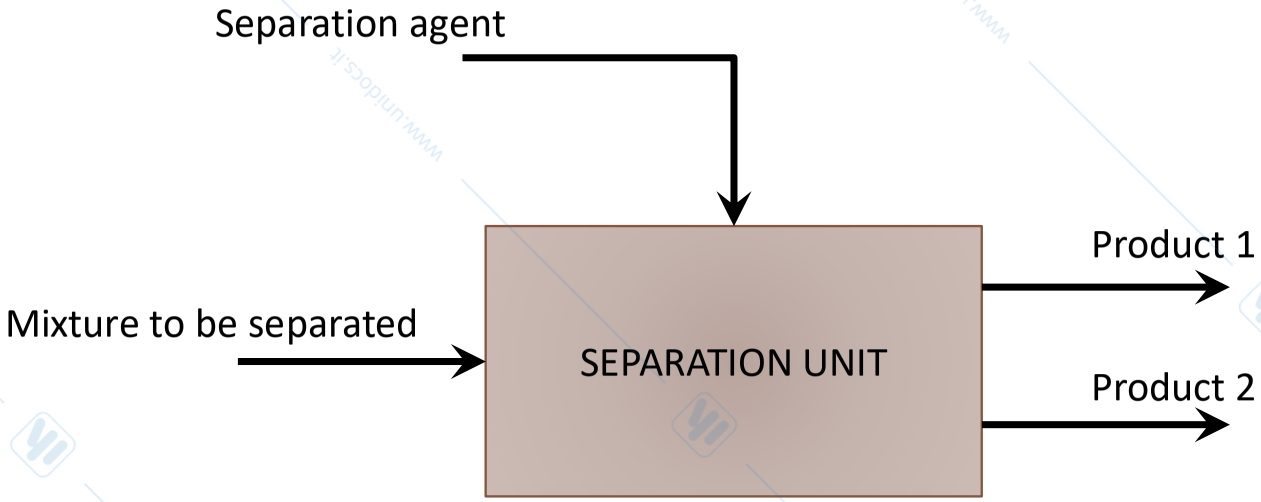


Tubular reformer

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Separation Units

A separation or purification process is the operation or series of operations by which a mixture of substances is transformed into two or more products that differ from each other in their composition.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Separation processes

	Feed	Separation agent	Products	Principio della separazione
Evaporation	L	Heat	L/V	Volatility difference
Distillation	L	Heat	L/V	Volatility difference
Absorption	G	Non-volatile liqud	L/G	Solubility
Extraction	L	Non-miscible liquid	2 L	Solubility difference
Crystallization	L	Heat	L/S	Crystallization temperature difference
Adsorption	G/ S	Sorbent (solid)	L o G/S	Fluid-solid affinity
Ion exchange	L	Solid resin	L/S	Different adsorption equilibrium

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Main separation techniques

The most used methods for separating liquid, gaseous or gas-liquid mixtures can be classified according to the physical state of the mixture to be separated.

Liquid or partially liquid mixture

- ❑ Degassing
- ❑ Vaporization
- ❑ Distillation
- ❑ Condensation
- ❑ Rectification
- ❑ Extractive / azeotropic distillation
- ❑ Solvent extraction

Gaseous mixture

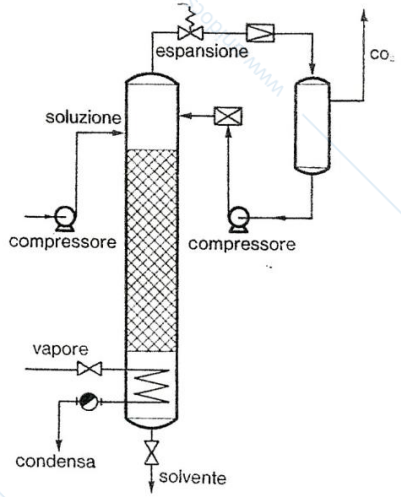
- ❑ Absorption in selective solvents
- ❑ Fractional absorption
- ❑ Adsorption

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Degassing

It is a method used to separate a gas from a liquid by exploiting the decrease in the solubility of gases in liquids with increasing temperature and decreasing pressure. The industrial applications of this operation are usually carried out within degassing columns which allow simultaneous heating and pressure reduction.



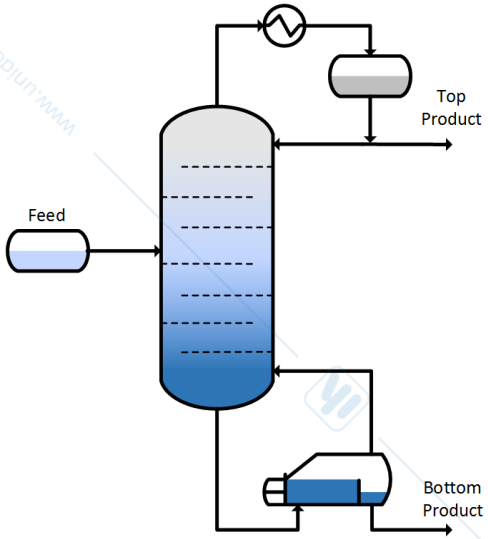
- The solution enters the column after being compressed.
- At the top of the column an expansion up to atmospheric pressure causes a decrease in solubility so that most CO_2 is released in the gaseous state.
- The residual solution returns to the column after being brought back to operating pressure.

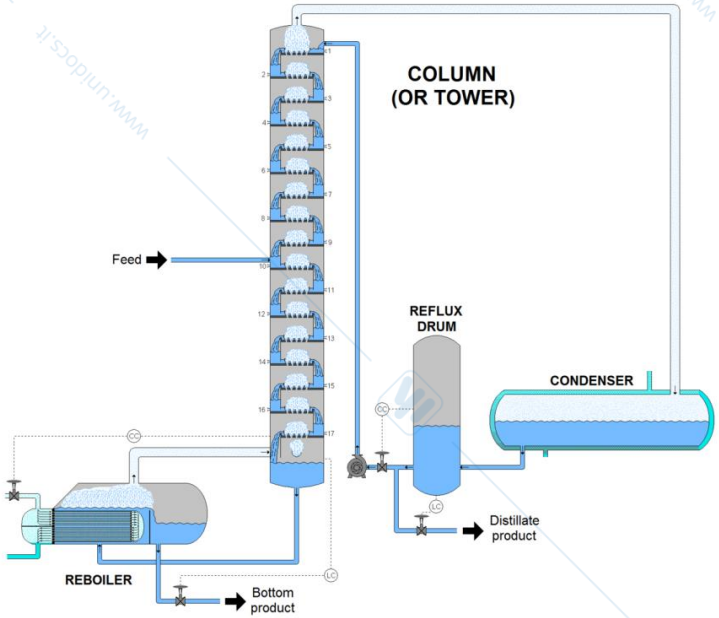
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Distillation

It is a method widely used to separate two liquids that have well differentiated boiling points and that do not form azeotropes. For example, with this technique, it is possible to separate acetone from water quite easily, given their different volatility, using a continuous plate column.





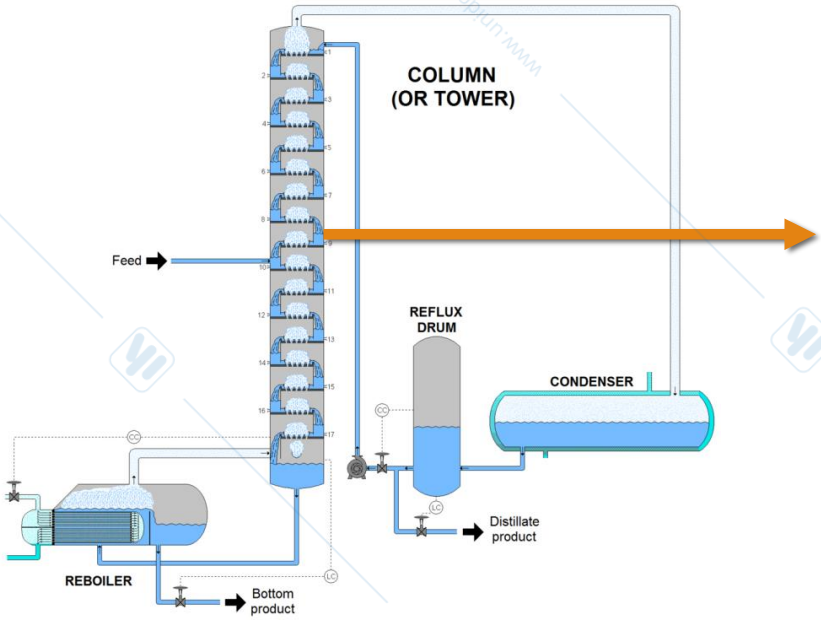


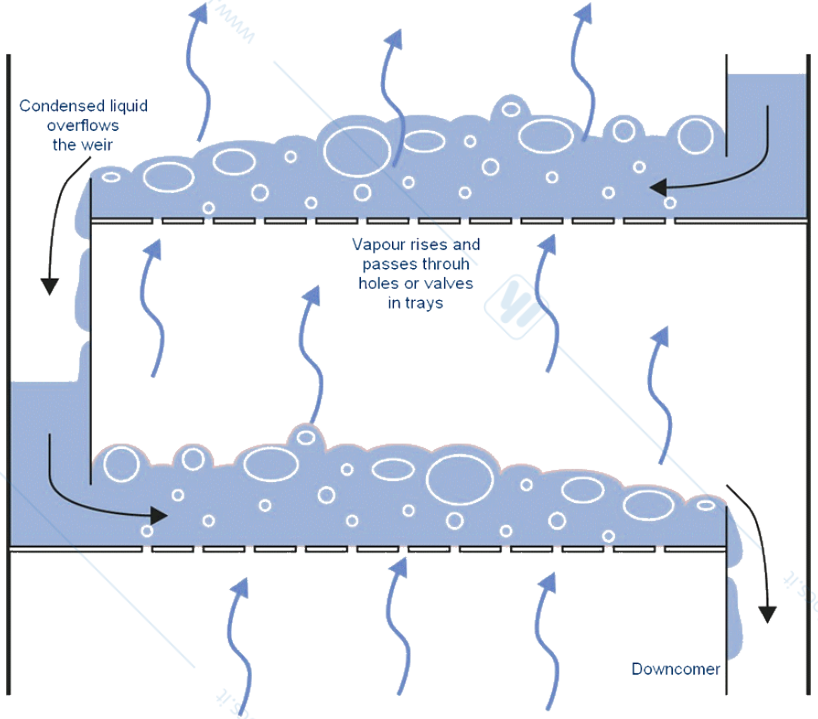
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Distillation

Vapor-liquid equilibria is established in each tray of the column, working at different temperatures.





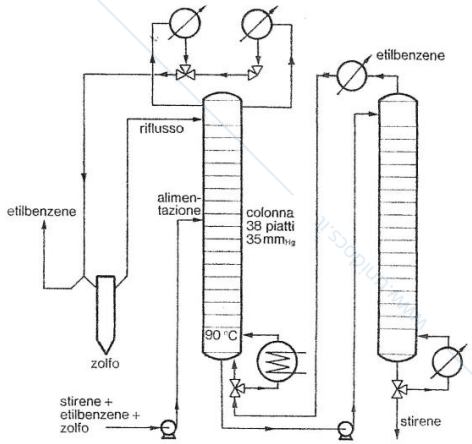
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Condensation and Rectification

The **condensation** method is applied to separate, from a mixture of vapors, a component that has a condensation temperature significantly higher than that of all the others and is not subject to strong interaction phenomena with these. For example, ammonia can be separated from hydrogen and nitrogen leaving the synthesis reactors since ammonia can be liquefied at temperatures much higher than those which are necessary for hydrogen and nitrogen.

The most important examples of **rectification** operations are those connected with the fractionation of oil, in which a very complex mixture in terms of present components is divided into a series of streams or fractions, each rich in a component or a class of components. Working at reduced pressure, can be adopted when you want to avoid alterations of the products to be split which would instead be present if you operated at the highest temperature that you would have working at atmospheric pressure.



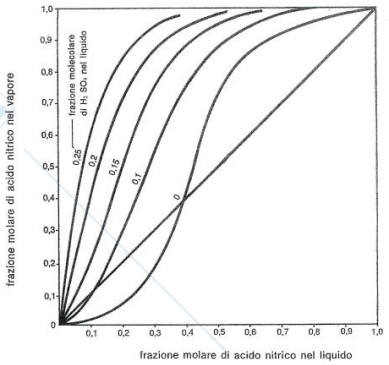
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

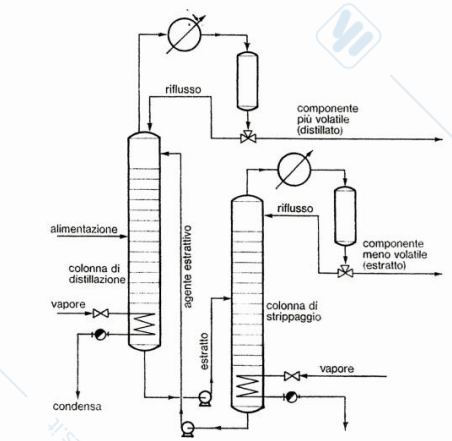
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Extractive distillation

Used when **azeotropes** are present: due to phenomena of interaction and association of the two components and the introduction of a third substance alters and disturbs these associations to the point that the azeotrope can be eliminated.

- It consists in adding to the mixture of the two components to be separated, a third component that significantly alters the azeotropic behavior of the two by influencing the system activity coefficients and consequently the shape of the liquid-vapor balance diagram.
- Example: water-nitric acid system made at different concentrations of sulfuric acid. It can be seen that 15% by moles of sulfuric acid is sufficient to make the azeotrope disappear which, in a diagram of this type, is represented by the intersection of the curve with the diagonal.





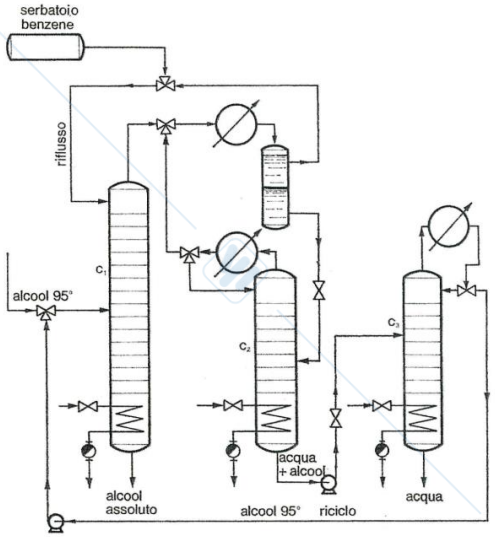
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Azeotropic distillation

This technique is also aimed at solving the problem of the separation of components which form, under certain conditions, an **azeotrope**.

- The difference with respect to extractive distillation lies in the fact that in that case the extractive agent is not very volatile and is recovered from the bottom of the column while in azeotropic distillation it forms, with the components to be separated, lighter azeotropes that come out of the column head .



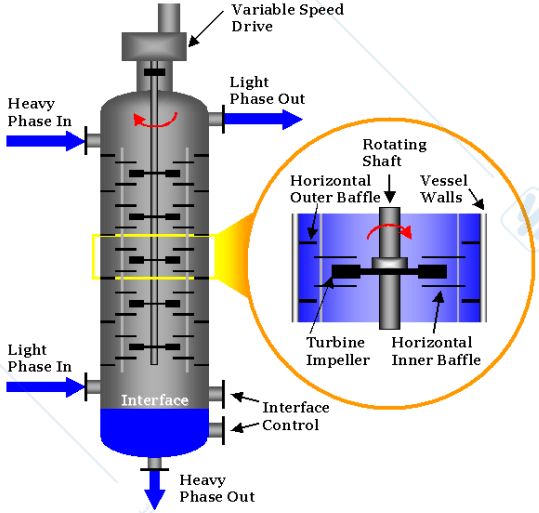
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Extraction

In the solvent extraction operation, a solvent which is not miscible with the mixture of compounds to be separated but which selectively dissolves one of the components and not the others is used. It is a technique widely used in the oil industry, for example to refine lubricating oils. The possibility of adopting this type of technique lies in the availability of a solvent that satisfies the following characteristics:

- ❑ It must selectively dissolve the component to be separated from the others
- ❑ It must be easily separable and recoverable once used for extraction (volatile)
- ❑ It must be cheap





www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Absorption

Absorption is an operation similar to extraction with solvents but applied to gaseous mixtures. It is advantageously used in cases where condensation is not practicable due to the presence of non-condensable substances or is not economically convenient.

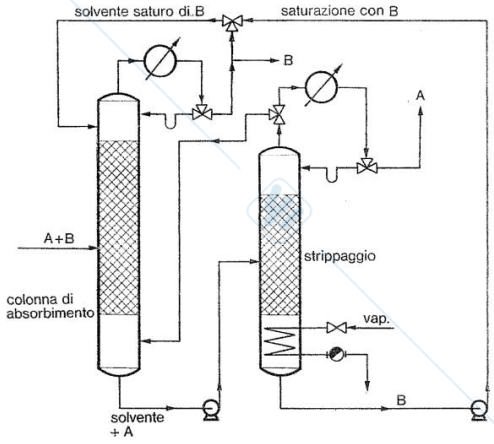
- In absorption, or washing, the absorbent liquid dissolves the gas to be eliminated so it is advantageous to use an absorbent solution in which the gas has a high solubility. Downstream of the absorption operation it is necessary to provide a regeneration stage of the absorbent solution in which the dissolved gas is removed, and the solution reused.
- The absorption process is not always based solely on the physical absorption of the gas in the liquid but there are frequent cases in which in the liquid phase a real chemical reaction takes place between the absorbed gas and a component of the absorbent solution.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Fractionated absorption

In the event that you cannot identify a selective solvent towards the component you want to separate, you can resort to a solvent that dissolves one component more than the others using the fractional absorption technique. The fractional absorption technique solves rather difficult separation problems such as, for example, the separation of two substances that have very close boiling points for which the separation by rectification would not be usable, or systems in which there is no selective solvent.

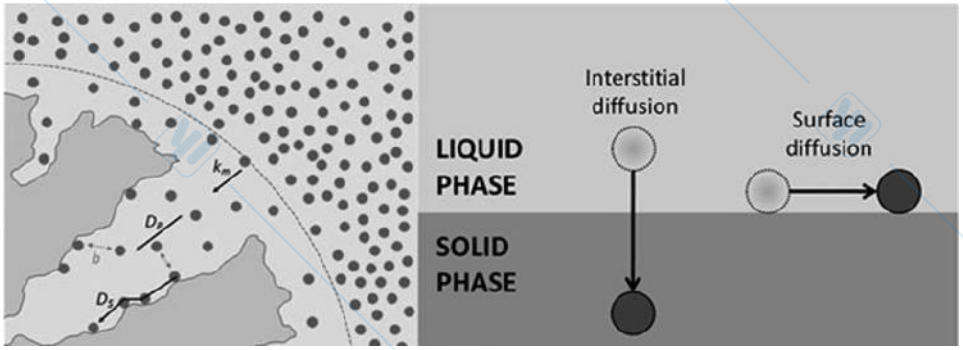


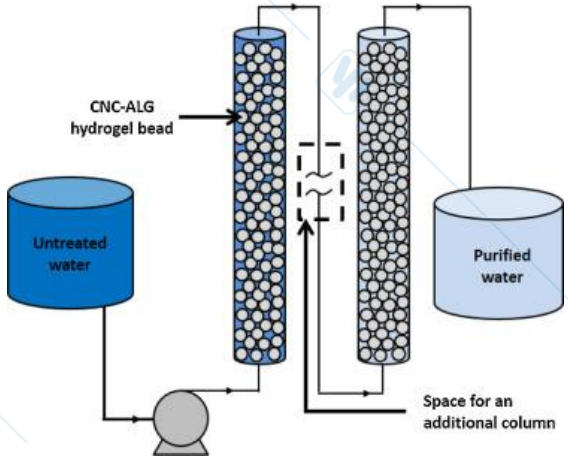
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Adsorption

It is an operation that differs from absorption by the fact that solid materials are used to separate components from a mixture, rather than liquid substances. Considering a gaseous mixture of several components, it will be possible to separate one of these components by passing the gaseous stream through a solid material that is able to selectively retain that component without interacting with the others.
This technique is therefore applicable when one of the components is more "adsorbable" than the others. The adsorption operation requires periodic regeneration of the bed of adsorbent material when it has saturated with the separate compounds.





www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Solid-liquid separation

The separation techniques most commonly used to separate a solid from a liquid are:

- ❑ Decanting
- ❑ Filtration
- ❑ Spin
- ❑ Crystallization

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Decanting or sedimentation

It consists in leaving the suspension at rest to allow the solid particles to settle on the bottom due to the effect of gravity.
The sedimentation rate (v) increases as:

- ❑ the diameter of the particles grows
- ❑ the density of the particles increases
- ❑ the viscosity of the fluid decreases
- ❑ the density of the fluid decreases

$$v = Kd^2 \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\eta}$$

They can be static or centrifugal.





www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Filtration

The filtration operation, consists in passing the suspension through a panel of porous material, such as paper, wadding, sand, etc., capable of retaining solid particles and allowing the fluid to pass through.

$$\frac{dv}{dt} = KS\,\frac{1}{x}\,\Delta P$$

dv(volume)/dt represents the filtering speed, which is directly proportional through a constant K to the filtering surface S, to the pressure difference ΔP applied between the two faces of the panel and inversely proportional to the thickness x of the panel itself.

Beyond certain limits, the filtering surface cannot be increased, in industrial operations, to speed up the filtration, it acts on the pressure, increasing its gradient.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Centrifugation

Centrifugation is mainly used to separate solid particles from liquid but can also be effectively used to separate two immiscible liquids from each other, one of which is finely dispersed in the other. This operation is carried out using specific equipment called centrifuges which subject the fluid to be treated to a strong rotation in order to strongly amplify the natural gravity force which is used in the settling.

$$F = \frac{mv^2}{r}$$

F is the force acting on the particles, m is the mass of the particles, v is the peripheral speed of rotation and r is the distance from the axis of rotation. Increasing the speed of rotation increases the force acting on the particles and which favors their separation from the suspension since the particles are subjected to a much higher force than the simple force of gravity.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Crystallization

Crystallization is a physical method for the separation of substances, based on the possibility that they have to dissolve in certain solvents under certain physical conditions and then to separate from the solvents in crystalline form when the physical conditions have changed. The purpose of the crystallization operation can be the separation of different substances from each other or the separation of substances from their impurities.

The optimal conditions for a crystallization process consist in finding a solvent that falls in the following cases:

- Solvent in which the substances have a strong variation in solubility with temperature (for example slightly soluble in cold and very hot).
- Solvent in which the impurities to be eliminated are as soluble as possible so as to preferably dissolve them with respect to the substance to be purified
- Solvent in which the impurities to be eliminated are as soluble as possible so as to be able to neglect their concentration in solutions from which, in a second stage, the crystallization of the desired substance is obtained, obtaining it at a high degree of purity.
- If crystallization is carried out by evaporation of the solvent, the latter must have the highest possible vapor pressure.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Crystallization

The ways in which a crystallization operation can be conducted are as follows:

- **Crystallization by evaporation**: increase in the concentration of the solute in the solvent due to the progressive evaporation of the latter. This technique is used when the solute presents a little difference between hot and cold solubility. It is a widely used method and the best-known examples are the crystallization of caustic soda and potash, sea salt and ammonium sulphate.
- **Crystallization by cooling**: melting the material to be purified when hot and then recrystallizing it in cold; alternatively, a reaction can be made to heat which leads to a product which can be crystallized by cooling.
- **Crystallization by adding a precipitating solvent**: separation of the solute from the solvent by another solvent in which the solute is poorly soluble. It is a method little used in the industrial field, but it is of great importance in the organic synthesis sector.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Questions?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

INTRODUZIONE A CHIMICA INDUSTRIALE

CAPITOLO 7 - PRODUZIONE DI SINTESI GAS VINCENZO RUSSO

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di gas di sintesi

introduzione

Il gas di sintesi (o syngas) è un termine generale usato per designare miscele di idrogeno e monossido di carbonio in vari rapporti. Poi$_{2/}$ H_2 la miscela per la produzione di ammoniaca è anche denominata syngas.

Mixtures	Main uses
H_2	Refinery hydrotreating and hydrocracking
3 H_2 : 1 N_2[a]	Ammonia
2 H_2 : 1 CO	Substitute natural gas (SNG)
2 H_2 : 1 CO	Alkenes (Fischer–Tropsch reaction)
2 H_2 : 1 CO	Methanol, higher alcohols
1 H_2 : 1 CO	Aldehydes (hydroformylation)
CO	Acids (formic and acetic)

[a]*With N_2 from air.

Il syngas può essere prodotto da una varietà di materie prime che vanno dal gas naturale al carbone. La scelta di una particolare materia prima dipende dal costo e dalla disponibilità della materia prima e dall'uso a valle del gas di sintesi.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

introduzione

Il syngas viene generalmente prodotto mediante uno dei tre processi, che si distinguono in base alla materia prima utilizzata:

- reforming a vapore di gas naturale o idrocarburi leggeri, eventualmente in presenza di ossigeno o anidride carbonica;
- ossidazione parziale degli idrocarburi (pesanti) con vapore e ossigeno;
- ossidazione parziale del carbone (gassificazione) con vapore e ossigeno.

Il termine ***reforming a vapore*** è usato per descrivere la reazione degli idrocarburi con il vapore in presenza di un catalizzatore. Nell'industria del gas, *riformare* è comunemente usato per la conversione di un idrocarburo facendolo reagire con molecole contenenti ossigeno, solitamente H_2O, anidride carbonica e / o ossigeno. Una combinazione di steam reforming e ossidazione parziale, in cui le reazioni endotermiche ed esotermiche sono accoppiate, viene spesso definita *reforming autotermico.*

Ossidazione parziale (chiamato anche reforming vapore / ossigeno) è la reazione non catalitica degli idrocarburi con l'ossigeno e solitamente anche con il vapore. La catalisi è possibile e il processo viene quindi indicato come ossidazione parziale catalitica.

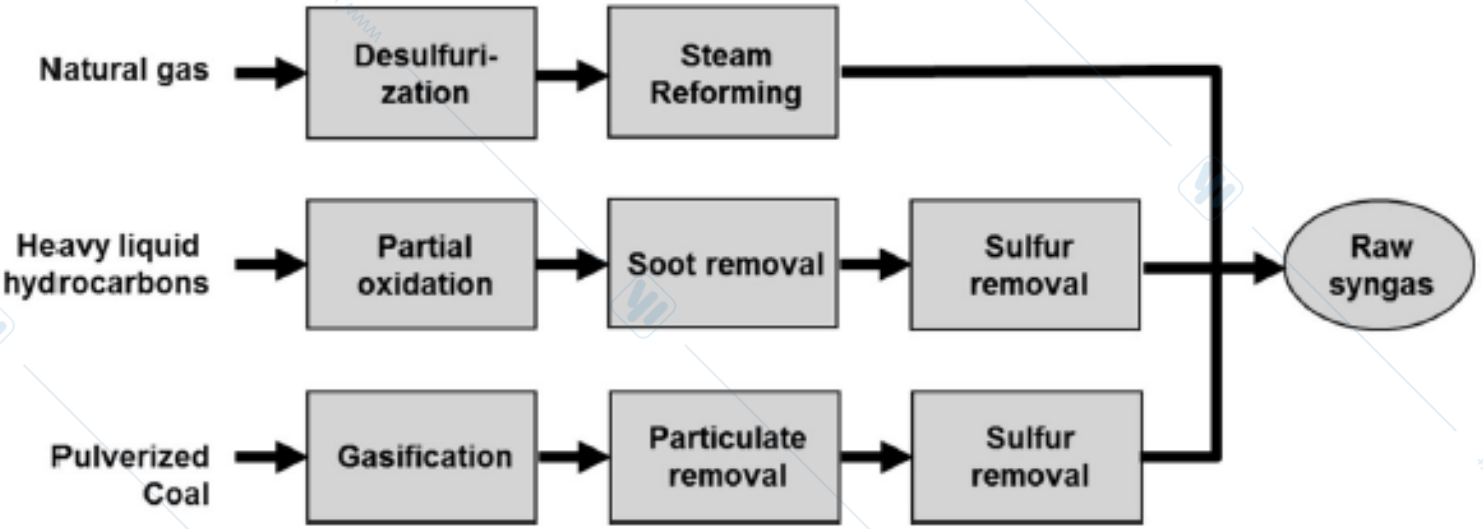
Gassificazione è il termine più comune per descrivere l'ossidazione parziale del carbone o del coke di petrolio (petcoke).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

introduzione

La figura mostra gli schemi di flusso generali dei principali processi per la produzione di syngas. L'alimentazione di steam reforming di solito deve essere desolforata. Lo zolfo è un veleno per i catalizzatori metallici perché può bloccare i siti attivi mediante la formazione di solfuri superficiali piuttosto stabili. Nello steam reforming e negli usi a valle in molti reattori vengono utilizzati catalizzatori a base di metalli di transizione.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Gas di sintesi dal gas naturale

Reazioni e termodinamica

Il gas naturale non è costituito esclusivamente da metano per semplicità si presume che sia così. La tabella mostra le principali reazioni durante la conversione del metano. Quando si converte il metano in presenza di vapore le reazioni più importanti sono la reazione di steam reforming (1) e la reazione di spostamento acqua-gas (2).

Reaction	$\Delta_r H_{298}$ (kJ/mol)	
$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3\ H_2$	206	(1)
$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$	−41	(2)
$CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2\ CO + 2\ H_2$	247	(3)
$CH_4 \rightleftarrows C + 2\ H_2$	75	(4)
$2\ CO \rightleftarrows C + CO_2$	−173	(5)
$CH_4 + {}^1/_2\ O_2 \rightarrow CO + 2\ H_2$	−36	(6)
$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$	−803	(7)
$CO + {}^1/_2\ O_2 \rightarrow CO_2$	−284	(8)
$H_2 + {}^1/_2\ O_2 \rightarrow H_2O$	−242	(9)

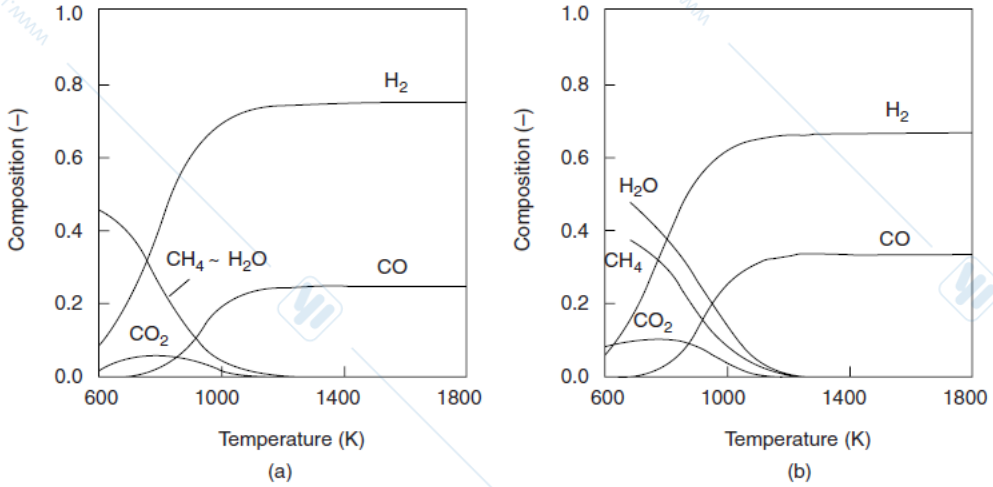
Alcuni processi richiedono syngas con un alto contenuto di monossido di carbonio, che potrebbe essere prodotto da metano e anidride carbonica in una reazione nota come *CO_2 riformare (*3).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazioni e termodinamica

Le reazioni principali possono essere accompagnate dalla formazione di coke, che porta alla disattivazione del catalizzatore. Il coke può essere formato dalla decomposizione del metano (4) o dalla sproporzione del monossido di carbonio, la reazione di Boudouard (5). In presenza di ossigeno, il metano subisce un'ossidazione parziale per produrre monossido di carbonio e idrogeno (6). Reazioni collaterali, come la completa ossidazione del metano ad anidride carbonica e H_2O (7) e può verificarsi anche l'ossidazione del monossido di carbonio (8) e dell'idrogeno (9) formati.



Equilibrium gas composition at 1 bar as a function of temperature: (a) steam reforming of methane, $H_2O/CH_4 = 1$ mol/mol, H_2O curve coincides with CH_4 curve; (b) partial oxidation of methane, $O_2/CH_4 = 0.5$ mol/mol.

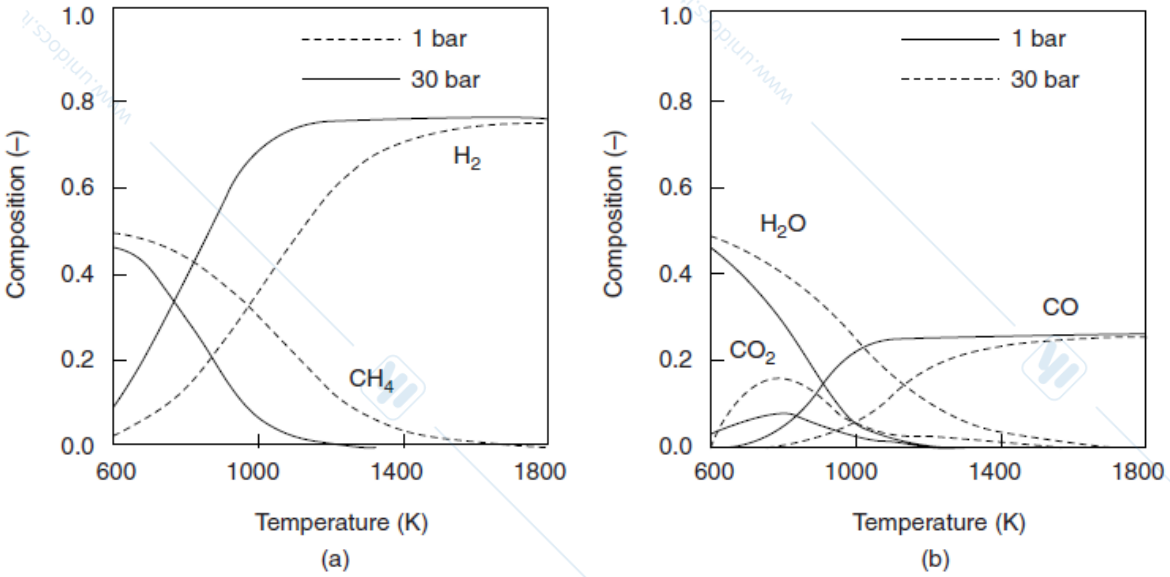
La figura confronta le composizioni gassose all'equilibrio della reazione del metano con il vapore e con l'ossigeno a un bar in funzione della temperatura.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazioni e termodinamica

Le stesse reazioni si verificano sia nel reforming a vapore che nell'ossidazione parziale. La differenza nella distribuzione del prodotto è facilmente spiegabile: il rapporto tra gli elementi carbonio, ossigeno e idrogeno nel mangime è diverso per i due processi. Questo è più ovvio ad alte temperature dove sono presenti solo idrogeno e monossido di carbonio. Il molare $H_{2/}$ I rapporti di CO risultanti dallo steam reforming e dall'ossidazione parziale a queste alte temperature sono rispettivamente tre e due.



Effect of temperature and pressure on equilibrium gas composition in steam reforming of methane, $H_2O/CH_4 = 1$ mol/mol; (a) CH_4 and H_2; (b) CO, CO_2 and H_2O.

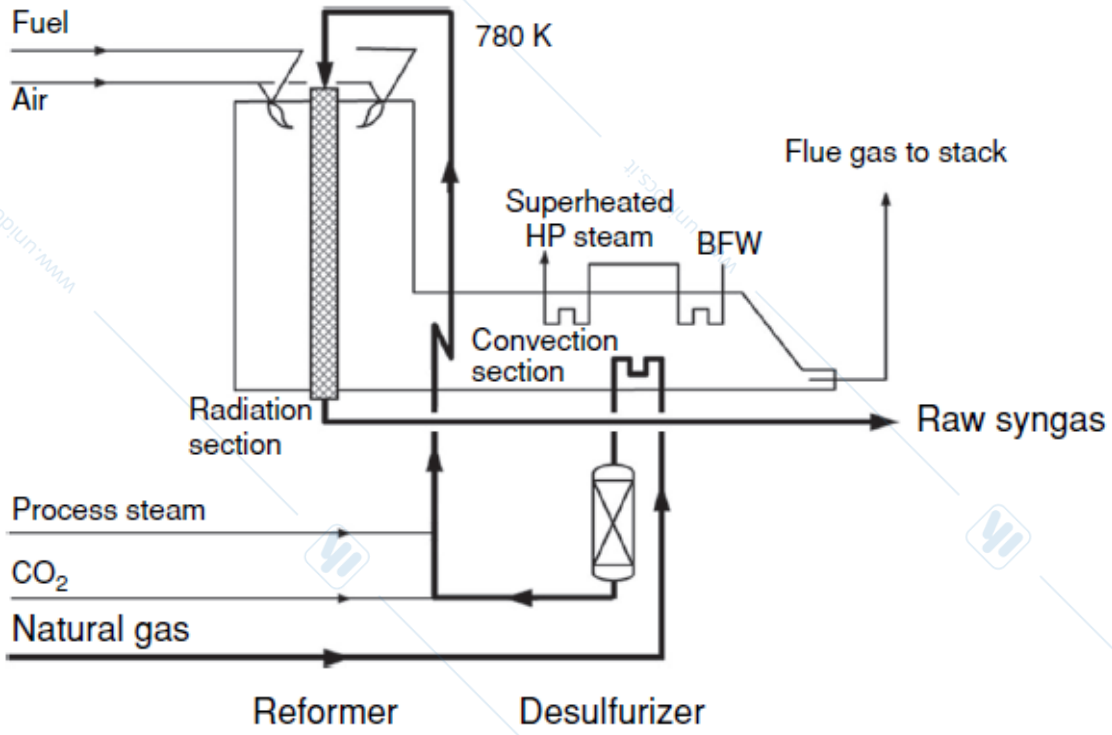
Sia il reforming a vapore che l'ossidazione parziale del metano sono ostacolati a pressioni elevate perché il numero di molecole aumenta a causa di queste reazioni. La figura illustra l'effetto della pressione sul reforming a vapore del metano con un rapporto vapore / metano di 1 mol / mol.

Ad una pressione di 30 bar, la conversione dell'equilibrio in idrogeno e monossido di carbonio è completa solo a una temperatura di oltre 1400 K.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo di riforma del vapore



Anche se lo steam reforming viene effettuato ad alta temperatura (> 1000 K) è ancora necessario un catalizzatore per accelerare la reazione. La ragione di ciò è l'altissima stabilità del metano. Il catalizzatore è contenuto in tubi, che sono posti all'interno di un forno che viene riscaldato dalla combustione di carburante. Il riformatore a vapore è costituito da due sezioni. Nella sezione di convezione, il calore recuperato dai fumi caldi viene utilizzato per il preriscaldamento del gas di alimentazione e del vapore di processo e per la generazione di vapore surriscaldato. Nella sezione radiante avvengono le reazioni di reforming.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo di riforma del vapore

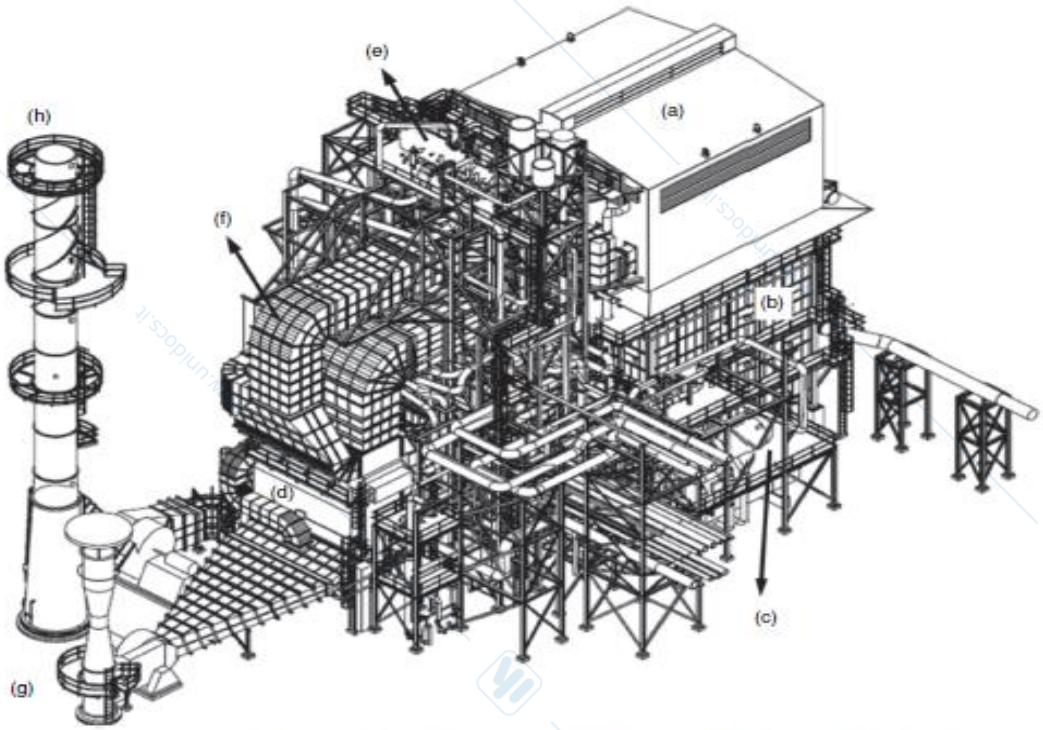
Dopo la rimozione dello zolfo, l'alimentazione del gas naturale viene miscelata con vapore (e opzionalmente CO_2) e preriscaldato a circa 780 K prima di entrare nei tubi del reformer. Il calore per la reazione di reforming endotermico è fornito dalla combustione del combustibile nel forno di reforming (funzionamento allothermal). La composizione del gas di sintesi che lascia il reformer può essere ulteriormente modificata in fasi di processo aggiuntive come reforming secondario e / o reattori di shift che riducono il contenuto di monossido di carbonio.

La figura nella diapositiva successiva mostra la disposizione generale di un tipico steam reformer. Il flusso di processo preriscaldato entra nei tubi del catalizzatore attraverso collettori e trecce e scorre verso il basso. Il gas prodotto viene raccolto in un collettore di uscita dal quale viene convogliato verso l'alto nella camera effluente da cui verrà ulteriormente elaborato. I tubi vengono accuratamente caricati con le particelle di catalizzatore: una distribuzione uniforme sui tubi è essenziale e il letto del catalizzatore deve essere privo di polvere. Un forno può contenere 500-600 tubi con una lunghezza di 7-12 me un diametro interno compreso tra 70 e 130 mm.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo di riforma del vapore



General arrangement of a steam reformer. (Courtesy of van Uffelen, Technip Benelux B.V.) (a) reformer penthouse structure containing distribution systems for feed, fuel, and combustion air, including support systems and operator access to burners and catalyst tubes; (b) reformer radiant box with the catalyst tubes arranged in multiple rows; (c) process gas boiler for cooling of the reformer effluent in a single step to approximately 620 K, with associated steam drum in "piggy-back" arrangement; (d) combustion air preheater to reduce fuel consumption; (e) steam drum to provide boiler water to boilers in the convection section; (f) convection section, for heat recovery from flue gas leaving the radiant section, with preheat coils for the process and coils for steam generation/superheating and air preheat; (g) combustion air fan with air intake; (h) stack for discharge of flue gases to safe location.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Formazione di carbonio

La formazione di carbonio nei riformatori a vapore deve essere prevenuta per due ragioni principali. In primo luogo, la deposizione di coke sui siti attivi del catalizzatore porta alla disattivazione. In secondo luogo, i depositi di carbonio crescono così grandi da poter causare il blocco totale dei tubi del reformer, con conseguente sviluppo di "punti caldi". Quindi, le condizioni di reforming devono essere scelte in modo tale che la formazione di carbonio sia strettamente limitata. Le reazioni di formazione del carbonio possono essere soppresse aggiungendo vapore in eccesso. È pratica comune utilizzare il reformer con rapporti vapore / carbonio di 2,5-4,5 mol H. 2 O per mol C, il limite superiore che si applica agli idrocarburi superiori come la nafta. Rispetto al metano, gli idrocarburi superiori mostrano una maggiore tendenza a formare depositi carboniosi. Ad alta temperatura (> 920 K) può verificarsi steam cracking per formare alcheni che possono facilmente formare carbonio attraverso la reazione successiva:

$$C_nH_{2n} \rightarrow \text{carbon} + H_2 \qquad \Delta_r H_{298} < 0\ \text{kJ/mol}$$

Typical reformer conditions for industrial syngas-based processes [1, 3].

Process	H_2O/C (mol/mol)	T_{exit} (K)	p_{exit} (bar)	Composition (vol%)[b]			
				H_2	CO	CO_2	CH_4
Hydrogen	2.5	1123	27	48.6	9.2	5.2	5.9
Hydrogen[a]	4.5	1073	27	34.6	5.3	8.0	2.4
Ammonia	3.7	1073	33	39.1	5.0	6.0	5.5
Methanol	3.0	1123	17	50.3	9.5	5.4	2.6
Aldehydes/alcohols	1.8	1138	17	28.0	25.9	19.7	1.1
Reducing gas	1.15	1223	5	70.9	22.4	0.9	1.5

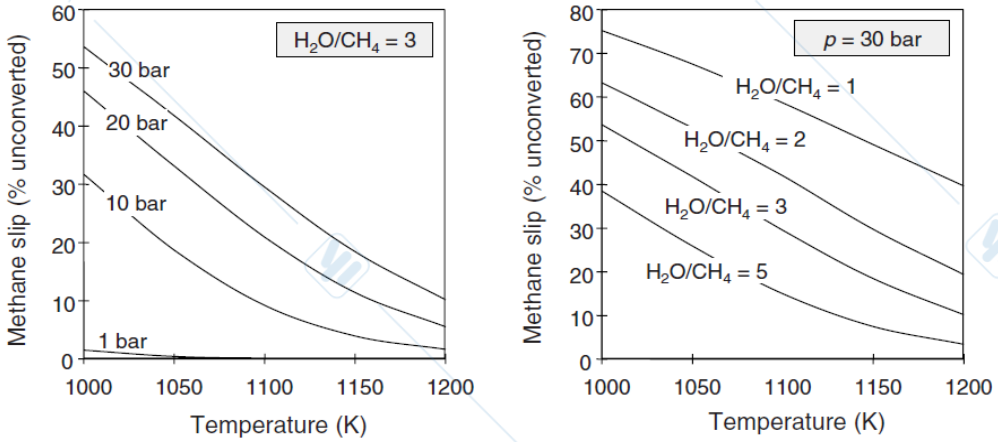
[a] From naphtha; [b] Rest is H_2O

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Scivolo di metano

La maggior parte delle applicazioni richiede syngas a pressione elevata. Pertanto, la maggior parte dei moderni reformer a vapore operano a pressioni molto superiori a quella atmosferica, nonostante ciò sia termodinamicamente sfavorevole. I vantaggi di operare a pressioni elevate sono i minori costi di compressione del syngas e una dimensione del reformer inferiore. Il lato negativo è una minore conversione del metano. Per controbilanciare l'effetto negativo sull'equilibrio, vengono applicate temperature più elevate e viene utilizzato più vapore in eccesso. La figura mostra l'effetto della pressione (a sinistra) e del vapore in eccesso (a destra) sullo slittamento del metano (percentuale di metano non reagito).



Effect of pressure (left) and steam-to-methane feed ratio (right) on methane slip as a function of temperature.

È generalmente economicamente vantaggioso operare alla massima pressione possibile e, di conseguenza, alla massima temperatura possibile. Esiste un limite massimo per la temperatura di esercizio a una data pressione a causa del limite di scorrimento dei tubi del reformer.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Progressi nella riforma del vapore

Sebbene il reforming a vapore sia una tecnologia consolidata, i progressi sono continui, con il risultato di impianti meno costosi. I miglioramenti includono materiali migliori per i tubi del reformer, un migliore controllo dei limiti di carbonio, catalizzatori migliori per quanto riguarda la tolleranza allo zolfo e la deposizione di carbonio e migliori concetti di processo con elevata flessibilità delle materie prime. Se l'alimentazione di gas naturale è ricca di idrocarburi superiori o se si utilizza nafta come materia prima, è possibile installare un cosiddetto pre-reformer a monte del forno di reforming per convertire questi composti. In questo modo i peggiori precursori del carbonio vengono rimossi in anticipo, il che consente il funzionamento dell'attuale reformer con un rapporto vapore / carbonio inferiore.

Nel pre-reformer, che è un reattore catalitico a letto fisso operante adiabaticamente a circa 770 K, gli idrocarburi superiori vengono convertiti in metano e anidride carbonica.

$$C_nH_{2n+2} + \tfrac{1}{2}\,(n-1)\,H_2O \rightarrow \tfrac{1}{4}\,(3n+1)\,CH_4 + \tfrac{1}{4}\,(n-1)\,CO_2 \quad \Delta_r H_{298} < 0\ \mathrm{kJ/mol}$$

Il pre-reformer utilizza il calore in eccesso dai gas di combustione del reformer, riducendo così il carico di calore sul reformer e migliorando il recupero del calore, con una conseguente riduzione della velocità di generazione del vapore. Inoltre, il gas pre-riformato ridurrà il rischio di formazione di carbonio nel reformer a vapore e consentirà quindi di funzionare con un flusso di calore aumentato e

temperatura di alimentazione, poiché non ci sono C + $_2$ idrocarburi che possono causare reazioni di formazione di carbonio.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Progressi nella riforma del vapore

Raffreddamento chimico

Se l'anidride carbonica per il dry reforming è disponibile ad alta temperatura, potrebbe essere utilizzata nel cosiddetto "raffreddamento chimico": la reazione dell'anidride carbonica dalla corrente di processo calda con il metano porterebbe al raffreddamento della miscela di gas nel reformer.

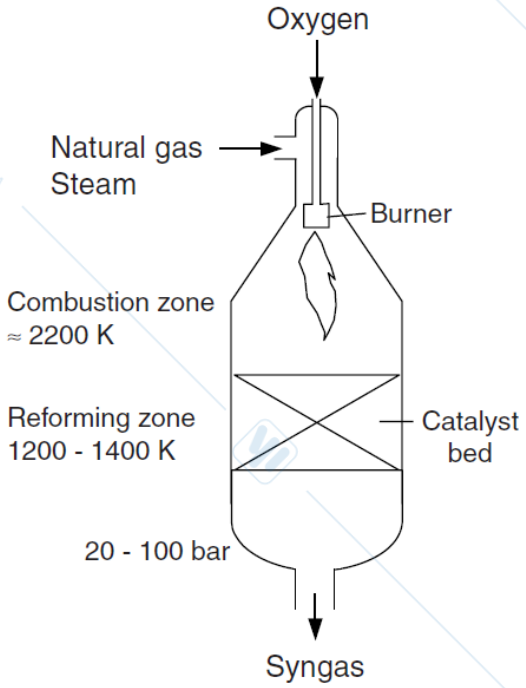
L'accoppiamento di processi esotermici ed endotermici è stato spesso considerato come un mezzo per potenziare l'energia termica. Esempi sono l'uso di energia solare, calore di scarto da impianti di energia nucleare e gas di scarico ad alta temperatura da impianti di lavorazione minerali per fornire calore ai processi chimici. In tal modo, il calore per il quale altrimenti non sarebbe disponibile un buono sbocco, si trasforma in energia chimica.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo di riforma autotermica

Nel reforming autotermico, il calore viene generato nel reattore dalla combustione di parte della carica con ossigeno; la distribuzione del prodotto cambia per abbassare l'H_2/ Rapporti di CO. Il reforming autotermico è la combinazione di steam reforming e ossidazione parziale in un unico reattore in presenza di un catalizzatore.



Molar feed ratio:
H_2O/CH_4: 1 - 2
O_2/CH_4: ≈ 0.6

Il reattore è un recipiente a pressione rivestito in refrattario. Pertanto, è possibile applicare pressioni e temperature più elevate rispetto allo steam reforming. Parte dell'alimentazione viene ossidata nella zona di combustione. Nella parte inferiore la carica rimanente viene riformata cataliticamente con l'anidride carbonica prodotta e H_2 O. Il compito di reforming endotermico è fornito dalla reazione di ossidazione esotermica.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo di riforma autotermica

Un reformer autotermico è spesso utilizzato, tuttavia, nella produzione di syngas per la produzione di ammoniaca. In tal caso, questo cosiddetto reformer secondario viene installato a valle del reformer a vapore e viene utilizzata aria al posto dell'ossigeno. Il vantaggio di questa disposizione è che il metano non reagito dal reformer a vapore viene convertito nel reformer autotermico, in modo che lo steam reformer possa essere azionato a temperature più basse e pressioni più elevate (circa 1070 K e 30 bar). Queste condizioni sono termodinamicamente sfavorevoli. Tuttavia, una pressione di uscita elevata è vantaggiosa perché riduce i costi di compressione del syngas alla pressione del circuito di sintesi dell'ammoniaca (> 100 bar). Il syngas per gli impianti a metanolo è inoltre sempre più prodotto da reforming combinato vapore e autotermico, con il vantaggio del funzionamento ad alta pressione (la sintesi del metanolo avviene a 50−100 bar) ma lo svantaggio di richiedere ossigeno puro. Pertanto, la maggior parte della produzione di metanolo si basa sul reforming a vapore del gas naturale. Attualmente esiste molto interesse per la cosiddetta ossidazione parziale catalitica (CPO), che differisce dal reforming autotermico per il fatto che non viene utilizzato alcun bruciatore; tutte le reazioni avvengono nella zona del catalizzatore.

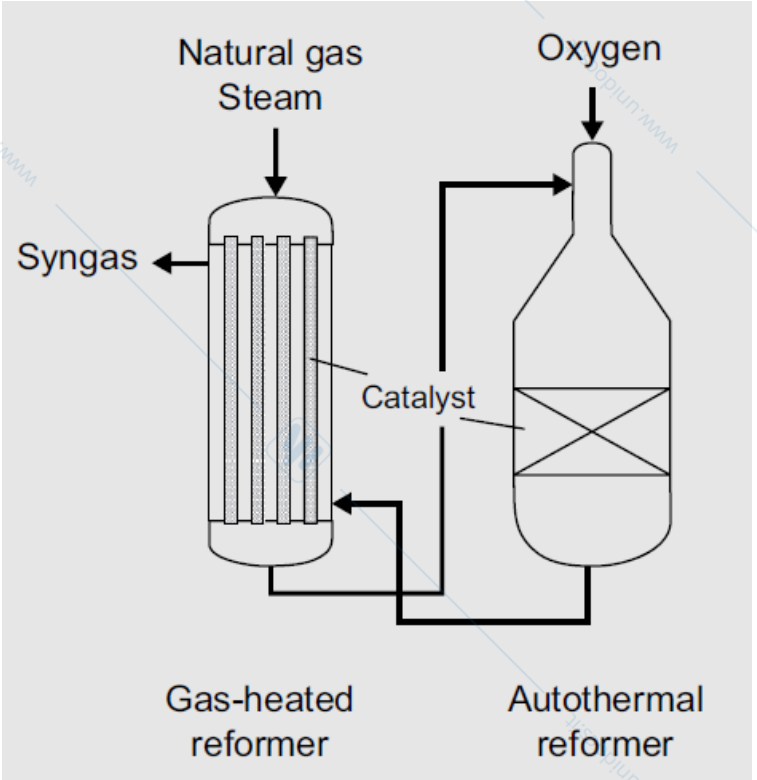
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo di riforma autotermica

Combinazione di vapore e riforma autotermica

Poiché per il reforming a vapore è necessaria una grande quantità di calore, mentre il reforming autotermico produce calore, è ovvio pensare di integrare entrambi i processi. Un modo per farlo è utilizzare il gas caldo di un reformer autotermico per fornire l'apporto di calore per un reformer a vapore in un convettivo *reformer di scambio termico* o *reformer riscaldato a gas,* portando a una migliore efficienza energetica. Sono possibili due tipi di disposizione, serie e parallela. La figura mostra una disposizione in serie. Il gas naturale e il vapore vengono alimentati al reformer riscaldato a gas, dove una parte dell'alimentazione viene convertita, mentre la restante viene convertita nel reformer autotermico. In una disposizione parallela, l'alimentazione del gas naturale è suddivisa tra il reformer riscaldato a gas e il reformer autotermico.



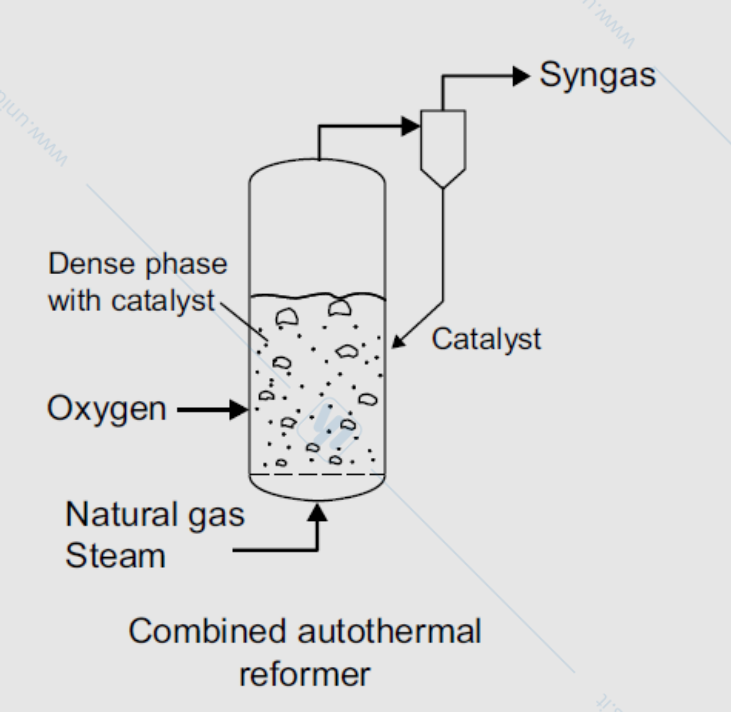
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo di riforma autotermica

Combinazione di vapore e riforma autotermica

Un accoppiamento ancora più intimo tra i due processi si ottiene in un processo di reforming autotermico combinato, in cui lo steam reforming è combinato con l'ossidazione parziale in un unico reattore a letto fluidizzato.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Nuovi sviluppi

La produzione di syngas mediante steam reforming convenzionale è una fase costosa e ad alta intensità energetica nella produzione di sostanze chimiche. Ad esempio, circa il 60-70% dell'investimento in un impianto di metanolo è associato all'impianto di syngas (compresa la compressione). Gli sviluppi sopra delineati potrebbero ridurre in una certa misura i costi di investimento e di esercizio. L'ossidazione parziale catalitica ha soprattutto un grande potenziale perché è attraente dal punto di vista

efficienza exergica e l'utilizzo dei materiali.

Uno di questi sviluppi radicalmente diversi si basa sulla tecnologia a membrana. Sono stati perseguiti due diversi approcci. Il primo approccio, destinato alla produzione di idrogeno puro, utilizza una membrana in palladio o ceramica per separare l'idrogeno dal processo di steam reforming *sul posto,* spingendo così l'equilibrio verso la piena conversione anche a basse temperature.

Il secondo approccio combina la separazione dell'ossigeno dall'aria e il reforming autotermico in un unico passaggio, il cosiddetto reforming della membrana dell'ossigeno.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Exergy

Exergy è la quantità teoricamente massima di lavoro che può essere ottenuta da un sistema.

❑ È una misura per il *qualità* dell'energia. Le perdite exergy ("lavoro perso") in un processo si verificano perché la qualità del

i flussi di energia che entrano nel processo è superiore alla qualità dei flussi di energia che lasciano il processo (mentre il

quantità dell'energia rimane la stessa: la prima legge della termodinamica).

❑ Le perdite exergy possono essere suddiviso in perdite esterne e interne.

➢ Le perdite di energia esterna sono analoghe alle perdite di energia e derivano dalle emissioni nell'ambiente.

➢ Le perdite di energia interna possono essere fisiche (perdite dovute a scambio termico, compressione, ecc.) O chimiche.

❑ Le perdite di exergia chimica dipendono dal percorso del processo e dalle condizioni in cui avvengono le reazioni.

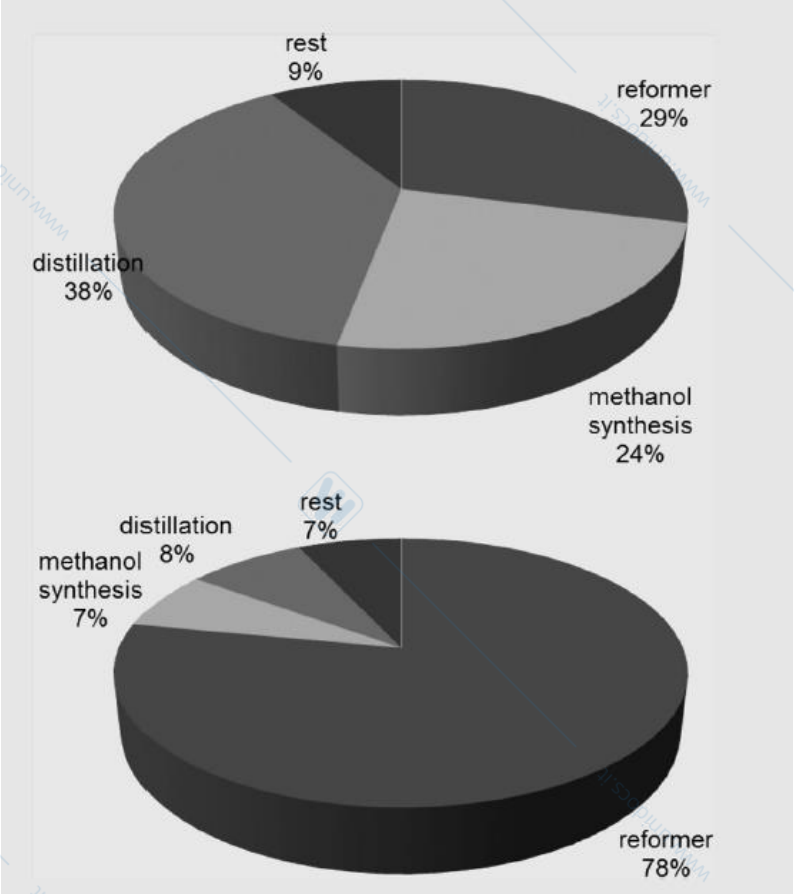
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Exergy

La figura mostra i diversi risultati ottenuti da un'analisi energetica ed exergica per la produzione di metanolo mediante steam reforming del gas naturale seguita dalla conversione del syngas utilizzando il processo ICI a bassa pressione.

Sulla base di un'analisi energetica il focus sarebbe sul miglioramento della sezione di distillazione, mentre un'analisi exergica punta in una direzione diversa, ovvero il reformer. È stato dimostrato che la sostituzione del processo di reforming a vapore con un processo che combina un reformer sfondato con un reforming autotermico, comporta una diminuzione delle perdite exergiche di quasi il 30%. La ragione principale di questo miglioramento in *efficienza exergica* è il fatto che la reazione di combustione irreversibile è combinata con la reazione di reforming endotermico, eliminando il fabbisogno di calore per un forno di reforming.



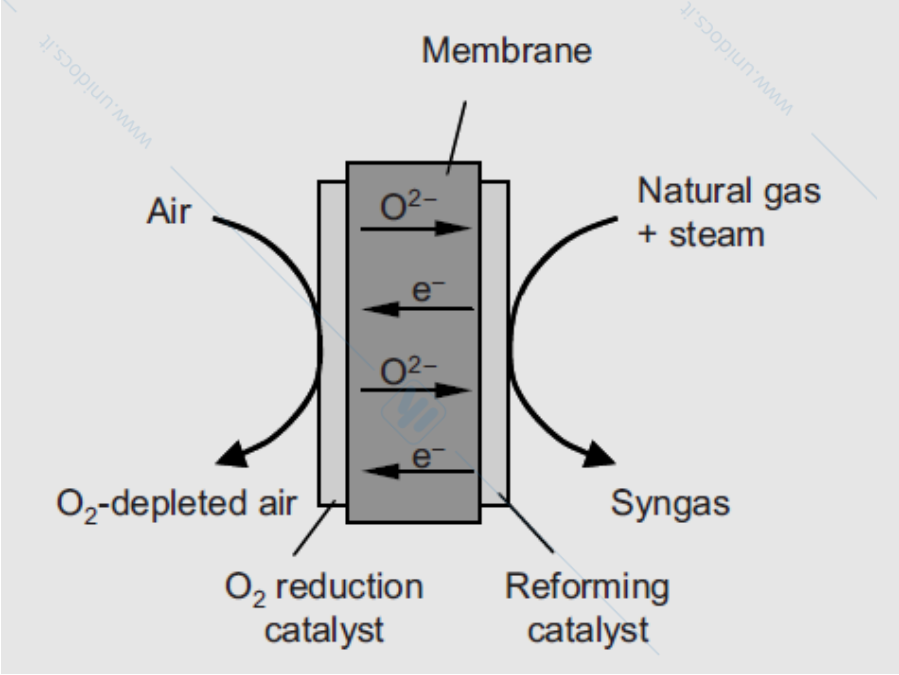
Contributo delle sezioni di processo nel processo ICI con metanolo a bassa pressione all'energia totale (in alto) e alle perdite energetiche (in basso).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Nuovi sviluppi

Riforma della membrana dell'ossigeno

La figura mostra il principio del reforming della membrana dell'ossigeno. Una membrana ceramica estrae selettivamente l'ossigeno dall'aria, che scorre su un lato della membrana. L'ossigeno viene trasportato attraverso la membrana e reagisce con la carica di idrocarburi che scorre sull'altro lato. Il catalizzatore può essere sotto forma di pellet o direttamente attaccato alla membrana stessa.



Le membrane ceramiche che sono ossidi metallici multicomponenti e non porosi operano a temperature elevate e hanno un flusso di ossigeno e una selettività eccezionalmente elevati. Il design del modulo a membrana è stato testato con successo su scala commerciale in un'unità di sviluppo del processo con una capacità di circa 30 Nm^3/h flusso di syngas.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Gassificazione del carbone

Reazioni di gassificazione

La gassificazione del carbone è la conversione del carbone materiale solido in gas. Le reazioni di base sono molto simili a quelle che avvengono durante lo steam reforming.

Reaction	$\Delta_r H_{800}$ (kJ/mol)
Heterogeneous reactions	
$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2$	136
$C + CO_2 \rightleftarrows 2\ CO$	173
$2\ C + O_2 \rightleftarrows 2\ CO$	−222
$C + O_2 \rightleftarrows CO_2$	−394
$C + 2\ H_2 \rightleftarrows CH_4$	−87
Homogeneous reactions	
$2\ CO + O_2 \rightleftarrows 2\ CO_2$	−572
$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$	−37

Le prime due reazioni con il carbonio sono endotermiche, mentre le ultime tre sono esotermiche. È pratica comune eseguire la gassificazione del carbone in modo “autotermico”. La reazione viene condotta con una miscela di O_2 (o aria) e H_2O, in modo che la combustione di parte del carbone produca il calore necessario per il riscaldamento fino alla temperatura di reazione e per la reazione di gassificazione del vapore endotermico. Oltre a queste reazioni eterogenee, si verificano reazioni omogenee.

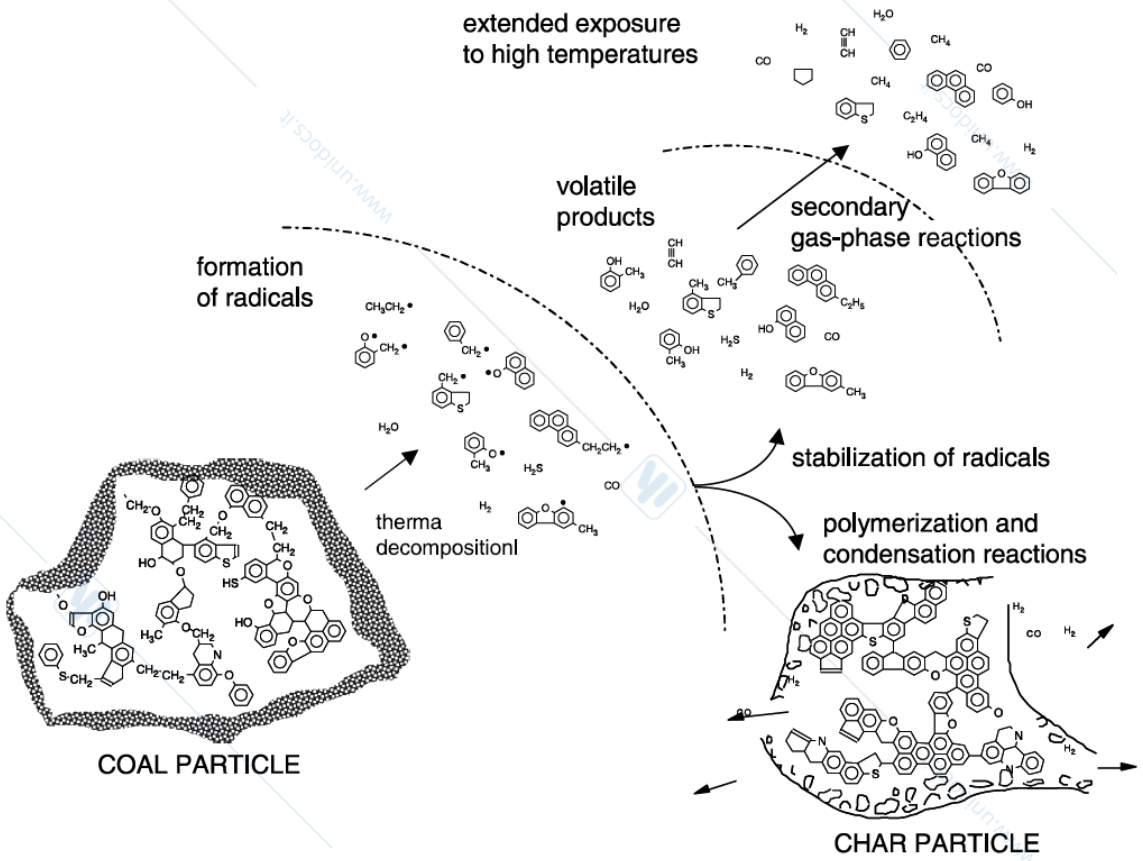
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Gassificazione del carbone

Reazioni di gassificazione

Quando il carbone viene bruciato in aria, in senso stretto si verifica anche la gassificazione, ma questo processo di solito non viene definito gassificazione. Il carbone è una miscela complessa di composti organici e minerali. Quando viene riscaldato alla temperatura di reazione (a seconda del processo, tra 1000 e 2000 K), si verificano varie reazioni di cracking termico. Di solito, la materia organica si scioglie, mentre i gas evolvono (H_2, CH_4, aromatici, ecc.). Dopo un ulteriore riscaldamento la massa organica viene trasformata in materiale poroso di tipo grafite, chiamato “char”. Questo processo è chiamato pirolisi.

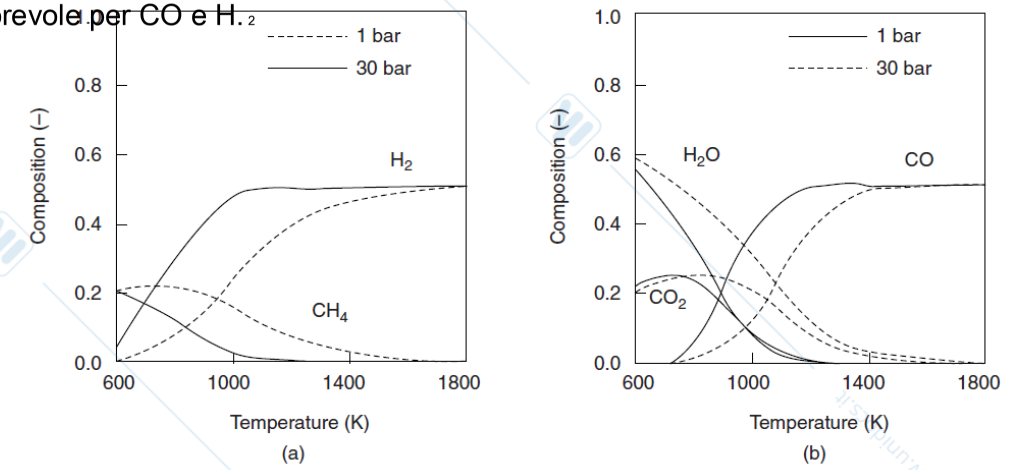


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Termodinamica

La struttura del carbone e dei suoi prodotti è molto complessa. Per comodità, nei calcoli termodinamici assumiamo che il carbone sia costituito esclusivamente da carbonio. Inoltre, in condizioni pratiche di gassificazione, si presume solitamente che nella fase gassosa siano presenti solo le seguenti specie: H_2O, CO, CO_2, H_2, e CH_4. Ovviamente sono presenti anche altri idrocarburi, ma le loro concentrazioni sono relativamente piccole e nei calcoli termodinamici questi sono tutti rappresentati da CH_4. La figura mostra la composizione dell'equilibrio risultante dalla gassificazione del carbone in una quantità equimolare di vapore in funzione della temperatura e della pressione. Con l'aumentare della temperatura, il CO e l'H_2 le frazioni molari aumentano a causa della crescente importanza dell'H endotermico$_2$O reazione di gassificazione. Di conseguenza, H_2O diminuisce con la temperatura. Entrambi CO_2 e CH_4 attraversano un massimo in conseguenza dell'esotermicità della loro formazione e dell'endotermicità della loro conversione. Una bassa pressione è favorevole per CO e H_2 formando reazioni dovute all'aumento del numero di molecole. Il CO_2 e CH_4 i massimi si spostano a temperature più elevate con l'aumento della pressione.



Effect of temperature and pressure on equilibrium gas composition in steam gasification of coal (represented as C); $H_2O/C = 1$ mol/mol: (a) CH_4 and H_2; (b) CO, CO_2, H_2O

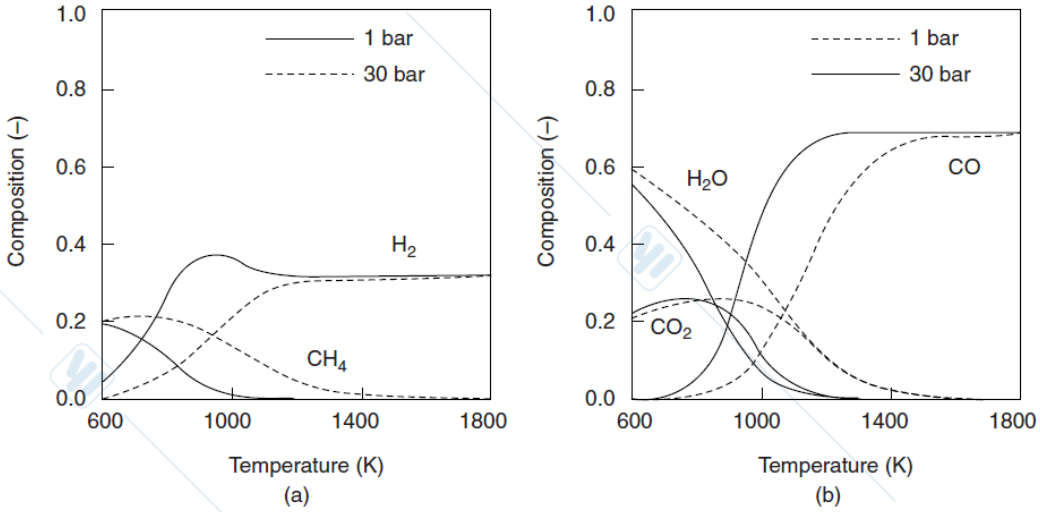
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Termodinamica

Il calore necessario per la gassificazione del carbone può essere fornito all'esterno del reattore (gassificazione “allotermica”) o all'interno del reattore mediante aggiunta di ossigeno (gassificazione “autotermica”). L'aggiunta di ossigeno non solo fornisce l'energia necessaria, ma modifica anche la composizione del gas prodotto. La figura mostra la composizione dell'equilibrio risultante dalla gassificazione autotermica in funzione della temperatura e della pressione.

La composizione dell'equilibrio nella gassificazione autotermica mostra lo stesso andamento in termini di temperatura e pressione della gassificazione a vapore allotermico. Tuttavia, le frazioni di CO e CO_2 sono molto più alti, mentre quelli di H_2 e CH_4 sono inferiori. Questo ovviamente è il risultato del superiore contenuto di ossigeno (rapporto H / O inferiore) dell'alimentazione, in particolare ad alta temperatura.



Effect of temperature and pressure on equilibrium gas composition in autothermal gasification of coal (C): (a) CH_4 and H_2; (b) CO, CO_2, H_2O; $H_2O/O_2/C$ ratio depends on temperature

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

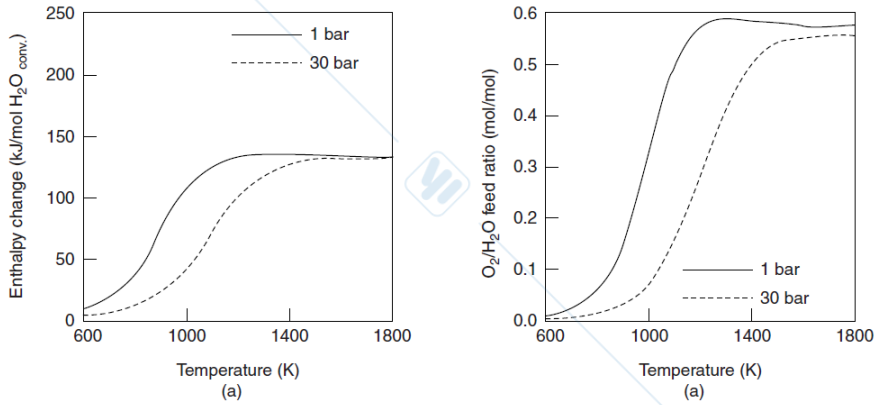
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Termodinamica

La Figura (a) mostra la variazione di entalpia (energia richiesta per le reazioni) come risultato della gassificazione allotermica e la Figura (b) mostra l'O_2/ H_2 O rapporto richiesto per il funzionamento autotermico. La variazione di entalpia riflette la variazione totale delle entalpie di reazione di tutte le reazioni coinvolte. Pertanto, a 1600 K, 135 kJ sono richiesti per mole di H_2 O convertito. Questa è l'entalpia di reazione della reazione di gassificazione del vapore, la reazione predominante ad alta temperatura. A bassa temperatura le reazioni esotermiche giocano un ruolo, ma a temperature più elevate le reazioni endotermiche diventano sempre più importanti, risultando

variazioni di entalpia maggiori. Questi cambiamenti di entalpia determinano la O richiesta $_2$ / H_2 O rapporto affinché il sistema diventi autotermico. A temperature più elevate è necessario più ossigeno per compensare l'energia consumata nell'endotermia

reazioni di gassificazione a vapore.



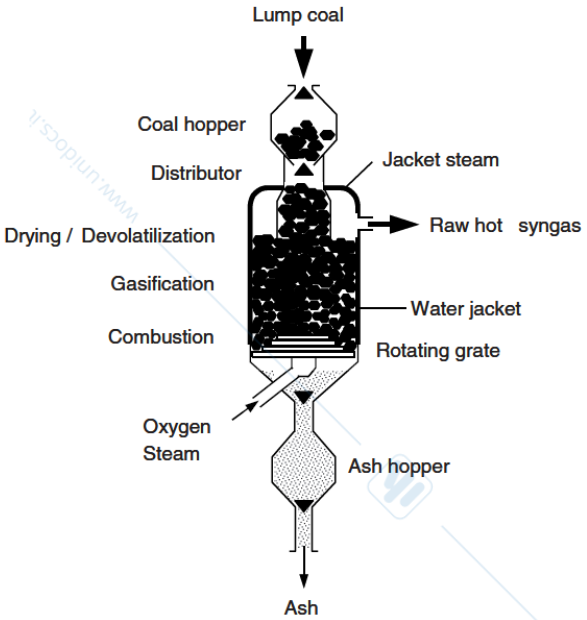
(a) Enthalpy change associated with allothermal steam gasification and (b) O_2/H_2O feed ratio (mol/mol) in autothermal gasification

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Tecnologie di gassificazione

I processi di gassificazione del carbone differiscono ampiamente. Le figure seguenti mostrano gli schemi di tre tecnologie di reattori sostanzialmente diverse che vengono utilizzati, vale a dire a letto mobile, a letto fluido e gassificatori a flusso trascinato.



Moving bed gasifier (Lurgi).

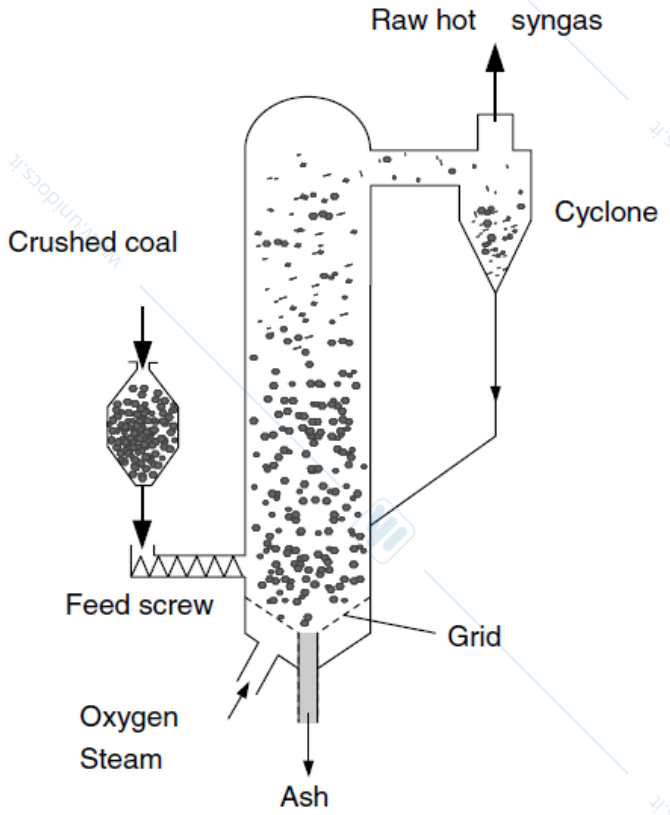
Il Lurgi (ora Sasol – Lurgi) *gassificatore a letto mobile* viene azionato in controcorrente; il il carbone entra nel gassificatore nella parte superiore e viene lentamente riscaldato ed essiccato (pirolisi parziale) durante la discesa mentre raffredda il gas prodotto in uscita dal reattore. Il carbone viene ulteriormente riscaldato e devolatilizzato durante la discesa. Nella zona di gassificazione, una parte del carbone viene gassificata in vapore e anidride carbonica, che si forma nella zona di combustione durante la combustione della parte rimanente del carbone. Le temperature più elevate (circa 1300 K) vengono raggiunte nella zona di combustione vicino al fondo del reattore. Uno svantaggio del reattore a letto mobile è che si formano grandi quantità di sottoprodotti, come idrocarburi condensabili, fenoli, catrame di ammoniaca, oli, nafta e polvere. Pertanto, la depurazione del gas per il processo di gassificazione Lurgi è molto più elaborata rispetto ad altri processi di gassificazione. D'altra parte,

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Tecnologie di gassificazione

Il Winkler *gassificatore a letto fluido i* un reattore a contro-miscelazione in cui le particelle di carbone nella carica sono ben miscelate con particelle di carbone già in fase di gassificazione. La miscelazione intensiva si traduce in un eccellente trasferimento di massa e calore. Questo gassificatore funziona a pressione atmosferica e temperatura moderata e uniforme. Le particelle di carbone che lasciano il reattore con il gas prodotto vengono, in larga misura, recuperate in cicloni e riciclate nel reattore. La cenere secca lascia il reattore sul fondo. Come risultato del carattere di rimescolamento del reattore, quantità significative di carbonio non reagito vengono rimosse con il gas prodotto e la cenere, il che riduce la conversione. I migliori reattori a letto fluido esistenti offrono una conversione del carbonio del 97%.



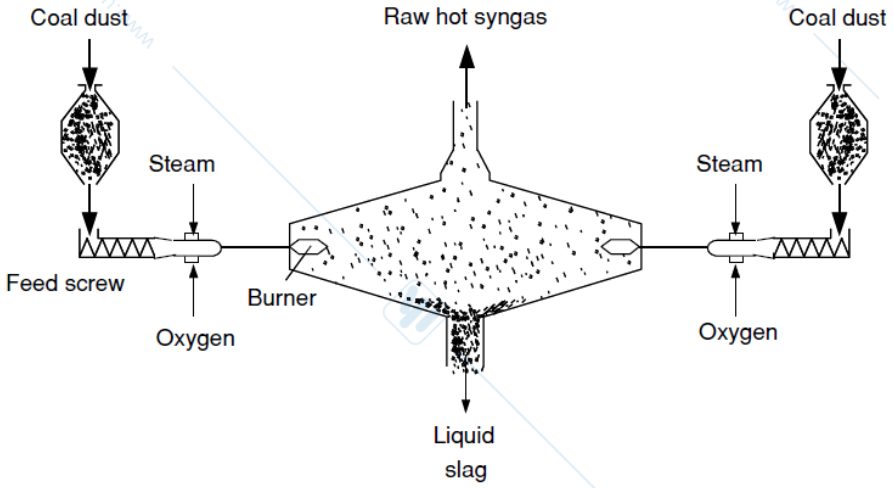
Fluidized bed gasifier (Winkler, high temperature).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Tecnologie di gassificazione

I Koppers – Totzek *gassificatore a flusso trascinato* è un sistema plug-flow in cui le particelle di carbone reagiscono contemporaneamente al vapore e all'ossigeno a pressione atmosferica. Il tempo di permanenza nel reattore è di pochi secondi. La temperatura è alta per massimizzare la conversione del carbone. A questa temperatura elevata si formano principalmente monossido di carbonio e idrogeno e quasi nessun sottoprodotto. La cenere viene rimossa come scoria fusa. Il gassificatore a flusso trascinato è l'unico gassificatore in grado di gestire tutti i tipi di carbone. Nei reattori a letto fluidizzato e a flusso trascinato le particelle di carbone vengono riscaldate molto rapidamente, tipicamente a velocità superiori a 1000 K / s.



Entrained flow gasifier (Koppers–Totzek).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Tecnologie di gassificazione

La tabella confronta le caratteristiche generali dei tre tipi di reattore.

	Moving bed	Fluidized bed	Entrained flow
Preferred coal type	Non-caking	Reactive	Any
Coal size, d_p (mm)	5–50	<5 mm	<0.1 mm
Gasifier temperature (K)	1250–1350	1250–1400	1600–2200
Outlet temperature (K)	700–900	1150–1300	1200–1850
Throughput (t/d)	500–1500	3000	5000
Carbon conversion (%)	99	95–97	99
O_2 consumption (kg/kg coal)	0.43 (dry ash) 0.53 (slagging)	0.71	0.8–0.9
Cold gas efficiency (%)	84 (dry ash) 88 (slagging)	81–85	74–81

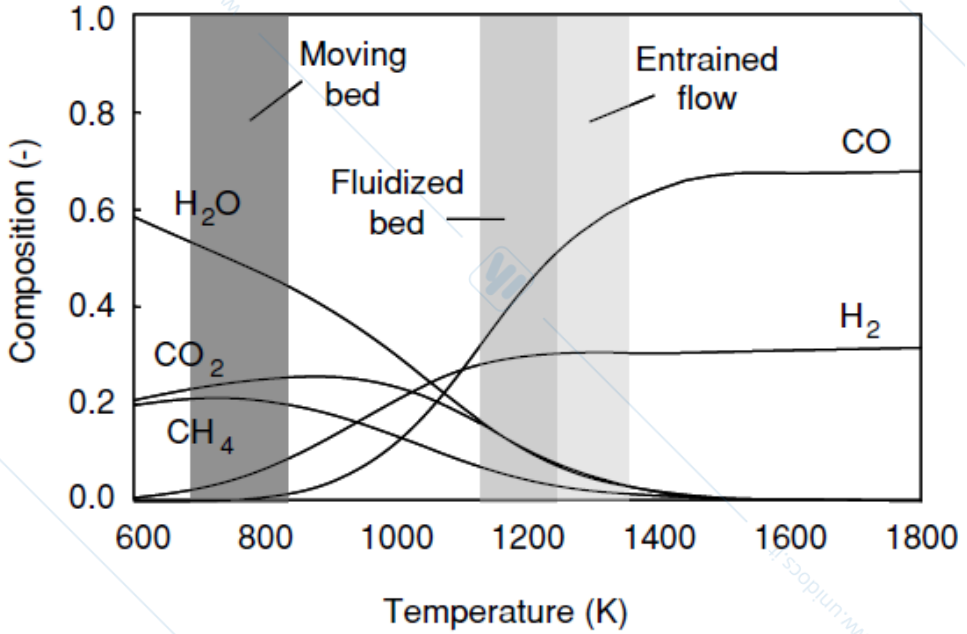
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Tecnologie di gassificazione

I tre tipi di gassificatori danno luogo a composizioni di gas abbastanza diverse. Ciò è dovuto principalmente alla loro diversa temperatura di esercizio, che a sua volta dipende dal design del reattore, ed è controllata dalla quantità di ossigeno e vapore alimentati al gassificatore. La figura indica la composizione della fase gassosa, come derivata dai dati di equilibrio termodinamico della gassificazione del carbonio, in funzione della temperatura.

La composizione del gas risultante dal processo a letto mobile a bassa temperatura è la più complessa. La conversione degli idrocarburi è tutt'altro che completa e l'anidride carbonica è presente. La composizione, infatti, è più complessa di quanto mostrato perché molti altri idrocarburi (in figura solo CH_4 è considerato) sono presenti.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Tecnologie di gassificazione

Il prodotto dei reattori a letto mobile contiene anche grandi quantità di catrame, oli e liquidi fenolici a causa della modalità di funzionamento in controcorrente, quindi richiede una pulizia del syngas ampia e costosa. Un reattore a flusso trascinato funziona con un rapporto ossigeno / carbone più elevato e una quantità di vapore inferiore, quindi un rapporto H / O inferiore. Questo tipo di gassificatore produce un gas con monossido di carbonio più elevato e contenuto di idrogeno inferiore, mentre praticamente non sono presenti idrocarburi nel prodotto. La tabella mostra le composizioni misurate, comprese le tracce di impurità, di syngas ottenuto per gassificazione di un tipo standard di carbone spesso usato come riferimento impiegando diversi processi di gassificazione.

Composition (vol%)	Moving bed	Fluidized bed	Entrained flow
H_2O	5.1	4.4	2.0
H_2	52.2	27.7	26.7
CO	29.5	54.6	63.1
CO_2	5.6	4.7	1.5
CH_4	4.4	5.8	0.03
COS	0.04	0.1	0.1
H_2S	0.9	1.3	1.3
NH_3 + HCN	0.5	0.08	0.02
N_2 + Ar	1.5	1.7	5.2

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sviluppi recenti nella tecnologia di gassificazione

La maggior parte dei processi di gassificazione del carbone di maggior successo sviluppati dopo il 1950 sono processi a flusso trascinato che operano a pressioni di 20–70 bar. I vari modelli differiscono nei sistemi di alimentazione del carbone, nelle configurazioni per l'introduzione dei reagenti, nel tipo di parete del reattore e nei modi in cui il calore viene recuperato dal gas di sintesi. La tabella riassume le principali caratteristiche di questi diversi processi. Le tecnologie di gassificazione Shell, General Electric (GE) e ConocoPhillips (COP) possono essere considerate tecnologie collaudate che vengono applicate commercialmente in diversi impianti di gassificazione del carbone.

Process	Shell	GE[a]	COP[b]	MHI
Feed	Dry	slurry, 60–70 wt% coal	slurry, 50–70 wt% coal	dry
Configuration	1-stage upflow	1-stage downflow	2-stage upflow	2-stage upflow
Reactor wall	Membrane	Refractory	Refractory	Membrane
Syngas cooling	Gas quench and syngas cooler	Water quench or syngas cooler	Convective	Convective
Oxidant	Oxygen	Oxygen	Oxygen	(enriched) air or oxygen
Outlet temperature (K)	1600–1900	1500–1800	~1300	not available
Pressure (bar)	30–40	30–80	20–40	>25
Cold gas efficiency (%)	80–83	69–77	71–80	70–75

[a]Acquired from ChevronTexaco in 2004, originally Texaco.
[b]Originally developed by Dow, acquired by COP in 2003.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

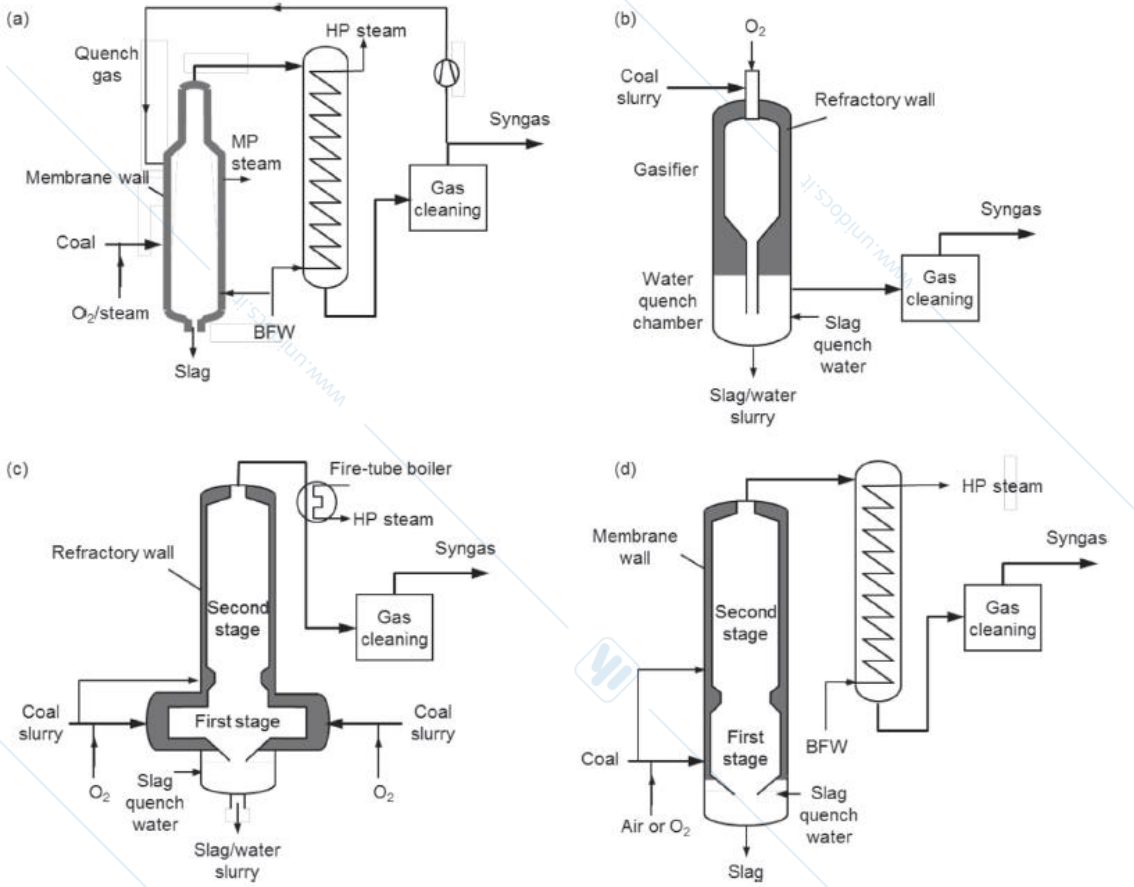
Sviluppi recenti nella tecnologia di gassificazione

La tecnologia Mitsubishi Heavy Industries (MHI) è attualmente ancora in fase di dimostrazione. Il motivo per cui è menzionato qui è che combina il sistema di alimentazione a secco e il funzionamento a due stadi in un unico design. Il sistema di alimentazione del carbone è un aspetto molto importante nella progettazione del gassificatore. Nei processi GE e COP, al reattore viene aggiunto un impasto di carbone in acqua. Tuttavia, l'evaporazione dell'acqua richiede energia, con conseguente minore efficienza del gas freddo. Pertanto, in molti processi vengono applicati sistemi di alimentazione a secco. Nei gassificatori a due stadi, parte del carbone viene alimentata con ossigeno al primo stadio, dove avviene l'ossidazione. Nella seconda fase, più carbone viene alimentato al flusso di gas caldo che scorre verso l'alto, ma non viene fornito ossigeno aggiuntivo. Qui avvengono le reazioni di gassificazione. Il vantaggio principale della gassificazione a due stadi, che viene utilizzato nei gassificatori COP e MHI, è la minore richiesta di ossigeno dovuta al fatto che solo una parte del carbone viene gassificata alle alte temperature richieste per la scoria. I gassificatori a parete refrattaria richiedono minori costi di investimento rispetto ai gassificatori a parete a membrana, ma richiedono una manutenzione elevata a causa della necessità di sostituire i refrattari a intervalli di 6–9 mesi. Pertanto, per garantire una disponibilità sufficiente, dovrebbe essere utilizzato un gassificatore di riserva, il che annulla in larga misura i bassi costi di investimento. Le pareti della membrana richiedono molta meno manutenzione ma hanno una maggiore perdita di calore attraverso la parete. Un ulteriore svantaggio è il maggiore costo di investimento. ma richiedono un'elevata manutenzione a causa della necessità di sostituire i refrattari a intervalli di 6–9 mesi. Pertanto, per garantire una disponibilità sufficiente, dovrebbe essere utilizzato un gassificatore di riserva, il che annulla in larga misura i bassi costi di investimento. Le pareti della membrana richiedono molta meno manutenzione ma hanno una maggiore perdita di calore attraverso la parete. Un ulteriore svantaggio è il maggiore costo di investimento. ma richiedono un'elevata manutenzione a causa della necessità di sostituire i refrattari a intervalli di 6–9 mesi. Pertanto, per garantire una disponibilità sufficiente, dovrebbe esse

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sviluppi recenti nella tecnologia di gassificazione



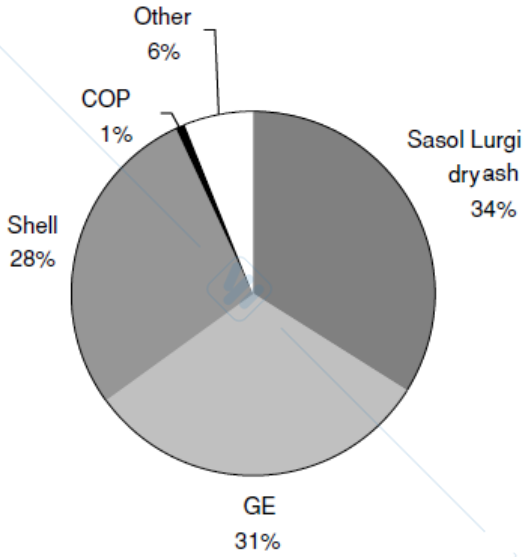
Schematics of entrained flow gasifiers showing reactor, feed, and syngas-cooling characteristics: (a) Shell; (b) GE; (c) COP; (d) MHI.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sviluppi recenti nella tecnologia di gassificazione

Nel 2007 almeno 15 diverse tecnologie di gassificazione (utilizzando carbone o altre materie prime) erano in funzione negli impianti di tutto il mondo. Tuttavia, tre tecnologie commerciali erano dominanti, detenendo> 90% del mercato mondiale 2007 (in figura). Shell avrebbe dovuto raggiungere il 100% della crescita della capacità prevista (17000 MW_{th}) nel 2008-2010, realizzato principalmente in un enorme impianto Fischer-Tropsch in Qatar basato sulla gassificazione (piuttosto chiamata ossidazione parziale) del gas naturale, ma anche in una serie di progetti di gassificazione del carbone per la produzione di prodotti chimici in Cina.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sviluppi recenti nella tecnologia di gassificazione

Quando il carbone viene gassificato in miscele aria / vapore viene prodotto gas a basso potere calorifico ("gas magro"), che viene solitamente utilizzato per il riscaldamento o la generazione di energia. Il syngas derivato dal carbone viene anche applicato nei sistemi di approvvigionamento di gas come "gas naturale sostitutivo" o "gas naturale sintetico" (SNG).

$$\text{coal} \rightarrow \text{CO}/\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$$

Un'altra importante applicazione della gassificazione del carbone è come materia prima per l'industria chimica e per la produzione di combustibili liquidi per il trasporto, ad esempio nelle reazioni di tipo Fischer – Tropsch.

$$\text{coal} \rightarrow \text{CO}/\text{H}_2 \rightarrow \text{hydrocarbons} + \text{alcohols}$$

La gassificazione del carbone era la tecnologia primaria per la produzione di idrogeno:

$$\text{coal} \rightarrow \text{CO}/\text{H}_2 \rightarrow \text{water-gas shift} \rightarrow \text{H}_2$$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sviluppi recenti nella tecnologia di gassificazione

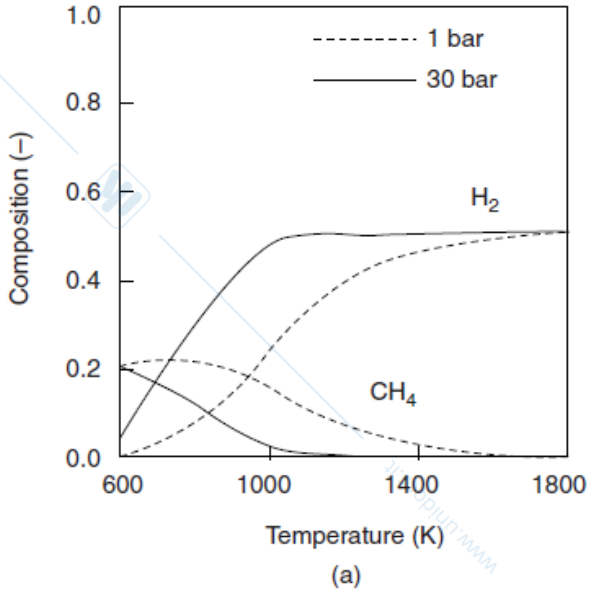
Un processo termoutrale per la produzione di metano

In linea di principio, il carbone può essere convertito direttamente in metano mediante reazione con il vapore, la cosiddetta idrometanazione:

$$2C + 2H_2O \rightleftarrows CH_4 + CO_2 \qquad \Delta_r H_{800} = 11.4 \text{ kJ/mol}$$

Un aspetto interessante di questa reazione è che il processo è quasi autotermico senza l'aggiunta di ossigeno. Dai dati termodinamici è chiaro che le condizioni di processo adatte sono una temperatura relativamente bassa (<600-800 K) e una pressione dipendente dalla temperatura; una temperatura più alta richiede una pressione più alta per il riscaldamento massimo[4]

selettività. Tuttavia, il carbone non è sufficientemente reattivo a queste temperature. Sono stati suggeriti e sviluppati processi basati sull'uso di un catalizzatore, alta pressione e riciclo dell'idrogeno e del monossido di carbonio prodotti.



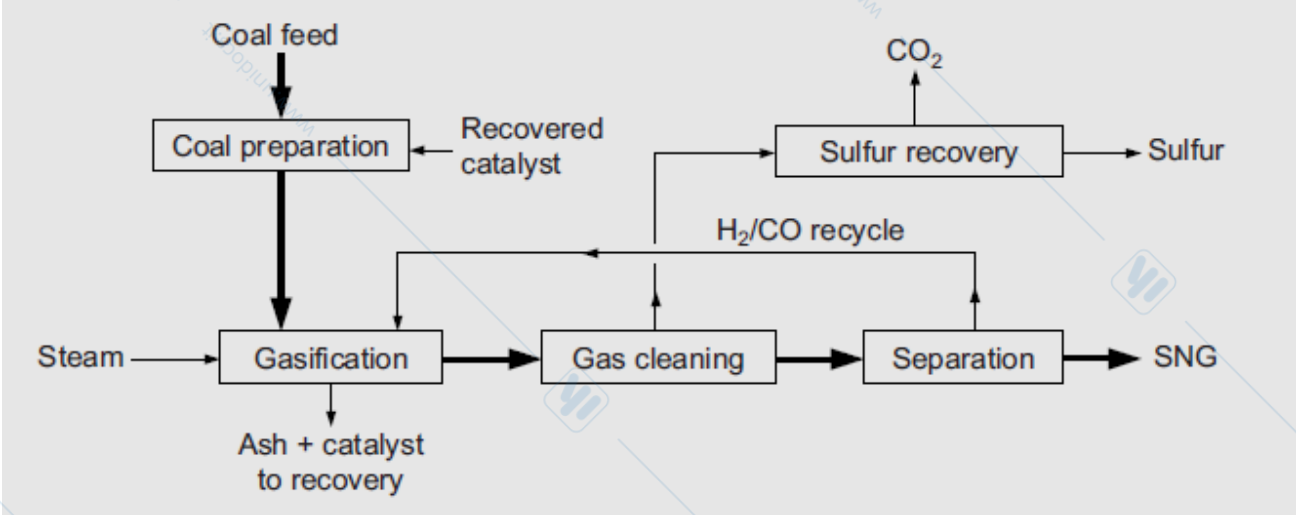
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sviluppi recenti nella tecnologia di gassificazione

Un processo termoutrale per la produzione di metano

La figura mostra un diagramma a blocchi di un processo sviluppato da Exxon (ora ExxonMobil).



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ciclo combinato di gassificazione integrata

In una centrale elettrica convenzionale a carbone polverizzato (PC), il vapore viene generato dallo scambio termico dell'acqua di alimentazione della caldaia con il gas di combustione di un combustore di carbone polverizzato. Questo vapore quindi aziona una turbina a vapore per generare elettricità. Uno sviluppo relativamente recente nella generazione di energia è il sistema a ciclo combinato di gassificazione integrato (IGCC), che consiste in un gassificatore a carbone e una combinazione di una turbina a gas e una turbina a vapore per la generazione di energia. La prima centrale elettrica IGCC al mondo di dimensioni semi-commerciali è stata utilizzata con successo a Buggenum, Paesi Bassi, dal 1994. In

Nel 2010, sei impianti IGCC funzionanti a carbone come materia prima erano in funzione e altri sono in fase di costruzione o pianificazione.

Coal-based IGCC plants in operation (2010).

Item	Location	Gasifier	Feedstock[a]	Net Output (MW_e)	Efficiency (%) (LHV)	Start up
Nuon	Buggenum, Netherlands	Shell	coal/biomass	253	43.1	1994
Wabash River	Illinois, USA	COP	coal/petcoke	262	39.2	1995
Polk Power Station	Florida, USA	GE	coal/petcoke	250	41.2	1996
SUAS	Vresova, Czech Republic	Lurgi	lignite	351 430	44 41	1996 2005
Elcogas	Puertollano, Spain	Uhde[b]	coal/petcoke	298	45	1997
Nakoso Power Station	Iwaki City, Japan	MHI	coal	250	42.5	2007

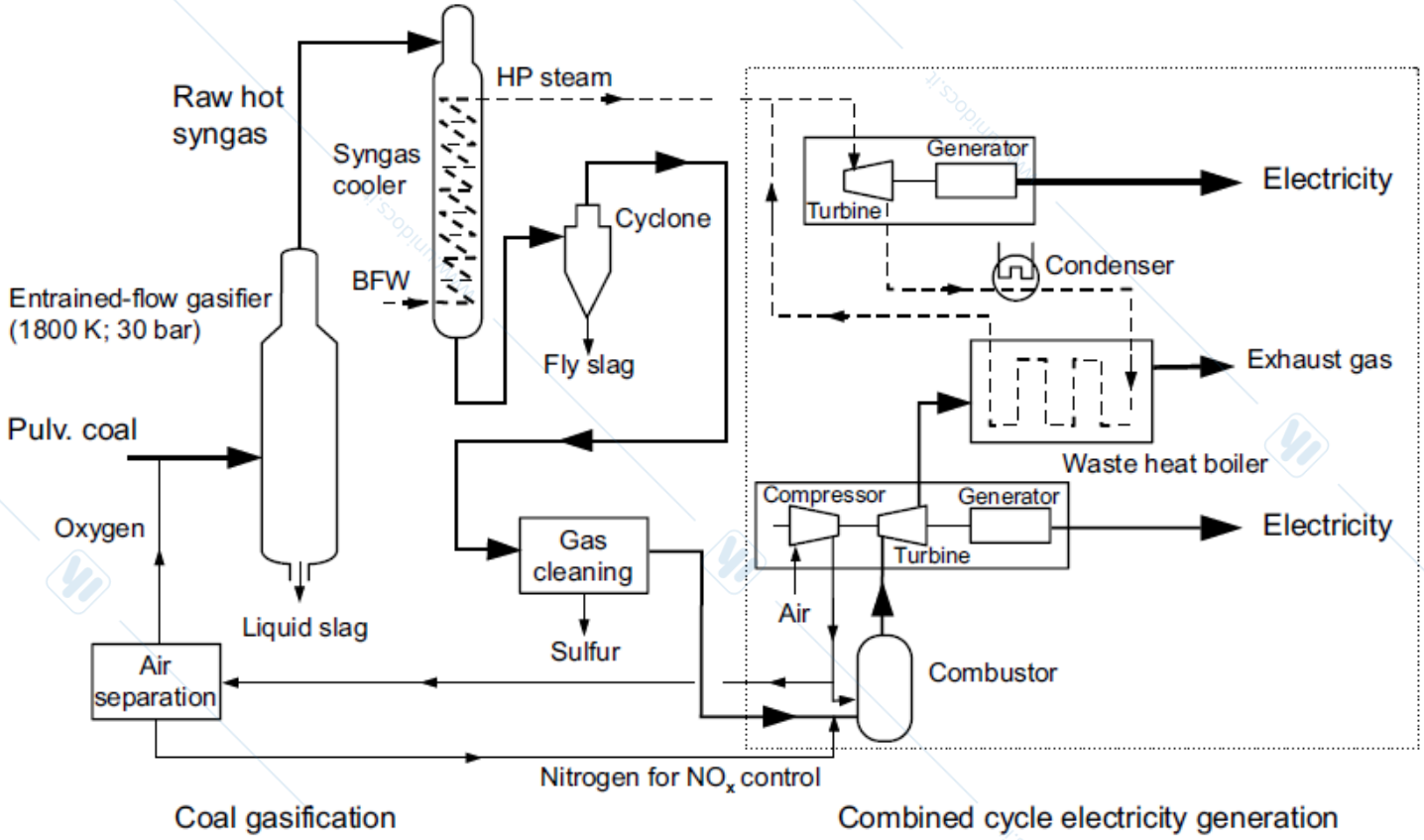
[a]Petcoke, or petroleum coke, is coke derived from oil refinery coker units or other cracking units.
[b]Similar to Shell gasifier. Gasifier is called Prenflo (pressurized entrained flow) reactor.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ciclo combinato di gassificazione integrata

La figura mostra uno schema di flusso semplificato del processo Buggenum IGCC.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ciclo combinato di gassificazione integrata

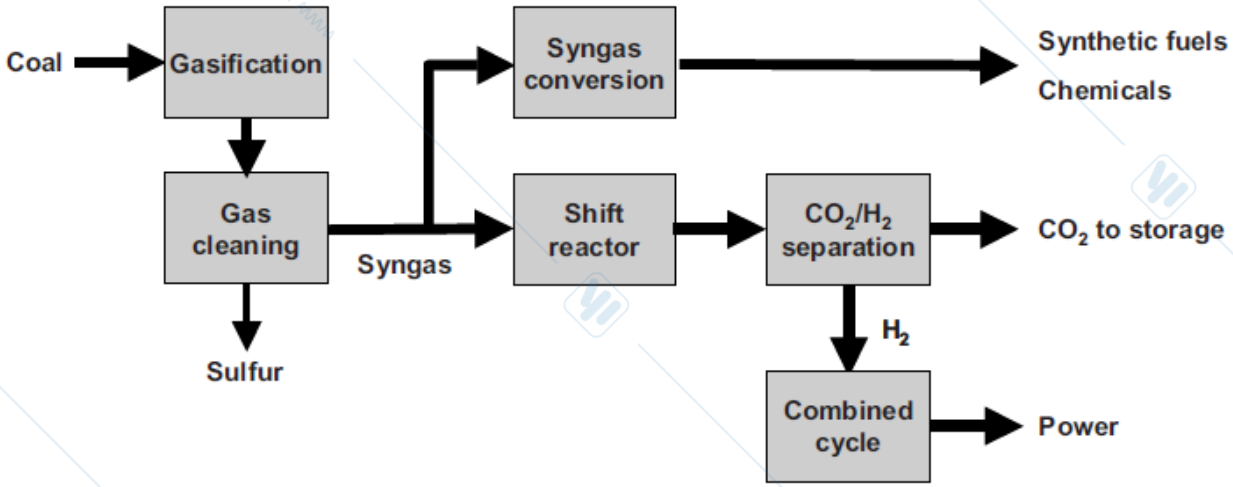
Il processo di gassificazione del carbone si basa su un gassificatore a flusso trascinato alimentato a secco con ossigeno sviluppato da Shell. L'ossigeno per il gassificatore è ottenuto in un'unità di separazione dell'aria criogenica. Il gas dal gassificatore fluisce in un raffreddatore di gas, dopodiché le particelle vengono rimosse in un ciclone e un filtro a candela. Quindi il gas viene inviato a un'unità di depurazione del gas, dove, tra le altre cose, i composti di zolfo vengono convertiti in zolfo e rimossi. Il gas purificato viene inviato alla turbina a gas, dove viene bruciato con aria compressa per fornire un flusso di gas caldo ad alta pressione. Il gas si espande e conduce il lavoro sulle pale della turbina per ruotare l'albero che aziona sia il compressore che un generatore di elettricità. I gas di scarico della turbina a gas vengono inviati a una caldaia a recupero di calore, dove il vapore ad alta pressione viene generato dallo scambio termico con l'acqua di alimentazione della caldaia.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Perché gassificare, non bruciare per la generazione di elettricità?

Importanti vantaggi della tecnologia IGCC rispetto alla generazione di energia basata sulla combustione del carbone polverizzato sono l'elevata efficienza energetica, il basso impatto ambientale intrinseco e la capacità di produrre elettricità, combustibili sintetici, prodotti chimici e sottoprodotti commerciabili come lo zolfo (poligenerazione).



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Perché gassificare, non bruciare per la generazione di elettricità?

Le centrali elettriche a combustione di carbone polverizzato possono essere classificate in base alla pressione del vapore come piante subcritiche, supercritiche o ultrasupercritiche. Le attuali efficienze delle centrali elettriche IGCC (40-45%) sono molto migliori di quelle delle centrali elettriche convenzionali a combustione subcritica per PC (37-39%) e paragonabili a quelle delle più recenti centrali elettriche a combustione supercritica per PC (41-43%). Gli impianti ultracritici attualmente possono raggiungere efficienze leggermente superiori (44-47%).

	2000	2010	2020	2050
Subcritical PC	39	39	39	39
(Ultra-)supercritical PC	44	48–50	50–53	51–55
IGCC	45	50–52	54–56	55–60

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Perché gassificare, non bruciare per la generazione di elettricità?

IGCC SO_2 e NO_x le emissioni sono molto inferiori a quelle delle tecnologie di combustione del carbone polverizzato.

Emission (kg/MWh)	Ultra-supercritical PC combustion	IGCC
SO_2	0.6	0.06
NO_x	1.2	0.4
CO_2	760	740

I composti di zolfo presenti nel carbone vengono principalmente convertiti in idrogeno solforato durante la gassificazione, che può essere rimosso con relativa facilità e convertito in zolfo. Al contrario, durante la combustione del carbone si forma anidride solforosa, che deve essere rimossa dal camino mediante la cosiddetta Flue Gas Desulfurization (FGD).

Durante la gassificazione si formano azoto e ammoniaca. l'azoto è innocuo e l'ammoniaca viene rimossa più facilmente dal syngas rispetto all'NO_x dai gas del camino di un combustore di carbone. NOx si forma nel combustore della turbina a gas in un impianto IGCC, ma la sua concentrazione può essere limitata a livelli attualmente accettabili diluendo l'alimentazione al combustore con azoto proveniente dall'impianto di separazione aria e con vapore.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Cattura e stoccaggio del carbonio (CCS)

Sono in corso notevoli sforzi di ricerca, sviluppo e dimostrazione per quanto riguarda la CCS come opzione di mitigazione dei gas serra. L'idea è di catturare le emissioni di anidride carbonica su larga scala e immagazzinare il gas nel sottosuolo in modo che non venga rilasciato nell'atmosfera. Invece dello stoccaggio di anidride carbonica, parte dell'anidride carbonica catturata potrebbe essere utilizzata come materia prima chimica, ad esempio nella produzione di metanolo o urea.

Nelle tecnologie basate sul carbone, ci sono fondamentalmente tre vie per la cattura del carbonio:

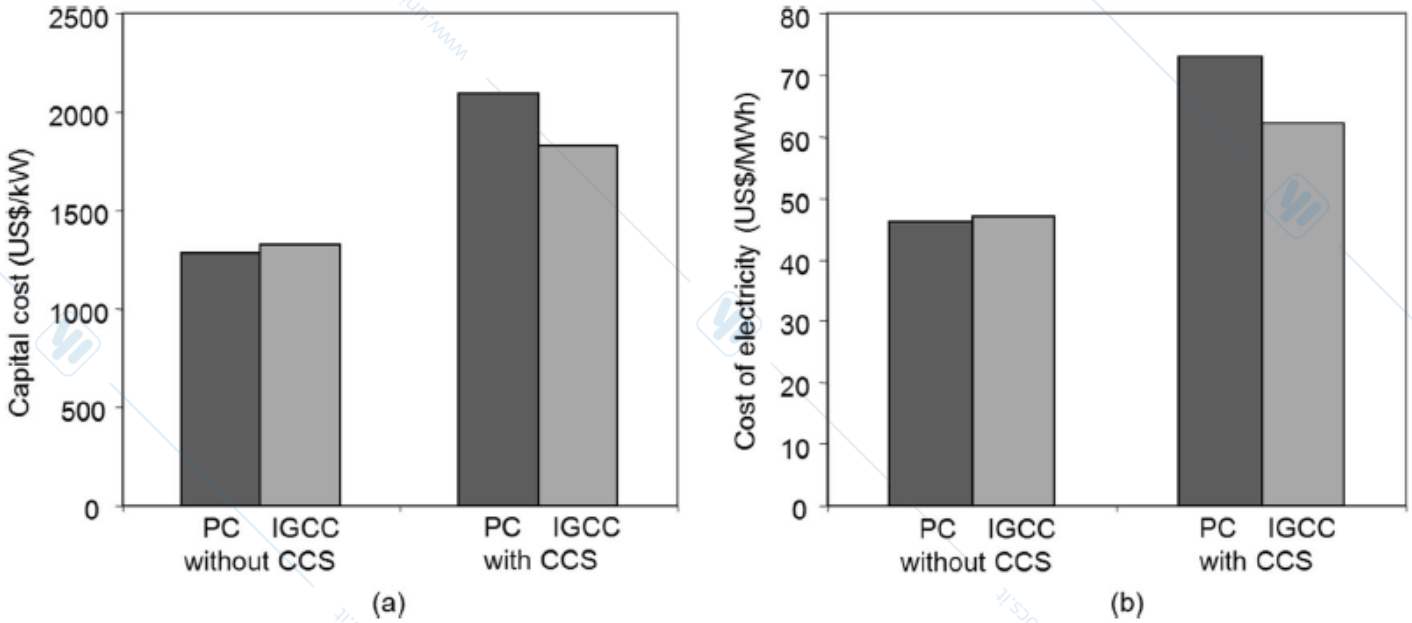
- post-combustione (recupero di CO_2 dai fumi);
- combustione con ossitaglio (combustione in ossigeno anziché in aria); e
- pre-combustione (estraendo CO_2 prima che il carburante venga bruciato).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Cattura e stoccaggio del carbonio (CCS)

L'impiego del CCS comporta un aumento dei costi di capitale e una minore efficienza energetica, e quindi un maggior costo dell'elettricità. La CCS comporta perdite di efficienza fino al 15% per gli impianti di combustione a carbone polverizzato e fino all'8% per gli impianti IGCC. L'impatto della CCS sugli impianti di combustione a carbone polverizzato è molto maggiore di quello sugli impianti IGCC, rendendo questi ultimi ancora più interessanti dal punto di vista economico dei primi.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

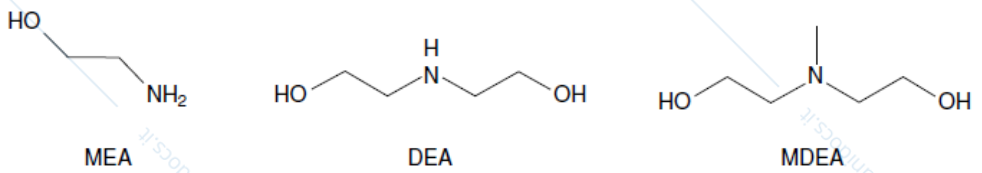
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Pulizia e condizionamento del gas di sintesi

Il gas prodotto in un reformer o gassificatore in generale non ha la composizione desiderata; sono presenti impurità e l'H_2/ Il rapporto CO di solito deve essere regolato. Il particolato presente nel syngas proveniente da un processo di gassificazione del carbone può quindi essere rimosso in cicloni, filtri a tessuto, sistemi di lavaggio a umido, decantatori per gravità e precipitatori elettrostatici.

Rimozione del gas acido

La rimozione di gas acidi, come anidride carbonica, idrogeno solforato e altri composti di zolfo (ad es. COS, CS_2, e mercaptani) da flussi di gas è spesso necessario per vari motivi. Uno dei processi più comuni per eliminare i gas acidi dalle correnti gassose è l'assorbimento in fase liquida, sia in solventi chimici che fisici. I solventi chimici vengono utilizzati sotto forma di soluzioni acquose per reagire in modo reversibile con idrogeno solforato e anidride carbonica e formare prodotti che possono essere rigenerati da un cambiamento di temperatura o pressione o entrambi. Gli assorbenti chimici comunemente usati sono le alcanolamine. I vantaggi di queste ammine sono la loro elevata solubilità in acqua (si usano comunemente soluzioni del 15-30% in peso) e la loro bassa volatilità. I solventi fisici sono attraenti ad alte concentrazioni di idrogeno solforato e anidride carbonica. Esempi di solventi fisici sono metanolo e propene carbonato. La rigenerazione è spesso possibile con una semplice oscillazione di pressione.



Examples of alkanolamines. MEA = monoethanolamine; DEA = diethanolamine; MDEA = methyl-ethanolamine.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Rimozione di CO_2

Nella produzione di idrogeno e ammoniaca, l'anidride carbonica è presente in grandi quantità dopo i reattori di spostamento acqua-gas. La tabella mostra un confronto del fabbisogno energetico di vari processi di rimozione dell'anidride carbonica. Il vantaggio delle soluzioni MEA (monoetanolammina) e DEA (dietanolamina) è che mostrano elevate velocità di trasferimento di massa. Tuttavia, la loro rigenerazione è ad alta intensità energetica. Pertanto, attualmente vengono utilizzati solventi che richiedono un calore di rigenerazione inferiore.

Removal system	Amine concentration (wt%)	Energy requirement (GJ/mol CO_2)
MEA	15–20	210
MEA with inhibitors	25–35	93–140
K_2CO_3 with additives	20–35	62–107
MDEA with additives	40–55	40–60

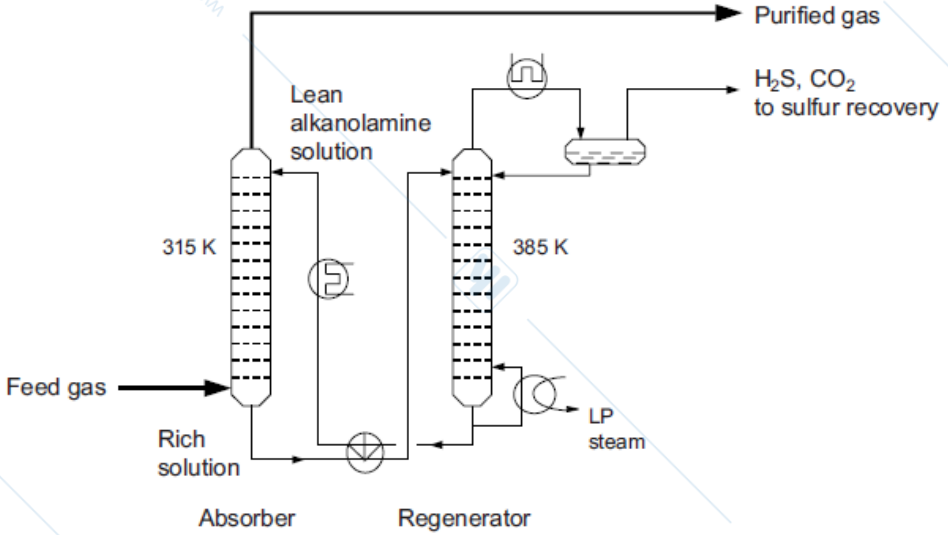
MEA forma composti corrosivi in decomposizione e, pertanto, la sua concentrazione deve essere relativamente bassa. I processi di rimozione dell'anidride carbonica basati sul carbonato di potassio caldo (K2CO3) richiedono ancora meno energia di rigenerazione perché il legame tra l'anidride carbonica e il carbonato è relativamente debole. MDEA (metildietanolamina) ha ottenuto un'ampia accettazione per la rimozione dell'anidride carbonica. MDEA richiede un'energia di rigenerazione molto bassa perché il legame CO2-ammina è più debole di quello degli altri solventi. Gli additivi servono principalmente a migliorare il trasferimento di massa, poiché l'MDEA non forma composti corrosivi.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Rimozione di H_2S e COS

La figura mostra un tipico schema di processo per la rimozione di idrogeno solforato da flussi di gas acidi. Il gas grezzo viene alimentato al fondo dell'assorbitore contenente tipicamente 20-24 vassoi o un imballaggio equivalente. Il gas pulito esce dalla cima. L'ammina rigenerata (ammina magra) entra in cima a questa torre e i due flussi vengono contattati in controcorrente. Acido solfidrico (e CO_2) vengono assorbiti nella fase amminica mediante reazione chimica. La ricca soluzione di ammina caricata con idrogeno solforato (e CO_2)



in uscita il fondo dell'assorbitore viene preriscaldato e alimentato al rigeneratore, dove i gas acidi vengono eliminati con il vapore generato in un ribollitore. I gas acidi vengono prelevati dall'alto e inviati ad un condensatore, dove la maggior parte del vapore condensa e viene restituito alla colonna di rigenerazione. L'idrogeno solforato concentrato viene spesso convertito in zolfo elementare da il processo "Claus".

Il solfuro di carbonile (COS) è presente in quantità minori nel syngas grezzo dei gassificatori di carbone. Deve essere rimosso a causa dei suoi effetti negativi sui processi successivi. Per rimuovere il COS, potrebbe essere necessaria una precedente idrolisi catalitica in idrogeno solforato:

$$COS + H_2O \rightleftarrows H_2S + CO_2 \qquad \Delta_r H_{298} = -34\ \text{kJ/mol}$$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

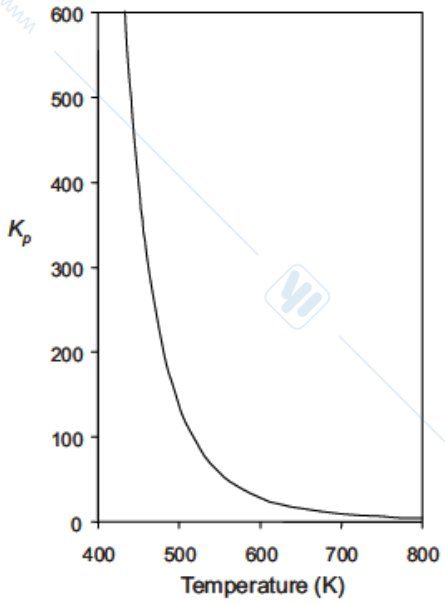
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazione di cambio acqua-gas

La reazione di spostamento acqua-gas serve ad aumentare l'H_2/ Rapporto CO del gas di sintesi per l'uso, ad esempio, nella produzione di vari prodotti chimici, liquidi Fischer-Tropsch e SNG, o per consentire la rimozione completa di monossido di carbonio e anidride carbonica, Nella reazione di spostamento acqua-gas, il monossido di carbonio viene convertito all'anidride carbonica:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \qquad \Delta_r H_{298} = -41\ \text{kJ/mol}$$

Sebbene la reazione sia solo moderatamente esotermica, la temperatura ha un grande impatto sulla costante di equilibrio, come illustrato in Figura.

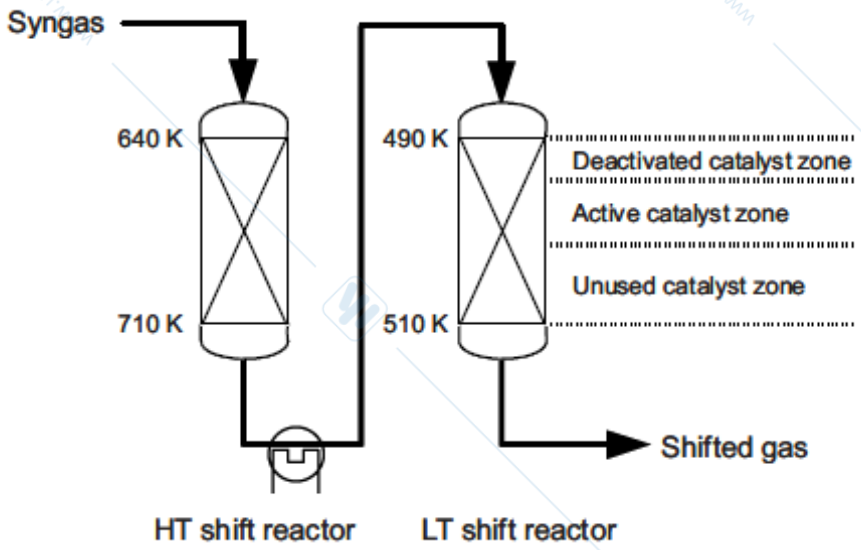


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazione di cambio acqua-gas

La temperatura deve essere bassa. In passato, i catalizzatori erano attivi solo a temperature superiori a circa 600 K. Successivamente, sono stati sviluppati catalizzatori più attivi che sono già attivi a temperature di circa 500 K. Questi catalizzatori, tuttavia, richiedono gas estremamente puri perché sono molto sensibili all'avvelenamento. Inoltre, non sono stabili a temperature più elevate. Per molti scopi pratici, la reazione di spostamento acqua-gas viene eseguita utilizzando due reattori a letto fisso adiabatici con raffreddamento tra i due reattori.



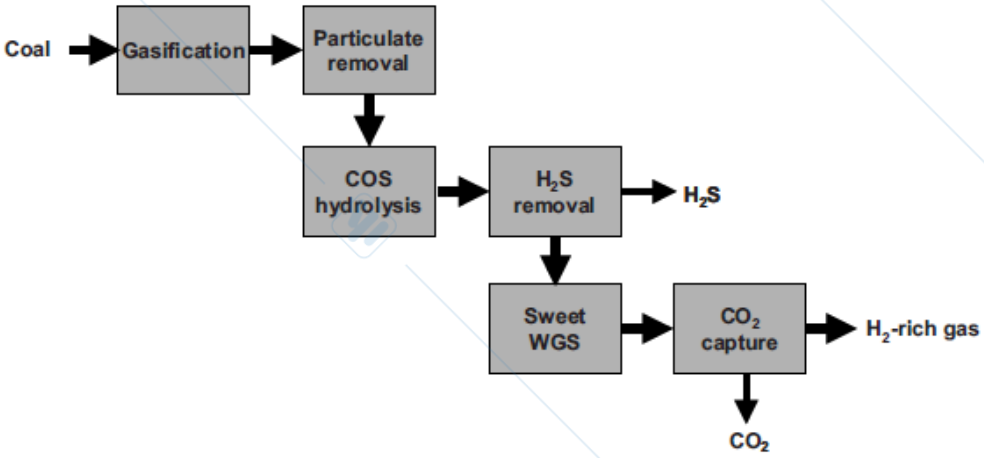
Nel primo reattore, il "reattore di spostamento ad alta temperatura (HT)", la maggior parte del monossido di carbonio viene convertita. Questo reattore funziona ad alta temperatura e contiene un classico catalizzatore a base di ossido di ferro. Il secondo reattore, il "reattore di spostamento a bassa temperatura (LT)", contiene un catalizzatore a base di rame più attivo e funziona a una temperatura inferiore. Qui il contenuto di monossido di carbonio del gas viene ulteriormente ridotto.

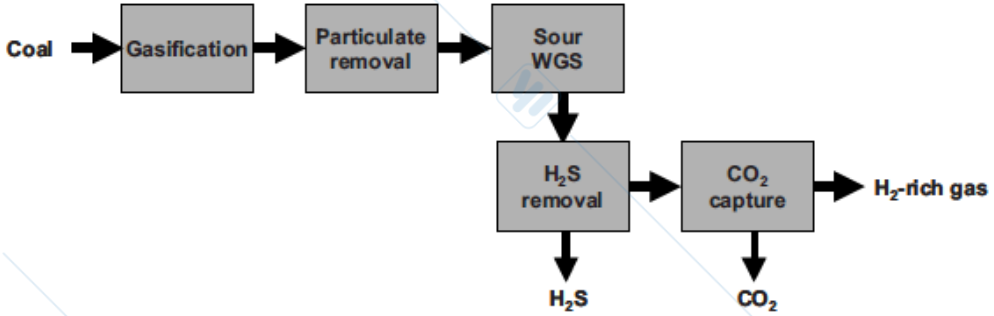
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazione di cambio acqua-gas

Le scoperte nella produzione di shift catalysts attivi a bassa temperatura, ma anche stabili ad alta temperatura, hanno reso possibili schemi con un solo reattore funzionante a bassa temperatura di ingresso; questi sono generalmente indicati come "reattori di spostamento a media temperatura (MT)" a causa del maggiore aumento della temperatura sul reattore. Questi nuovi catalizzatori termostabili sono spesso la soluzione preferita per la produzione di idrogeno. Il gas di sintesi da un gassificatore di carbone può essere spostato prima o dopo la rimozione dello zolfo, denominato spostamento acqua-gas dolce o acido. Gli schemi per entrambe le opzioni sono forniti nelle figure a sinistra ea destra.





www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazione di cambio acqua-gas

La tabella confronta le proprietà dei diversi tipi di reattori a scorrimento.

	HT shift	LT shift	Sour shift
Catalyst	Fe_3O_4/Cr_2O_3	$Cu/ZnO/Al_2O_3$	CoMoS
Temperature (K)	620–770	460–550	520–770
Maximum sulfur content (ppm)	20	0.1	>1000

Il passaggio acqua dolce-gas viene effettuato in due fasi come discusso sopra. Nel reattore HT shift, la concentrazione di monossido di carbonio viene ridotta a circa 7–8% molare. Nel reattore a turni LT, la concentrazione di monossido di carbonio viene ulteriormente ridotta a circa lo 0,3% in moli. Nello spostamento acqua-gas acido, viene utilizzato un catalizzatore di cobalto-molibdeno solfuro tollerante allo zolfo. In un impianto IGCC, l'uso di due o tre reattori adiabatici intercooler si traduce in una concentrazione finale di monossido di carbonio di 1,6–0,8% molare.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Metanazione

Il processo di metanazione è stato ampiamente utilizzato negli impianti commerciali di ammoniaca, dove è la fase finale di purificazione del syngas in cui piccole concentrazioni residue di monossido di carbonio e anidride carbonica (<1 mol%) vengono rimosse cataliticamente mediante reazione con l'idrogeno su un catalizzatore di nichel:

$$CO + 3\,H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O \qquad \Delta_r H_{298} = -206\ \text{kJ/mol} \qquad (1)$$

$$CO_2 + 4\,H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2\,H_2O \qquad \Delta_r H_{298} = -165\ \text{kJ/mol} \qquad (2)$$

La reazione di metanazione primaria (1) è l'opposto della reazione di steam reforming. Entrambe le reazioni (1) e (2) sono altamente esotermiche.

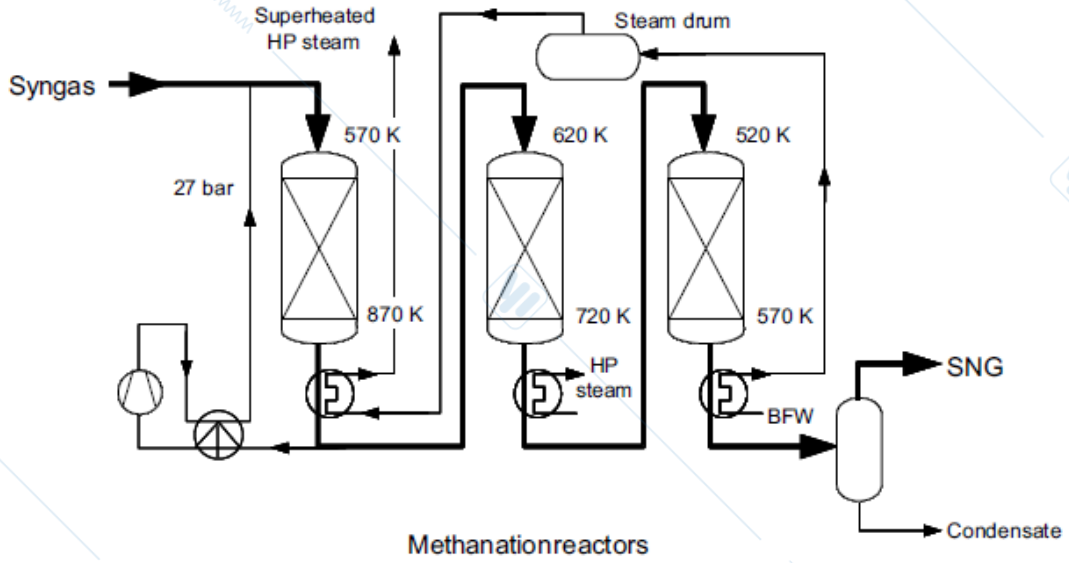
La metanazione viene utilizzata anche nella produzione di SNG da syngas derivato dal carbone, ma in questo caso le concentrazioni di monossido di carbonio e anidride carbonica sono molto più elevate. Di conseguenza, l'aumento di temperatura nel reattore sarebbe molto più alto. Per aggirare questo problema possono essere utilizzati due approcci sostanzialmente diversi, vale a dire l'uso di due o più reattori a letto fisso adiabatici con raffreddamento interstadio o un modello di reattore con proprietà di trasferimento di calore migliorate, come un reattore a letto fluido.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Metanazione

La figura mostra uno schema di flusso semplificato di un processo in cui viene utilizzato il primo approccio: il TREMP™ (Topsøe Recycle Energy-efficient Methanation Process), sviluppato da Haldor Topsøe. Parte del gas in uscita ricco di metano dal primo reattore viene riciclato per controllare l'aumento della temperatura nella prima reazione di metanazione, che è ancora piuttosto elevata. Il calore generato durante il processo esotermico viene recuperato sotto forma di vapore e acqua calda, ottenendo un'elevata efficienza energetica.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Domande?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

INTRODUZIONE A CHIMICA INDUSTRIALE

CAPITOLO 5 - PROCESSO NELLA RAFFINERIA DI OLIO VINCENZO RUSSO

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi nella raffineria di petrolio

La raffinazione del petrolio greggio è un'attività chiave nell'industria di processo. In tutto il mondo sono operative circa 700 raffinerie con una capacità annua totale di oltre 4000 milioni di tonnellate e capacità individuali da circa uno a oltre 30 Mt / a.

L'obiettivo della raffinazione del petrolio è triplice:
i) produzione di combustibili per il trasporto, la generazione di energia e il riscaldamento; (ii) produzione di specialità come solventi e oli lubrificanti;
(iii) produzione di intermedi, soprattutto per l'industria chimica.

La raffineria di petrolio - Una panoramica

Le raffinerie di petrolio sono diventate sempre più complesse nel corso degli anni. Costituiscono un settore industriale relativamente maturo e altamente integrato. Oltre ai processi fisici come la distillazione e l'estrazione, vengono applicati un gran numero di processi chimici, molti dei quali catalitici. Dopo la dissalazione e la disidratazione, l'olio grezzo viene separato in frazioni mediante distillazione. Le frazioni distillate non possono essere utilizzate direttamente sul mercato. Molti processi diversi vengono eseguiti per produrre i prodotti richiesti. La maggior parte dei processi riportati nella figura sono discussi. Possono essere suddivisi in processi fisici e chimici.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

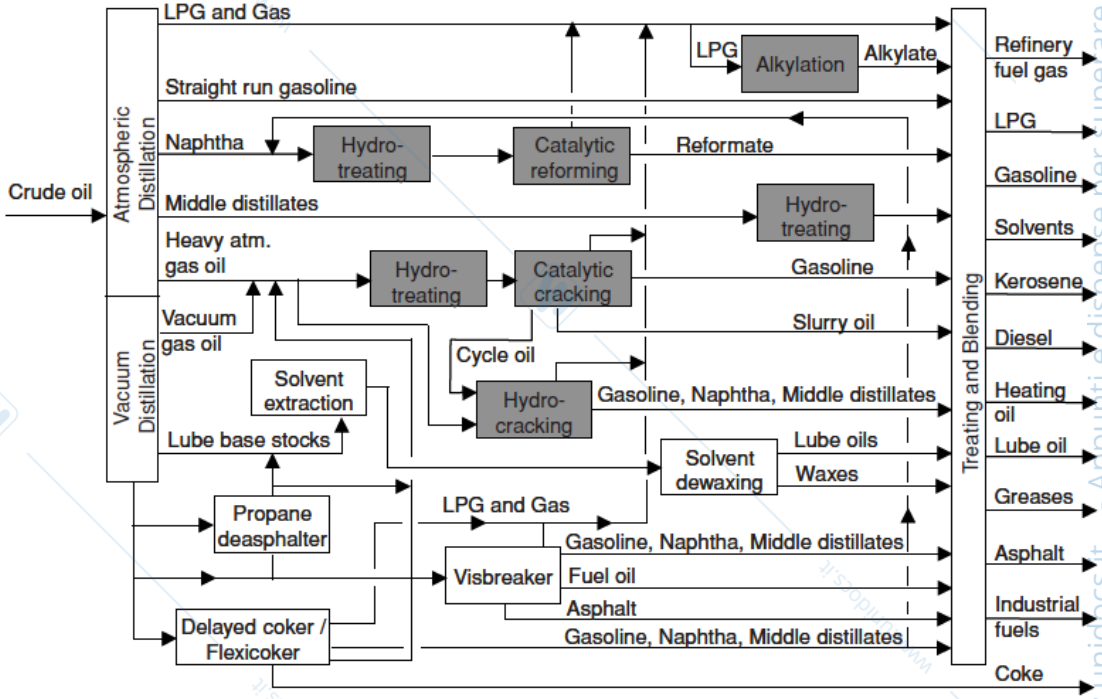
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi nella raffineria di petrolio

Il motivo per cui è necessario un insieme così complesso di processi è la differenza tra le proprietà del petrolio greggio consegnato e le esigenze del mercato. Soprattutto per i combustibili nel settore dei trasporti, è necessaria una lavorazione approfondita per ottenere prodotti con prestazioni soddisfacenti. Un altro motivo per la complessità di una raffineria di petrolio risiede nelle considerazioni ambientali.

Processi fisici e chimici tipici in una raffineria di petrolio complessa.

Physical processes	Chemical processes	
	Thermal	Catalytic
Desalting	Visbreaking	Hydrotreating
Dehydration	Delayed coking	Catalytic reforming
Distillation	Flexicoking	Catalytic cracking
Solvent extraction[a]		Hydrocracking
Propane deasphalting		Catalytic dewaxing[a]
Solvent dewaxing[a]		Alkylation
Blending[a]		Polymerization
		Isomerization



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi fisici

Dissalazione e disidratazione

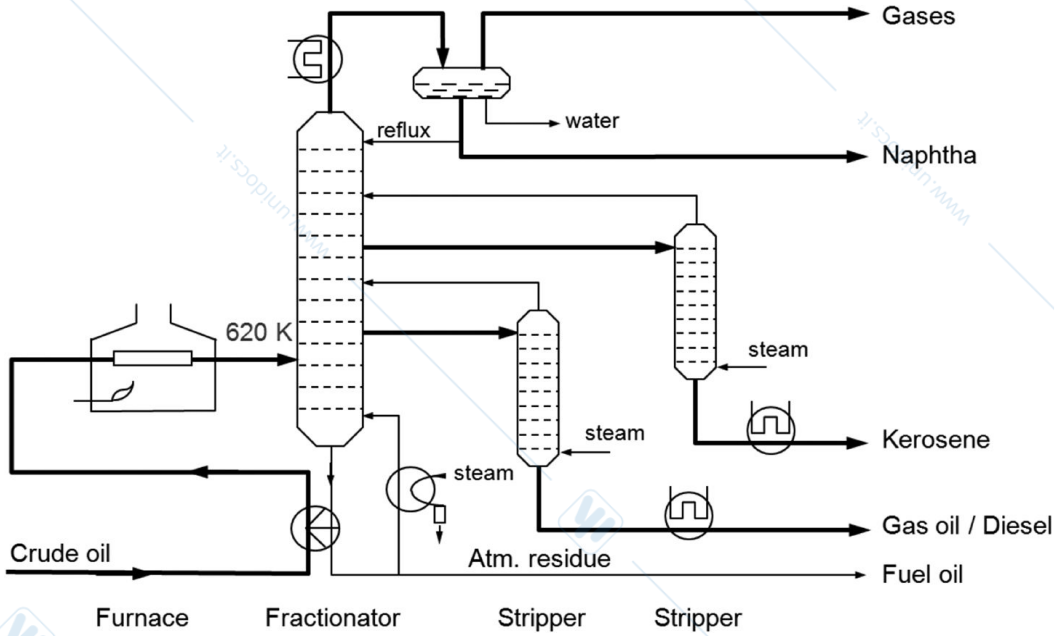
Il petrolio greggio contiene spesso acqua, sali inorganici, solidi sospesi e metalli in tracce idrosolubili. Questi contaminanti possono causare corrosione, intasamento e incrostazioni delle apparecchiature e avvelenamento dei catalizzatori nei processi catalitici. Pertanto, il primo passo nel processo di raffinazione è la dissalazione e la disidratazione. Ciò può essere ottenuto aggiungendo acqua calda con aggiunta di tensioattivo per estrarre i contaminanti dall'olio. Al riscaldamento, i sali e altre impurità si dissolvono nell'acqua o si attaccano ad essa. Le fasi olio e acqua vengono quindi separate in un serbatoio, dove si deposita la fase acquosa. Acque reflue e contaminanti vengono scaricati dal fondo della vasca di decantazione e il greggio dissalato viene prelevato dall'alto e inviato alla torre di distillazione del grezzo.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Distillazione del greggio

Il grezzo dissalato deve essere separato in prodotti, ognuno dei quali ha usi specifici. Il petrolio greggio è costituito da migliaia di composti diversi e, di conseguenza, è impossibile e indesiderabile separarlo in frazioni chimicamente pure. La fase centrale di separazione in ogni raffineria di petrolio è la distillazione del grezzo, che separa le varie frazioni in base alla loro volatilità.



Dopo lo scambio di calore con il residuo, l'alimentazione di petrolio greggio viene ulteriormente riscaldata a circa 620 K in un forno. Viene scaricato nella torre di distillazione come un flusso schiumoso. I vapori fluiscono verso l'alto e vengono frazionati per fornire i prodotti indicati in figura.

Una colonna di distillazione ha tipicamente un diametro di 4 me un'altezza di 20-30 m e contiene 15-30 vassoi. Le colonne di strippaggio, che possono essere alte 3 m con un diametro di 1 m, servono per rimuovere i componenti più volatili dai flussi laterali.

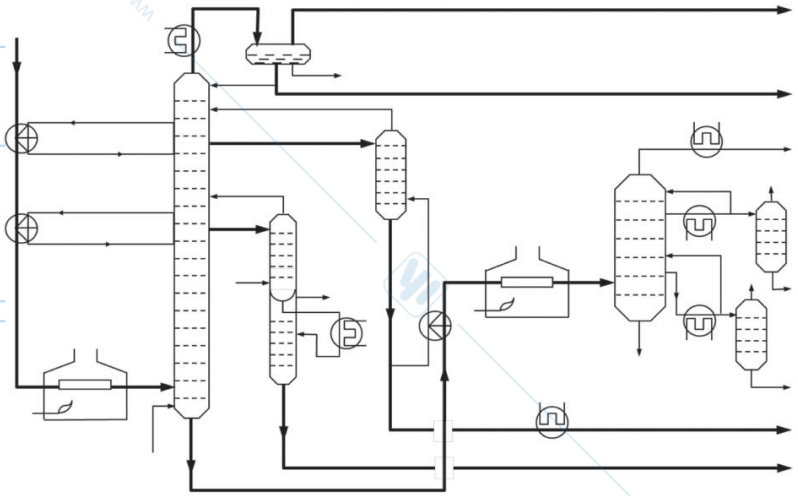
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Distillazione del greggio

Con questa semplice unità di distillazione non si ottiene un insieme soddisfacente di prodotti. Il mercato richiede prodotti puliti (niente zolfo, azoto, ossigeno, metalli, ecc.), Benzina (alto numero di ottani), più gasolio (alto numero di cetano), prodotti specifici (aromatici, alcheni, ecc.) E meno basso- valore olio combustibile.

La principale limitazione della distillazione atmosferica è il fatto che gli idrocarburi non devono essere riscaldati a temperature molto elevate. Il motivo è che le reazioni di decomposizione termica avvengono al di sopra di una temperatura di circa 630 K. Le reazioni di decomposizione ("cracking termico" o "pirolisi") sono altamente indesiderabili perché provocano la deposizione di materiale carbonioso, noto anche come coke, sul pareti di tubi in scambiatori di calore e forni.



Moderna unità di distillazione del greggio composta da atmosfera e vuoto distillazione.

La figura mostra una tipica unità di distillazione moderna a due colonne, costituita da una colonna di distillazione atmosferica e una colonna operante a pressione ridotta (<0,1 bar) per il frazionamento del residuo atmosferico. Questa distillazione avanzata richiede una notevole quantità di energia e, pertanto, è essenziale un recupero ottimale del calore.

Il preriscaldamento della carica mediante scambio termico con il residuo, come avviene in una semplice unità di distillazione, non è conveniente perché il residuo viene ulteriormente distillato.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Distillazione del greggio

L'alimentazione entra nella prima colonna di distillazione a 570 - 620 K, a seconda della materia prima e della distribuzione del prodotto desiderata. Quando il vapore passa attraverso la colonna, il calore viene rimosso e il vapore viene parzialmente condensato dalle correnti di riflusso circolanti, fornendo così un flusso di liquido lungo la colonna. Di conseguenza, le correnti di riflusso circolanti migliorano anche la composizione delle frazioni che vengono ritirate come correnti laterali stabilendo un nuovo equilibrio vapore-liquido. Il flusso laterale del gasolio leggero viene spogliato con vapore per recuperare componenti più volatili. Il flusso laterale del cherosene viene scambiato di calore con il prodotto del fondo della colonna. In questo caso non viene utilizzato vapore per lo strippaggio al fine di soddisfare le specifiche del contenuto di acqua per l'uso del cherosene come carburante per aviazione.

DOMANDA:

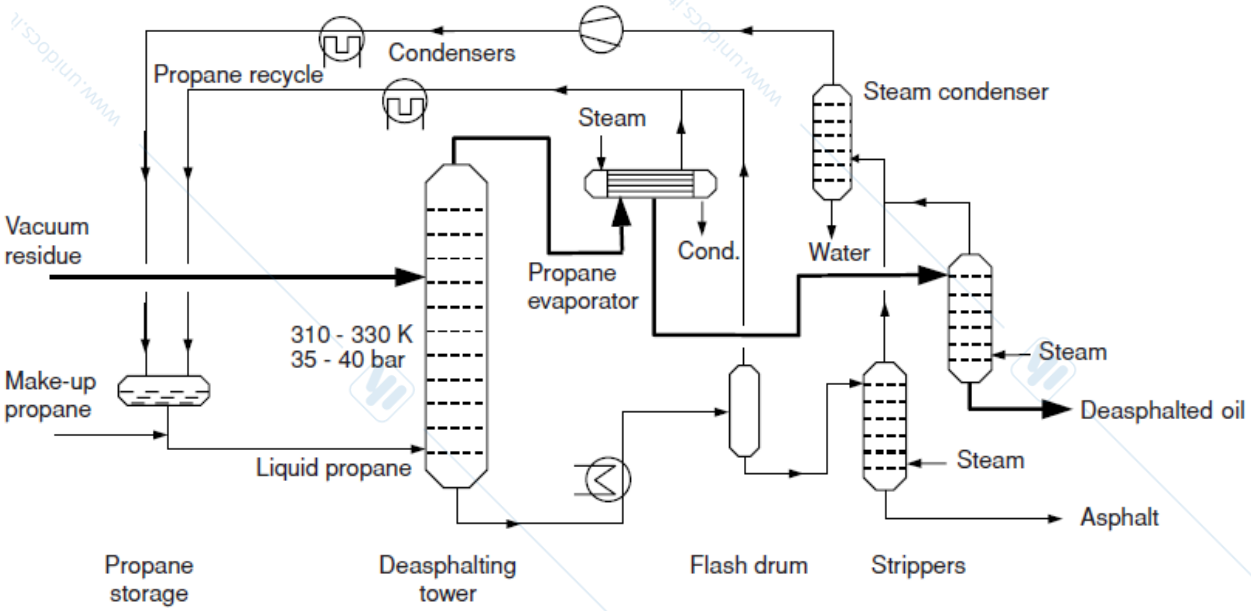
Le colonne impaccate consentono aree di contatto liquido-gas più ampie rispetto alle colonne a vassoio. Possono essere applicati due tipi di imballaggio, ovvero un imballaggio strutturato e uno casuale. Quale sarebbe il confezionamento preferito per una colonna di distillazione sotto vuoto?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Propano Deasphalting

Le tendenze alla formazione di coke dei prodotti di distillazione più pesanti (principalmente residui atmosferici e sotto vuoto) possono essere ridotte mediante rimozione di materiali “asfaltenici” (grandi composti aromatici) mediante estrazione. Il propano liquido generalmente sembra essere il solvente più adatto, ma comunemente si applicano anche butano e pentano. Il deasphalting con propano si basa sul
solubilità di idrocarburi nel propano, cioè sul tipo di molecola, piuttosto che sul peso molecolare come nella distillazione.



La carica pesante, solitamente residua sotto vuoto, viene alimentata alla torre di deasfaltatura e viene messa a contatto con propano liquefatto in controcorrente. Gli alcani presenti nel mangime si dissolvono nel propano, mentre i materiali asfaltici, i “precursori del coke”, non si dissolvono. Il propano evapora durante la depressurizzazione e viene condensato e riciclato nella torre di deasphalting. Il rimanente olio deasfaltato viene spogliato con vapore per rimuovere ogni residuo di propano.

DOMANDE:

Perché l'asfalto dovrebbe essere il prodotto di fondo?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

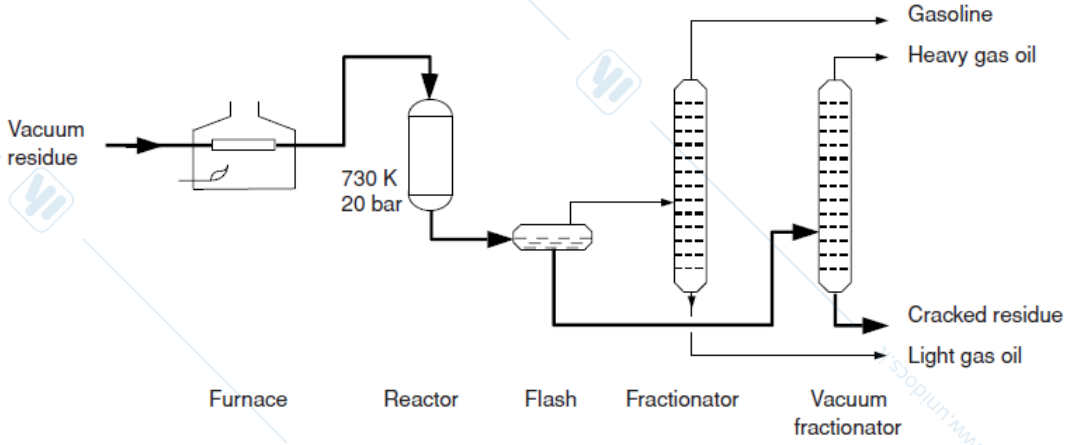
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi termici

Quando si riscalda un idrocarburo a una temperatura sufficientemente elevata, si verifica il cracking termico. Questo viene spesso definito "pirolisi" e, in modo leggermente illogico, "cracking a vapore". La pirolisi del carbone produce una miscela di gas, liquidi e residui solidi ("char"). Lo stesso processo viene applicato nei processi di conversione dell'olio. In questa sezione vengono discussi tre processi di cracking termico, ovvero il "visbreaking", il coking ritardato e il più recente processo "Flexicoking". I processi termici sono flessibili ma uno svantaggio è che, in linea di principio, si formano grandi quantità di prodotti di scarso valore. Questo è il motivo per innovazioni come il processo Flexicoking e processi ottimizzati per la produzione di alcuni tipi di coke di alta qualità.

Visbreaking

Il visbreaking, cioè la riduzione o la rottura della viscosità, è un processo di cracking termico relativamente lieve in cui la viscosità del residuo sotto vuoto è ridotta. La gravità del processo di visbreaking dipende dalla temperatura (710–760 K) e dal tempo di reazione (1–8 minuti). Di solito, viene prodotto meno del 10% in peso di benzina e prodotti più leggeri. Il prodotto principale (circa 80% in peso) è il residuo crackizzato, che ha una viscosità inferiore rispetto al residuo sotto vuoto.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

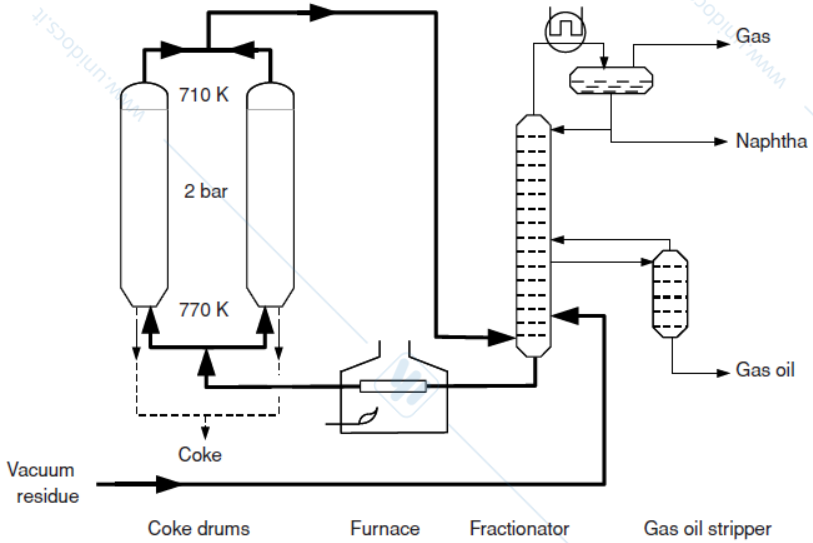
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Coking ritardato

Il coking ritardato è un processo di cracking termico con lunghi tempi di permanenza, che lo rende molto più severo del visbreaking. Di conseguenza, si forma anche un residuo solido, coke di petrolio o semplicemente coke:



Il coke è simile al carbone altamente ordinato e refrattario ed è tipicamente utilizzato come combustibile nelle centrali elettriche. In origine, l'obiettivo del coking ritardato era la riduzione al minimo della produzione di olio residuo e di altri materiali ad alto peso molecolare, ma nel corso degli anni si è riscontrato redditizio produrre alcuni tipi di coke.



L'alimentazione al coker ritardato può essere qualsiasi flusso pesante indesiderabile contenente un alto contenuto di metallo. Un alimento comune è il residuo del vuoto. L'alimentazione riscaldata viene introdotta in un tamburo di coke, che ha tipicamente un'altezza di circa 25 me un diametro di 4–9 m. Di solito, un tamburo di coke è in funzione per 16–24 ore, durante le quali si riempie di coke poroso. La carica viene successivamente introdotta nel secondo tamburo di coke, mentre il coke viene rimosso dal primo tamburo con getti d'acqua ad alta pressione.

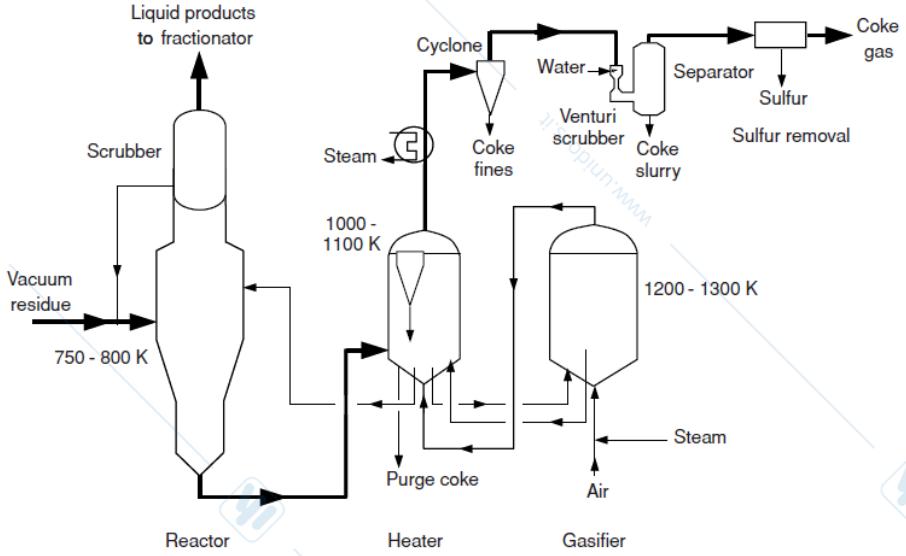
DOMANDE: *Nella cokefazione ritardata si forma il gas. È questo anche il caso del visbreaking?*

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Flexicoking

Il processo Flexicoking è stato sviluppato da Exxon per ridurre al minimo la produzione di coke. La figura mostra uno schema di flusso di questo processo.



Una carica di olio residuo viene iniettata nel reattore e messa a contatto con un letto fluido caldo di coke. Il cracking termico si verifica producendo gas, liquidi e altro coke. Il coke costituisce circa il 30% in peso dei prodotti di cracking. Le particelle di coke vengono trasportate a un riscaldatore, che è anche un letto fluido.

Qui il coke viene gassificato per reazione con vapore e ossigeno:

$$C + O_2/H_2O \rightarrow H_2, CO, CO_2, CH_4, \text{ pollutants}$$

Il gas lascia la parte superiore del gassificatore e fluisce verso il riscaldatore, dove serve a fluidificare le particelle di coke e fornire parte del calore richiesto nel reattore. Il gas in uscita dal riscaldatore viene raffreddato mediante generazione di vapore e quindi passa attraverso un ciclone e uno scrubber a gas di tipo Venturi per la rimozione delle particelle di coke. Uno scrubber Venturi è un dispositivo in cui la polvere (in questo caso il coke fine) viene rimossa da un flusso di gas mediante lavaggio con un liquido, solitamente acqua.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi catalitici

I processi catalitici sono i pilastri della lavorazione del petrolio. In effetti, i chimici e gli ingegneri chimici di questo settore hanno avuto un enorme impatto sulla disciplina della catalisi e dell'ingegneria chimica. I processi catalitici più importanti nella raffineria di petrolio, in termini di produttività, sono cracking catalitico fluido (FCC), hydrotreating, hydrocracking, reforming catalitico e alchilazione.

Numeri di ottano e cetano

La maggior parte delle frazioni petrolifere è utilizzata nel settore dei trasporti, soprattutto come benzina e diesel.

Il **numero di ottano** è una misura della qualità della benzina. Le moderne auto a benzina richiedono un numero minimo di ottano di 95 o 98 (RON). La benzina con un numero di ottano inferiore può causare danni irreversibili al motore. La quantità di benzina ottenuta dalla semplice distillazione è troppo bassa.

Il diesel è un altro importante carburante per i trasporti. L'equivalente diesel del numero di ottano è il **numero di cetano,** che in Europa dovrebbero essere almeno 49. La frazione diesel del processo di hydrocracking contribuisce in particolare a un numero di cetano elevato. I numeri di cetano sono più alti per gli alcani lineari, mentre i naftaleni, che sono composti molto aromatici, hanno i numeri di cetano più bassi. Nota che questa situazione è l'opposto per i numeri di ottano. In generale, più un idrocarburo è adatto per la combustione in un motore a benzina, meno è favorevole per la combustione in un motore diesel

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Table 3.2 *Octane numbers of various hydrocarbons and typical octane numbers of main refinery gasoline streams.*

Hydrocarbon	Octane number[a]	Boiling point (K)
n-pentane	62	309
2-methylbutane	90	301
cyclopentane	85	322
n-hexane	26	342
2-methylpentane	73	333
2,2-dimethylbutane	93	323
1-hexene	63	337
2-hexene	81	341
benzene	>100	353
cyclohexane	77	354
heptane	**0**[b]	**371**
n-octane	<0[b]	399
2-methylheptane	13	391
2,2,3-trimethylpentane	**100**[b]	**372**
1-octene	35	395
2-octene	56	398
3-octene	68	396
xylenes	>100	≈415
ethylbenzene	98	410
1,2-dimethylcyclohexane	79	403
ethylcyclohexane	41	403
methyl-tertiary-butyl-ether (MTBE)	118	328
ethyl-tertiary-butyl-ether (ETBE)	118	345
tertiary-amyl-methyl-ether (TAME)	111	359

[a]Research octane number (RON).
[b]By definition.

Table 3.3 *Typical octane numbers of gasoline base stocks.*

Gasoline	RON[a]	MON[a]
Light straight-run gasoline	68	67
Isomerate	85	82
FCC light gasoline	93	82
FCC heavy gasoline	95	85
Alkylate	95	92
Reformate	99	88

[a]Research octane number (RON); the motor octane number (MON) is generally lower, depending on the particular compound. The difference is particularly large for alkenes and aromatics.

Table 3.4 *Cetane numbers of various hydrocarbon classes and of main refinery gas oil streams (typical ranges).*

Hydrocarbon class	Cetane number
***n*-hexadecane (cetane)**	**100**[a]
n-alkanes	100–110
iso-alkanes	30–70
alkenes	40–60
cyclo-alkanes	40–70
alkylbenzenes	20–60
naphthalenes	0–20
α-methyl naphthalene	**0**[a]
straight-run gas oil	40–50
FCC cycle oil	0–25
Thermal gas oil	30–50
Hydrocracking gas oil	55–60

[a]By definition.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Benzina contro motori diesel

Le differenze tra le proprietà richieste della benzina e del gasolio derivano dalla differenza tra i principi di accensione dei motori a benzina e diesel. Nei motori a benzina la miscela premiscelata aria / carburante viene accesa da una scintilla e la combustione dovrebbe procedere con un fronte di fiamma progressivo. Pertanto, l'autoaccensione incontrollata della benzina durante la corsa di compressione è altamente indesiderata. Al contrario, nei motori diesel il carburante viene iniettato nell'aria compressa calda presente nel cilindro e deve avvenire l'autoaccensione.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Cracking catalitico

L'incentivo per il cracking catalitico è la necessità di aumentare la produzione di benzina. In origine il cracking veniva eseguito termicamente ma oggi predomina il cracking in presenza di un catalizzatore. Le materie prime sono frazioni di olio pesante, tipicamente gasolio sotto vuoto.

Il cracking è catalizzato da acidi solidi, che promuovono la rottura dei legami C – C. Gli intermedi cruciali sono i carbocationi (ioni idrocarburi caricati positivamente).

La natura dei carbocationi è ancora oggetto di dibattito. Di seguito si assumerà che si tratti di ioni carbenio "classici" e derivati di ciclopropano protonato.

Oltre alla scissione del legame C – C si verificano un gran numero di altre reazioni:

- isomerizzazione;
- protonazione, deprotonazione;
- alchilazione;
- polimerizzazione;
- ciclizzazione, condensazione (che eventualmente porta alla formazione di coke).

Il cracking catalitico comprende quindi una complessa rete di reazioni, sia intramolecolari che intermolecolari. La formazione di coke è una caratteristica essenziale del processo di cracking.

Il cracking catalitico è una delle più grandi applicazioni della catalisi: la capacità di cracking mondiale supera i 600 milioni di t / a. Il cracking catalitico è stata la prima applicazione su larga scala di letti fluidizzati. Questo spiega il nome "Fluid Catalytic Cracking" (FCC).

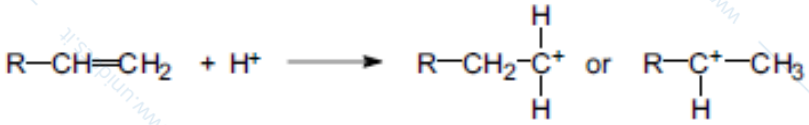
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Meccanismo di cracking

Il cracking catalitico procede tramite un meccanismo di reazione a catena in cui gli ioni organici sono gli intermedi chiave. Il ruolo del catalizzatore è quello di avviare le reazioni a catena.

Alcheni può astrarre un protone da un sito di Brønsted del catalizzatore per formare ioni carbenio:



Qui, l'alchene è un alchene terminale e si forma uno ione carbenio primario o secondario. Gli alcheni ramificati possono anche portare a ioni carbenio terziari. La probabilità dell'esistenza di questi ioni non è casuale, perché (i) la loro stabilità differisce profondamente e (ii) sono interconvertiti (ad esempio, da primario a secondario). La stabilità relativa degli ioni carbenio diminuisce nell'ordine:

terziario> secondario> primario> etile> metile

In realtà questi ioni non sono presenti in quanto tali ma formano specie etossiliche. Per la discussione qui è sufficiente trattarli come ioni carbenio adsorbiti.

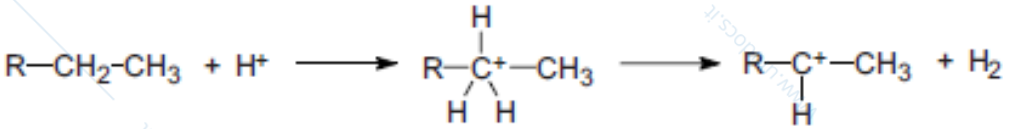
DOMANDA: Perché gli ioni etile e metile carbenio sono meno stabili di altri ioni carbenio primari?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

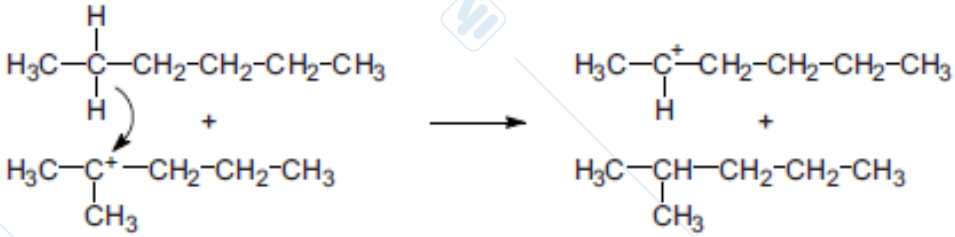
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Meccanismo di cracking

Alcani sono molto stabili e reagiscono solo ad alta temperatura in presenza di acidi forti. Reagiscono tramite ioni carbonio con la formazione di H_2:



Lo ione formato dopo l'aggiunta del protone contiene un atomo di carbonio coordinato penta ed è indicato come ione carbonio. Si decompone facilmente in ione carbenio e H_2. In un mezzo in cui sono presenti ioni carbenio, il trasferimento di uno ione idruro a uno ione carbenio può essere la via predominante:

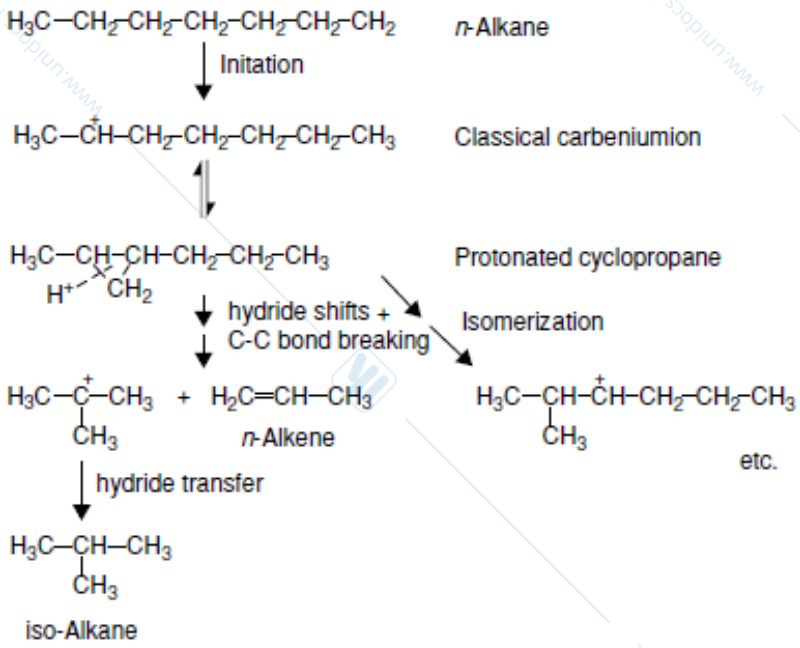


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

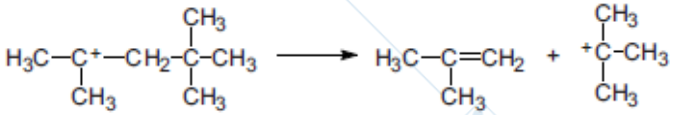
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Meccanismo di cracking

La presenza di ioni carbenio dà luogo a una varietà di reazioni. L'isomerizzazione avviene tramite intermedi ciclopropanici protonati:



La reazione essenziale degli ioni carbenio nel cracking catalitico è *scissione di legami CC.* Per esempio:



Questa reazione genera uno ione carbenio più piccolo e una molecola di alchene. La velocità di reazione dipende dalla stabilità relativa del reagente e degli ioni carbenio prodotto. Quando entrambi sono terziari, come nell'esempio sopra, la reazione è rapida. Tuttavia, se uno ione carbenio lineare subisce la rottura del legame C – C, si formerebbe uno ione carbenio primario altamente instabile e la reazione sarebbe molto lenta.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

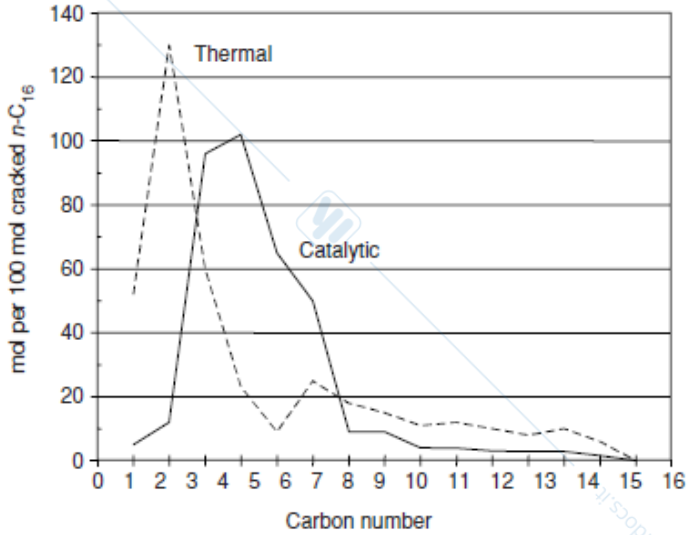
Meccanismo di cracking

Un certo numero di spostamenti dell'idruro e l'effettiva rottura del legame C – C determinano la formazione di un alchene lineare e uno ione carbenio terziario. Quest'ultimo viene convertito in un iso-alcano mediante trasferimento di idruro in una molecola neutra.

La molecola neutra diventa quindi un nuovo ione carbenio e la catena continua. L'isomerizzazione di alcani lineari in alcani ramificati può avvenire in modo simile. Naturalmente, è sempre possibile il cracking di alcani isomerizzati e l'isomerizzazione di frammenti di cracking sufficientemente grandi.

Le seguenti regole valgono per il cracking catalitico:

- Il cracking si verifica β contro + carica;
- Si formeranno 1-alcheni;
- Catene più corte di C_7 non sono o sono appena incrinati.



La figura mostra la differenza nella distribuzione del prodotto risultante dal cracking termico e catalitico di n-esadecano.

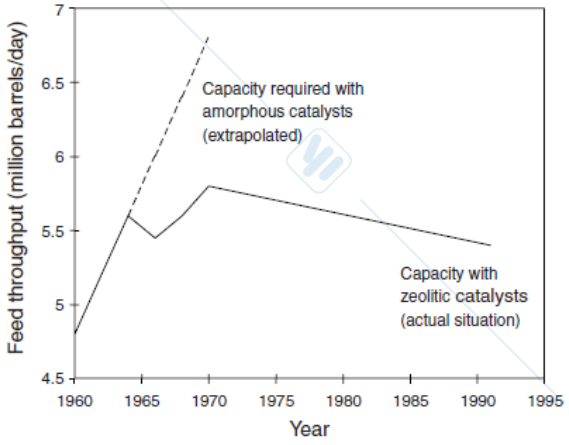
DOMANDE: Spiegare perché le distribuzioni del prodotto del cracking termico e catalitico raggiungono il picco a diversi numeri di carbonio. (Suggerimento: confronta i meccanismi di reazione del cracking termico e catalitico.)

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Catalizzatori per cracking catalitico

I tipi di catalizzatori utilizzati nel cracking catalitico sono cambiati radicalmente nel corso degli anni. In passato, il tricloruro di alluminio ($AlCl_3$) sono state utilizzate soluzioni, che hanno provocato grandi problemi tecnici come corrosione e flussi di rifiuti estesi. Successivamente, sono stati utilizzati catalizzatori solidi. Successivamente, sono stati utilizzati catalizzatori solidi. Dal meccanismo di cracking descritto in precedenza è evidente che il cracking catalitico richiede catalizzatori acidi. Il miglioramento dei catalizzatori di cracking è stato cruciale nello sviluppo del processo di cracking catalitico. Inizialmente sono state utilizzate argille trattate con acido. Successivamente, è emerso che i materiali sintetici, in particolare le silice-allumine amorfe, avevano proprietà superiori grazie alla loro maggiore attività, maggiore stabilità termica e all'attrito e migliore struttura dei pori. Un grande passo avanti nel cracking catalitico è stata la scoperta delle zeoliti, che sono catalizzatori ancora migliori: sono più attivi e più stabili (meno coke, maggiore stabilità termica).



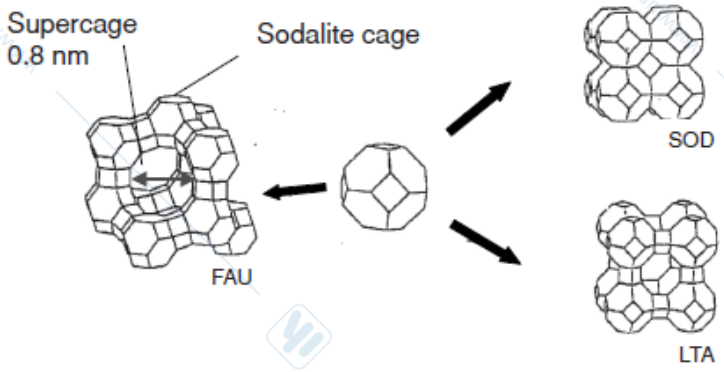
La figura mostra che con le zeoliti la resa del mangime può essere molto inferiore a parità di resa del prodotto. Con gli attuali catalizzatori zeolitici è necessario processare molto meno gasolio in un'unità FCC rispetto a quanto sarebbe avvenuto con i primi catalizzatori amorfi.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Catalizzatori per cracking catalitico

A differenza della silice-allumina amorfa, che contiene siti con resistenze acide molto diverse, molte zeoliti contengono siti acidi (forti) molto ben definiti. Il zeoliti utilizzate in FCC sono strutture tridimensionali costruite con SiO_4 e AlO_4 tetraedri, che si uniscono condividendo gli ioni di ossigeno. La struttura definitiva dipende dal rapporto Si / Al, che può variare da 1 a> 12.



Porosity range	Pore diameter (nm)
Micro pores	<3
Meso pores	3–50
Macro pores	>50

Le zeoliti hanno molte caratteristiche interessanti. Importanti per FCC sono la loro elevata acidità, la loro bassa tendenza alla formazione di coke e la loro elevata stabilità termica.

Inoltre, i pori sono troppo piccoli per gran parte del mangime. Inoltre, a causa dei piccoli diametri dei pori, le dimensioni dei cristalli devono essere estremamente piccole per minimizzare i limiti di trasferimento di massa interni. Pertanto, le particelle di zeolite vengono diluite con silice-allumina, un materiale a matrice macro / meso-poroso.

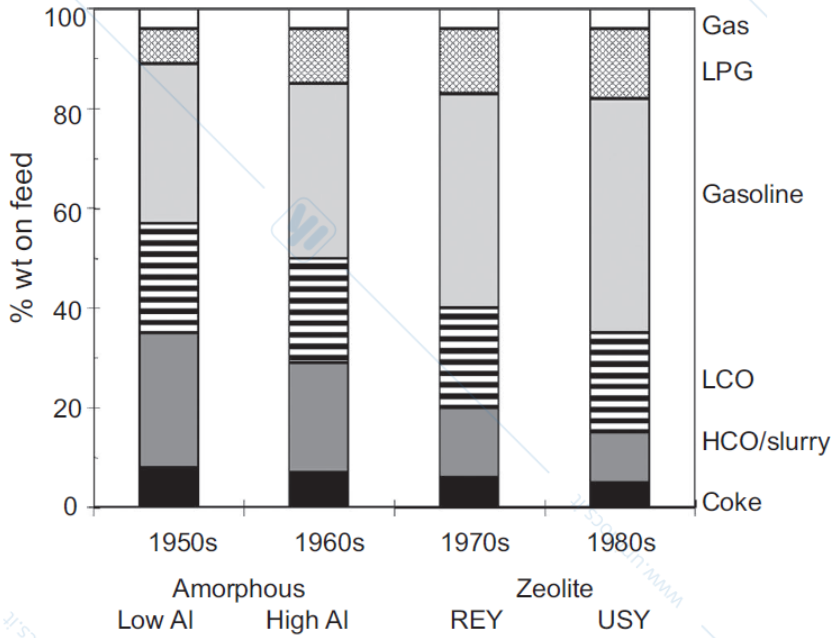
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Distribuzione del prodotto

L'alimentazione a un cracker catalitico è solitamente un gasolio atmosferico o sotto vuoto, ma possono essere elaborate anche altre cariche pesanti. Le rese in benzina con i presenti catalizzatori sono comprese tra il 40 e il 50% in peso. La formazione della coca cola è una benedizione mista; il coke disattiva il catalizzatore, quindi è necessaria la rigenerazione del catalizzatore. La rigenerazione avviene tramite combustione in aria a 973 K:

$$C \xrightarrow{O_2} CO/CO_2$$

Questa reazione è altamente esotermica. Considerando che il cracking è un processo endotermico, un'eccellente combinazione di questi processi si suggerisce: i due sono accoppiati e la rigenerazione fornisce l'energia necessaria per l'operazione di cracking endotermico!



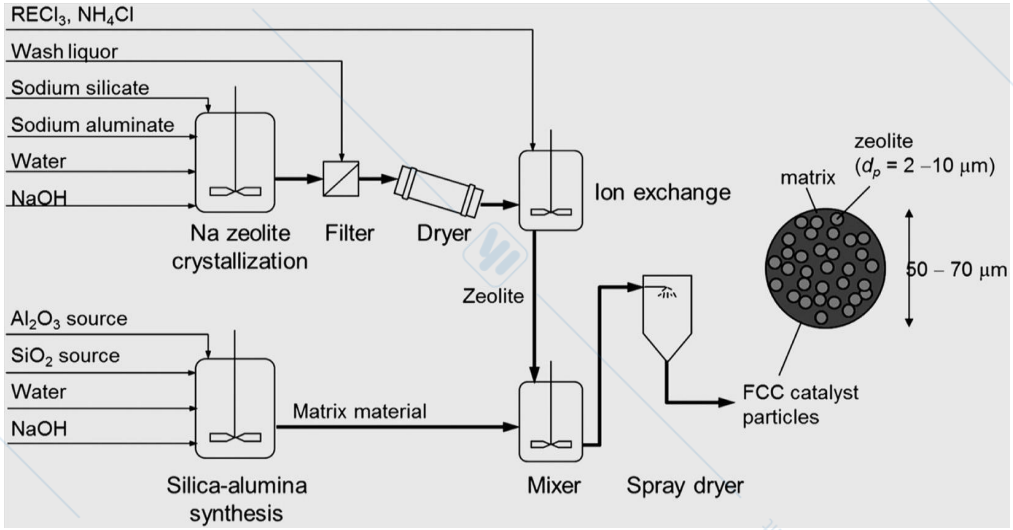
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sintesi di catalizzatori commerciali di cracking

La figura illustra la produzione di catalizzatori di cracking commerciali. I cristalli di zeolite vengono formati in un reattore a serbatoio agitato. Dopo il lavaggio vengono scambiati ioni con ioni di terre rare (RE), introdotti come cloruro: $RECl_3$ (le zeoliti non sono acide nella forma di sodio, dopo lo scambio di ioni sodio con ioni di terre rare lo sono). In un altro reattore a vasca agitata si produce silice-allumina amorfa.

I due slurry vengono miscelati ed essiccati in uno spray dryer, producendo una polvere fine di particelle di catalizzatore costituita da una “matrice” di siliceallumina con i cristalli di zeolite dispersi in essa.

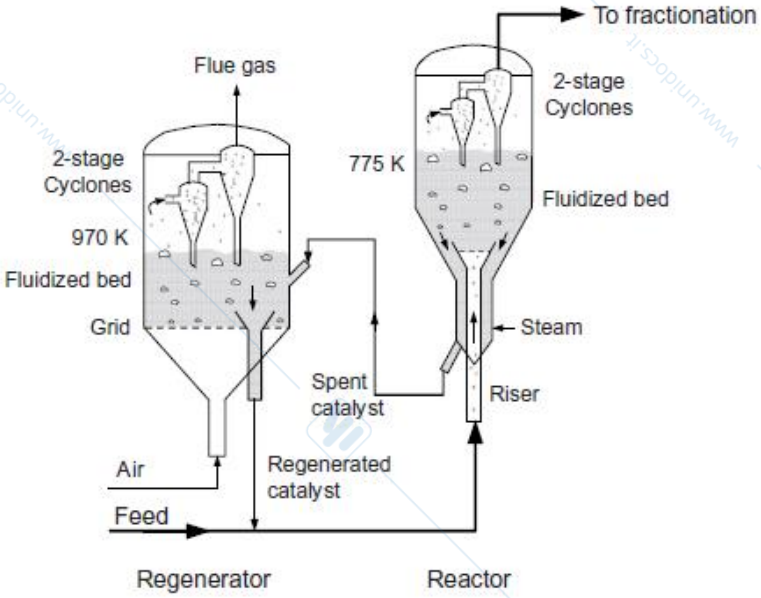


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi FCC

In origine, i reattori a letto fisso e a letto mobile venivano utilizzati per il processo di cracking catalitico, ma oggi il processo predominante è il Fluid Catalytic Cracking (FCC). I primi processi FCC erano basati su letti fluidizzati, in Figura:



Nel reattore il calore viene consumato dalle reazioni di cracking, mentre nell'unità di rigenerazione viene prodotto calore.

Il catalizzatore viene fatto circolare continuamente tra i due reattori a letto fluidizzato e funge da veicolo per trasportare il calore dal rigeneratore al reattore.

L'uso di un reattore a letto fluido per il cracking catalitico presenta alcuni svantaggi. In primo luogo, si verificano differenze relativamente grandi nel tempo di permanenza degli idrocarburi, il che si traduce in una distribuzione del prodotto tutt'altro che ottimale. In secondo luogo, il reattore a letto fluido agisce come un reattore a serbatoio continuamente agitato (CSTR) per quanto riguarda le particelle di catalizzatore, causando la distribuzione dell'età.

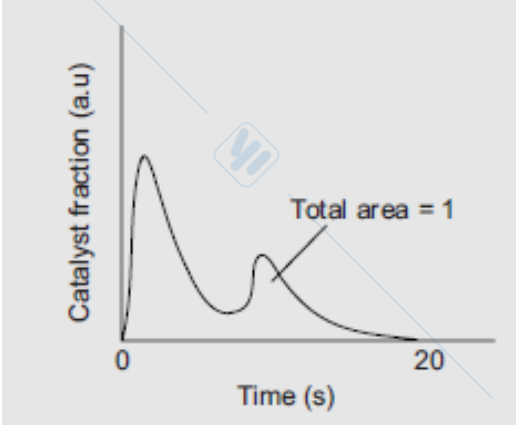
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Idrodinamica effettiva nel reattore Riser

Nei processi moderni, i reattori riser vengono applicati per la reazione di cracking, perché sono più vicini ai reattori a flusso a spina

Sebbene il flusso di particelle di catalizzatore in un reattore riser mostri un comportamento molto più plug-flow rispetto al flusso in un reattore a letto fluidizzato, un riser non è certamente un reattore plug-flow ideale. La spiegazione è la seguente: il catalizzatore scorre verso l'alto nel nocciolo del reattore, dando una distribuzione del tempo di permanenza relativamente stretta di circa due secondi. In corrispondenza della parete del reattore, tuttavia, il catalizzatore scivola verso il basso a causa dell'attrito. Ciò si traduce in una frazione delle particelle di catalizzatore che hanno un tempo di permanenza nell'intervallo di 10-20 secondi. I reattori riser di corrente sono dotati di componenti interni per ottenere una distribuzione più nitida del tempo di residenza.

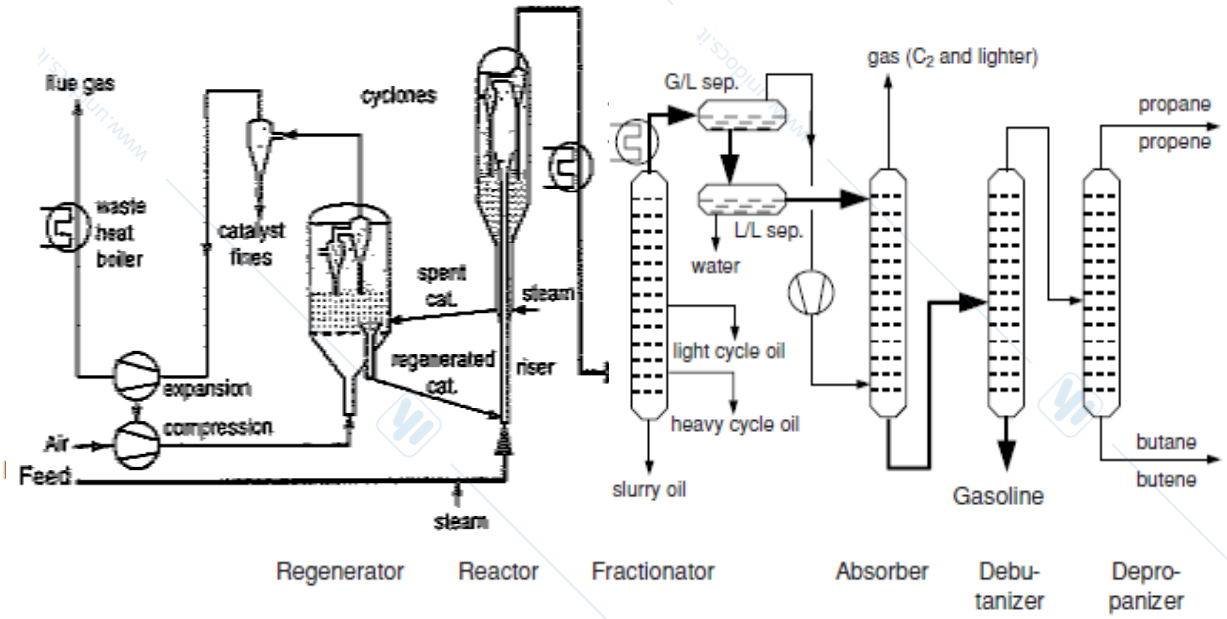


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi nella raffineria di petrolio

In passato, i reattori riser non potevano essere impiegati perché il catalizzatore originariamente non era sufficientemente attivo per applicare la tecnologia riser. Quindi, il cambiamento nella tecnologia è stato guidato da una combinazione di miglioramento del catalizzatore e intuizioni di ingegneria della reazione chimica



	Reactor	Regenerator
Temperature (K)	775	973
Pressure (bar)	1	2
Residence time	1–5 s	minutes/half hour

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Problemi ambientali

L'unità FCC è una delle unità più inquinanti della raffineria. Durante la rigenerazione del catalizzatore ossidi di zolfo, denominati SO_x ($COSÌ_2$ e così 3 con SO_2 / $COSÌ_3$ > 10), si formano per ossidazione dello zolfo presente nel coke. Oltre a SO_x, NO_x (NO e NO_2) è formato. A seconda delle normative, il SO_x e NO_x potrebbe essere necessario ridurre le emissioni nei fumi. La riduzione del NO_x il contenuto nel gas di combustione è tipicamente ottenuto mediante riduzione catalitica selettiva (SCR). Lo zolfo lascia l'unità FCC come composti contenenti zolfo nei prodotti liquidi, come SO_x nei fumi e come acido solfidrico (H_2S) nel gas leggero proveniente dall'unità di frazionamento.

"Product"	% of sulfur in feed	ton/day* S (SO_2)
H_2S	50 ± 10	83.6
liquid products	43 ± 5	71.9
coke → SO_x	7 ± 3	11.7 (23.3)

* 50 000 barrels/day unit, 500 tons catalyst inventory, 50 000 ton/day catalyst circulation rate, catalyst to oil ratio = 6 kg/kg, feedstock 2 wt% sulfur.

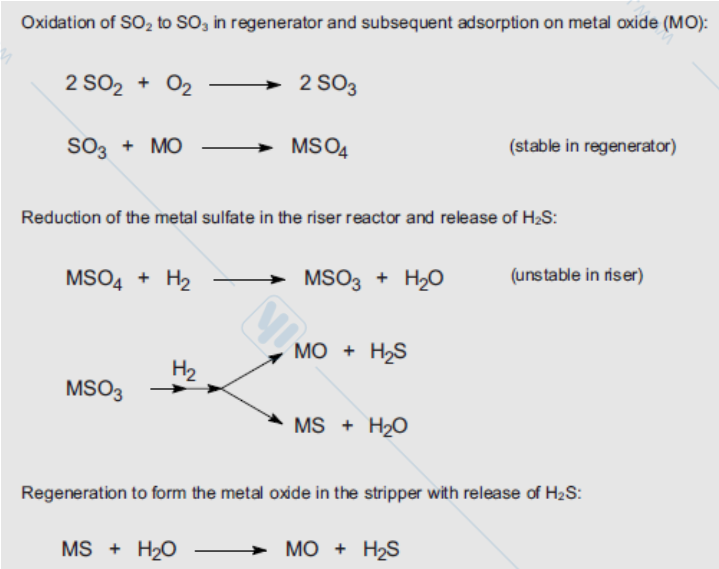
Per ridurre il contenuto di zolfo nei prodotti FCC, lo zolfo deve essere tenuto fuori dall'alimentazione FCC o rimosso dai prodotti. La quantità di zolfo nel mangime può essere ridotta mediante hydrotreating, fornendo così quantità di zolfo inferiori in tutti e tre flussi di prodotto. Un altro metodo di SO_x il controllo è riservato solo al processo FCC.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Riduzione di SO_x emissioni da unità FCC

La figura mostra il principio della rimozione di SO_2 in un'unità FCC. Implica l'aggiunta di un ossido di metallo (ad esempio, MgO, CeO o Al_2O_3), che cattura l'SO_x nel rigeneratore e lo rilascia come H_2S nel reattore e stripper. COSÌ $_x$ la rimozione si basa sulla differenza di stabilità di solfati e solfiti. Viene scelto un ossido in modo tale che il solfato (formato dalla reazione con SO_x) è stabile in condizioni ossidanti (nel rigeneratore) e instabile in condizioni riducenti (nel montante).



L'ossido metallico può essere incorporato nel catalizzatore FCC o aggiunto come fase solida separata. Quest'ultima opzione ha il vantaggio che l'alimentazione di ossido di metallo è flessibile e può essere regolata per mangimi con diversi contenuti di zolfo. Le trappole di zolfo disponibili in commercio possono rimuovere fino all'80% dello zolfo dal rigeneratore.

Con la domanda di benzina in aumento e il mercato dell'olio combustibile pesante in declino, le unità FCC trattano materie prime sempre più pesanti con un contenuto di zolfo più elevato. Sicuramente per questi carichi pesanti è necessario un hydrotreating per rispettare gli standard di benzina e gas di combustione.

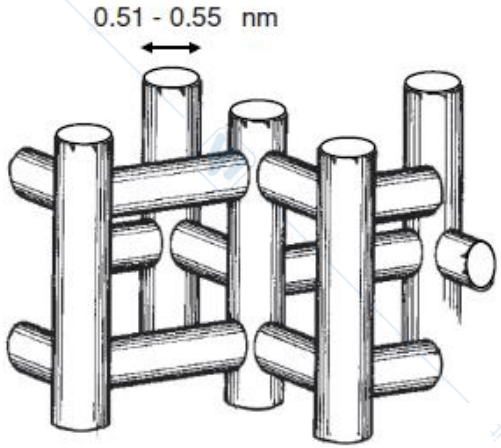
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di alcheni inferiori

C'è un incentivo crescente per la produzione di quantità maggiori di C_3 e C_4 alcheni nelle unità FCC, perché sono preziosi come materie prime petrolchimiche.

Le unità FCC in Medio ed Estremo Oriente hanno il solo scopo di produrre materie prime petrolchimiche, in particolare propene e aromatici. La produzione di quantità maggiori di alcheni inferiori può essere ottenuta aggiungendo una piccola quantità di zeolite ZSM-5 a un catalizzatore di zeolite Y convenzionale. non a quelli più ramificati e ai composti aromatici. Pertanto, gli idrocarburi a basso numero di ottano in particolare sono crackizzati in ZSM-5, che ha l'ulteriore vantaggio di migliorare la qualità della benzina grazie alla formazione di aromatici, sebbene a scapito della resa della benzina.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Lavorazione di materie prime più pesanti

Molte moderne unità FCC sono progettate per trattare quantità significative di residui di vuoto. Il cracking catalitico di questo residuo pesante è diventato possibile come risultato di reattori e stripper migliorati, iniezione di alimentazione migliorata e separazione gas / solido e l'uso del raffreddamento del catalizzatore nel rigeneratore o in una seconda zona di rigenerazione per rimuovere il calore in eccesso. Ciò è necessario perché il cracking del residuo del vuoto genera molto più coke rispetto al cracking delle alimentazioni FCC convenzionali e il calore in eccesso viene generato quando il coke extra viene bruciato dal catalizzatore.

Un altro problema del residuo sotto vuoto è che il suo contenuto di metallo (principalmente nichel e vanadio) può essere molto alto, con conseguente distruzione del catalizzatore, aumento della formazione di coke e riduzione della resa del prodotto. Inoltre, il residuo del vuoto contiene più zolfo rispetto ai mangimi convenzionali, il che porta a un'elevata quantità di zolfo nei prodotti e nel gas di scarico del rigeneratore. Pertanto, il residuo viene prima idrotrattato prima di inviarlo all'unità FCC.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

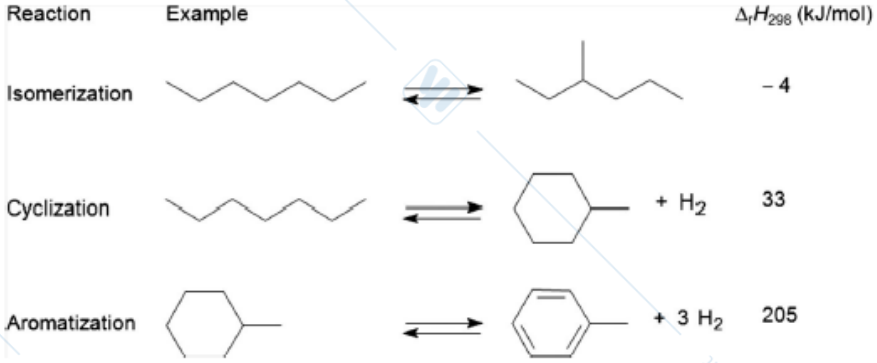
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Riforma catalitica

Il reforming catalitico è un processo chiave nella produzione di componenti per benzina con un numero elevato di ottani. Svolge anche un ruolo importante nella produzione di aromatici per l'industria chimica. Inoltre, il reforming catalitico è una delle principali fonti di idrogeno. Le materie prime sono nafta di prima distillazione e altri mangimi nell'intervallo di ebollizione della benzina (circa C_6 –C_{11}). Durante il reforming catalitico, la variazione del peso molecolare dell'alimentazione è relativamente piccola, poiché il processo prevede principalmente il riarrangiamento interno degli idrocarburi.

Reazioni e termodinamica

La figura mostra esempi delle principali reazioni che si verificano durante il reforming catalitico

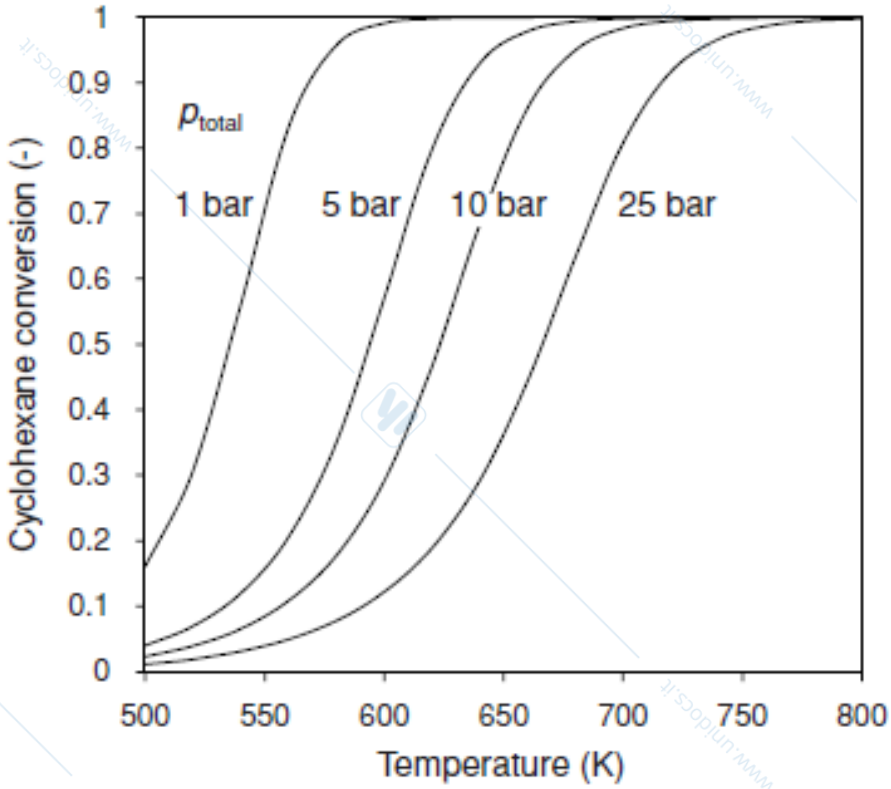


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ad eccezione dell'isomerizzazione, che comporta solo una variazione di entalpia minore, tutte le reazioni che si verificano durante il reforming catalitico sono da moderatamente a altamente endotermiche, in particolare la deidrogenazione dei nafteni (aromatizzazione), che è la reazione predominante durante il reforming.

Component	Feed	Product
Alkanes	45–55	30–50
Alkenes	0–2	0
Naphthenes	30–40	5–10
Aromatics	5–10	45–60



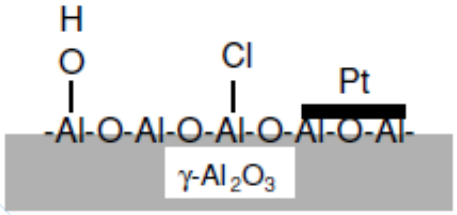
Una reazione laterale particolarmente indesiderabile che deve essere affrontata è la formazione di coke come risultato del cracking termico. Il metano aggiuntivo si forma per reazione del coke con l'idrogeno. Altre reazioni indesiderate che si verificano sono la formazione di alcani leggeri ($<C_5$) per hydrocracking di alcani e nafteni e per idrodealchilazione di aromatici come toluene ed etilbenzene

Le condizioni di reazione termodinamicamente favorevoli sono alta temperatura e bassa pressione. A pressione atmosferica la conversione termodinamicamente ottenibile è essenzialmente del 100% a temperature superiori a 620 K. A pressioni più elevate sono necessarie temperature molto più elevate per conversioni elevate.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Le reazioni di deidrogenazione e aromatizzazione sono catalizzate da catalizzatori metallici. Le reazioni di isomerizzazione e cracking procedono tramite ioni carbenio e, pertanto, richiedono un catalizzatore acido. Nel reforming catalitico, i catalizzatori sono costituiti da platino metallico (il che spiega perché viene spesso utilizzato anche il nome Platforming) disperso su allumina. I catalizzatori bimetallici di nuova generazione contengono anche renio ("Rheniforming") o iridio per aumentare la stabilità del catalizzatore. Il supporto di allumina ha una certa acidità, che viene migliorata aggiungendo cloro.



Pretrattamento del mangime

Il platino, il metallo principale della maggior parte dei catalizzatori di reforming catalitico, è sensibile alla disattivazione da parte di idrogeno solforato, ammoniaca e composti organici di azoto e zolfo. Pertanto, è richiesto il pretrattamento della nafta mediante hydrotreating. Lo zolfo organico
e i composti azotati vengono convertiti cataliticamente con idrogeno in idrogeno solforato (H_2S) e ammoniaca (NH_3), che vengono quindi rimossi dalla corrente di idrocarburi in uno stripper. L'idrogeno necessario per l'idrotrattamento è ottenuto dal
riformatore catalitico.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

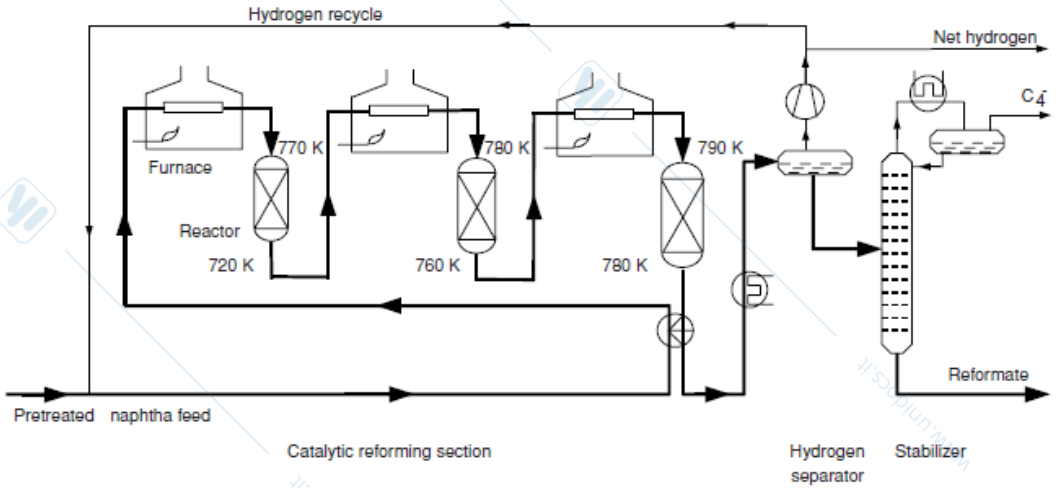
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi di riforma

La questione più importante nello sviluppo di un processo di reforming catalitico è trovare un compromesso tra il numero di ottano ottimale e la resa del prodotto (bassa pressione dell'idrogeno ottimale) e la stabilità ottimale del catalizzatore, cioè la formazione minima di coke (alta pressione dell'idrogeno ottimale). I due principali tipi di processi applicati nel reforming catalitico sono *reforming semiregenerativo (* SRR) e *reforming rigenerativo continuo (* CRR).

Riforma semi-rigenerativa (SRR)

Le unità SRR sono costituite da più reattori adiabatici a letto fisso (da tre a quattro) in serie con riscaldamento intermedio. Le prime unità SRR (~ 1950) sono stati azionati a una pressione relativamente alta (25-35 bar) per massimizzare la durata del catalizzatore. Lo sviluppo di catalizzatori migliorati che avevano una minore tendenza alla formazione di coke ha consentito il funzionamento a pressioni inferiori (15–20 bar), pur mantenendo la stessa durata del catalizzatore (tipicamente un anno).



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi nella raffineria di petrolio

Una certa disattivazione del catalizzatore, principalmente dovuta alla deposizione di coke, è inevitabile. È prassi normale bilanciare l'attività ridotta aumentando gradualmente la temperatura. Questo aumento della temperatura, tuttavia, si traduce in selettività inferiori e tassi più elevati di deposizione di coke. Il catalizzatore viene rigenerato dopo 0,5-1,5 anni bruciando accuratamente i depositi di coke in aria diluita con l'unità portata fuori corrente. Il catalizzatore viene anche trattato con cloro (Cl_2) per reintegrare il contenuto di Cl del catalizzatore, che viene ridotto dalla fase di rimozione del coke, e per disperdere nuovamente il platino.

Riforma completamente rigenerativa

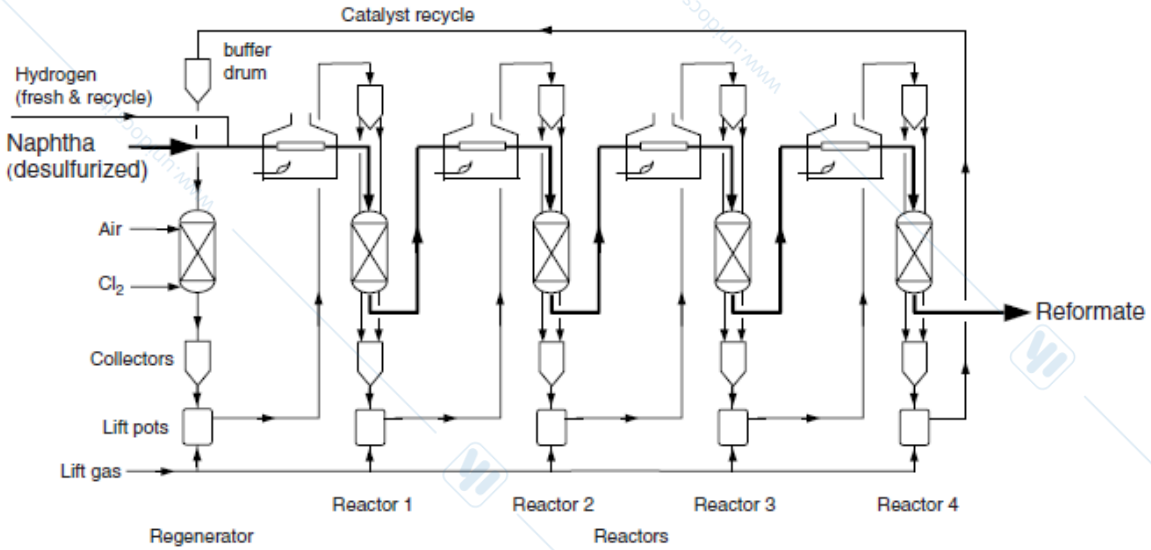
Per un'ulteriore riduzione della pressione di esercizio per migliorare il numero di ottano del prodotto e la resa sui prodotti liquidi e sull'idrogeno, lo sviluppo del catalizzatore non è sufficiente. Pertanto, erano necessarie innovazioni di processo. Negli anni '60, *completamente rigenerativo*
o *reforming rigenerativo ciclico* è stato sviluppato. Questa tecnologia utilizza ancora reattori a letto fisso, ma è presente un ulteriore reattore "oscillante". È così possibile mettere fuori linea un reattore, rigenerare il catalizzatore e poi rimettere in linea il reattore. In questo modo la rigenerazione è possibile senza portare fuori corrente l'unità di reforming e perdere produzione, il che significa che è possibile utilizzare una pressione parziale di idrogeno inferiore, e quindi una pressione di esercizio.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Riforma rigenerativa continua (CRR)

Una vera innovazione è stato il reformer catalitico con letto di catalizzatore mobile, che ha consentito la rigenerazione continua del catalizzatore, ovvero il processo CRR



Il catalizzatore rigenerato entra nel primo reattore in alto. Il catalizzatore ritirato dal fondo entra nel reattore successivo e così via. Il catalizzatore dal quarto reattore viene inviato al rigeneratore. Un flusso continuo di particelle di catalizzatore è fondamentale per questo sistema. In pratica, vengono utilizzate particelle sferiche. L'elaborazione a valle del riformato grezzo è simile a quella del processo SRR.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

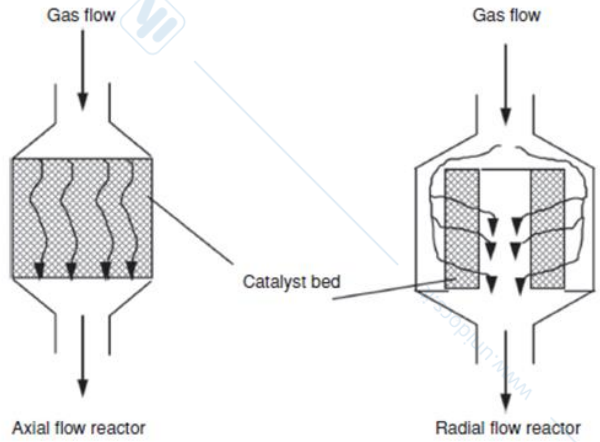
Riassumendo, i diversi processi differiscono principalmente per il modo e la frequenza di rigenerazione del catalizzatore, che a sua volta determina la pressione e la temperatura di esercizio, e quindi la qualità e la resa del prodotto.

	Semi	Fully	Continuous
Feed H_2/HC (mol/mol)	10	4–8	4–8
Pressure (bar)	15–35	7–15	3–4
Temperature (K)	740–780	740–780	770–800
Catalyst life	0.5 – 1.5 y	days – weeks	days – weeks

Il reforming catalitico viene applicato principalmente per migliorare le proprietà della benzina, ma è anche utilizzato per la produzione di aromatici. In questo caso le condizioni operative sono un po 'più severe (temperatura più alta, pressione più bassa) rispetto a quelle per la produzione di benzina ad alto numero di ottano.

Reattori

Durante la reazione l'atmosfera si riduce, ma durante la rigenerazione si ossida. Nei processi semi-rigenerativi e completamente rigenerativi ciò richiede materiali in grado di resistere a queste condizioni cicliche. In tutti i processi di reforming catalitico che sono stati discussi vengono impiegati reattori adiabatici a letto fisso o mobile. Inizialmente sono stati utilizzati reattori a flusso assiale, ma in seguito sono stati introdotti spesso reattori a flusso radiale a causa della loro minore caduta di pressione.

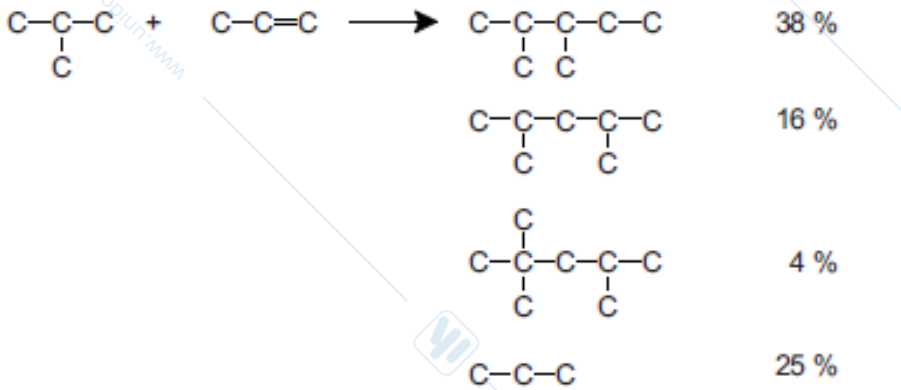


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Alchilazione

L'alchilazione è la reazione dell'isobutene con alcheni per formare alcani ramificati più alti ("alchilato"). L'obiettivo è la produzione di componenti della benzina con un alto numero di ottano da alcheni a basso peso molecolare (propene, buteni e penteni) e isobutano. I vantaggi dell'alchilazione sono che le molecole della fase gassosa vengono eliminate e si forma un prezioso prodotto liquido, cioè benzina con alto numero di ottani (da 87 a 98).



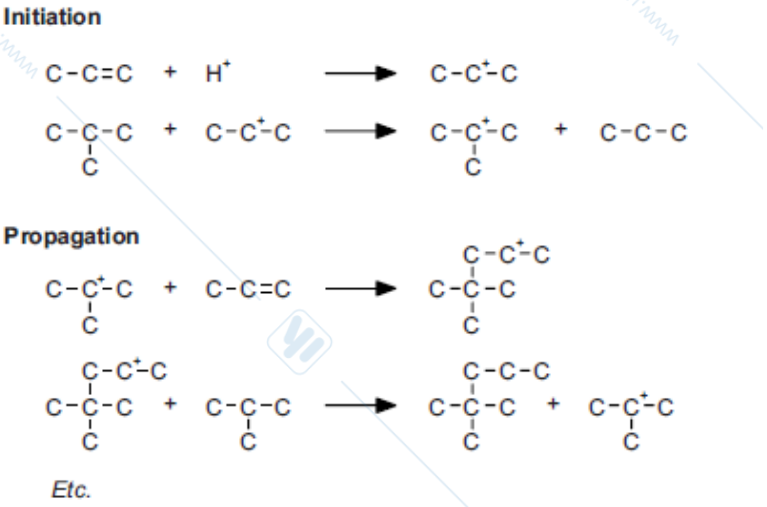
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazioni

Un esempio è l'alchilazione dell'isobutano con propene che dà i prodotti mostrati nello schema. La reazione di alchilazione avviene tramite ioni carbenio, come mostrato nello Schema per l'alchilazione del propene con isobutano.

Oltre all'alchilazione, si verificano reazioni collaterali indesiderate, in particolare oligomerizzazione / polimerizzazione dell'alchene. In tal caso il catione formato nella reazione di inizio può reagire con una molecola di alchene (in questo esempio propene) dando luogo a oligomeri ($2C_3H_6 \rightarrow C_6H_{12} \rightarrow C_9H_{15}$, eccetera.). Questa è sia una reazione altamente indesiderata che relativamente facile, che può prevalere a meno che l'isobutano non sia presente in grande eccesso. Altre reazioni collaterali sono il trasferimento di idrogeno, la sproporzione e il cracking.



DOMANDE:

Perché viene utilizzato l'isobutano e non il n-butano? Quale alchene produrrà il più alto numero di ottano alchilato?

Quali sarebbero le fonti di isobutano e alcheni?

L'alchilazione è una reazione esotermica. Il calore sviluppato quando l'isobutano viene alchilato con propene è di circa 80 kJ / mol alchilato prodotto. L'alchilazione è quindi favorita termodinamicamente dalla bassa temperatura. È anche favorito dall'alta pressione, poiché il numero di moli è ridotto nella reazione.

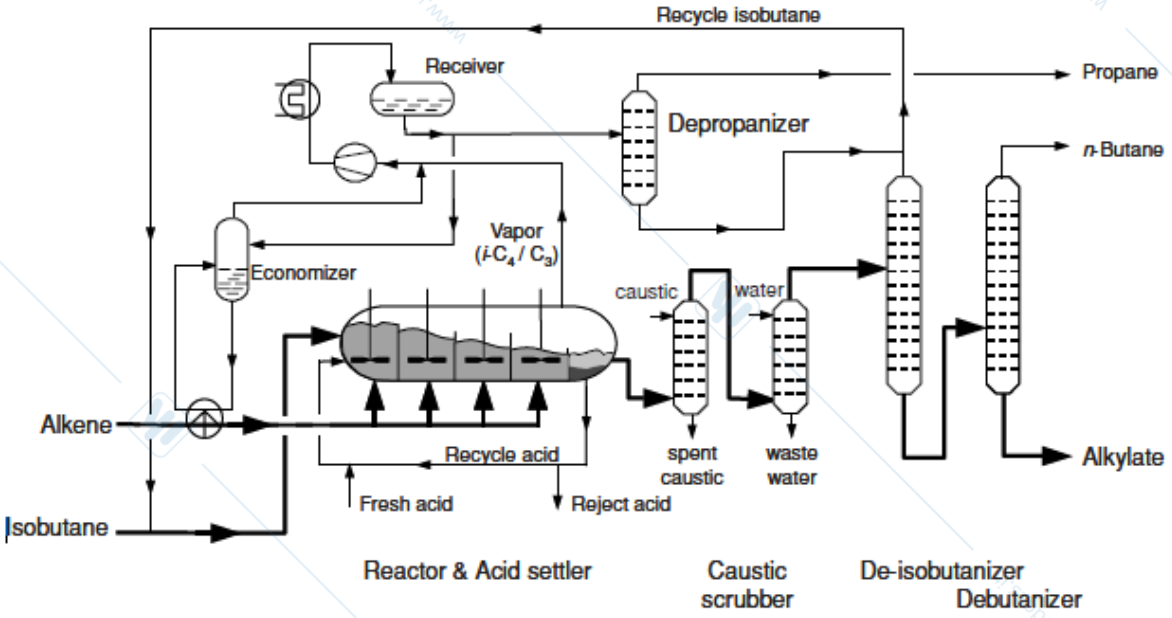
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi che utilizzano acidi liquidi come catalizzatore

Vengono utilizzati due tipi di catalizzatori acidi liquidi, acido fluoridrico (HF) e acido solforico ($H_2COSÌ_4$). Il processo con acido solforico è il più antico dei due. In questo processo, la temperatura del reattore deve essere mantenuta al di sotto di 293 K per evitare un consumo eccessivo di acido a seguito di reazioni di ossidoriduzione, che provocano la formazione di catrame e anidride solforosa. Pertanto, è richiesto il raffreddamento criogenico. Esistono due tecnologie principali per l'alchilazione con acido solforico, il processo di autorefrigerazione concesso in licenza da Exxon Research and Engineering e il processo di refrigerazione degli effluenti (o indiretti), concesso in licenza da Stratford Engineering Corporation.

Alchilazione con acido solforico in cascata di reattori con autorefrigerazione (Exxon R&E).



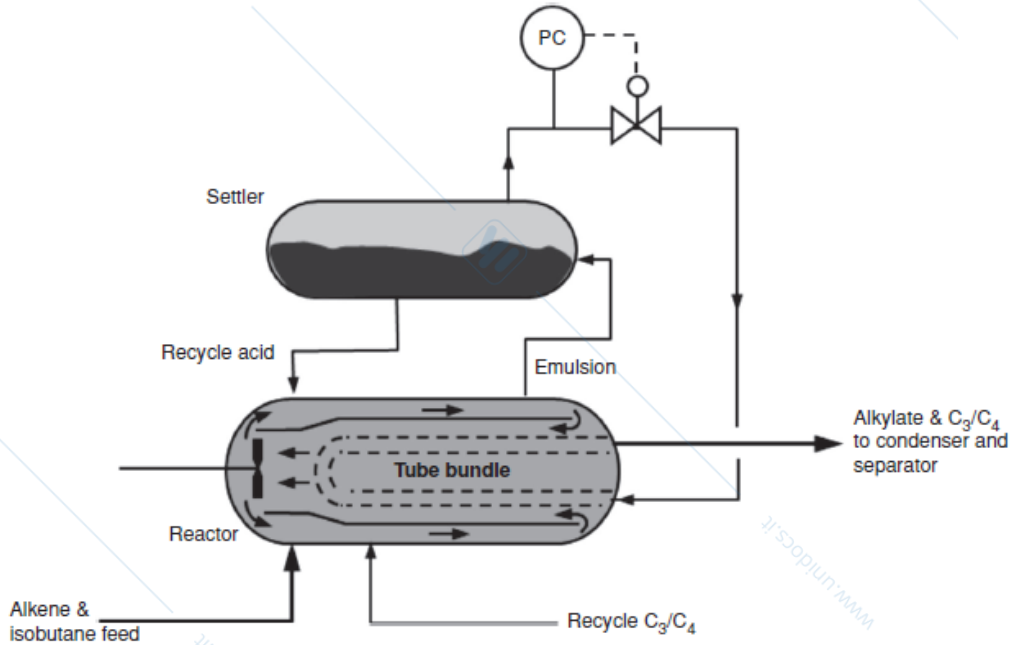
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi che utilizzano acidi liquidi come catalizzatore

La miscela idrocarburo / acido è un'emulsione, che viene separata nell'ultimo compartimento del recipiente del reattore, il sedimentatore. La fase acida viene riciclata al reattore. La fase idrocarburica viene neutralizzata mediante un lavaggio caustico (ad es. Con NaOH) e quindi frazionata in due colonne di distillazione. In primo luogo, l'isobutano viene recuperato per il riciclaggio; poi qualsiasi *n*- il butano presente viene rimosso per fornire alchilato come prodotto di fondo. Il frazionamento può essere effettuato anche in una torre, con rimozione di *n*- butano come un flusso laterale.

Il calore di reazione viene rimosso mediante evaporazione di idrocarburi, in particolare isobutano e un po 'di propano, che possono essere presenti nella carica o formati nella reazione. I vapori vengono compressi e liquefatti. Una parte di questo liquido viene vaporizzata in un economizzatore, che è un flash drum a pressione intermedia, per raffreddare l'alimentazione di alchene. Il resto viene inviato a un depropanizzatore per la rimozione del propano, che altrimenti si accumulerebbe nel sistema. L'isobutano dal fondo del depropanizzatore viene riciclato nel reattore. La figura mostra la sezione del reattore del processo di refrigerazione degli effluenti, concesso in licenza da Stratford Engineering Corporation.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi che utilizzano acidi liquidi come catalizzatore

La pressione in questo sistema di reattore viene mantenuta relativamente alta (4 bar) per impedire la vaporizzazione di idrocarburi leggeri nel reattore e nel sedimentatore. L'alimentazione di idrocarburi e l'acido di riciclo formano un'emulsione per azione della girante. Questa emulsione circola attraverso il reattore. Parte dell'emulsione fluisce nel sedimentatore, dove la fase idrocarburica viene separata dalla fase acida. Gli idrocarburi dal sedimentatore vengono fatti passare attraverso una valvola di controllo della pressione e parzialmente evaporati. La miscela di idrocarburi bifase fredda viene fatta passare attraverso un gran numero di serpentine di raffreddamento contenute all'interno del reattore ed è ulteriormente evaporata. I vapori delle serpentine di raffreddamento vengono indirizzati al sistema di refrigerazione dopo la separazione dall'alchilato.

Uno dei problemi principali del processo di alchilazione dell'acido solforico è il consumo di acido (circa 100 kg / t di prodotto!). I processi alternativi dell'acido fluoridrico sono più favorevoli a questo riguardo. Con questi processi, il consumo di acido è inferiore di due ordini di grandezza.

Lo schema di processo per l'alchilazione con acido fluoridrico è paragonabile a quello dell'alchilazione con acido solforico. La differenza più importante è l'installazione di un rigeneratore per acido fluoridrico nel processo dell'acido fluoridrico. Un altro vantaggio del processo di alchilazione dell'acido fluoridrico è che la reazione può essere condotta a temperature più elevate; poiché l'acido fluoridrico è un acido gassoso non ossidante, la reazione può essere condotta a 310 K, il che elimina la necessità di raffreddamento criogenico.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi che utilizzano acidi liquidi come catalizzatore

La tabella seguente mostra le condizioni di processo tipiche per l'alchilazione isobutano / butene.

Catalyst	H_2SO_4	HF	zeolite
Temperature (K)	277–283	298–313	323–363
Pressure (bar)	2–6	8–20	20
Residence time (min)	20–30	5–20	200–250
Isobutane/butene feed ratio	8–12	10–20	6–15
Exit acid strength (wt%)	89–93	83–92	not applicable
Acid per reaction volume (vol%)	40–60	25–80	20–30
Acid consumption per mass of alkylate (kg/t)	70–100 (liquid)	0.4–1 (gas)	not applicable

Entrambi i processi catalizzati dall'acido fluoridrico e dall'acido solforico soffrono di svantaggi, come grave inquinamento e problemi di sicurezza e corrosione. Dei due, l'acido solforico è più sicuro perché rimane liquido a condizioni ambientali. Una perdita di acido solforico è molto più facilmente contenuta di una perdita di acido fluoridrico, che è altamente volatile e tossico in condizioni ambientali. I processi acido solforico e acido fluoridrico detengono quote di mercato approssimativamente uguali.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi che utilizzano acidi solidi come catalizzatore

Molte ricerche sono state e vengono condotte per sostituire i processi acidi liquidi con un processo solido catalizzato più sicuro e più rispettoso dell'ambiente. Diverse zeoliti e altri acidi solidi forti, tra cui i cosiddetti superacidi solidi (con una forza acida superiore a quella dell'acido solforico al 100%), sono stati testati per l'alchilazione e trovati in grado, in linea di principio, di catalizzare la reazione con la stessa qualità di alchilato di quella prodotta dai tradizionali processi acidi liquidi.
Nella ricerca sullo sviluppo del processo si è riscontrato che tutti i catalizzatori solidi perdono la loro attività e selettività a causa della formazione di depositi carboniosi (coke) da reazioni di polimerizzazione alchenica.

Attualmente esistono quattro tecnologie principali: il processo Alkylene (UOP), il processo AlkyClean (Lummus / Albemarle), il processo ExSact (Exelus) e il processo Eurofuel (Lurgi / Sud-Chemie).

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

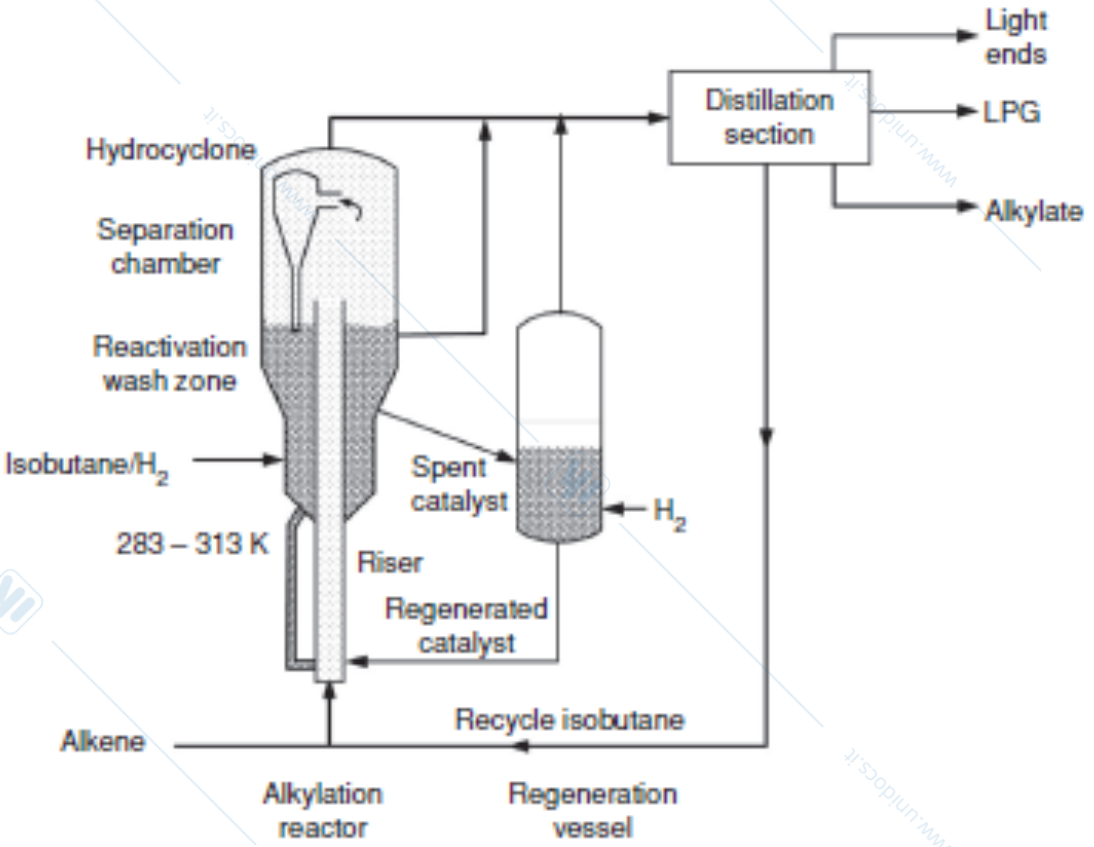
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processo alchilenico

Schema di flusso del **Processo alchilenico** sviluppato da UOP alla fine degli anni '90. La carica di alchene viene prima essiccata e trattata per rimuovere le impurità come dialcheni, ossigenati, composti di azoto e composti di zolfo. Quindi l'alimentazione di alchene e l'isobutano riciclato vengono combinati e iniettati nel reattore riser. Il catalizzatore rigenerato viene miscelato con l'alimentazione nella parte inferiore del montante.

I reagenti in fase liquida trasportano il catalizzatore nel riser in cui avviene la reazione di alchilazione.

All'uscita dal montante, i prodotti di reazione, l'isobutano in eccesso e il catalizzatore utilizzato entrano in una camera di separazione. La bassa velocità del liquido in questa camera consente alle particelle di catalizzatore di depositarsi verso il basso nella zona di lavaggio di riattivazione, dove il catalizzatore viene continuamente riattivato mediante idrogenazione dei depositi carboniosi con idrogeno disciolto in isobutano.

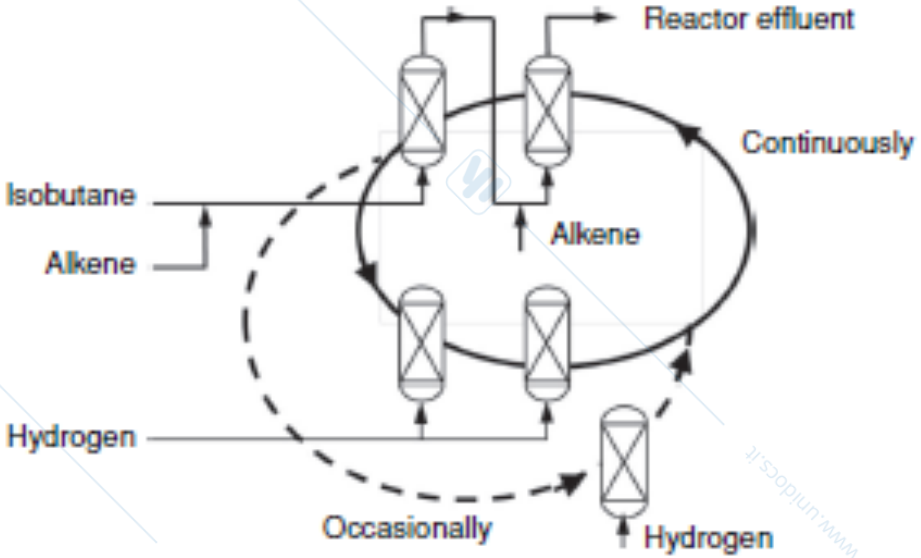


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Sebbene la riattivazione sia quasi completa, del materiale fortemente adsorbito rimane sulla superficie del catalizzatore, richiedendo un recipiente di rigenerazione separato in cui viene utilizzata una corrente di idrogeno per una riattivazione periodica più completa nella fase vapore. Gli idrocarburi entrano in un separatore liquido-solido (idrociclone), dove l'eventuale catalizzatore trascinato viene separato dagli idrocarburi. Il frazionamento del prodotto alchilato è simile a quello dei processi acidi liquidi.

La figura mostra un diagramma semplificato del processo AlkyClean. Il processo utilizza fasi di reazione in serie con iniezione di alimentazione di alchene distribuita (pretrattata) per rapporti interni isobutano / alchene elevati. Si afferma che il reattore raggiunge un alto grado di miscelazione. Vengono utilizzati più reattori, che oscillano tra reazione e rigenerazione. Analogamente al processo Alchylene, vengono impiegate due fasi di rigenerazione con diversa gravità. Viene eseguita frequentemente una leggera rigenerazione alla temperatura e pressione di reazione con idrogeno disciolto in isobutano. Quando necessario, il catalizzatore viene completamente rigenerato a temperatura più elevata in un flusso di idrogeno.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Hydroprocessing

L'idroprocesso è una classe di conversioni che coinvolgono la reazione con l'idrogeno. L'idroprocesso include hydrotreating e hydrocracking.

Hydrotreating

Il termine "hydrotreating" è limitato alle reazioni di idrogenazione e idrogenolisi in cui hanno luogo la rimozione di eteroatomi (soprattutto zolfo, azoto e ossigeno) e una certa idrogenazione di doppi legami e anelli aromatici. A differenza dell'idrocracking, in cui la riduzione delle dimensioni è l'obiettivo principale, nell'idrotrattamento la dimensione molecolare non viene modificata drasticamente. L'idrogenazione avviene mediante l'aggiunta di idrogeno, ad esempio, a doppi o tripli legami, mentre l'idrogenolisi comporta la rottura dei legami C-S, C-N e così via. L'idrotrattamento, come definito qui, è talvolta chiamato idropurificazione

I principali obiettivi dell'idrotrattamento sono la protezione dei catalizzatori a valle dagli etero-composti, che spesso agiscono come veleni; miglioramento delle proprietà della benzina come odore, colore, stabilità e corrosione; e protezione dell'ambiente.

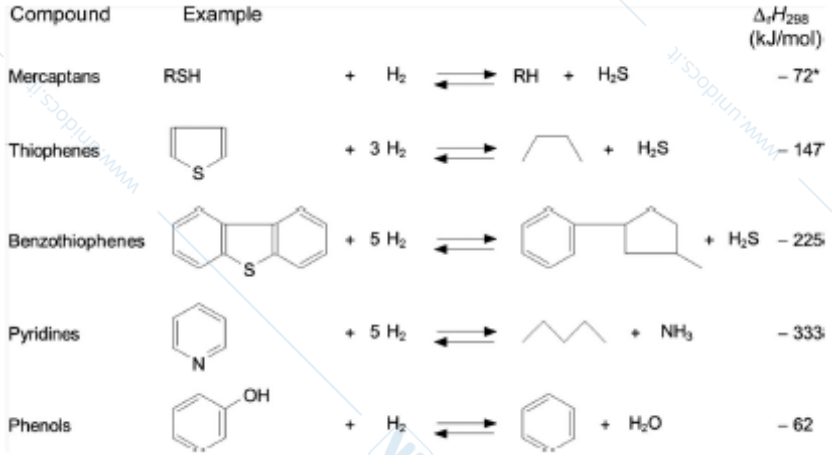
Nell'idrotrattamento vengono utilizzati i seguenti termini, riferiti all'eteroatomo rimosso, ovvero S, N, O e M (metallo): idrodesolforazione (HDS), idrodenitrogenazione (HDN), idrodeossigenazione (HDO) e idrodemetrallizzazione (HDM) .

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

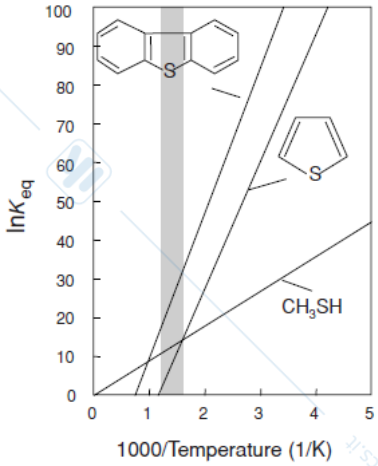
Reazioni e termodinamica

Lo schema mostra le reazioni tipiche che si verificano durante l'idrotrattamento.



I coefficienti di equilibrio sono ampi e positivi per tutte le reazioni considerate nelle condizioni di reazione utilizzate nella pratica (625 - 700 K). Notare che tutte le reazioni di hydrotreating sono esotermiche. Sebbene l'equilibrio per tutte le reazioni sia per i prodotti desolforati a queste temperature, le velocità alle quali gli equilibri vengono raggiunti sono molto diverse per i vari composti solforati.

Equilibrio dati per selezionato HDS reazioni.



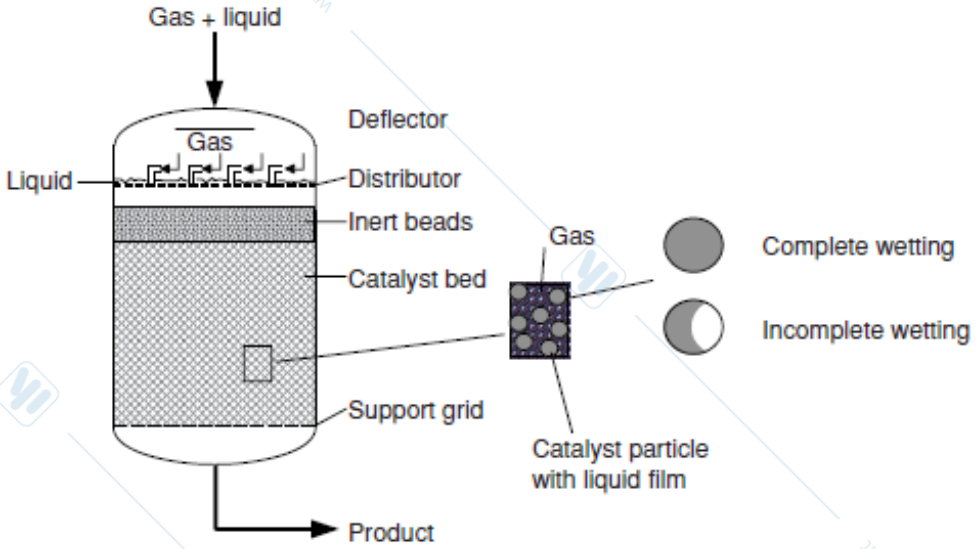
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi di idrotrattamento

L'idrotrattamento è essenziale come fase di pretrattamento per il reforming catalitico della nafta per proteggere il catalizzatore contenente platino dall'avvelenamento da zolfo. Il contenuto di zolfo della carica per l'unità di reforming non deve superare 1 ppm. L'idrogeno utilizzato nell'idrotrattamento della nafta è un sottoprodotto del reforming catalitico.

Nel semplice hydrotreating della nafta, l'alimentazione viene evaporata e condotta attraverso un reattore a letto fisso. Nell'idrotrattamento dei gasoli, l'evaporazione non è possibile a causa dell'alto punto di ebollizione di queste cariche, e quindi il funzionamento a flusso continuo è più adatto. In questa modalità, il liquido (la parte pesante dell'alimentazione idrocarburica) e il gas (idrogeno, la parte evaporata della carica) fluiscono contemporaneamente verso il basso.



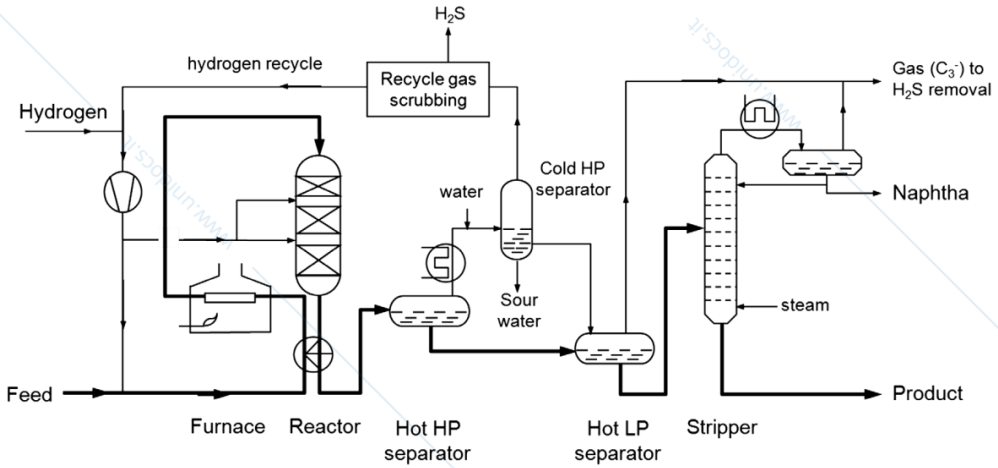
La maggior parte dell'idrotrattamento dei gasoli viene eseguita in reattori a letto di gocciolamento (o flusso di gocciolamento). La principale preoccupazione è prevenire la cattiva distribuzione, cioè una distribuzione non uniforme del mangime sulla sezione trasversale del letto.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi di idrotrattamento

Inoltre, la bagnatura delle particelle di catalizzatore è un punto di preoccupazione: le regioni asciutte potrebbero mostrare velocità relativamente elevate, con conseguente aumento della conversione o coking indesiderato a causa dell'aumentata temperatura.



La figura mostra uno schema di flusso semplificato di un processo di hydrotreating che coinvolge un reattore a letto di gocciolamento. L'alimentazione viene miscelata con idrogeno fresco e di riciclo e preriscaldata mediante scambio termico con l'effluente del reattore. Ciò riduce il consumo di carburante del forno. Il reattore contiene solitamente diversi letti di catalizzatore con raffreddamento intermedio mediante iniezione di idrogeno (quench). Nel reattore, i composti di zolfo e azoto presenti nella carica vengono convertiti rispettivamente in idrogeno solforato e ammoniaca. L'effluente viene raffreddato e inviato a un separatore caldo ad alta pressione (HP), dove l'idrogeno viene separato per il riciclo. Il liquido dal separatore HP viene fatto scendere in pressione, inviato al separatore a bassa pressione (LP) e quindi allo stripper del prodotto.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

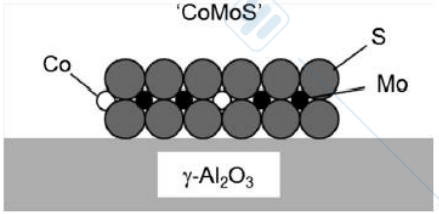
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi di idrotrattamento

Il vapore ricco di idrogeno proveniente dal separatore HP caldo viene raffreddato e l'acqua viene iniettata per assorbire ammoniaca e idrogeno solforato. Il separatore HP freddo separa quindi il vapore, l'acqua liquida e la nafta liquida. L'ulteriore rimozione dell'idrogeno solforato dal flusso di riciclo dell'idrogeno viene eseguita mediante lavaggio con ammina. Nel separatore LP caldo viene rimosso un flusso ricco di idrogeno solforato, che viene inviato a un'unità di trattamento gas. Il flusso liquido viene normalmente inviato a una colonna di strippaggio, dove eventuali gas rimanenti vengono rimossi mediante strippaggio con vapore.

La tabella mostra le condizioni tipiche del processo di hydrotreating. La gravità delle condizioni di lavorazione dipende dal mangime; per le frazioni di idrocarburi leggere sarà più mite rispetto ai gasoli sotto vuoto, mentre i residui pesanti richiedono le temperature e le pressioni dell'idrogeno più elevate.

	Naphtha	Gas oil
Temperature (K)	590–650	600–670
Pressure (bar)	15–40	40–100
H_2/hydrocarbon feed (Nm^3/kg)	0.1–0.3	0.15–0.3
WHSV (kg feed/(m^3_{cat}·h))	2000–5000	500–3000



I tipici catalizzatori di hydrotreating sono solfuri metallici misti, ad esempio CoS / MoS_2 sopra γ - Al_2O_3. A causa dell'elevata rilevanza pratica, sono state eseguite molte ricerche sull'ottimizzazione dei catalizzatori. È stato dimostrato che il catalizzatore Co – Mo è costituito da una cosiddetta fase CoMoS.

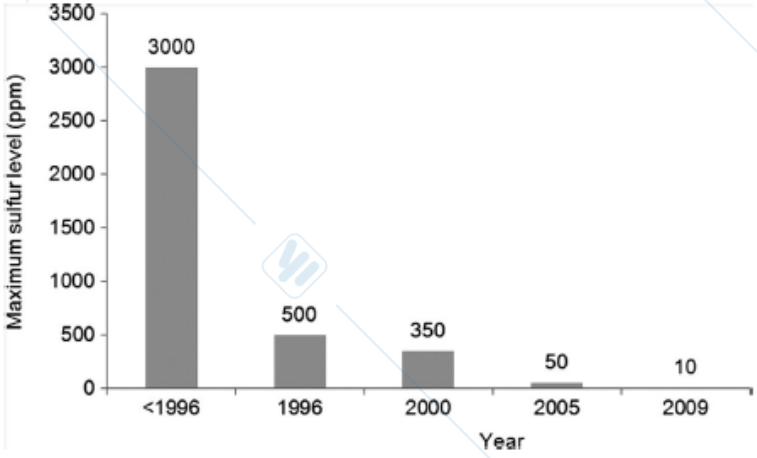
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Problema ambientale

Lo sviluppo di standard per il livello massimo di zolfo nel carburante diesel per autoveicoli in Europa. Attualmente, il livello massimo di zolfo nei combustibili diesel è di 10-15 ppm. Questo livello basso richiede la cosiddetta desolforazione profonda per produrre diesel ultra-lowsulfur (ULSD).

Sono attivi anche catalizzatori di metalli nobili supportati come il platino e specialmente Pt / Pd su silice-allumina amorfa (ASA) e possono ottenere conversioni molto migliori. Tuttavia, questi catalizzatori sono costosi. In effetti, è stata condotta un'enorme quantità di ricerca per migliorare i catalizzatori "classici" di CoMo e NiMo. Questa ricerca ha avuto un notevole successo: i migliori catalizzatori CoMo e NiMo sul mercato sono ora in grado di realizzare contenuti di zolfo fino a 1 ppm. È stato recentemente riportato che l'aggiunta di metalli nobili come promotori ai catalizzatori CoMo e NiMo migliora anche l'attività HDS dei catalizzatori classici.



Negli ultimi decenni sono stati sviluppati molti nuovi concetti ingegneristici per desolforare le specie di zolfo meno reattive. La maggior parte di questi processi consiste in due fasi con rimozione intermedia di idrogeno solforato e ammoniaca. Nella prima fase principalmente HDS e HDN si verificano su un catalizzatore di hydrotreating convenzionale, mentre nella seconda fase l'HDS ultra-profondo e l'idrogenazione degli aromatici avvengono su catalizzatori migliorati.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Hydrocracking

L'idrocracking è un processo catalitico di raffinazione del petrolio di crescente importanza. Gasoli pesanti e gasoli da vuoto vengono convertiti in prodotti più leggeri, ovvero nafta, cherosene e gasolio. I fattori che contribuiscono al suo utilizzo crescente sono la crescente domanda di carburanti per il trasporto, in particolare diesel, e il declino del mercato degli oli combustibili pesanti. Come suggerisce il nome, l'idrocracking comporta il cracking di una frazione di petrolio in prodotti più leggeri in presenza di idrogeno. Questo distingue il processo dal processo FCC, che non contiene idrogeno nella carica, e dal processo di hydrotreating, in cui virtualmente non avviene alcuna rottura del legame C – C. L'idrocracking è un processo molto versatile e flessibile che può essere finalizzato alla produzione di nafta o alla produzione di distillati medi, ovvero jet e gasolio.

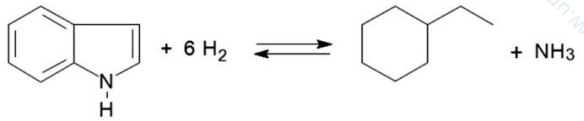
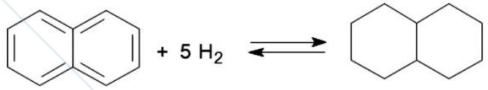
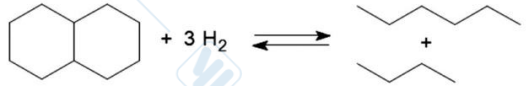
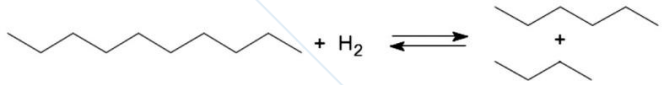
Il cracker catalitico fluido prende i gasoli atmosferici e sotto vuoto ricchi di alcano più facilmente crackizzati come materie prime, mentre l'idrocracker utilizza principalmente alimenti più aromatici, come oli del ciclo FCC e distillati da processi di cracking termico, sebbene prenda anche gas atmosferici pesanti e sotto vuoto oli e olio deasfaltato.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reazioni e termodinamica

L'idrocracking può essere visto come una combinazione di idrogenazione e cracking catalitico. La prima reazione è esotermica mentre la seconda reazione è endotermica. Poiché il calore richiesto per il cracking è inferiore al calore rilasciato dalla reazione di idrogenazione, il processo di hydrocracking complessivo è esotermico.

Reaction	Example	$\Delta_r H_{298}$ (kJ/mol)
Hetero-atom removal		– 374
Aromatics hydrogenation		– 326
Hydrodecyclization		– 119
Alkanes hydrocracking		– 44

La deidrogenazione, l'idrogenazione e la rimozione dell'eteroatomo richiedono un catalizzatore di idrogenazione, mentre le reazioni di cracking effettive procedono tramite ioni carbenio e quindi richiedono un catalizzatore acido. Sono in uso vari catalizzatori. Come nell'idrotrattamento, per la funzione di idrogenazione vengono utilizzati solfuri metallici misti. Vengono utilizzati anche metalli nobili. La funzione aggiuntiva di cracking è soddisfatta da un vettore più acido rispetto a quello dell'idrotrattamento, ad esempio silice-allumina e, sempre più, zeoliti.

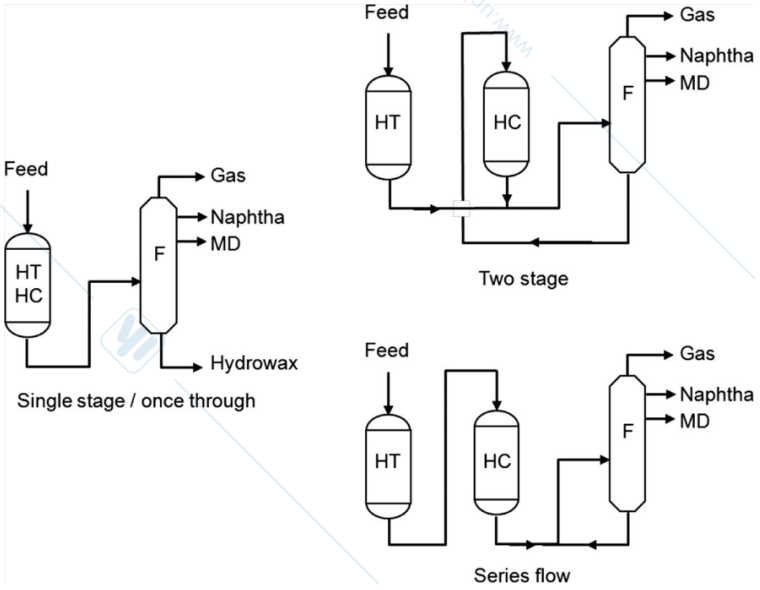


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi di Hydrocracking

I composti azotati, molti dei quali basici, presenti nel mangime svolgono un ruolo importante nell'idrocracking perché adsorbono sul catalizzatore acido e quindi inibiscono le reazioni di cracking. Pertanto, nella maggior parte dei processi, l'idrodenitrogenazione (HDN) è necessaria come primo passo prima dell'idrocracking vero e proprio. Sono state sviluppate varie configurazioni di processo, che possono essere classificate come hydrocracking monostadio, bistadio e flusso in serie



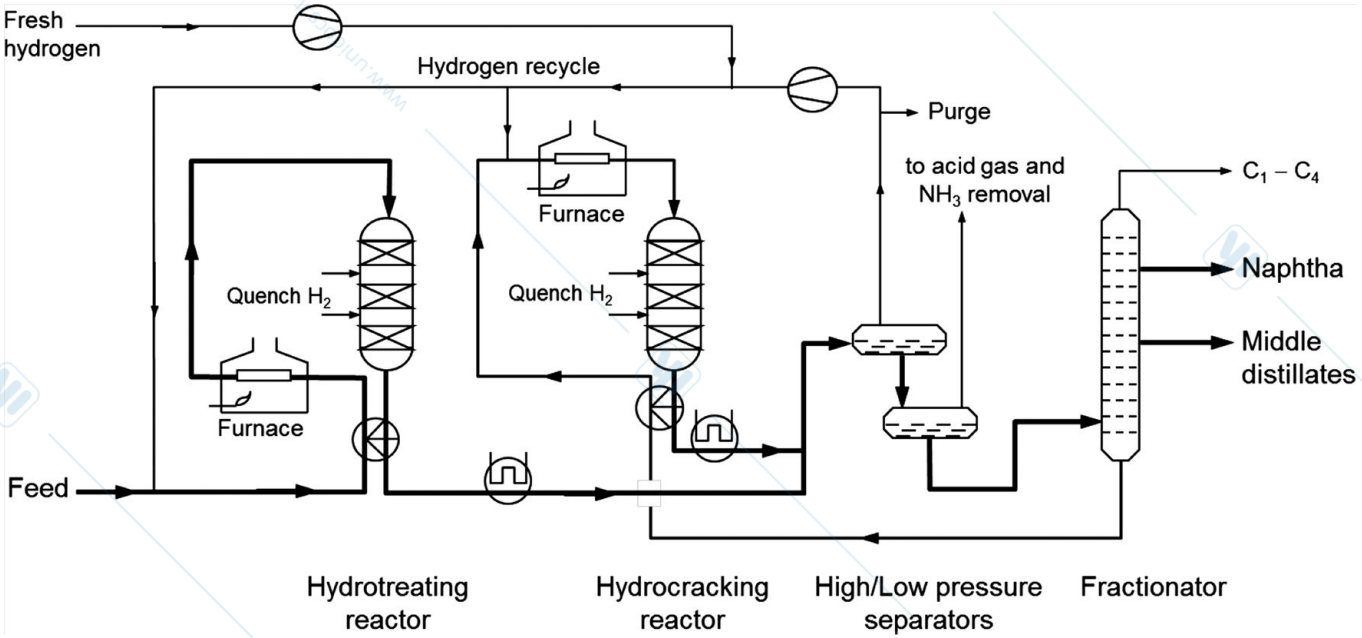
Una tecnologia relativamente nuova è il cosiddetto mild hydrocracking. Il vantaggio di questo processo è che può essere implementato negli hydrotreaters esistenti aumentando la gravità del funzionamento: con un investimento relativamente piccolo aumenta la flessibilità della raffineria di petrolio.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi di Hydrocracking

Negli hydrocrackers a due stadi la conversione dei composti di azoto e zolfo e le reazioni di hydrocracking vengono effettuate in due reattori separati con rimozione intermedia di ammoniaca e idrogeno solforato. L'effluente dal primo reattore, dopo raffreddamento e rimozione di idrogeno solforato e ammoniaca, viene frazionato e la corrente di fondo del frazionatore viene successivamente idrocrackizzata nel secondo reattore. Il mangime viene completamente convertito in prodotti più leggeri, in contrasto con il processo in un'unica fase.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi di Hydrocracking

Nel processo a flusso in serie, il prodotto dal reattore di hydrotreating viene alimentato direttamente al reattore di hydrocracking, senza previa separazione di idrogeno solforato e ammoniaca. Ciò significa che il catalizzatore nel reattore di hydrocracking deve funzionare in condizioni ricche di ammoniaca, con conseguente attività inferiore a causa dell'adsorbimento dell'ammoniaca sul catalizzatore. Di conseguenza, lo sviluppo del processo a flusso in serie è diventato possibile solo grazie allo sviluppo di catalizzatori meno sensibili all'ammoniaca.

La tabella riassume le condizioni di lavorazione utilizzate nei vari processi di hydrocracking. Per quanto riguarda il catalizzatore, è anche possibile posizionare catalizzatori diversi in letti diversi in un reattore. Questo in qualche modo offusca la distinzione tra i processi.

	Mild	Single stage/first stage	Fecond stage
Temperature (K)	670–700	610–710	530–650
H_2 pressure (bar)	50–80	80–130	80–130
Total pressure (bar)	70–100	100–150	100–150
Catalyst	Ni/Mo/S/γ-Al_2O_3-P[a]	Ni/Mo/S/γ-Al_2O_3-P[a]	Ni/W/S/USY zeolite

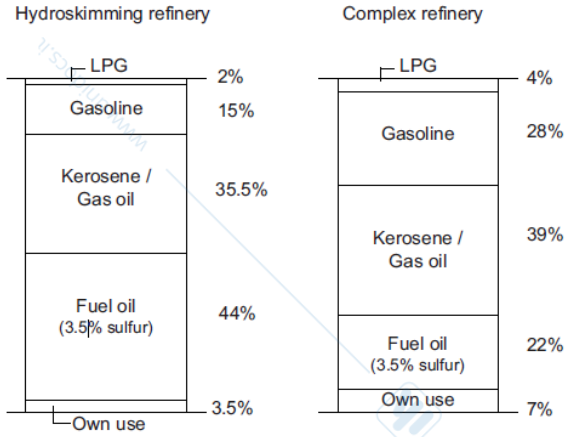
[a]P increases activity for nitrogen removal.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

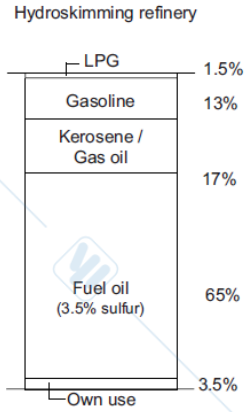
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

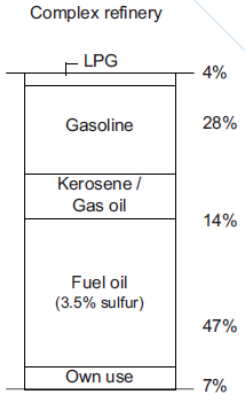
Hydroprocessing di residui pesanti

Anche in una raffineria complessa, tra cui FCC, hydrocracking e così via, la lavorazione di un petrolio greggio leggero non produce una distribuzione del prodotto soddisfacente. Le quantità di olio combustibile sono troppo elevate



Per il petrolio pesante la situazione è ancora peggiore: si produce il 50% di olio combustibile. Va notato che l'olio combustibile vale meno del petrolio greggio originale; il valore dei prodotti diminuisce nell'ordine: benzina> cherosene / gasolio> petrolio greggio> olio combustibile.





www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Hydroprocessing di residui pesanti

Ci sono diversi motivi per un maggiore incentivo a convertire l'olio combustibile in prodotti più leggeri:

- La domanda di prodotti leggeri come benzina e carburanti diesel per autoveicoli continua ad aumentare, mentre il mercato dell'olio combustibile pesante è in calo;

- Le restrizioni ambientali diventano più importanti. L'olio combustibile contiene una grande quantità di impurità come zolfo, azoto e metalli, quindi è necessario adottare misure per ridurre le emissioni;

- La qualità dei greggi in generale mostra un trend in peggioramento. Diventa più pesante, con quantità maggiori di eteroatomi, quindi è necessaria un'elaborazione più ampia per ottenere la stessa quantità e qualità di prodotti.

L'idrogenazione catalitica dei residui è una via di "ingresso dell'idrogeno". Serve a due scopi generali: rimozione di zolfo, azoto e composti metallici e produzione di prodotti leggeri. Le reazioni che si verificano sono molto simili a quelle che si verificano durante l'idrotrattamento e l'idrocracking delle frazioni di olio più leggere. Tuttavia, ci sono due importanti differenze:

- I residui contengono quantità molto più elevate di zolfo, azoto e composti aromatici policiclici (asfalteni).
- La rimozione dei metalli, che sono concentrati nella frazione residua del petrolio greggio, è essenziale. Quindi, le condizioni operative sono molto più severe ed è richiesto più idrogeno nell'idrogenazione catalitica dei residui.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Disattivazione del catalizzatore

Un punto cruciale nell'idroconversione catalitica degli oli residui è la disattivazione del catalizzatore mediante deposizione di metalli. Essenzialmente, tutti i metalli nella tavola periodica sono presenti nel petrolio greggio, i principali sono il nichel e il vanadio. Alle condizioni di reazione applicate è presente idrogeno solforato e, di conseguenza, si formano solfuri metallici anziché metalli.

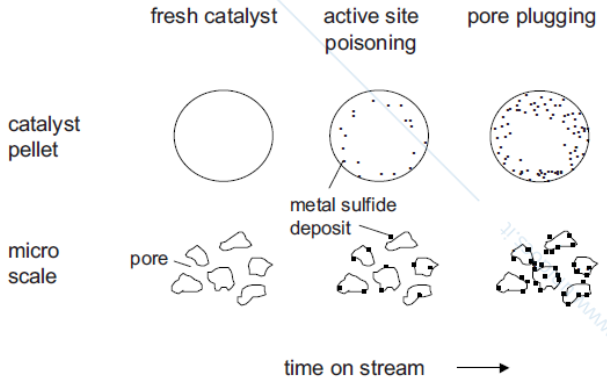
Lo schema di reazione è complesso [38] ma le reazioni complessive possono essere rappresentate dalle seguenti equazioni semplificate:

$$\text{Ni - porfirina} + H_2 \rightarrow NiS + \text{idrocarburi}$$

$$\text{V - porfirina} + H_2 \rightarrow V_2S_{3+}\text{idrocarburi}$$

Il catalizzatore è avvelenato da queste reazioni. Ciò può verificarsi anche a livelli di deposizione relativamente bassi. Il motivo è che per gran parte la deposizione avviene nel guscio esterno delle particelle di catalizzatore

La figura illustra i fenomeni che si verificano durante la deposizione del metallo. Inizialmente, i pellet di catalizzatore vengono avvelenati in modo piuttosto omogeneo, sebbene sempre con una certa preferenza per il guscio esterno. Con il tempo la diffusione viene progressivamente ostacolata ei metalli si depositano sempre di più nel guscio esterno. Questo porta alla cosiddetta occlusione dei pori, che rende inattiva la particella del catalizzatore sebbene in senso chimico la parte interna dei pellet sia ancora attiva.

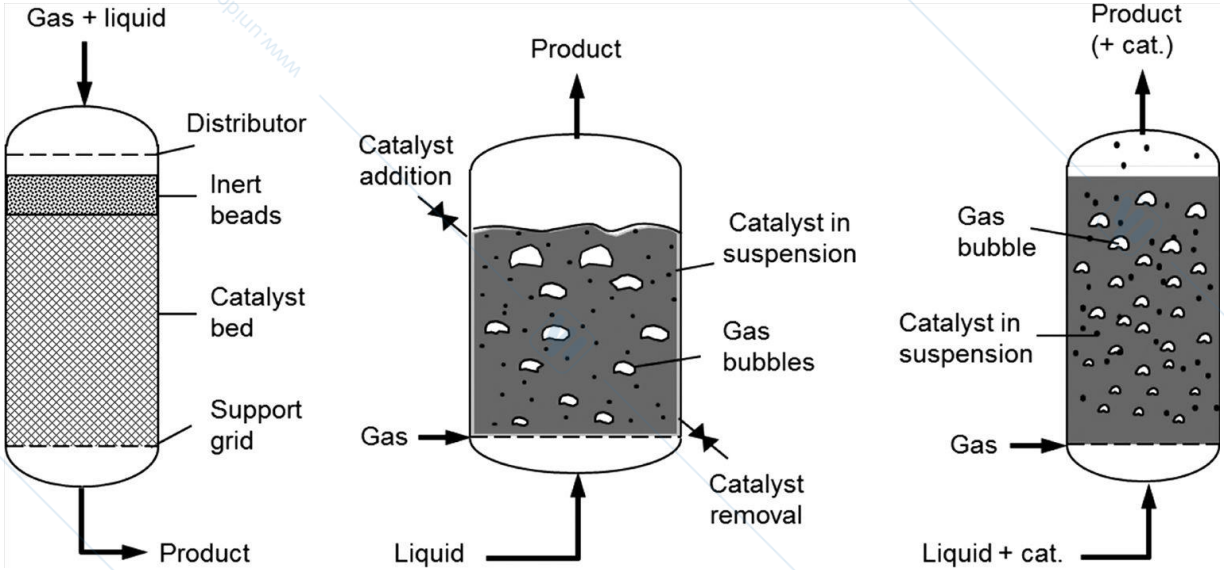


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reattori di idroprocesso

Viene impiegata o in fase di sviluppo un'ampia varietà di processi per l'idroprocesso dei residui. Possono essere distinti in base al tipo di reattore utilizzato, cioè reattori a letto fisso (e a letto mobile), reattori a letto fluidizzato (chiamati anche reattori a letto ebullato) e reattori a slurry. In ogni caso nel reattore sono presenti tre fasi: gas (H_2), liquido (olio residuo) e solido (catalizzatore).



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Reattori di idroprocesso

- I reattori a letto fisso sono generalmente utilizzati come cosiddetti reattori a letto di gocciolamento, in cui il gas e il liquido fluiscono contemporaneamente verso il basso, sebbene talvolta venga utilizzato anche il flusso verso l'alto di gas e liquido.

- Nei reattori a letto fluidizzato, gas e liquido fluiscono verso l'alto e mantengono in sospensione le particelle di catalizzatore. In linea di principio, il catalizzatore rimane nel reattore. Il catalizzatore fresco viene aggiunto periodicamente durante il funzionamento (ad esempio, due volte alla settimana) e parte del catalizzatore esaurito viene rimosso. Il problema più importante dell'idrotrattamento dei residui, ovvero la disattivazione del catalizzatore, viene risolto in questo modo.

- Nei reattori a sospensione, il catalizzatore viene suddiviso molto finemente e viene trasportato attraverso il reattore con la frazione liquida. I reattori a sospensione sono solitamente agitati meccanicamente, ma nei reattori a sospensione per la conversione di frazioni di petrolio pesanti la sospensione delle particelle di catalizzatore non è un problema: la sospensione liquida / solida si comporta come una fase omogenea

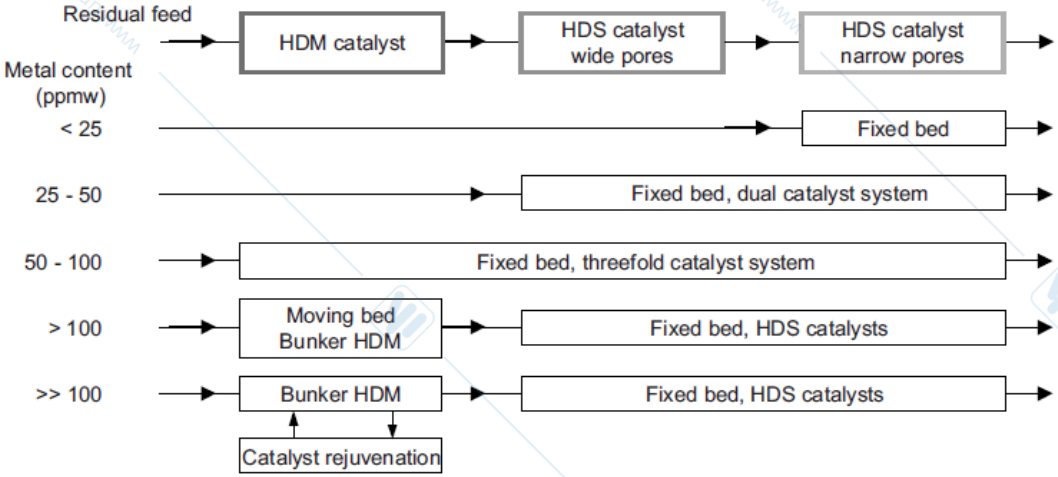
È interessante **confrontare** i sistemi del reattore. I vantaggi più importanti del reattore a letto fluido sono le eccellenti proprietà di trasferimento del calore, la possibilità di utilizzare sistemi catalitici altamente dispersi e la facilità di aggiunta e rimozione delle particelle di catalizzatore. Rispetto ai reattori a letto fisso, la dimensione delle particelle può e deve essere molto più piccola e, di conseguenza, l'attività apparente e la capacità di rimozione del metallo sono maggiori. Nei reattori a sospensione, la dimensione delle particelle è ancora più piccola, con i relativi vantaggi. Tuttavia, la separazione delle particelle fini dal prodotto è spesso un problema. Nella lavorazione dei residui, il recupero del catalizzatore di solito non è pratico, quindi viene scartato con il residuo non convertito

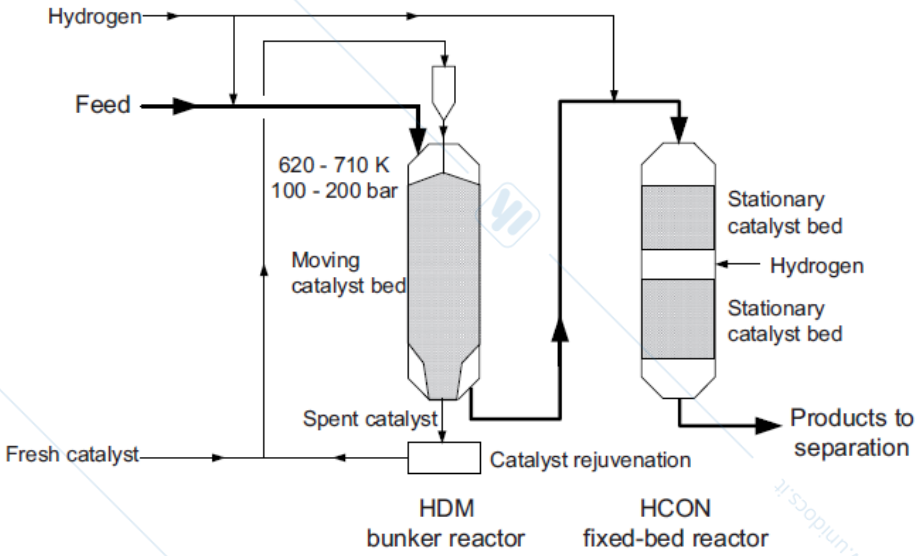
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi con reattori a letto fisso

La sostituzione del catalizzatore disattivato in un reattore a letto fisso convenzionale non è possibile durante il funzionamento. Pertanto, durante la lavorazione di frazioni residue pesanti in un reattore a letto fisso, è necessario un catalizzatore con una lunga durata (altamente resistente ai metalli con associata bassa attività), oppure è necessario trovare una soluzione per una facile sostituzione del catalizzatore. A seconda del contenuto di metallo della materia prima possono essere utilizzate varie combinazioni:





Il processo HYCON sviluppato da Shell

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi con reattori a letto fisso

Il processo HYCON sviluppato da Shell risolve il dilemma che un reattore a letto fisso è più conveniente ma che un catalizzatore attivo si disattiva rapidamente applicando due sistemi di reattore in serie. Per la rimozione dei metalli viene utilizzato un reattore che consente una facile sostituzione del catalizzatore (idrodemetallizzazione: HDM).

L'ulteriore conversione, ovvero la rimozione dello zolfo e la conversione in prodotti più leggeri mediante hydrocracking (idroconversione: HCON), avviene in un reattore a letto fisso convenzionale. Entrambi i reattori funzionano come reattori a letto di gocciolamento con il gas e il liquido che fluiscono contemporaneamente verso il basso. Questo processo è adatto per materie prime con un contenuto di metallo> 100 ppmw.

Il reattore HDM è del tipo a letto mobile, o più precisamente un reattore "bunker". Il catalizzatore fresco, gli idrocarburi e l'idrogeno si muovono simultaneamente verso il basso e una speciale disposizione delle parti interne all'interno del reattore consente il ritiro del catalizzatore esaurito dal fondo del reattore a intervalli regolari.

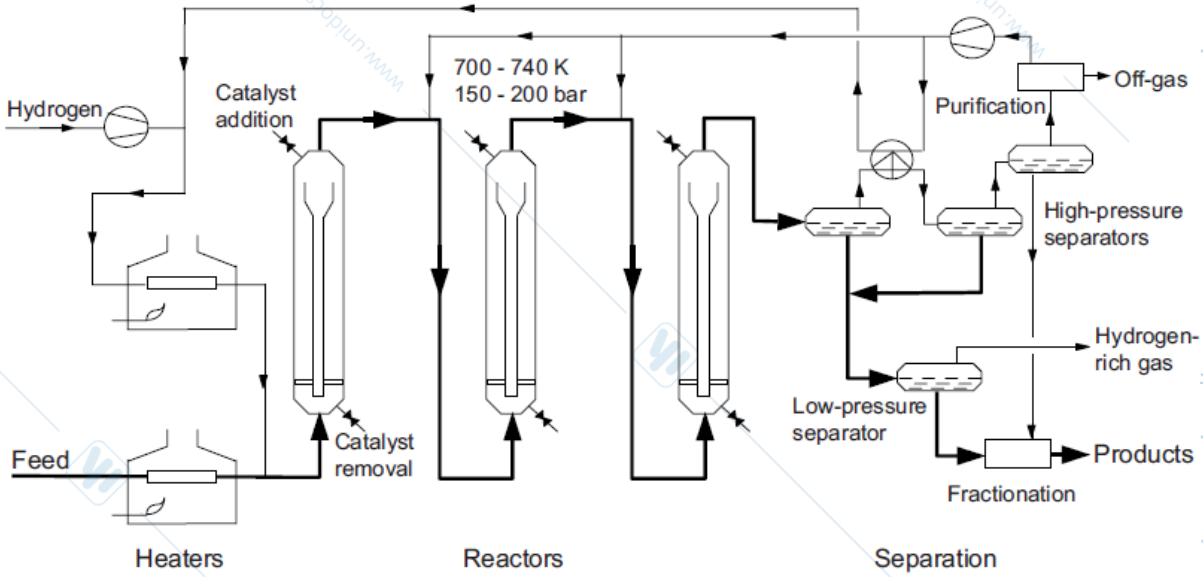
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi con reattori a letto fluido

L'alimentazione (un residuo del vuoto) e l'idrogeno vengono preriscaldati in riscaldatori separati e alimentati al primo reattore. Le velocità richieste per la fluidizzazione del letto catalitico sono ottenute mediante il normale ricircolo di gas, insieme al ricircolo interno della fase liquida. Nei reattori avviene la rimozione degli eteroatomi e la conversione della carica. Le condizioni di reazione sono più severe di quelle dell'idrotrattamento dei distillati.

I prodotti sono separati in una serie di separatori gas-liquido ad alta e bassa pressione ad alta e bassa temperatura.



Reattori a letto fluido sviluppati da Lummus

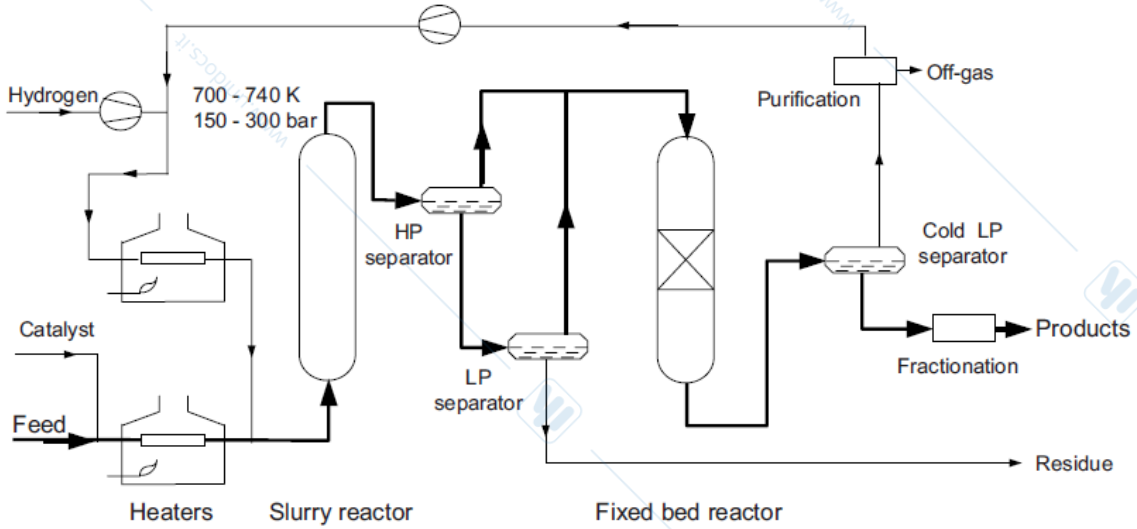
DOMANDE: Perché tre reattori in serie? Qual è lo scopo degli interni nei reattori?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi con reattori a sospensione

I processi di slurry per il trattamento dei residui sono normalmente progettati con l'obiettivo di massimizzare la conversione dei residui mediante hydrocracking. I reattori a valle vengono quindi utilizzati per trattare i prodotti liquidi per la rimozione di zolfo e azoto. Esempi di processi di liquami sono il processo Veba Combi-Cracking e il processo CANMET.



La conversione della carica residua avviene in fase liquida in un reattore slurry. Dopo la separazione del residuo dai prodotti, questi prodotti vengono ulteriormente idrotrattati in un reattore a letto fisso contenente un catalizzatore HDS. Il processo utilizza un catalizzatore una tantum economico, che finisce nel residuo.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi nella raffineria di petrolio

Tendenze attuali e future nella raffinazione del petrolio

Gli sviluppi attuali e futuri nella raffinazione del petrolio riguardano e saranno principalmente interessati al potenziamento delle frazioni di petrolio pesante e a processi e prodotti più rispettosi dell'ambiente. Inoltre, la materia prima preferita è discussa. Si prevede che la biomassa giocherà un ruolo nella produzione di combustibili e prodotti chimici. Alcuni combustibili a base di biomassa sono i cosiddetti combustibili drop-in e possono essere trattati direttamente nelle raffinerie esistenti dopo alcuni modesti adattamenti.

Regolamenti ambientali più severi

La tendenza a normative ambientali più severe è iniziata negli anni '70 e ha subito un'accelerazione negli ultimi anni. Le principali aree di miglioramento includono:

- Ridotte emissioni di particolato
- Ridotte emissioni di SOx e NOx
- Migliore efficienza energetica e riduzione di CO_2 emissioni.
- Benzina riformulata. La necessità di un numero maggiore di ottano nella benzina riformulata combinata con i limiti massimi sui componenti della benzina ha un grande impatto sulle operazioni di raffineria
- Combustibili a basso tenore di zolfo. Le recenti normative che limitano il contenuto di zolfo di benzina e gasolio stanno stimolando l'installazione di un gran numero di nuovi hydrotreater

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Benzina riformulata

Negli ultimi decenni la produzione di benzina è diventata molto più complicata e lo sarà ancora di più. Le normative ambientali, che mirano a ridurre i componenti tossici e / o inquinanti degli scarichi delle auto, hanno già avuto un enorme impatto sulla produzione di benzina.

La necessità di benzina riformulata, unitamente alla minore disponibilità di greggio leggero, ha enormi conseguenze sulle operazioni di raffinazione, non da meno dal punto di vista economico.

La benzina più favorevole dal punto di vista ambientale è costituita da alcani altamente ramificati con principalmente da 5 a 11 atomi di carbonio. Tale benzina è prodotta da *alchilazione,* quindi per una produzione di benzina di buona qualità la sua capacità dovrebbe aumentare notevolmente. Tuttavia, l'alchilazione è uno dei processi più dannosi per l'ambiente in una raffineria a causa dell'uso degli acidi solforico e fluoridrico liquidi.

Il numero di ottano della benzina prodotta dal reforming catalitico è elevato a causa della grande frazione di aromatici presenti.

Il *cracking catalitico fluido* il processo contribuisce molto alla riserva di benzina. Tuttavia, la benzina FCC, proprio come il riformato, contiene una grande quantità di aromatici. Inoltre, sebbene il processo FCC contribuisca solo a un terzo della benzina, è responsabile di oltre il 90% dello zolfo nel pool di benzina della raffineria. Inoltre, il processo FCC contribuisce notevolmente alle emissioni di raffineria.

Benzina prodotta da *hydrocracking* ha una composizione più favorevole rispetto alla benzina FCC rispetto alle problematiche ambientali; non contiene zolfo ed è a basso contenuto di aromatici, ma è necessaria un'ulteriore fase di isomerizzazione.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

diesel

Le principali fonti di gasolio in una raffineria sono il gasolio di prima scelta e il gasolio provenienti dai processi di hydrocracking e FCC. I regolamenti per il carburante diesel riguardano principalmente il contenuto massimo di zolfo e aromatici e il numero minimo di cetano di circa 50. La tabella mostra queste proprietà per una serie di scorte di base diesel. Nell'Unione Europea viene aumentato il numero minimo di cetano, il che implica una drastica riduzione del contenuto di aromatici.

Source	Sulfur (wt%)[a]	Aromatics (wt%)	Cetane number
Straight-run gas oil	1–1.5	20–40	40–50
Light cycle oil from FCC	2–2.8	>70	<25
Gas oil from thermal processes	2–3	40–70	30–50
Gas oil from hydrocracking	<0.01	<10	50–55
Fischer–Tropsch gas oil	0	≈0	>70

[a]Before hydrodesulfurization.

Molte ricerche sono state condotte con successo per sviluppare catalizzatori di desolforazione più attivi e stabili, consentendo la cosiddetta desolforazione profonda, cioè desolforazione fino a un contenuto di zolfo di 10-15 ppmw o inferiore. In particolare, è altamente auspicabile l'aggiornamento dell'olio per cicli leggeri (LCO), che rappresenta il 10-20% del prodotto FCC. LCO è stato utilizzato come prodotto di scarso valore per il riscaldamento, ma negli ultimi anni questa applicazione è stata abbandonata in tutto il mondo. Le reazioni bersaglio nell'aggiornamento dell'LCO sono l'idrogenazione degli aromatici e l'apertura selettiva dell'anello dei nafteni formati. Finora non sembrano essere disponibili catalizzatori soddisfacenti. La sintesi di Fischer-Tropsch, che converte il gas di sintesi in alcani a catena lunga, produce un combustibile diesel quasi ideale e potrebbe benissimo diventare il processo del futuro.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

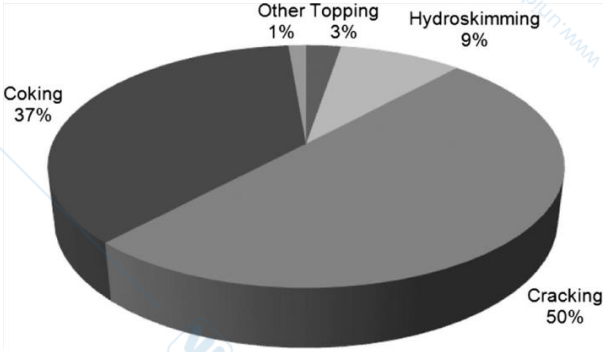
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi nella raffineria di petrolio

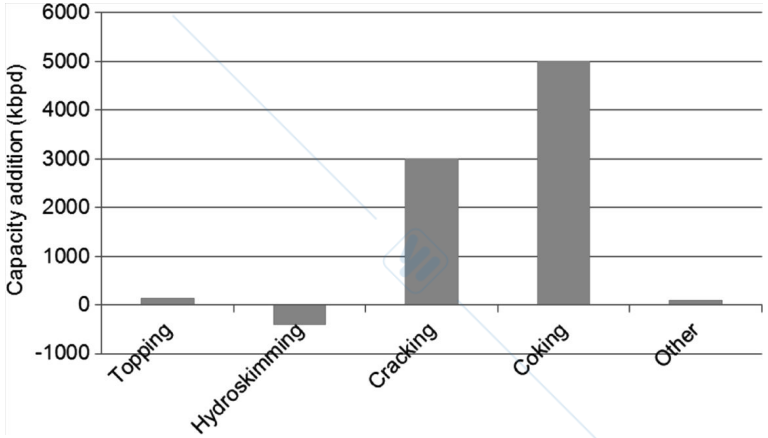
Configurazioni di raffineria

Il petrolio greggio sta diventando più pesante in tutto il mondo. Questo, insieme alla necessità di prodotti più puliti, ha aumentato la complessità delle raffinerie. Ad esempio, le raffinerie esistenti progettate per trattare greggi leggeri sono state modificate per gestire greggi pesanti.

Tipi di raffineria



La quantità di olio combustibile prodotta è elevata. Una raffineria di hydroskimming è un po 'più avanzata. Dispone di un'unità di reforming catalitico per la produzione di benzina e di un'unità di hydrotreating per la rimozione dello zolfo dal gasolio, ma produce comunque una grande quantità di olio combustibile.



La complessità delle raffinerie è aumentata nel primo decennio del XXI secolo. La Cina ha rappresentato il 35% della capacità di coking aggiunta, mentre il 40% della capacità aggiunta è stata realizzata nel resto dell'Asia.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

FCC contro Hydrocracking

Negli ultimi anni ci si è concentrati molto sul confronto tra schemi FCC e schemi di hydrocracking. Nello schema FCC,

il carbonio viene estratto dall'alimentazione mediante la formazione di coke e il suo rilascio sotto forma di CO_2 a bassa pressione nel rigeneratore del catalizzatore. L'idrocracker non produce CO_2, ma l'estrazione del carbonio viene spostata all'impianto dell'idrogeno, dove il carbonio viene estratto mediante formazione di monossido di carbonio e anidride carbonica durante il reforming a vapore. Durante l'idrocracking il rapporto C / H viene ridotto dall'aggiunta di idrogeno, dove il fornitore di idrogeno è l'acqua che reagisce con gli idrocarburi nel processo di steam reforming.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Processi nella raffineria di petrolio

Gassificazione / ossidazione parziale per la produzione di gas di sintesi

Una tendenza potrebbe essere quella di utilizzare i rifiuti pesanti della raffineria (residuo da vuoto o coke) per la produzione di gas di sintesi. Lo smaltimento di questi rifiuti di raffineria sta diventando sempre più problematico a causa del passaggio a greggi più pesanti e di normative più severe sulle emissioni in atmosfera. La gassificazione utilizzando vapore / ossigeno è considerata insieme alla pulizia del gas di sintesi per lo "smaltimento pulito". Ciò rende anche possibile convertire essenzialmente tutti gli ossidi di carbonio in anidride carbonica per la rimozione dell'anidride carbonica ad alta pressione ad alta efficienza energetica. L'idrogeno gassoso risultante può essere utilizzato nella raffineria per l'idrocracking / hydrotreating e il resto può essere utilizzato come combustibile in una turbina a gas.

Raffineria-integrazione petrolchimica

La crescita dell'industria petrolchimica ha spinto le raffinerie a modificare la loro configurazione o le condizioni operative per produrre più aromatici e alcheni leggeri. Il processo FCC è stato sviluppato per petro-FCC, che produce un alto rendimento di gas, soprattutto in Medio ed Estremo Oriente. Inoltre, l'eliminazione graduale dell'idea di aumentare il numero di ottano della benzina aumentando il contenuto di aromatici sta cambiando il ruolo del riformatore catalitico per produrre un alto rendimento di aromatici come materia prima per la produzione di benzene, toluene e xileni. Inoltre, l'installazione di unità di gassificazione per trattare i residui del vuoto apre la strada alla produzione di una varietà di prodotti petrolchimici dal gas di sintesi.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Domande?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

INTRODUCTION TO INDUSTRIAL CHEMISTRY

CHAPTER 2 – THE CHEMICAL INDUSTRY

VINCENZO RUSSO

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

A Brief History

Chemical processes like dyeing, leather tanning, and brewing beer were already known in antiquity, but it was not until around 1800 that the modern chemical industry began in the United Kingdom.

It was triggered by the industrial revolution, which began in Europe with the mechanization of the textile industry, the development of iron making techniques, and the increased use of refined coal, and rapidly spread all over the world.

Inorganic Chemicals

Sulfuric acid and sodium carbonate were among the first industrial chemicals. “Oil of vitriol”, as the former was known, was an essential chemical for dyers, bleachers, and alkali manufacturers

In 1746, John Roebuck managed to greatly increase the scale of sulfuric acid manufacture by replacing the relatively expensive and small glass vessels used with larger, less expensive chambers made of lead, the lead chamber process. Sulfuric acid is still the largest volume chemical produced.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Inorganic Chemicals

The demand for sodium carbonate in the glass, soap, and textile industries rapidly increased. This led the French Academy of Sciences, at the end of the eighteenth century, to establish a contest for the invention of a method for manufacturing inexpensive sodium carbonate (Na_2CO_3). It took Nicholas Leblanc five years to stumble upon the idea of reacting sodium chloride with sulfuric acid and then converting the sodium sulfate formed into sodium carbonate. Although Leblanc never received his prize, Leblanc's process is commonly associated with the birth of the modern chemical industry.

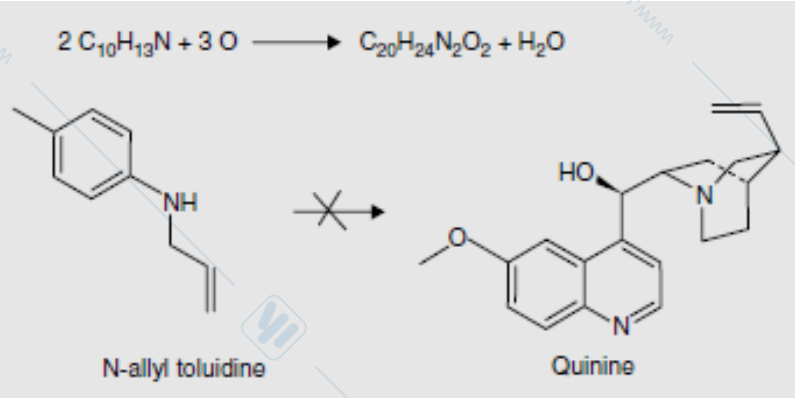
The Haber process for the production of ammonia, which was first commercialized in 1910, can be considered the most important chemical process of all times. It required a major technological breakthrough – that of being able to carry out a chemical reaction at very high pressure and temperature. It also required a systematic investigation to develop efficient catalysts for the process, a scientific revolution.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Organic Chemicals

In 1856, the English chemist William Henry Perkin was the first chemist to synthesize an organic chemical for commercial use, the aniline dye mauveine. Until then dyes had been obtained from natural sources. The development of synthetic dyes and, subsequently, of other synthetic organic chemicals in the following decades, mainly by German chemists, sparked a demand for aromatics, which were mostly obtained from coal tar, a waste product of the production of town gas from coal.



In 1856, Perkin, at the age of 18, was trying to make the **antimalarial drug quinine**, as a challenge from his professor.

At that time, only the molecular formula of quinine was known and there was no idea of how atoms are connected. By simply balancing the masses of an equation, Perkin thought that two molecules of N-allyl toluidine upon oxidation with three oxygen atoms (from potassium dichromate)would give one molecule of quinine and one molecule of water.

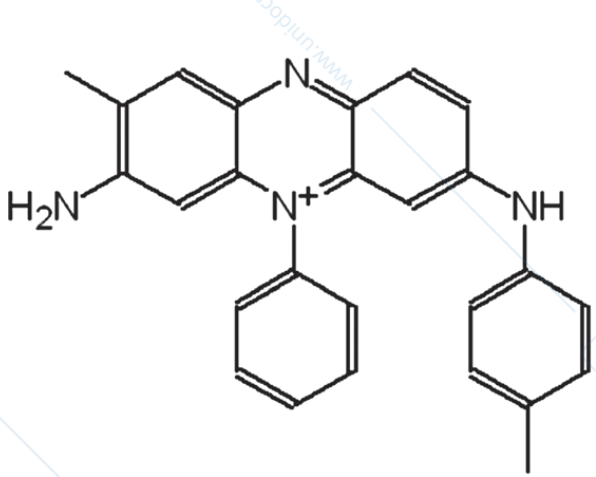
The experiment failed to produce quinine, but produced a solid brown mess instead, which is not at all surprising knowing the structures of N-allyl toluidine and quinine. In fact, the complete synthesis of quinine was only achieved 88 years later.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

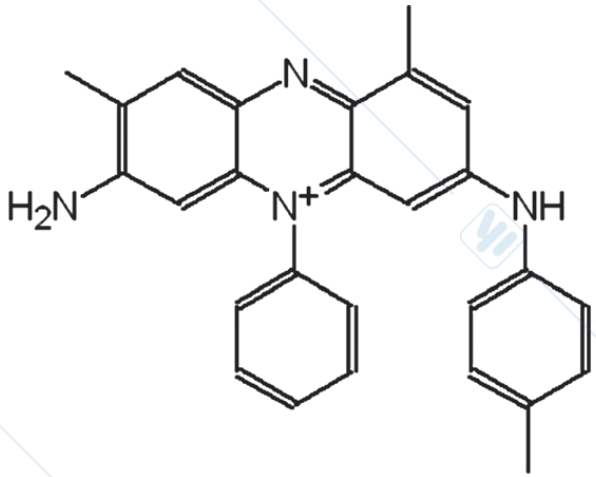
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Organic Chemicals

To simplify the experiment, Perkin oxidized aniline sulfate, which was contaminated with toluidines, with potassium dichromate, again producing a very unpromising mixture, this time a black sludge.
While trying to clean out his flask, Perkin discovered that some component of the mixture dissolved in ethanol to yield a striking purple solution, which deposited purple crystals upon cooling.
This was the first ever synthetic dye, aniline purple, better known as mauveine. Perkin successfully commercialized the dye, replacing the natural dye, Tyrian purple, which was enormously expensive.



Mauveine A ($C_{26}H_{23}N_4$)



Mauveine B ($C_{27}H_{25}N_4$)

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

The Oil Era

The use of crude oil (and associated natural gas) as a raw material for the manufacture of organic chemicals started in the 1930s in the United States, where oil-derived hydrocarbons were recognized as superior feedstocks for the chemical industry relatively early.
The invention of the automobile shifted the demand to gasoline and diesel, which remain the primary refinery products today. Catalytic cracking of oil fractions, a process developed by Houdry in 1936, resulted in much higher gasoline yields. This process is one of the most important chemical processes ever developed.

The use of crude oil as a substitute for coal provided the chemical industry with an abundant, cheap raw material that was easy to transport

During the late 1960s and early 1970s, the world started to become aware of the environmental impact of the chemical industry and the discipline of environmental catalysis was born.

In 1980s Many petrochemical processes had started to reach the limit of further improvement, so research became more focused on high-value-added chemicals.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

The Age of Sustainability

During the first decade of the twenty-first century, the concept of sustainability has become a major trend in the chemical industry. It has become clear that for chemical companies not only economic aspects (investment costs, raw material costs, etc.) are important, but also environmental issues (greenhouse gas emissions, wastes, etc.) and social matters (number of employees, number of work accidents, R&D expenses, etc.).

The environmental impact of chemical production processes needs to be as small as possible; the more waste is produced the less sustainable is the production process. Currently, with fossil fuel reserves dwindling, there is a focus on the use of renewable feedstocks (biomass) and recycling of materials and products. This is an enormous challenge, as new synthesis routes have to be developed that must be competitive from an economic viewpoint as well.

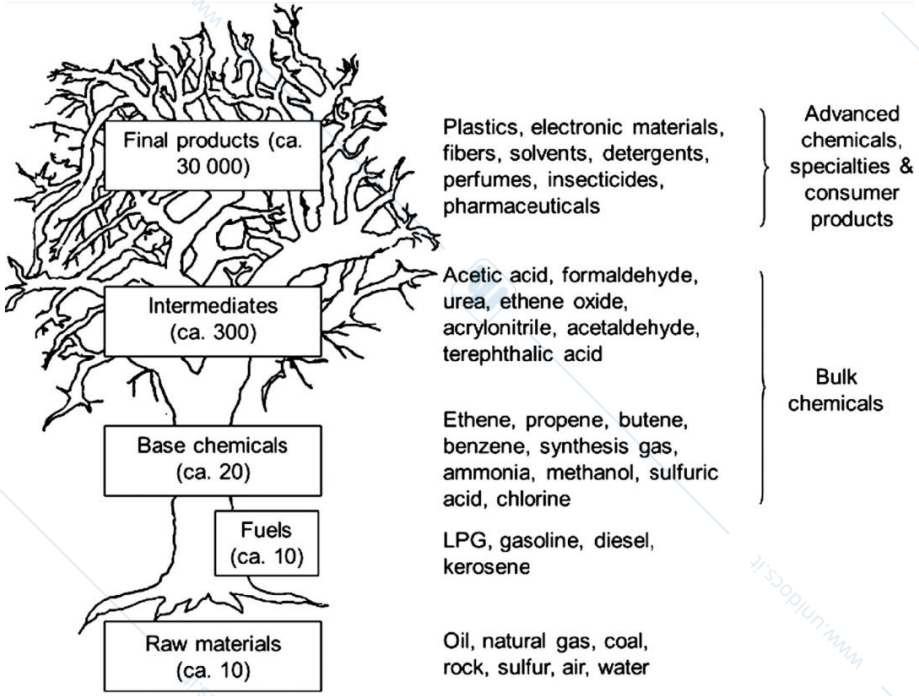
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Structure of the Chemical Industry

In the chemical industry, raw materials are converted into products for other industries and consumers. The range of products is enormous, but the vast majority of these chemicals, about 85%, are produced from a very limited number of simple chemicals called *base chemicals*, which in turn are produced from only about ten *raw materials*.

Inorganic raw materials include air, water, and minerals. Oil, coal, natural gas – together termed the fossil fuels – and biomass belong to the class of organic raw materials. Conversion of base chemicals can produce about 300 different *intermediates*, which are still relatively simple molecules. Both the base chemicals and the intermediates can be classified as *bulk chemicals*. A wide variety of *advanced chemicals*, *industrial specialty chemicals*, and *consumer products* can be obtained by further reaction steps.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

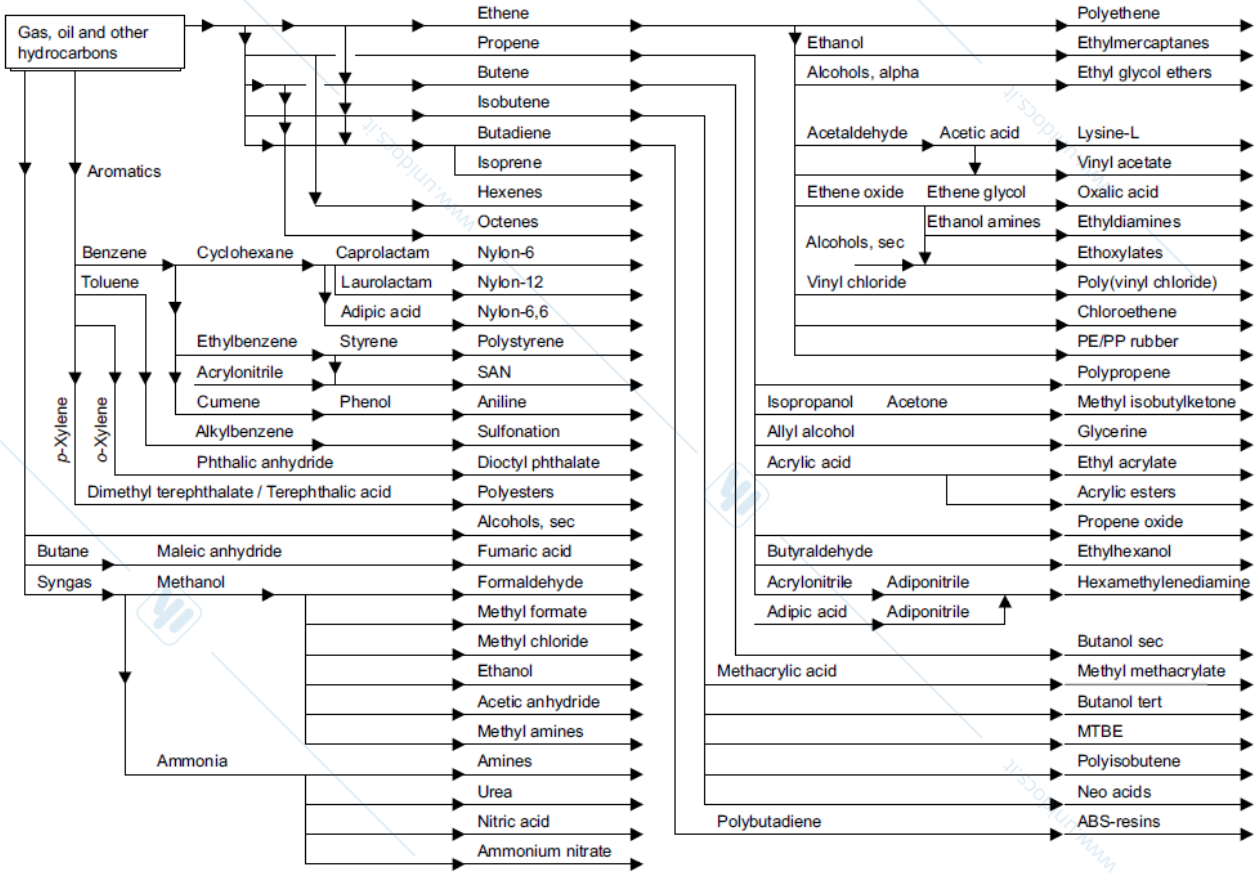
Products classification

Bulk chemicals

- lower alkenes: ethene, propene, butadiene;
- aromatics: benzene, toluene, xylenes (“BTX”);
- synthesis gas (mixture of mainly hydrogen and carbon monoxide), ammonia, methanol

Petrochemicals have a relatively low added value but, due to their large production volumes, they still hold a large part of the market.

This is not surprising since they are feedstocks for the other sectors except for most of the inorganic chemicals. However, even some inorganic chemicals are produced from petrochemicals: ammonia, which is a large-volume inorganic compound, is produced mainly from oil or natural gas.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

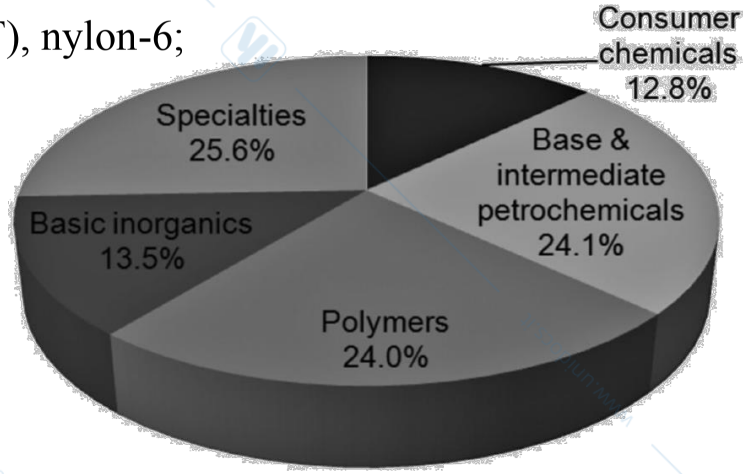
Products classification

In the second stage, a variety of chemical operations is conducted, often with the aim to introduce various hetero-atoms (oxygen, chlorine, sulfur, etc.) into the molecule.

This leads to the formation of chemical intermediates, such as acetic acid, formaldehyde, and ethene oxide, and monomers like acrylonitrile, terephthalic acid, and so on.

A final series of operations – often consisting of a number of steps – is needed to obtain advanced chemicals, industrial specialties, and consumer products. These products include:

- plastics: for example, poly(vinylchloride) (PVC), polyacrylonitrile;
- synthetic fibers: for example, polyesters like poly(ethene terephthalate) (PET), nylon-6;
- elastomers: for example, polybutadiene;
- paints and coatings;
- herbicides, insecticides, and fungicides (agrochemicals);
- fertilizers: for example, ammonium nitrate;
- vitamins;
- flavors and fragrances;
- soaps, detergents, and cosmetics (consumer chemicals);
- pharmaceuticals.



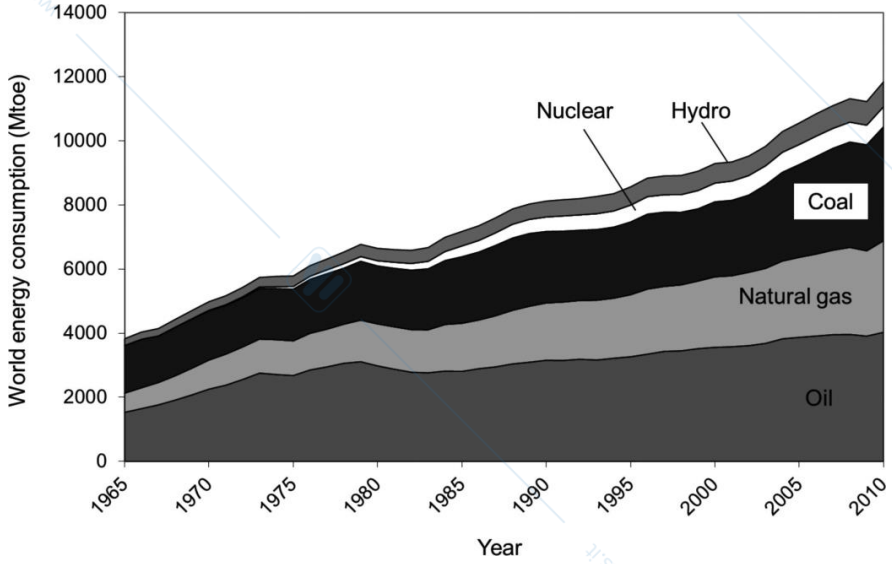
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Raw Materials and Energy

Fossil Fuel Consumption and Reserves

The main raw materials for the chemical industry are the fossil fuels. These are also the most important sources of energy. Until 1973 energy consumption was increasing exponentially, rising faster than the world population. Then, until the mid-1980s, consumption was fairly stable. Since then it has been growing, but at a lower rate than in the years prior to 1973, despite continuing economic growth (more efficient use of energy).



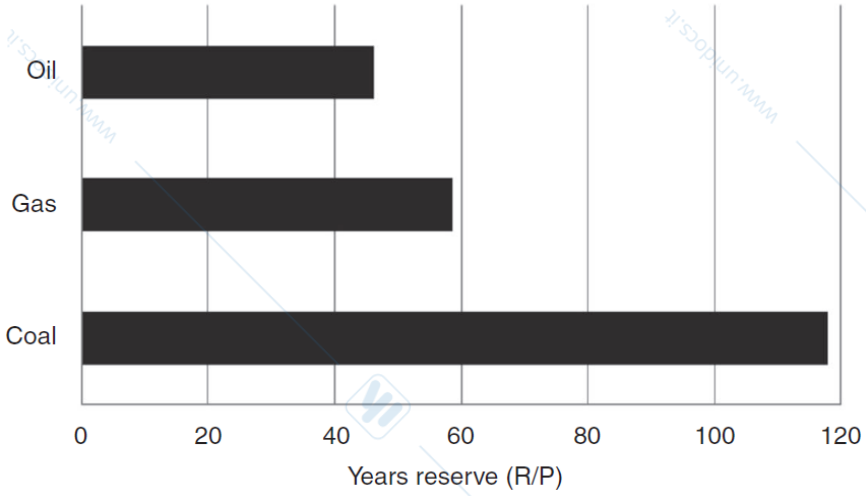
QUESTIONS:

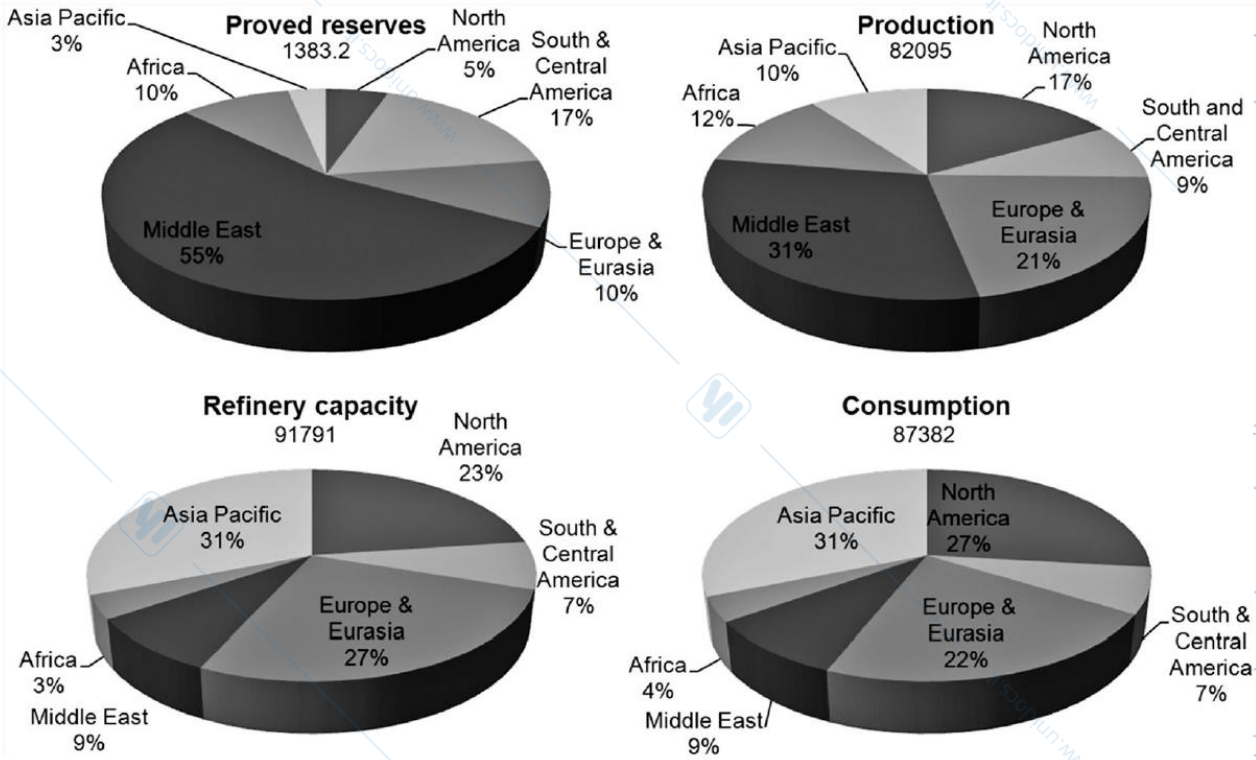
Why are fossil fuels still the major source of energy?
What are advantages and disadvantages of fossil fuels compared to other energy sources?
What are advantages and disadvantages of the individual fossil fuels?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

The major source of energy is still oil, currently accounting for 34% of total energy consumption. The share of natural gas has increased from about 16% in 1965 to 24% in 2010. Coal accounts for 30% of total energy consumption. The reserves of fossil fuels do not match the current consumption pattern.





www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

In the near future, energy consumption patterns are likely to show major changes. Conversion of coal into gas (coal gasification) and production of liquid fuels from both coal gas and natural gas is technically possible and has been demonstrated on a large scale. Undoubtedly, these processes will gain importance. Another reason for natural gas becoming more important is that it is a convenient source of energy and it is well-distributed over the regions where the consumers live.

Renewables will also play a more important role in the future; renewables are based on biomass, but hydroelectricity, wind and solar energy also can be considered as part of this class. In the more distant future, solar energy might well become a major source for electricity production.

Only a small fraction of the crude oil demand is used as a raw material for the petrochemical industry, while most of the remainder is used for fuel production.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Biomass as an Alternative for Fossil Fuels

From the point of view of desired sustainability there is an increasing global urgency to reduce the dependence on oil and other fossil fuels. Biomass holds the promise of allowing a really sustainable development for the production of energy, fuels, and chemicals. The first question to be answered is: "Is there sufficient biomass available?"
Biomass is the product of photosynthesis. The energy flow of the sun reaching the earth is roughly 1 kW/m^2.This number translates into the huge amount of four million EJ/a (exajoules/a). In the order of 0.1% of these photons is captured in photosynthesis, resulting in an energy production of 4000 EJ/a. Is this a high number?
In Table 2.2, this number is compared with the present energy consumption (440 kJ/a) and the consumption data for fossil fuels and the present usage of biomass.

Thus, the present worldwide energy consumption corresponds to about 10% of the biomass produced.
In the year 2050 this number is expected to increase to 40%. At first sight these numbers seem slightly alarming.

Present agriculture cannot provide the amounts of biomass needed without affecting the food and feed industries.

Alternatives are needed: algae's, poisonous plants, etc

Table 2.2 *Comparison of energy production by photosynthesis with current and future consumption. Source: IEA World Energy Outlook 2008.*

	Energy flow			
	TW	EJ/a	Remarks	Years reserve (R/P)
Radiation reaching earth	125 000	4 000 000	1 kW/m^2	sustainable
Natural photosynthesis	130	4000		sustainable
Energy consumption (2005)	14	440	mainly cooking, heating	sustainable
Biomass	1.5	50		
Coal	4.4	140		190
Oil	5.2	170		42
Natural gas	3.6	110		63
Energy consumption (2050 estimate)	49	1550	3.5 times that of 2005	

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Energy and the Chemical Industry

The chemical industry uses a lot of energy. The amount of hydrocarbons used to provide the required energy is of the same order as the quantity of hydrocarbons used as feedstock. Fuel is used in direct heaters and furnaces for heating process streams, and for the generation of steam and electricity, the most important utilities.

Fuels for Direct Heaters and Furnaces

The fuel used in process furnaces is often the same as the feedstock used for the process. For instance, in steam reforming of natural gas, that is used both as feedstock and as fuel in the reformer furnace. Fuel oil, a product of crude oil distillation, which is less valuable than crude oil itself, is often used in refineries; for example, to preheat the feed to the crude oil fractionator.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

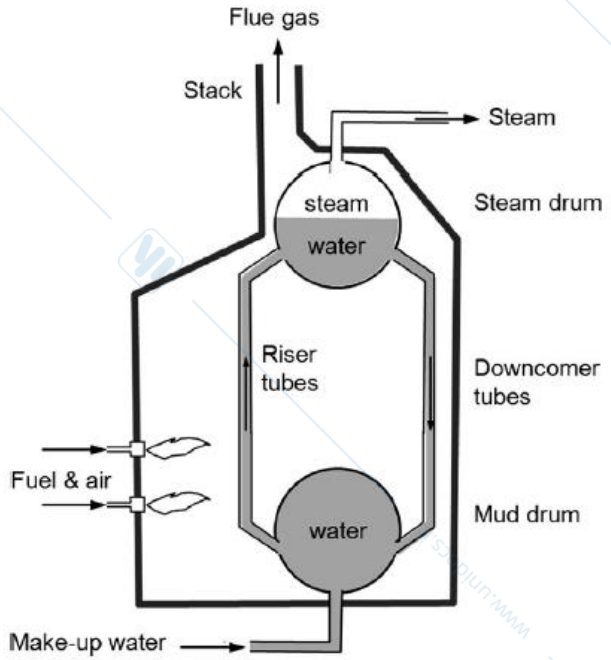
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Steam

The steam system is the most important utility system in most chemical plants. Steam has various applications; for example, for heating process streams, as a reaction medium, and as a distillation aid. Steam is generated and used saturated, wet, or superheated. Saturated steam contains no moisture or superheat, wet steam contains moisture, and superheated steam contains no moisture and is above its saturation temperature. Steam is usually generated in water-tube boilers using the most economic fuel available.

The saturated steam that is drawn off may re-enter the furnace for superheating. Circulation of the water/steam mixture usually takes place by natural convection. Occasionally, a pump is used.

The flue gases discharged during the combustion of the fuel serve to heat the boiler feed water to produce steam.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

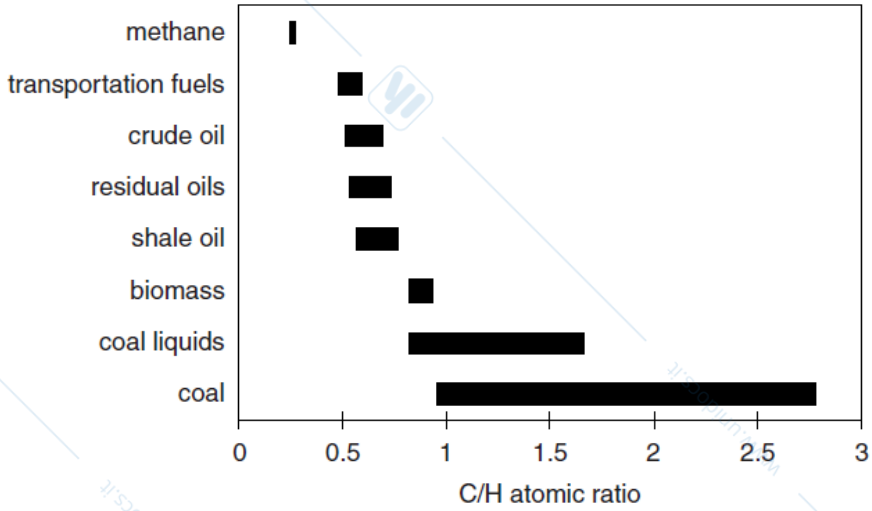
The Chemical Industry

Electricity

Electricity can either be generated on site in steam turbines or be purchased from the local supply company. On large sites, reduction of energy costs is possible if the required electrical power is generated on site in steam turbines and the exhaust steam from the turbines used for process heating. It is often economical to drive large compressors, which demand much power, with steam turbines. A recent development is the building of so-called cogeneration plants, in which heat and electricity are generated simultaneously.

Composition of Fossil Fuels and Biomass

All three fossil fuels (oil, coal, and natural gas) have in common that they mainly consist of carbon and hydrogen, while also small amounts of hetero-atoms like nitrogen, oxygen, sulfur and metals are present. However, the ratio of these elements is very different, which manifests itself in the very different molecular composition (size, type, etc.) and physical properties. In addition to carbon and hydrogen, biomass contains a relatively large amount of oxygen. The C/H ratio is a characteristic feature of hydrocarbons. The C/H ratio of natural gas is very similar to that of methane, because methane is the major constituent of natural gas.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Natural Gas

Natural gas is a mixture of hydrocarbons with methane as the main constituent. It can be found in porous reservoirs, either associated with crude oil ("associated gas") or in reservoirs in which no oil is present ("non associated gas").

Natural gas is of great importance not only as a source of energy, but also as a raw material for the petrochemical industry. Besides hydrocarbons, natural gas usually contains small (or sometimes large) amounts of non-hydrocarbon gases such as carbon dioxide, nitrogen, and hydrogen sulfide.

Area	Algeria	France	Holland	New Zealand	North Sea	N. Mexico	Texas	Texas	Canada
Field	Hasi-R'Mel	Lacq	Gron.	Kapuni	West Sole	Rio Arriba	Terrell	Cliffside	Olds
CH_4	83.5	69.3	81.3	46.2	94.4	96.9	45.7	65.8	52.4
C_2H_6	7.0	3.1	2.9	5.2	3.1	1.3	0.2	3.8	0.4
C_3H_8	2.0	1.1	0.4	2.0	0.5	0.2	—	1.7	0.1
C_4H_{10}	0.8	0.6	0.1	0.6	0.2	0.1	—	0.8	0.2
C_5^+	0.4	0.7	0.1	0.1	0.2	—	—	0.5	0.4
N_2	6.1	0.4	14.3	1.0	1.1	0.7	0.2	26.4	2.5
CO_2	0.2	9.6	0.9	44.9	0.5	0.8	53.9	—	8.2
H_2S	—	15.2	trace	—	—	—	—	—	35.8

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Natural gas is classified as “dry” or “wet”. The term “wet” refers not to water but to the fact that wet natural gas contains substantial amounts of ethane, propane, butane, and C_5 and higher hydrocarbons, which condense on compression at ambient temperature forming “natural gas liquids”.

Dry natural gas contains only small quantities of condensable hydrocarbons. Associated gas is invariably wet, whereas non-associated gas is usually dry.

Moreover, utilizing, instead of flaring, is in better agreement with environment protection measures.

Natural gas from the well is treated depending on the compounds present in the gas. A dry gas needs little or no treatment except for H_2S and possibly CO_2 removal if the amounts are appreciable (sour gas). Condensable hydrocarbons are removed from a wet gas and part can be sold as liquefied petroleum gas (LPG, propane, butane) or be used for the production of chemicals (ethane). The other part, C_{5+} hydrocarbons, can be blended with gasoline. So, once natural gas has been purified and separated, a large part of the gas is a single chemical compound, methane.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Crude oil

The composition of crude oil is much more complex than that of natural gas. Crude oil is not a uniform material with a simple molecular formula. It is a complex mixture of gaseous, liquid, and solid hydrocarbon compounds, occurring in sedimentary rock deposits throughout the world. The composition of the mixture depends on its location.

Element	Percentage range (wt%)
C	83–87
H	10–14
N	0.2–3
O	0.05–1.5
S	0.05–6
Trace metals	<0.1

Detailed analysis shows that crude oil contains alkanes, cycloalkanes (naphthenes), aromatics, polycyclic aromatics, and nitrogen-, oxygen-, sulfur- and metal-containing compounds.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

The larger part of crude oil consists of alkanes, cycloalkanes, and aromatics. Both linear and branched alkanes are present. In gasoline applications the linear alkanes are much less valuable than the branched alkanes, whereas in diesel fuel the linear alkanes are desirable. One of the aims of catalytic reforming is to shift the ratio of branched/linear alkanes in the desired direction.

Crudes do not consist exclusively of carbon and hydrogen; minor amounts of so-called hetero-atoms are also present, the major ones being sulfur, nitrogen, and oxygen. Of these, sulfur is highly undesirable because it leads to corrosion, poisons catalysts, and is environmentally harmful. Therefore, it must be removed.

The nitrogen content of crude oil is lower than the sulfur content. Nevertheless, nitrogen compounds deserve attention because they disturb major catalytic processes, such as catalytic cracking and hydrocracking. Basic nitrogen compounds react with the acid sites of the cracking catalyst and thus destroy its acidic character.

Although the oxygen content of crude oil usually is low, oxygen occurs in many different compounds.

Metals are present in crude oil only in small amounts. Even so, their occurrence is of considerable interest, because they deposit on and thus deactivate catalysts for upgrading and converting oil products. Part of the metals is present in the water phase of crude oil emulsions and may be removed by physical techniques.

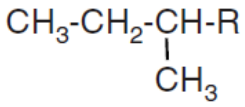
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Alkanes

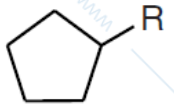
Normal $CH_3\text{-}CH_2\text{-}R$

Branched

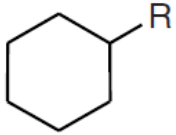


Cycloalkanes (Naphthenes)

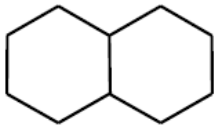
Alkylcyclopentanes



Alkylcyclohexanes

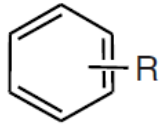


Bicycloalkanes

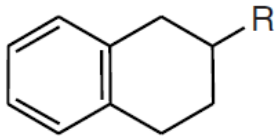


Aromatics

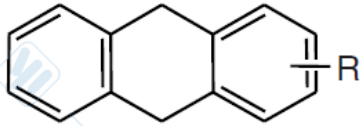
Alkylbenzenes



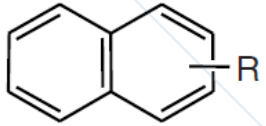
Aromatic-cycloalkanes



Fluorenes



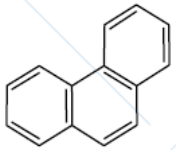
Binuclear aromatics



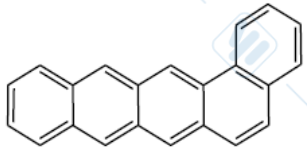
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

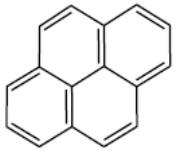
Phenanthrene



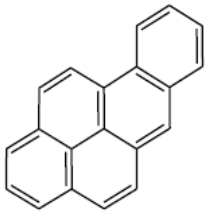
1,2-Benzanthracene



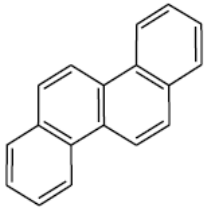
Pyrene



3,4-Benzopyrene

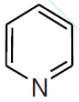


Chrysene

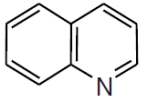


Basic nitrogen compounds

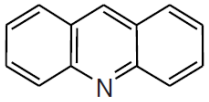
Pyridines



Quinolines

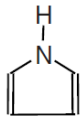


Acridines

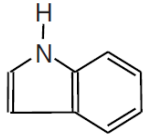


Non-basic nitrogen compounds

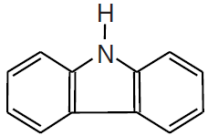
Pyrroles



Indoles



Carbazoles

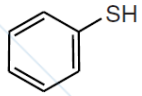


Hydrogen sulfide H_2S

Mercaptans

Aliphatic R-SH

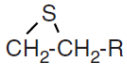
Aromatic



Sulfides

Aliphatic R-S-R

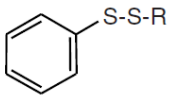
Cyclic



Disulfides

Aliphatic R-S-S-R

Aromatic

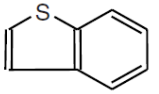


Thiophenes

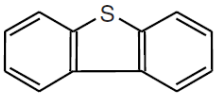
Thiophene



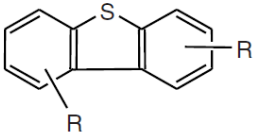
Benzothiophene



Dibenzothiophene



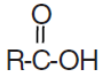
Substituted Dibenzothiophenes

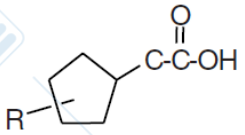


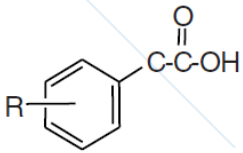
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

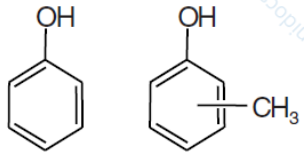
Acidic

Aliphatic carboxylic acids 

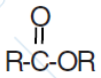
Monocyclic naphthenic acids 

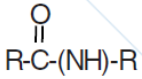
Aromatic acids 

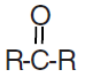
Bi/poly-nuclear aromatic acids

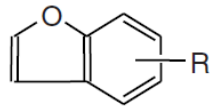
Phenols, Cresols 

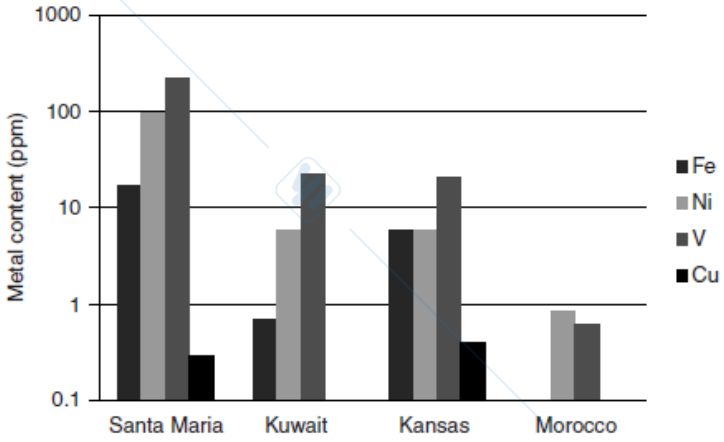
Non-acidic

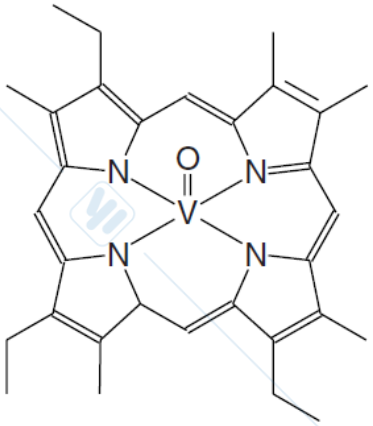
Esters 

Amides 

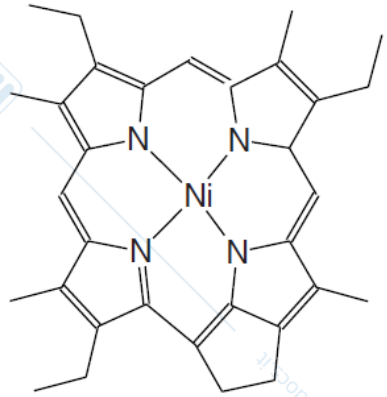
Ketones 

Benzofurans 





VO-ethioporphyrin I (VO-Etio-I)



Ni-decarboxydeoxophytoporphyrin (Ni-DCDPP)

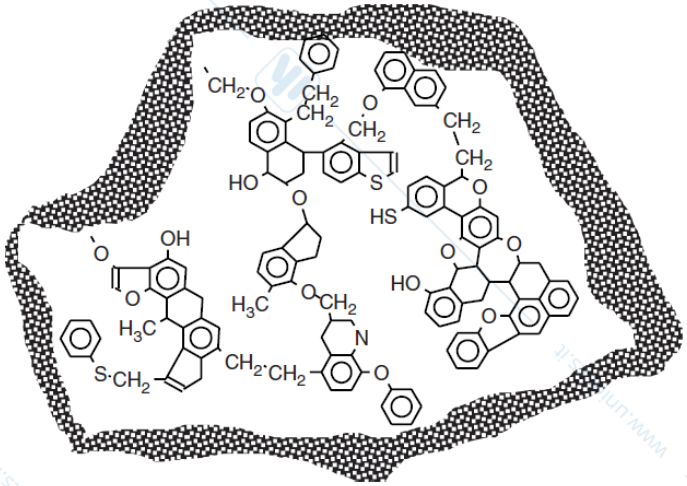
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Coal

The composition range is based on only the organic component of coal. In addition, coal contains an appreciable amount of inorganic material (minerals), which forms ash during combustion and gasification

Element	Percentage range (wt%)
C	60–95
H	2–6
N	0.1–2
O	2–30
S	0.3–13

The high C/H ratio reflects the fact that a major part of the coal is built up of complex polycyclic aromatic rings.



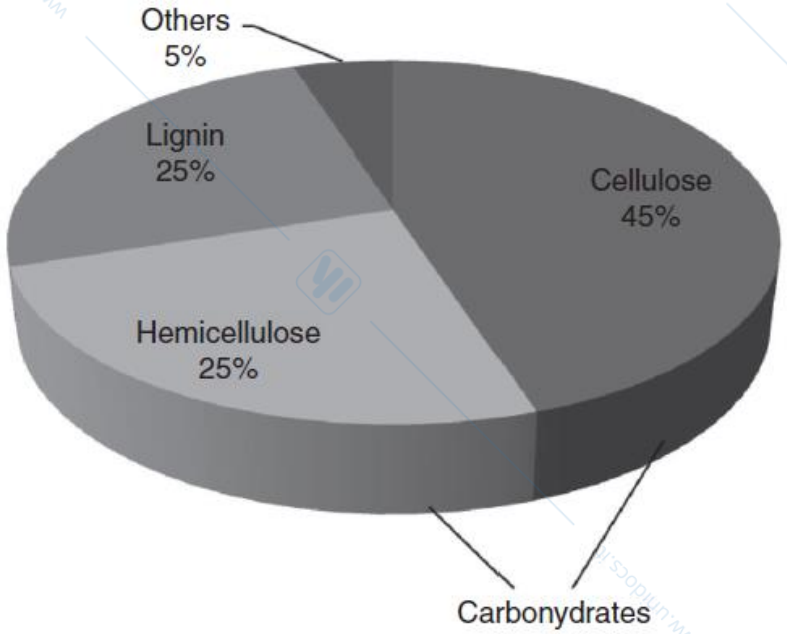
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

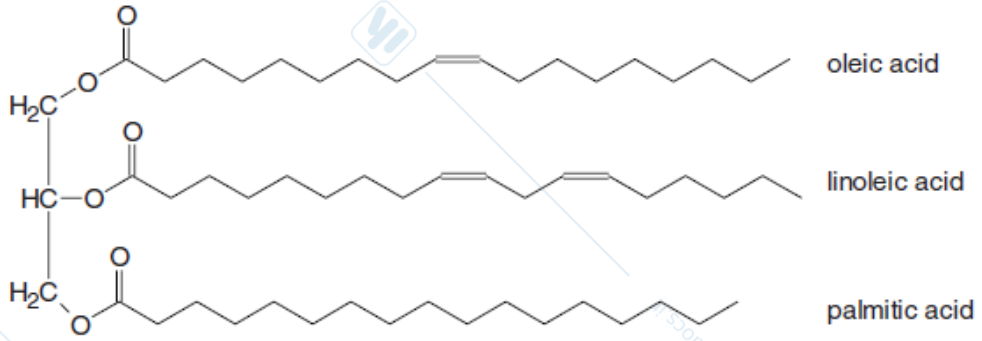
Biomass

In a simplified analysis, biomass can be divided in three groups, that is, oils and fats, sugars, and lignocellulosic biomass. A simple economic analysis shows that lignocellulosics are most attractive, both with respect to resources and price. Animal fats and vegetable oils are primarily composed of triglycerides, esters of fatty acids with glycerol.

Lignocellulosic biomass consists mainly of three components: cellulose (35–50 wt%), hemicellulose (15–25 wt%), and lignin (15–30 wt%). Plant oils, proteins, different extractives, and ashes make up the rest of the lignocellulosic biomass structure.

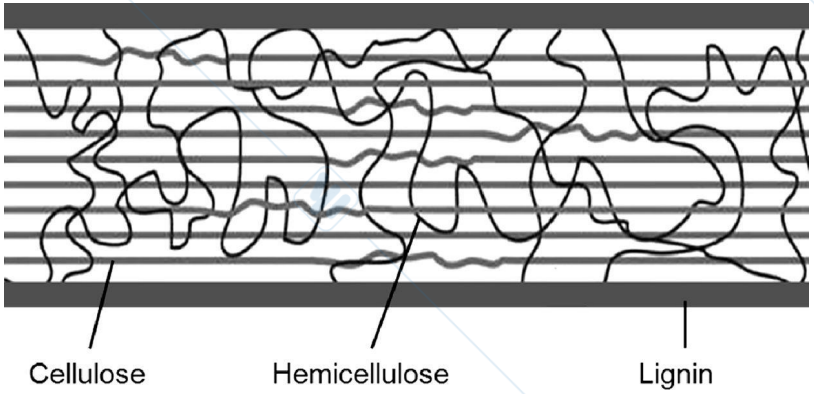


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari



Vegetable oil

The structure of lignocellulosics is complex.

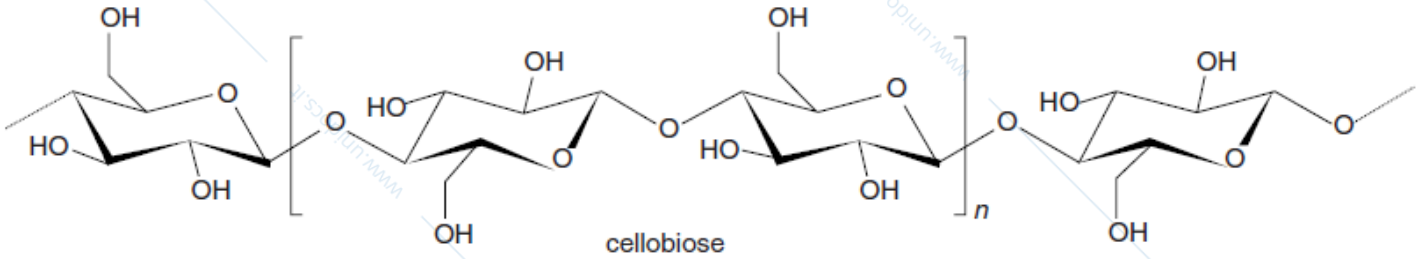


Recent research suggests that the lignocellosic biomass mainly consists of cell wall components built up from cellulose and hemicellulose held together by lignin. The hemicellulose in turn is a matrix containing the cellulose fibers.

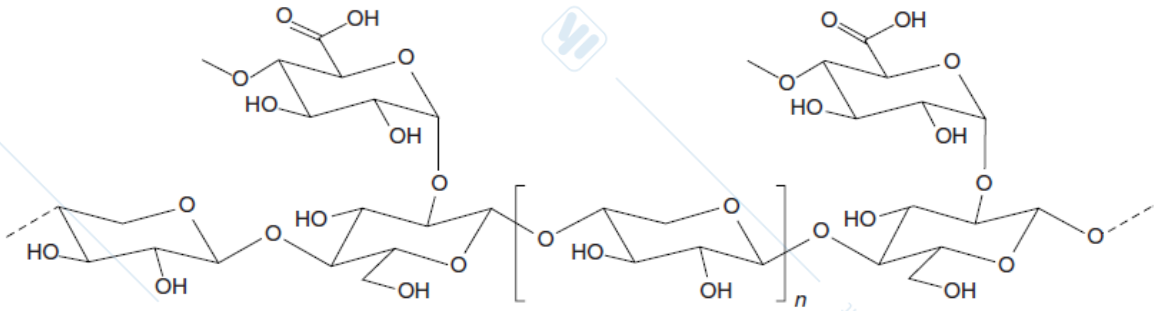
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Cellulose

Cellulose is the most abundant organic polymer on earth and its chemical structure, which is largely crystalline, is remarkably simple. It consists of linear polymers of cellobiose, a dimer of glucose. Hemicellulose is chemically related to cellulose in that it comprises a carbohydrate backbone. However, due to its random and branched structure hemicellulose is amorphous.



Hemicellulose is chemically related to cellulose in that it comprises a carbohydrate backbone. However, due to its random and branched structure hemicellulose is amorphous. It also has a more complex composition than cellulose.

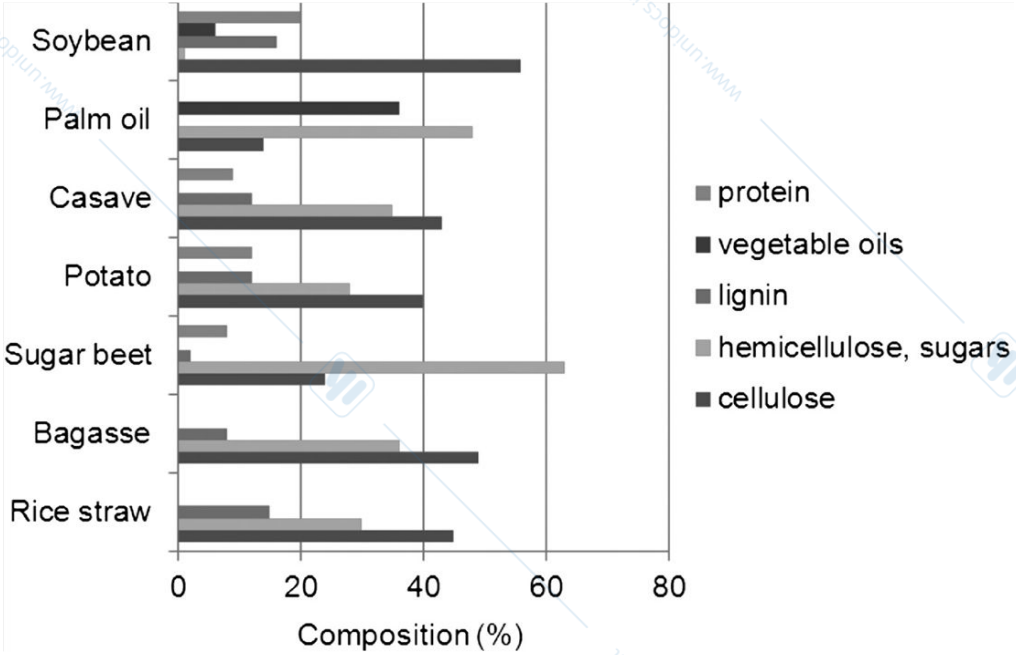


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Lignin

Lignin, the third main component of the lignocellosic biomass, is an amorphous three-dimensional polymer which fills the spaces in the cell wall between cellulose and hemicellulose It is aromatic and hydrophobic in comparison with cellulose and hemicellulose. The complexity and variability of the lignin composition and its chemical resistance make its utilization quite difficult



Obviously, there is a danger of energy based on biomass competing with the food chain. Ethically, it is preferable to give priority to food and feed applications. **So-called second-generation plants process** residual plant material such as straw and bagasse (fibrous residue from sugar production) rather than starch and sugar.

Crop	Largest producer	Production[a] (t/ha/a)
Cassava	Nigeria	50
Grass	Netherlands	14
Jatropha seeds	Zimbabwe	8
Maize	USA (Iowa)	14
Rice straw	Egypt	11
Palm oil	Malaysia	25
Potato	Netherlands	65
Soybean	USA (Illinois)	4
Sugar beet	Germany	100
Sugarcane	Brazil	125
Sunflower	France	6

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Base Chemicals

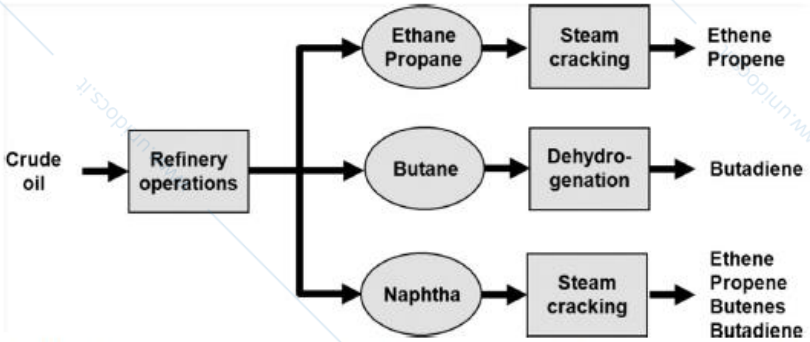
The vast majority of the products from the chemical industry are manufactured from a very limited number of simple chemicals, called *base chemicals*. The most important organic base chemicals are the lower **alkenes** (ethene, propene, and butadiene), the **aromatics** (benzene, toluene, and xylene, also referred to as "BTX"), and **methanol**. Synthesis gas, a mixture of hydrogen and carbon monoxide in varying ratio, can also be considered an organic base chemical. Sulfuric acid and ammonia are the two most important inorganic base chemicals.

Most chemicals are produced directly or indirectly from these compounds, which can be considered real building blocks

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

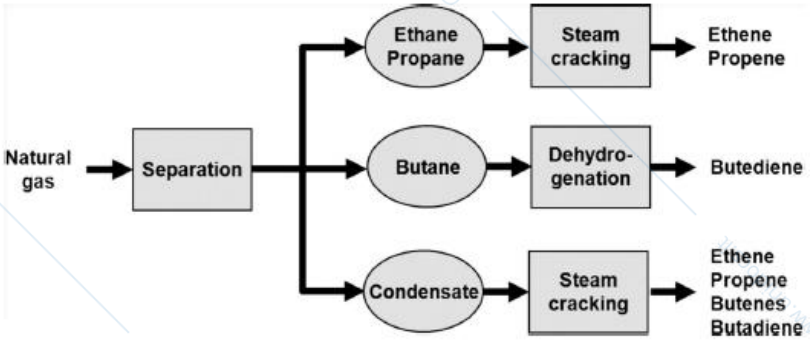
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

The feedstock chosen for the production of a base chemical will depend on the production unit, the local availability, and the price of the raw materials. For the production of light alkenes, in broad terms, there is a difference between the USA and the Middle East and the rest of the world, as illustrated by Figures



Light alkenes production from crude oil; steam cracking of ethane and propane and dehydrogenation of butane mainly in the USA and Middle East, steam cracking of naphtha mainly in other parts of the world.

One of the reasons for these differences lies in the consumer market: in the USA, the production of gasoline is even more dominant than in the rest of the developed world. As a consequence, lower alkenes are primarily produced from sources that do not yield gasoline.



Light alkenes production from natural gas; mainly in the USA and Middle East.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Historically, the production of the simple aromatics has been coal based: coal tar, a by-product of coking ovens, was the main source of benzene, toluene, and so on. At present, nearly 95% of the aromatic base chemicals are oil based. Figure, shows the main processes involved in aromatics production.

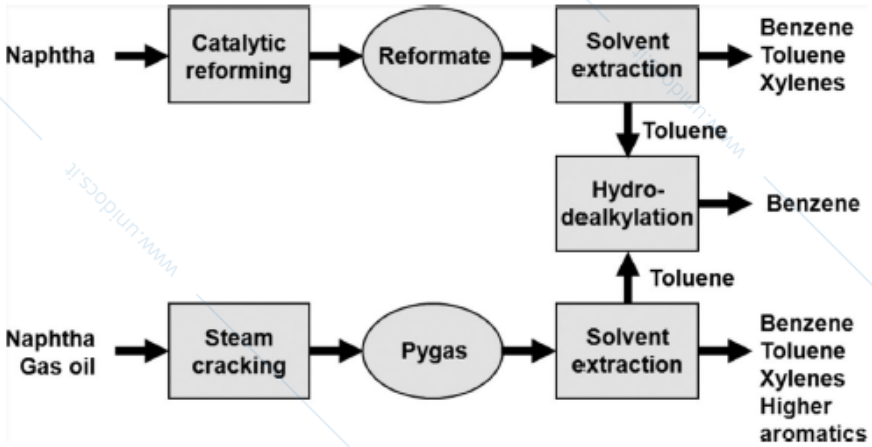


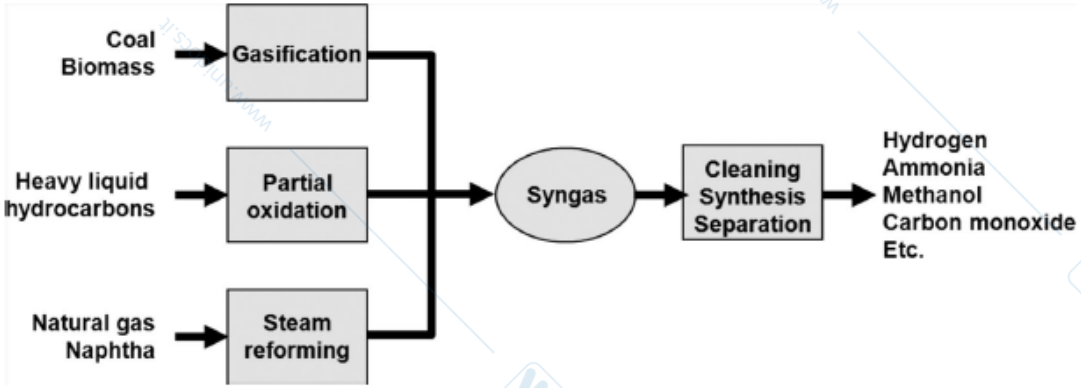
Figure 2.30 *Aromatics production (Pygas = pyrolysis gasoline).*

The main sources of aromatics, that is, catalytic reforming and steam cracking, are also producers of gasoline. Therefore, production of aromatics is closely related to fuel production; aromatics and gasoline have to compete for the same raw materials. The demand for benzene is greater than the demand for the other aromatics. Hence, part of the toluene produced is converted to benzene by hydrodealkylation

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Ammonia and methanol are two other important base chemicals that are derived from organic raw materials. Their production generally involves the conversion of synthesis gas, a mixture of mainly hydrogen and carbon monoxide, which can be produced from any hydrocarbon source. Figure below shows the processes used for the conversion of different raw materials.



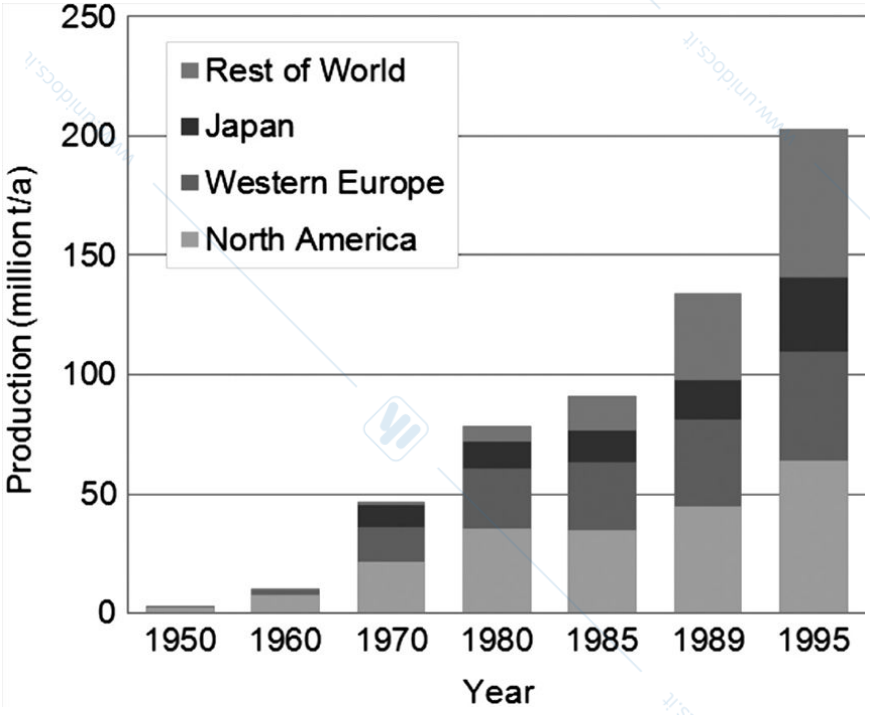
Chemicals derived from synthesis gas.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Global Trends in the Chemical Industry

Organic chemicals are produced mainly from a few base chemicals. The production of these base chemicals is thus a useful indicator of the growth of the petrochemical industry. In the 1950s through to the 1970s, essentially exponential growth of the petrochemical industry took place in North America and Western Europe, as illustrated

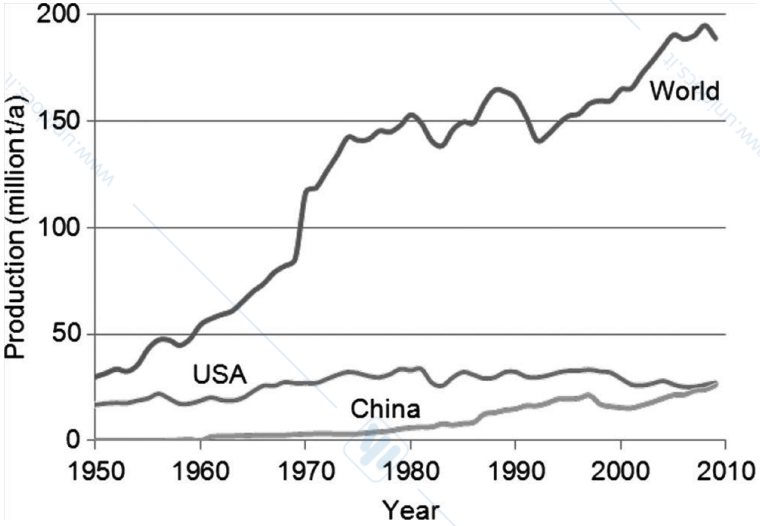


In the 1980s and 1990s, the chemical market growth was only modest in these regions, among other things as a result of a steep rise in competition from producers in Japan and other parts of the world, referred to as “Rest of World” in Figure.
The latter category includes countries in the Asia-Pacific region (e.g., Singapore, Taiwan, Korea, China, and India) and the Middle East.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

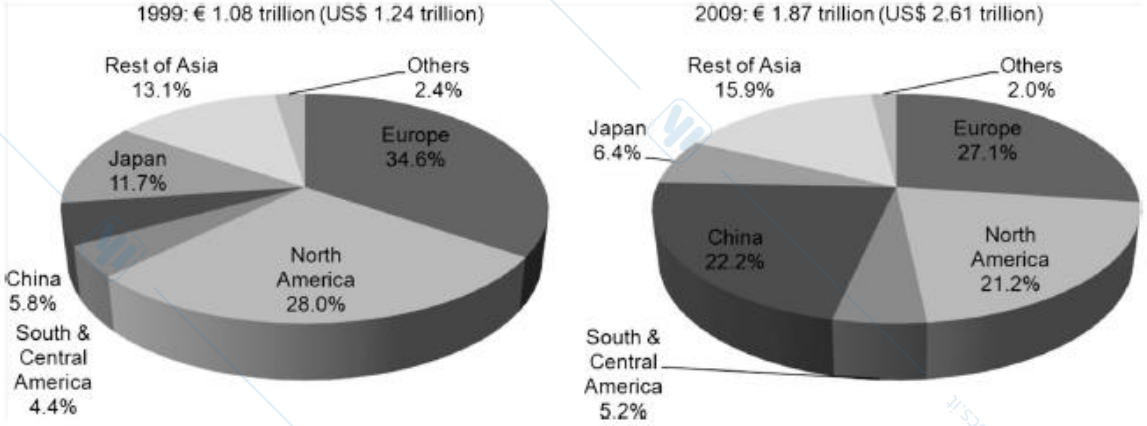
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Figure clearly shows that in the last few decades the growth in the production capacity of ethene, the largest volume organic base chemical, has mainly been the result of added capacity in the Asia-Pacific region and the Middle East.
A more general indicator of a nation's industrial strength is its sulfuric acid production. Principal uses of sulfuric acid include fertilizer production, ore processing, oil refining, and chemical synthesis, but there are many more.



The figure compares sulfuric acid production in the USA and China and also shows the total world production.

Not only has the production of chemicals been shifting from West to East, but so too has consumption, as can be seen from the sales figures



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Questions?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

INTRODUZIONE A CHIMICA INDUSTRIALE

CAPITOLO 4 - SCHEMI DI FLUSSO

VINCENZO RUSSO

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Diagrammi per la comprensione dei processi chimici

L'industria dei processi chimici (CPI) è coinvolta nella produzione di un'ampia varietà di prodotti che migliorano la qualità della nostra vita e generano reddito per le aziende e i loro azionisti. In generale, i processi chimici sono complessi e gli ingegneri chimici nell'industria incontrano una varietà di diagrammi di flusso dei processi chimici.

Il modo più efficace per comunicare le informazioni su un processo è attraverso l'uso di diagrammi di flusso.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Caso storico

- *La ABC Chemicals Company ha escogitato un modo per produrre alfa-beta souptol (ABS). Ingegneri di processo assegnati al lavoro con il gruppo di sviluppo hanno messo insieme un processo continuo per produrre ABS in quantità commerciali e ne hanno testato parti chiave. Questo lavoro ha coinvolto centinaia di diagrammi di flusso a blocchi, alcuni più complessi di altri. Sulla base delle informazioni derivate da questi diagrammi di flusso a blocchi, è stata presa la decisione di procedere con questo processo.*
- *Un team di ingegneri di processo dell'ufficio centrale di ABC esegue calcoli di processo dettagliati, materiali e bilanci energetici, dimensionamento delle apparecchiature, ecc. Lavorando con il loro reparto di redazione, hanno prodotto una serie di PFD (Process Flow Diagrams) per il processo. Quando i problemi sorgono e vengono risolti, il team può rivedere e ridisegnare i PFD. Spesso il lavoro richiede diversi cicli di disegno, verifica e revisione. Vengono coinvolti specialisti in distillazione, controllo di processo, cinetica e trasferimento di calore per aiutare il team di processo in aree chiave.*
- *Poiché ABC è solo un'azienda di dimensioni moderate, non dispone di personale sufficiente per preparare i 120 P&ID (tubazioni e Schemi Strumentazione) necessari per il nuovo impianto ABS. ABC assume una nota società di ingegneria e costruzione (E&C Company), DEFCo, per fare questo lavoro per loro. L'azienda assegna due dei team di processo ABC a lavorare presso DEFCo per coordinare il lavoro. Gli ingegneri di processo, gli specialisti e il dipartimento di redazione di DEFCo preparano i P&ID. Fanno la maggior parte della progettazione dettagliata (dimensioni dei tubi, specifiche delle valvole, ecc.) Oltre al disegno effettivo. Il lavoro può richiedere da due a sei mesi. Ogni disegno viene rivisto dal team di progetto di DEFCo e dal team di ABC.*

- *Tutti i PFD e i P&ID vengono completati e approvati. ABC può ora procedere con la costruzione. Possono estendere il loro contratto con DEFCo per includere questa fase, oppure possono uscire per offerte di costruzione da una serie di fonti.*

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Diagrammi di flusso a blocchi (BFD)

Questo diagramma consisteva in una serie di blocchi che rappresentano diverse apparecchiature o operazioni dell'unità che erano collegate da flussi di input e output. Informazioni importanti come temperature di esercizio, pressioni, conversioni e resa sono state incluse nel diagramma insieme alle portate e ad alcune composizioni chimiche.

Tuttavia, il diagramma non includeva alcun dettaglio dell'attrezzatura all'interno di nessuno dei blocchi.

Il diagramma di flusso a blocchi può assumere una delle due forme. Innanzitutto, è possibile disegnare un diagramma di flusso a blocchi per un singolo processo.

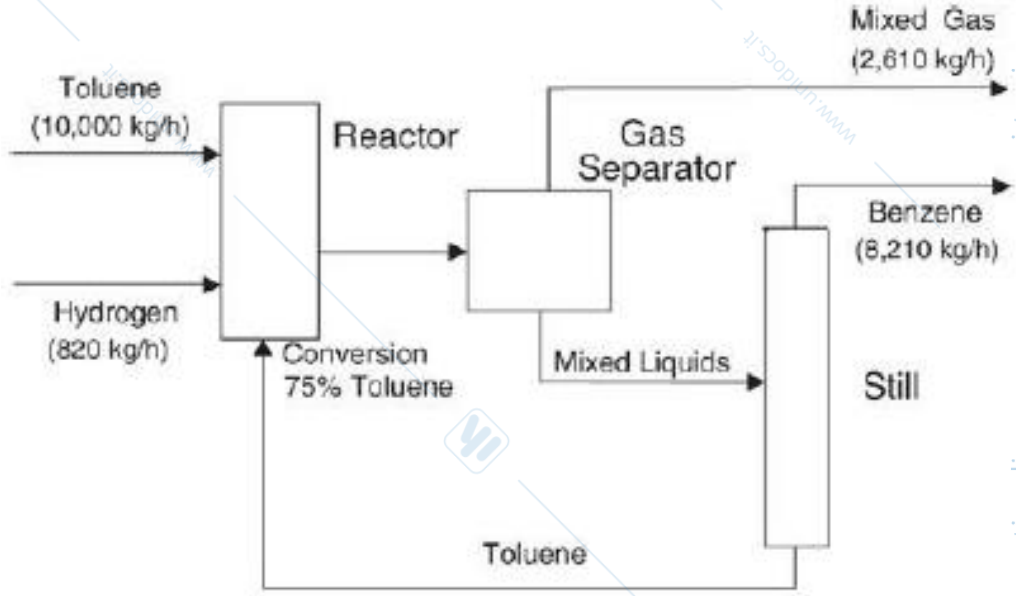
In alternativa, è possibile disegnare un diagramma di flusso a blocchi per un complesso chimico completo che coinvolge molti processi chimici diversi. Distinguiamo tra questi due tipi di diagramma chiamando il primo diagramma di processo a flusso a blocchi e il secondo diagramma di impianto a flusso a blocchi.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Diagrammi di flusso a blocchi (BFD)

- Il toluene e l'idrogeno vengono convertiti in un reattore in produrre benzene e metano.
- La reazione non si completa e l'eccesso è richiesto il toluene.
- I gas incondensabili vengono separati e scaricati.
- Il prodotto benzenico e il toluene non reagito sono quindi separati per distillazione.
- Il toluene viene quindi riciclato di nuovo al reattore e al benzene rimosso nel flusso del prodotto.



Reaction : $C_7H_8 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

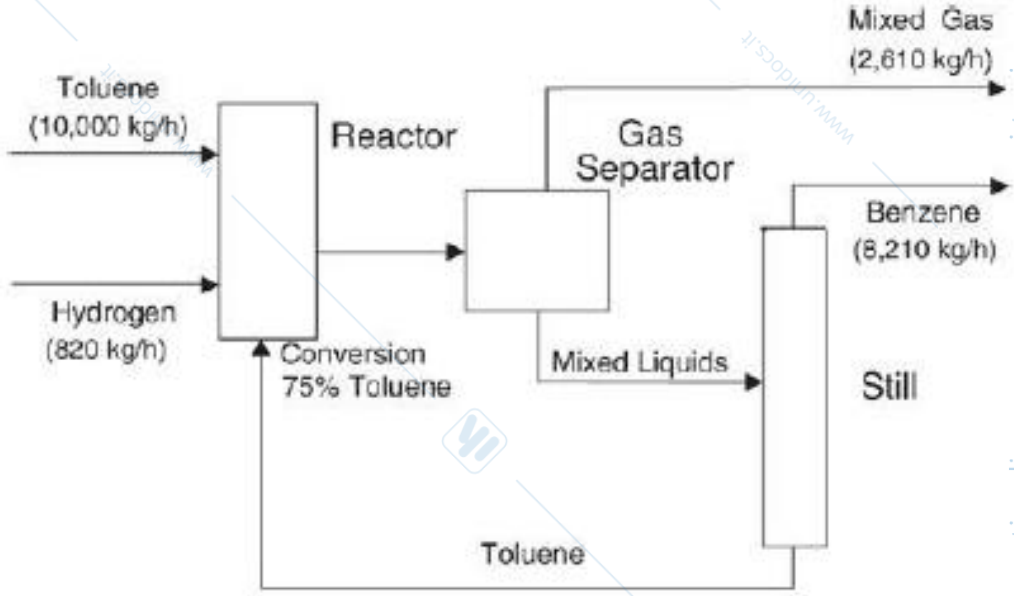
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Diagrammi di flusso a blocchi (BFD)

Regole comuni:

- ❑ Operazioni mostrate da blocchi.
- ❑ Linee di flusso principali mostrate con frecce che danno la direzione di flusso.
- ❑ Il flusso va da sinistra a destra quando possibile.
- ❑ Flusso leggero (gas) verso l'alto con flusso intenso (liquidi e solidi) verso il basso.
- ❑ Informazioni critiche univoche per l'elaborazione fornite.
- ❑ Se le linee si incrociano, la linea orizzontale è continua e la linea verticale è interrotta (gerarchia per tutti i disegni in questo libro).

- ❑ Bilancio materiale semplificato fornito.



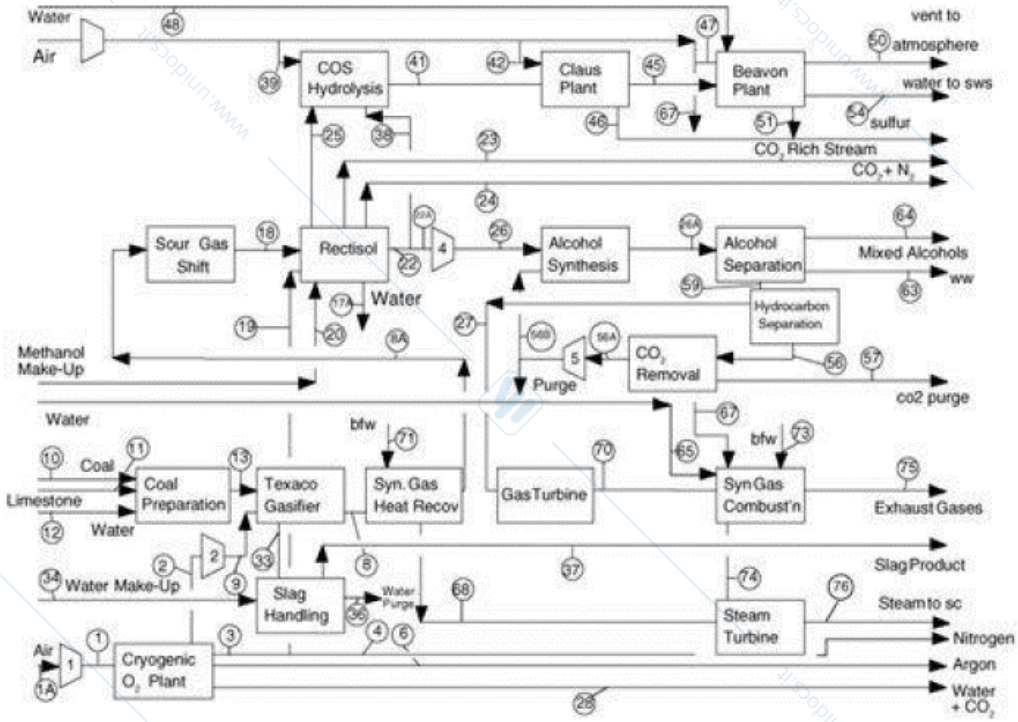
Reaction : $C_7H_8 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Schema impianto a flusso a blocchi

- Questo diagramma dell'impianto a flusso a blocchi è per un carbone più alto impianto di combustibili alcolici. Chiaramente, questo è un processo complicato in cui ci sono un certo numero di prodotti combustibili alcolici prodotti da una materia prima di carbone.
- Ogni blocco in questo diagramma rappresenta un completo processo chimico (anche i compressori e le turbine sono indicati come trapezi) e potremmo, se lo desiderassimo, disegnare un diagramma di processo a flusso a blocchi per ogni blocco.
- Il vantaggio di un diagramma è che ci consente di ottenere un file quadro completo di cosa fa questa pianta e di come interagiscono tutti i diversi processi.
- D'altra parte, per mantenere il diagramma relativamente ordinate, sono disponibili solo informazioni limitate su ciascuna unità di processo.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Fogli di flusso

Nell'indagine sui processi chimici, la nomenclatura e i simboli hanno una grande importanza, e deve esserlo **unificato,** che è comunemente usato per la rappresentazione schematica di processi chimici e impianti, è di notevole importanza.

La progettazione dei sistemi, soprattutto negli ultimi anni, si è notevolmente sviluppata grazie all'introduzione di tecniche CAD (computeraided design). I modelli e i disegni sono diventati più completi e complessi.

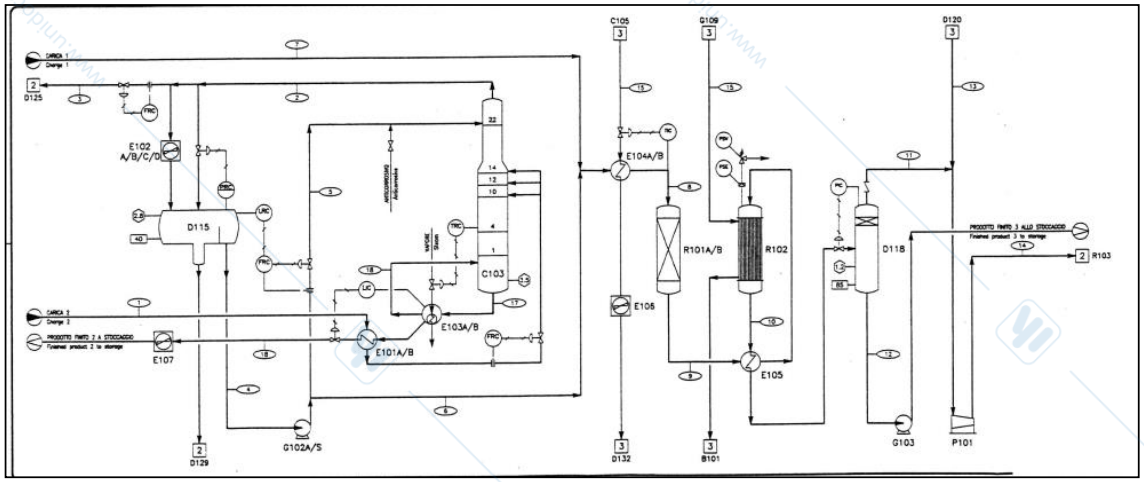


UNICHIM: manual N.6 – Chemical Plant, symbols and nomenclature, 1994

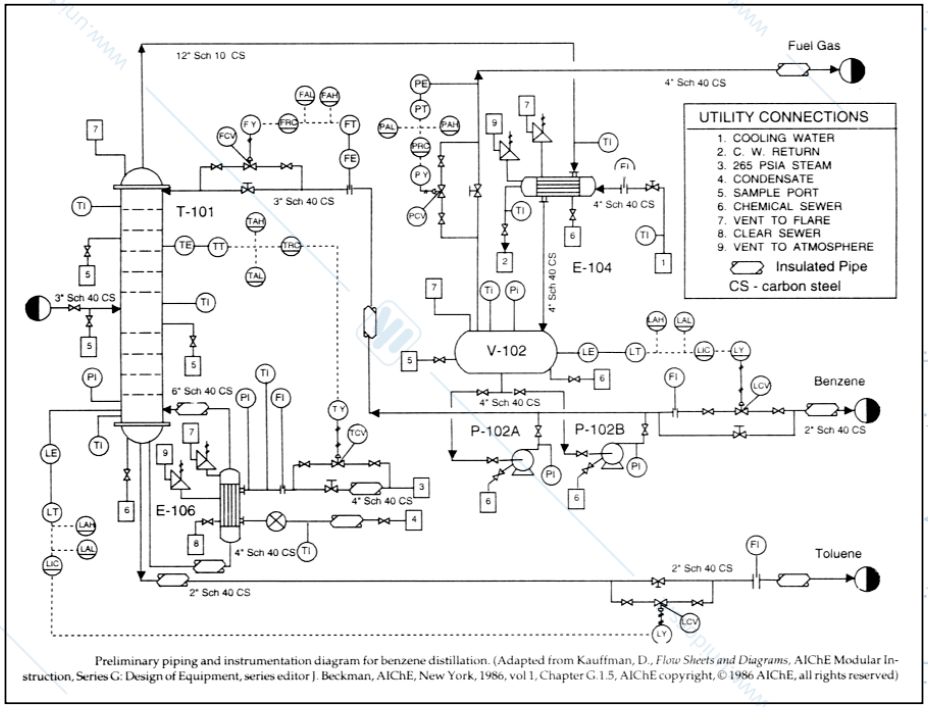
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Schemi semplificati PFD



Schemi dettagliati P&ID



Preliminary piping and instrumentation diagram for benzene distillation. (Adapted from Kauffman, D., *Flow Sheets and Diagrams*, AIChE Modular Instruction, Series G: Design of Equipment, series editor J. Beckman, AIChE, New York, 1986, vol 1, Chapter G.1.5, AIChE copyright, © 1986 AIChE, all rights reserved)

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

PFD

Il diagramma di flusso del processo (PFD) rappresenta un passo avanti quantistico rispetto al BFD in termini di quantità di informazioni che contiene.

Il PFD contiene la maggior parte dei dati di ingegneria chimica necessari per la progettazione di un processo chimico. Per tutti i diagrammi discussi in questo capitolo, non esistono standard universalmente accettati. Il PFD di una società conterrà probabilmente informazioni leggermente diverse rispetto al PFD per lo stesso processo di un'altra azienda. Avendo sottolineato questo punto, è giusto dire che la maggior parte dei PFD trasmette informazioni molto simili.

Un tipico PFD commerciale conterrà le seguenti informazioni.

- ❑ Tutte le principali apparecchiature del processo saranno rappresentate nel diagramma insieme a una descrizione del file attrezzature. A ogni apparecchiatura sarà assegnato un numero di apparecchiatura univoco e un nome descrittivo.
- ❑ Tutti i flussi di flusso del processo verranno visualizzati e identificati da un numero. Una descrizione delle condizioni di processo e delle sostanze chimiche sarà inclusa la composizione di ogni flusso. Questi dati verranno visualizzati direttamente sul PFD o inclusi in una tabella di riepilogo del flusso di accompagnamento.
- ❑ Verranno visualizzati tutti i flussi di utilità forniti alle principali apparecchiature che forniscono una funzione di processo.
- ❑ Circuiti di controllo di base, che illustrano la strategia di controllo utilizzata per azionare il processo durante le normali operazioni.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

PFD

Lo schema di processo semplificato ha lo scopo principale di far comprendere immediatamente le informazioni di base e le caratteristiche salienti di un processo industriale

- L'attrezzatura principale
- Solo linee di processo (non includere linee secondarie, avviamento, sfiato, ecc.)
- La strumentazione di controllo è rappresentata in modo semplificato. (Se necessario per comprendere il processo, è possibile evidenziare o aggiungere altre apparecchiature e strumenti di controllo).
- Il bilancio materiale
- Gli indicatori di stato fisico, temperatura e pressione nei punti principali Indicazione di quota per
- le apparecchiature più importanti per la funzionalità
- Eventuali requisiti da rispettare durante la progettazione o l'assemblaggio delle macchine

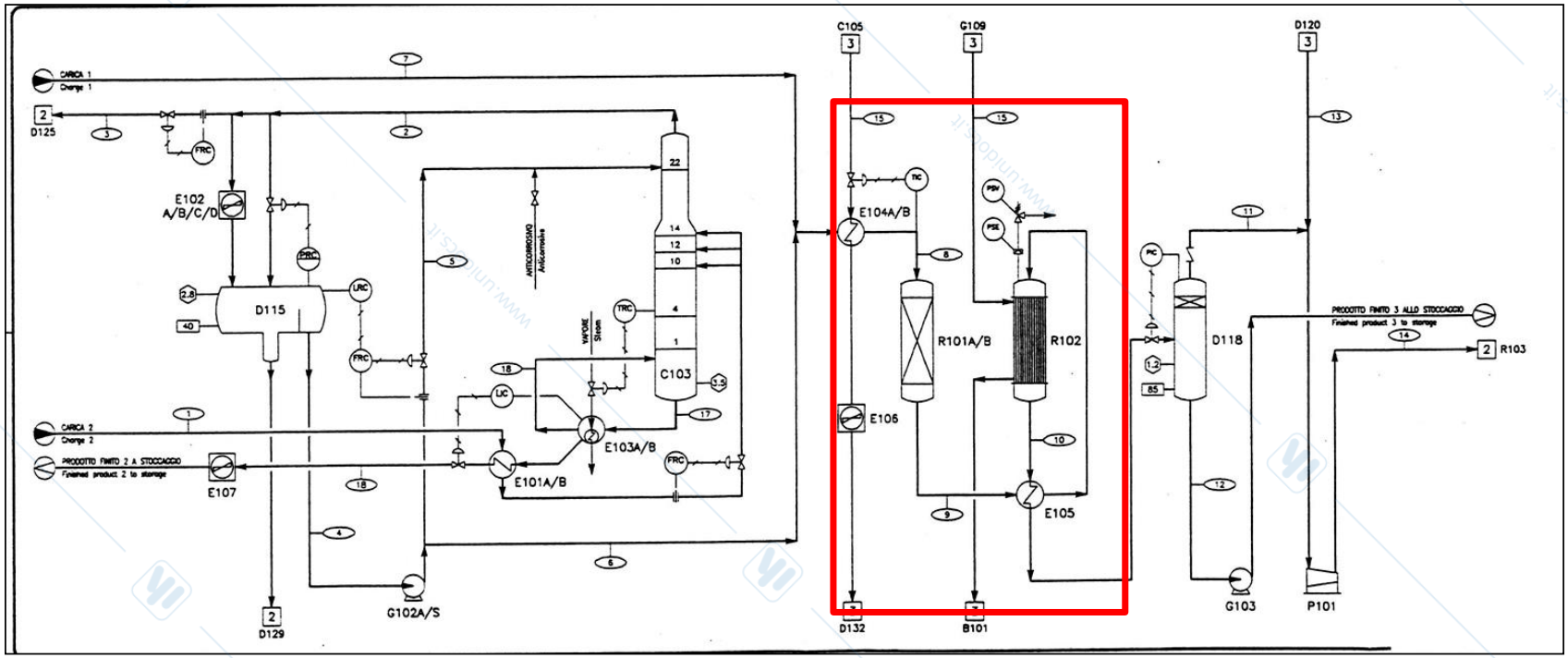


Meno frequente

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

PFD



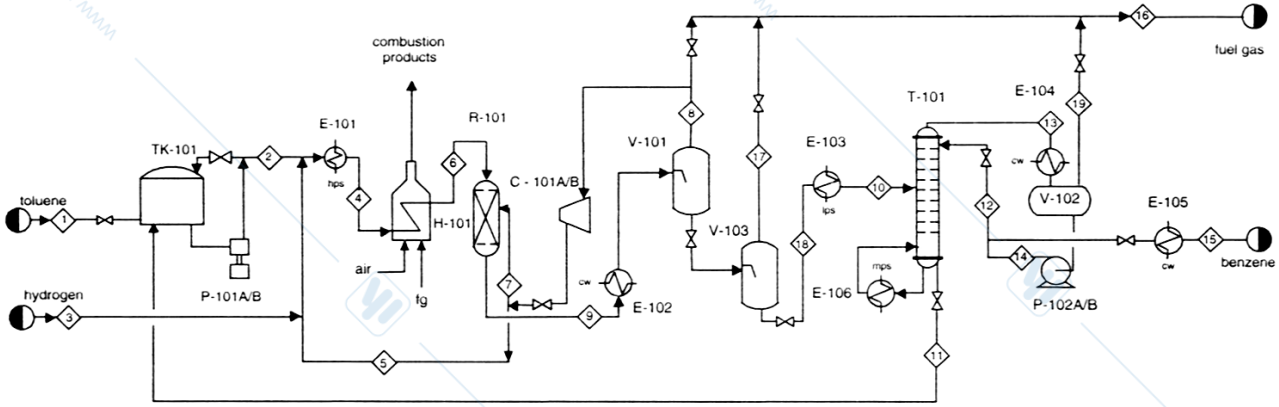
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

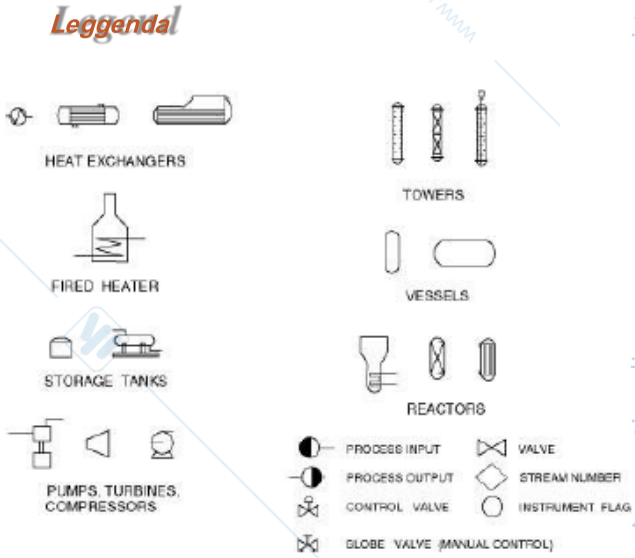
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Topologia del processo

PFD per la produzione di benzene tramite l'idrodealchilazione del toluene

TK-101	P - 101 A/B	E - 101	H - 101	R - 101	C - 101 A/B	E - 102	V - 101	V - 103	E - 103	E - 106	T - 101	E - 104	V - 102	P - 102 A/B	E - 105
Toluene Storage Tank	Toluene Pump	Feed Preheat.	Feed Heater	Reactor	Recycle Gas Compssor	Reactor Effluent Cooler	H.P Phase Separtor	L.P Phase Separtor	Tower Feed Heater	Benz. Reboiler	Benz. Tower	Benz. Conden.	Reflux Drum	Reflux Pumps	Product Cooler





www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Nomenclatura

Sezione 100 di il processo

Esterificazione

Reattori	Scambiatori	Carri armati
R 1 01	E 1 01	V 1 01
R 1 02	E 1 02 A / B	V 1 02
R 1 03	E 1 03	V 1 03
...	...	...
...	...	...

Sezione 200 di il processo

Distillazione e recupero

Reattori	Scambiatori	Carri armati
R 2 01	E 2 01	V 2 01
R 2 02	E 2 02 A / B	V 2 02
R 2 03	E 2 03	V 2 03
...	...	...
...	...	...

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Nomenclatura

Formato generale: XX-YZZA / B

XX: Lettere di classificazione delle apparecchiature

C: Compressore o turbina; **E:** Ascolta gli scambiatori; **H:** Stufa a fuoco; **P:** Pompa; **R:** Reattore; **T:** Torre; **TK:** Serbatoio di stoccaggio; **V:** Nave

Y: L'area della pianta

ZZ: Il numero dell'unità

A / B: Unità parallele o unità di backup non mostrate nel PFD

Esempio

P- 101A / B identifica l'apparecchiatura come una pompa. P- **1** 01A / B indica che la pompa si trova nell'area 100 dell'impianto. P-1 **01** A / B indica che questa pompa specifica è il numero 01 nell'unità 100. P-101 **A / B** indica che è installata una pompa di riserva. Quindi, ci sono due pompe identiche P-101A e P-101B. Una pompa funzionerà mentre l'altra è inattiva.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Nomenclatura

CLASSIFIC.	DESCRIZIONE
A	OPERE EDILI: FABBRICATI, BASAMENTI, SOLAI, MURATURE, PAVIMENTAZIONI, STRUTTURE IN C.A., POZZETTI, VASCHE, SELLE (O SUPPORTI) PER TUBAZIONI. IMPIANTI DI RISCALDAMENTO, CONDIZIONAMENTO E PRESSURIZZAZIONE.
B	APPARECCHI A FUOCO: FORNI, ESSICCATOI, CALDAIE, REATTORI A FUOCO DIRETTO, FIACCOLE O TORCE, CAMINI E ACCESSORI RELATIVI.
C	COLONNE: COLONNE O TORRI DI OGNI TIPO E RELATIVE PARTI INTERNE.
D	SERBATOI DI PROCESSO E DI STOCCAGGIO: SERBATOI, SILOS, GASOMETRI, TRAMOGGE, GUARDIE IDRAULICHE, MISCELATORI, CONTENITORI IN GENERE - SEPARATORI: A CICLONE, AD UMIDO, STATICI, ELETTROSTATICI, ECC. E LORO PARTI.
E	SCAMBIATORI DI CALORE: A FASCIO TUBIERO, A PIASTRE, REFRIGERANTI AD ARIA (RIBOLLITORI, CONDENSATORI, REFRIGERANTI, EVAPORATORI, ECC.).
F	FILTRI: A CESTELLO, A CARTUCCIA, A PIATTI, A MANICHE, A PRESSA, ROTATIVI, ECC. E LORO PARTI.
G	POMPE: DI QUALSIASI TIPO E LORO PARTI.
H	TUBAZIONI: TUBAZIONI E COMPONENTI RELATIVI, DILATATORI, TUBI FLESSIBILI, SCARICATORI DI CONDENSA, ECC. - SUPPORTI (ESCLUSO LE SELLE PER TUBAZIONI - VEDERE "A").
I	CARPENTERIA: STRUTTURE METALLICHE, CAPANNONI, PORTALI PER TUBAZIONI, SCALE, PASSERELLE.
J	ORGANI MOTORI: TURBINE A VAPORE ED A GAS, MOTORI A COMBUSTIONE INTERNA, ESPANSORI DI GAS. (ESCLUSO I MOTORI ELETTRICI - VEDERE "M"). EIETTORI.
K	STRUMENTAZIONE: STRUMENTI DI MISURA E DI CONTROLLO, BILANCE DI OGNI TIPO, VALVOLE DI REGOLAZIONE E DI SICUREZZA, QUADRI STRUMENTI. COLLEGAMENTI, RACCORDI E CAVI RELATIVI AD INSTALLAZIONI STRUMENTI.

CLASSIFIC.	DESCRIZIONE
L	ISOLAMENTI: COIBENTAZIONI DI VARIO TIPO (TERMICHE, ACUSTICHE). RIVESTIMENTI INTERNI ED ESTERNI (ANTICORROSIONE, ANTIFUOCO, ANTIABRASIONE).
M	MOTORI ELETTRICI E LORO PARTI.
N	APPARECCHIATURE ELETTRICHE: MACCHINE ELETTRICHE, IMPIANTI ELETTRICI E DI MESSA A TERRA, PARAFULMINI, PROTEZIONI CATODICHE, COMPONENTI E COLLEGAMENTI RELATIVI. (ESCLUSO I MOTORI ELETTRICI - VEDERE "M").
P	MACCHINARI: TUTTE LE MACCHINE OPERATRICI TRANNE: FILTRI (VEDERE "F"), POMPE (G), ORGANI MOTORI (J e M), EIETTORI (J), APPARECCHIATURE ANTINCENDIO E DI SICUREZZA (S), MACCHINARI DI SOLLEVAMENTO, TRASPORTO E MOVIMENTAZIONE (T), E LORO PARTI.
Q	INSTALLAZIONI INTERRATE: FOGNATURE, TUBAZIONI INTERRATE, CUNICOLI, ECC. - ALIMENTAZIONI E SCARICHI SANITARI E DI LABORATORIO (ALL'INTERNO DEI FABBRICATI). ATTREZZATURE DI LABORATORIO.
R	REATTORI: REATTORI DI OGNI TIPO, AUTOCLAVI, CELLE ELETTROLITICHE E LORO PARTI. (ESCLUSO REATTORI A FUOCO DIRETTO - VEDERE "B").
S	SISTEMI ED APPARECCHIATURE ANTINCENDIO E DI SICUREZZA.
T	MACCHINARI DI SOLLEVAMENTO, TRASPORTO E MOVIMENTAZIONE. GRU, PARANCHI, CARROPONTI, MONTACARICHI, ASCENSORI, TRASPORTATORI A NASTRO, TRASPORTATORI A TAZZE, TRASPORTATORI A CATENA, COCLEE, ELEVATORI A TAZZE, CARRELLI.
U	MATERIALE VARIO: CATALIZZATORI, MATERIALE DI RIEMPIMENTO APPARECCHI, TELE, RETI, CALZE, ECC.
V	MACCHINARI PER L'INDUSTRIA FARMACEUTICA
W	PITTURAZIONI, TINTEGGIATURE, VERNICIATURE E CONTRASSEGNATURE VARIE. ARCHITETTONICI, FINITURE ARCHITETTONICHE.
X	PLANIMETRIE GENERALI - DISPOSIZIONI APPARECCHIATURE - MODELLI IN GENERE.
Y	UNITA' PACKAGE.
Z	APPARECCHIATURE NON COMPRESE NELLE PRECEDENTI CLASSIFICAZIONI. DOCUMENTAZIONE VARIA DI PROGETTAZIONE - SCHEMI - DOCUMENTI RELATIVI A CLASSIFICAZIONI DIFFERENTI - DOCUMENTAZIONE RELATIVA A PIU' APPARECCHIATURE APPARTENENTI A CLASSIFICAZIONI DIFFERENTI.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Nomenclatura

Letter Designations of Equipment

Equipment	Letters	Equipment	Letters
Agitator	M	Grinder	SR
Air filter	FG	Heat exchanger	E
Bin	TT	Homogenizer	M
Blender	M	Kettle	R
Blower	JB	Kiln (rotary)	DD
Centrifuge	FF	Materials handling equipment	G
Classifying equipment	S	Miscellaneous[a]	L
Colloid mill	SR	Mixer	M
Compressor	JC	Motor	PM
Condenser	E	Oven	B
Conveyor	C	Packaging machinery	L
Cooling tower	TE	Precipitator (dust or mist)	FG
Crusher	SR	Prime mover	PM
Crystallizer	K	Pulverizer	SR
Cyclone separator (gas)	FG	Pump (liquid)	J
Cyclone separator (liquid)	F	Reboiler	E
Decanter	FL	Reactor	R
Disperser	M	Refrigeration system	G
Drum	D	Rotameter	RM
Dryer (thermal)	DE	Screen	S
Dust collector	FG	Separator (entrainment)	FG
Elevator	C	Shaker	M
Electrostatic separator	FG	Spray disk	SR
Engine	PM	Spray nozzle	SR
Evaporator	FE	Tank	TT
Fan	JJ	Thickener	F
Feeder	C	Tower	T
Filter (liquid)	P	Vacuum equipment	VE
Furnace	B	Weigh scale	L

[a] Note: The letter L is used for unclassified equipment when only a few items are of this type; otherwise, individual letter designations are assigned.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Fogli

- Sono costituiti da una serie di file lenzuola per il flussi che riportano sia le composizioni che i dati chimico fisici.
- Lo schema si chiama " quantificato ".

POSIZIONE Position		①		
DENOMINAZIONE Denomination		IDROCARBURI		
MASSA MOLECOLARE MEDIA Mean molecular mass		66,3		
STATO FISICO Physics state		LIQUIDO		
TEMPERATURA Temperature	°C	120		
PRESSIONE Pressure	bar a.	8,0		
VISCOSITA' Viscosity	cp	0,6		
DENSITA' Density	T – P	0,68		
DENSITA' Density	c.n.	0,755		
PORTATA Flow rate	m^3/h	19,6		
PORTATA Flow rate	Nm^3/h	/		
UNITA' DI MISURA Measurement unit / COMPOSIZIONE Composition		kg/h	% MASSA Mass	
COMPONENTI Components	A	6310	47,3	
	B	2100	15,7	
	C	3100	23,2	
	D	550	4,1	
	E	1300	9,7	
TOTALE Total		13360	100	

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Fogli

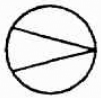
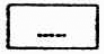
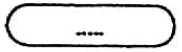
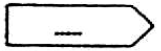
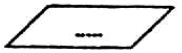
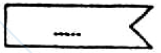
- Sono costituiti da una serie di file lenzuola per il flussi che riportano sia le composizioni che i dati chimico fisici.
- Lo schema si chiama " quantificato ".

Stream Number	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperature (°C)	25	59	25	225	41	600	41	38
Pressure (bar)	1.90	25.8	25.5	25.2	25.5	25.0	25.5	23.9
Vapor Fraction	0.0	0.0	1.00	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Mass Flow (tonne/h)	10.0	13.3	0.82	20.5	6.41	20.5	0.36	9.2
Mole Flow (kmol/h)	108.7	144.2	301.0	1204.4	758.8	1204.4	42.6	1100.8
Component Mole Flow (kmol/h)								
Hydrogen	0.0	0.0	286.0	735.4	449.4	735.4	25.2	651.9
Methane	0.0	0.0	15.0	317.3	302.2	317.3	16.95	438.3
Benzene	0.0	1.0	0.0	7.6	6.6	7.6	0.37	9.55
Toluene	108.7	143.2	0.0	144.0	0.7	144.0	0.04	1.05

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Simboli di flusso

SIMBOLO Symbol	DENOMINAZIONE Denomination	
	PRODOTTO IN INGRESSO Inlet product	
	PRODOTTO IN USCITA Outlet product	
	RIFERIMENTO LINEA PER DATI DI PROCESSO (NUMERO STREAM) Line reference for process data (stream number)	
	RIFERIMENTO LINEA PER TABELLA BILANCIO MATERIALI Line reference for material balance table	
	PRESSIONE ASSOLUTA Absolute pressure	bar a
	TEMPERATURA Temperature	°C
	PORTATA Flow rate	kg/h
	PORTATA (CONDIZIONI STANDARD) Flow rate (Standard conditions)	m^3/h
	PORTATA Flow rate	mol/s
	PORTATA Flow rate	m^3/h
	CONTENUTO TERMICO Enthalpy	kW x 10^3
	POTENZA Power	kW
	VUOTO Vacuum	Pa

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Schema delle tubazioni e della strumentazione (P&ID)

Il diagramma delle tubazioni e della strumentazione (P&ID), noto anche come diagramma di flusso meccanico (MFD), fornisce le informazioni necessarie agli ingegneri per iniziare la pianificazione della costruzione dell'impianto.

Il P&ID comprende ogni aspetto meccanico dell'impianto.

Mostrano il collegamento tra tutte le apparecchiature di un impianto chimico, essendo la base per le seguenti attività:

- ❑ Modalità di avviamento, funzionamento e spegnimento dell'impianto.
- ❑ Alimentazione dell'attrezzatura, valvole, strumenti di sicurezza, tubi, ecc.
- ❑ Schemi di installazione con la linea fisica delle tubazioni, collegamenti elettrici, collegamenti pneumatici, ecc.

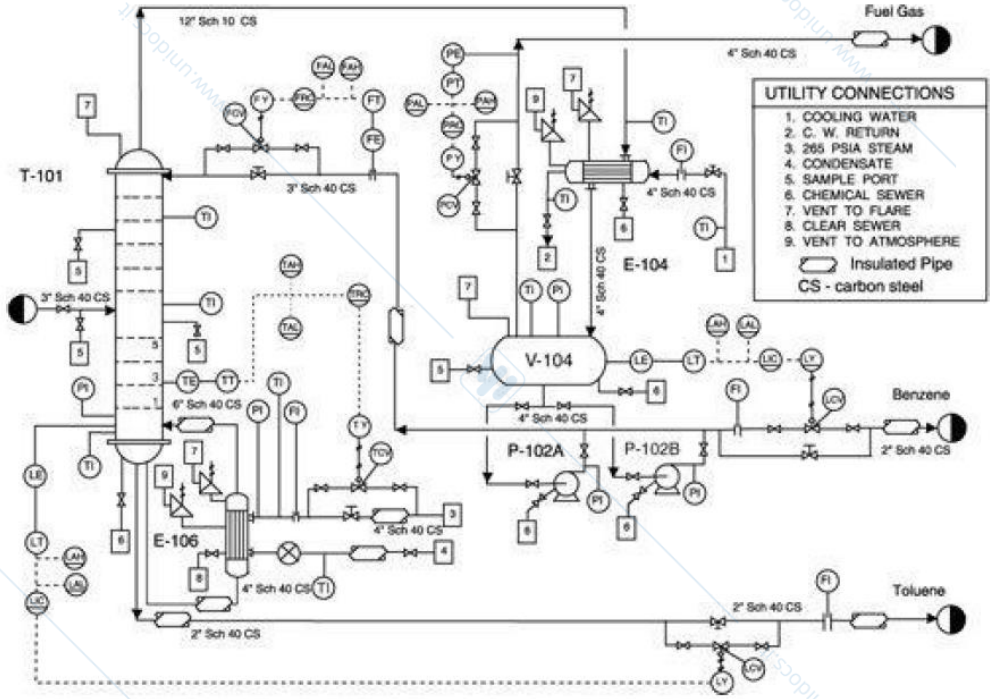
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Schema delle tubazioni e della strumentazione (P&ID)

- Le connessioni di utilità sono identificate da un file **scatola numerata** in theP & ID. Il numero all'interno della casella identifica l'utilità specifica. La chiave che identifica i collegamenti alle utenze è mostrata in una tabella sul P&ID.

- Tutte le informazioni di processo che possono essere misurate nell'impianto lo sono mostrato sul P&ID di **bandiere circolari.** Ciò include le informazioni da registrare e utilizzare nei circuiti di controllo del processo. I flag circolari sul diagramma indicano dove si ottengono le informazioni durante il processo e identificano le misurazioni effettuate e come le informazioni vengono trattate.



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

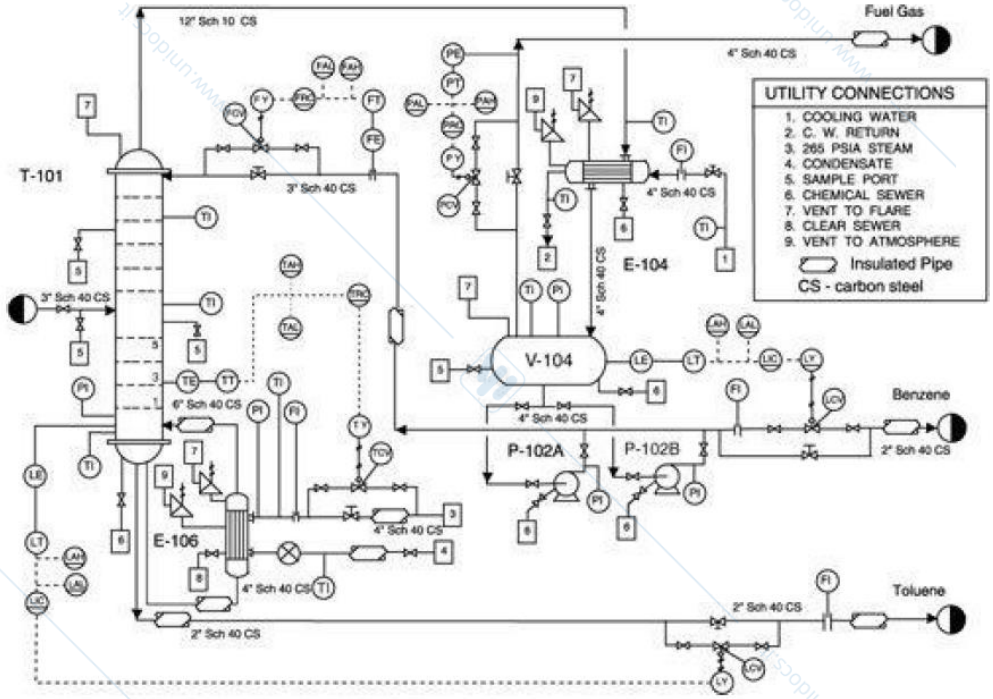
Schema delle tubazioni e della strumentazione (P&ID)

Conventions Used for Identifying Instrumentation on P&IDs
(ISA standard ISA-S5-1, [4])

Location of Instrumentation	
◯	Instrument located in plant
⊖	Instrument located on front of panel in control room
⊖ (dashed)	Instrument located on back of panel in control room

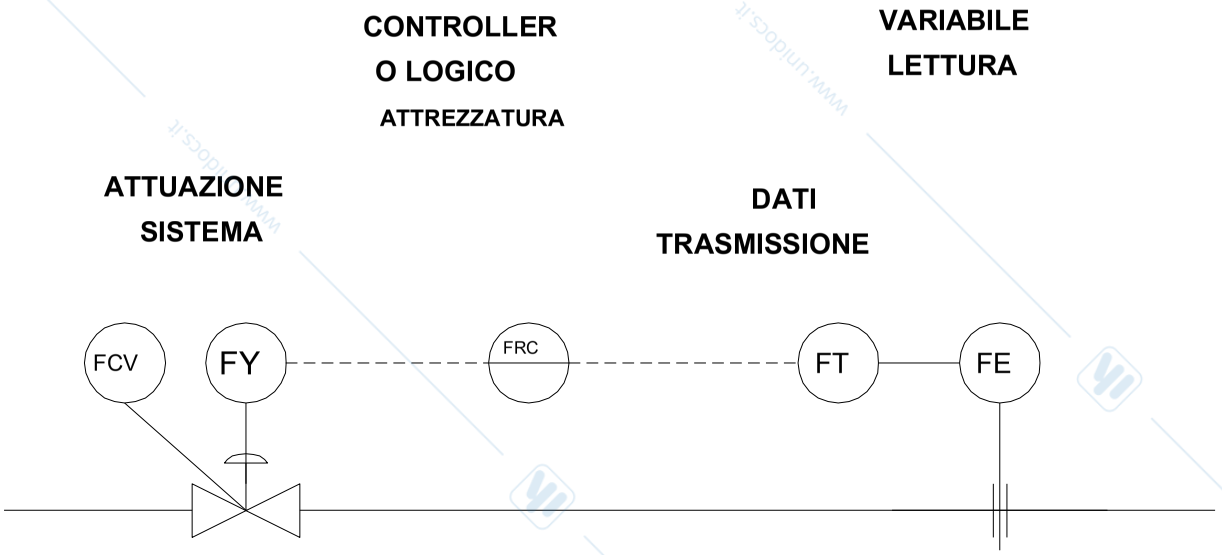
Meanings of Identification Letters (XYY)	
First Letter (X)	*Second or Third Letter (Y)*
A Analysis	Alarm
B Burner flame	
C Conductivity	Control
D Density or specific gravity	
E Voltage	Element
F Flowrate	
H Hand (manually initiated)	High
I Current	Indicate
J Power	
K Time or time schedule	Control station
L Level	Light or low
M Moisture or humidity	Middle or intermediate
O	Orifice
P Pressure or vacuum	Point
Q Quantity or event	
R Radioactivity or ratio	Record or print
S Speed or frequency	Switch
T Temperature	Transmit
V Viscosity	Valve, damper, or louver
W Weight	Well
Y	Relay or compute
Z Position	Drive

Identification of Instrument Connections	
———	Capillary
—//	Pneumatic
.....	Electrical



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Circuito di regolazione e controllo



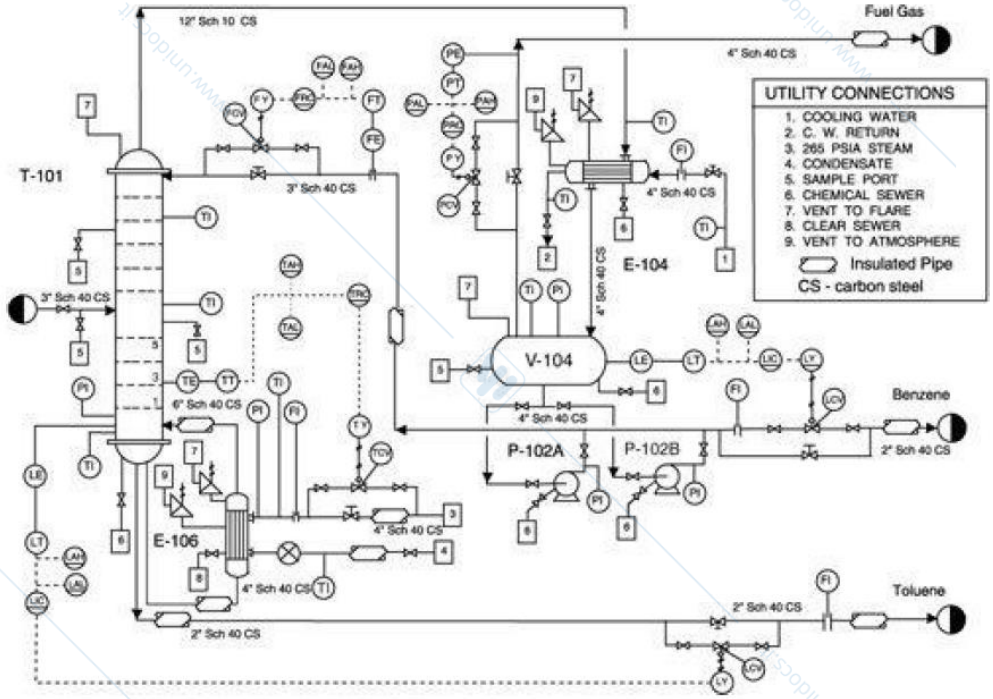
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Schema delle tubazioni e della strumentazione (P&ID)

La portata di questo flusso è controllata da una valvola di controllo che riceve un segnale da un elemento di misura del livello posto su V-104. La sequenza della strumentazione è la seguente:

- ❑ Un elemento di rilevamento del livello (LE) si trova sul tamburo di riflusso V-104.
- ❑ Un trasmettitore di livello (LT) situato anche su V-104 invia un segnale elettrico (indicato da una linea tratteggiata) a un indicatore di livello e controller (LIC).
- ❑ Questo LIC si trova nella sala di controllo sul pannello di controllo o console (come indicato dalla linea orizzontale sotto LIC) e può essere osservato dagli operatori.
- ❑ Dal LIC, un segnale elettrico viene inviato a uno strumento (LY) che calcola la posizione corretta della valvola ea sua volta invia un segnale pneumatico (indicato da una linea continua con tratteggio incrociato) per attivare la valvola di controllo (LCV).
- ❑ Si tratta di un allarme di alto livello (LAH) e di un allarme di basso livello (LAL) e ricevono lo stesso segnale dal trasmettitore di livello come fa il controller.

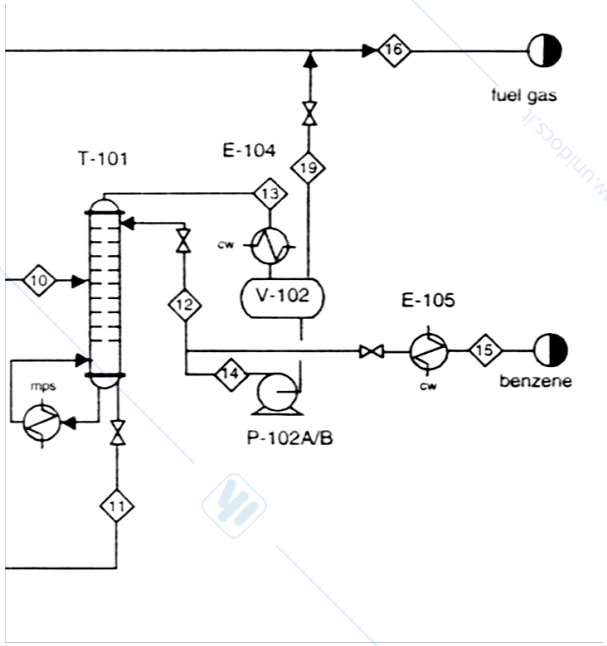


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

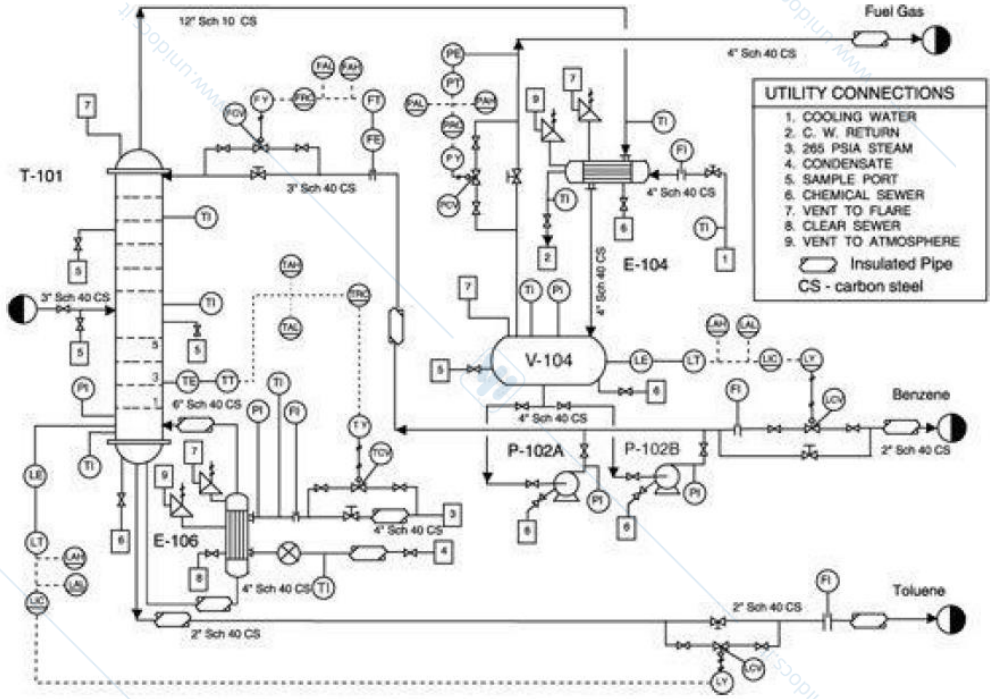
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Schema delle tubazioni e della strumentazione (P&ID)

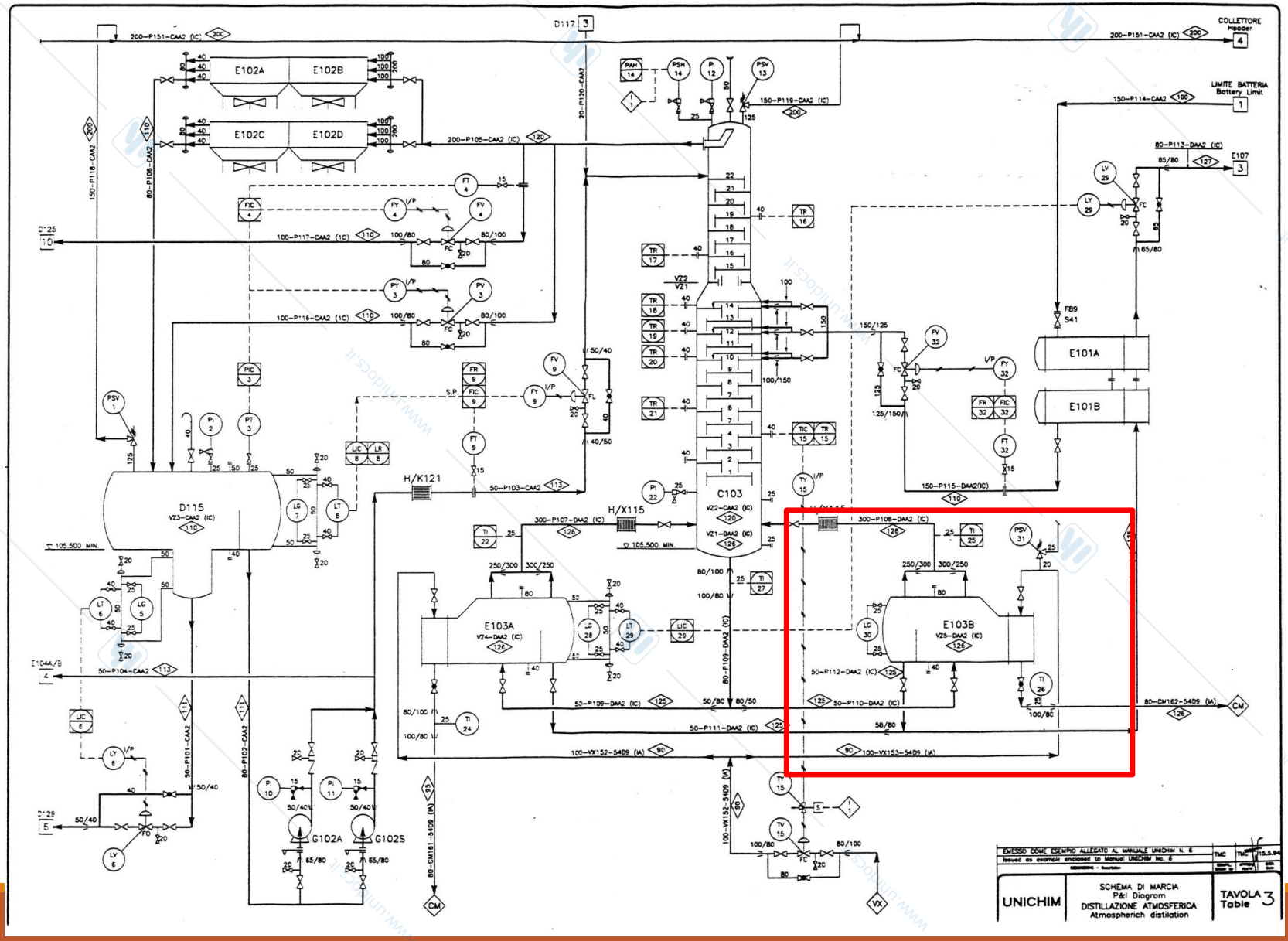
PFD



P&ID

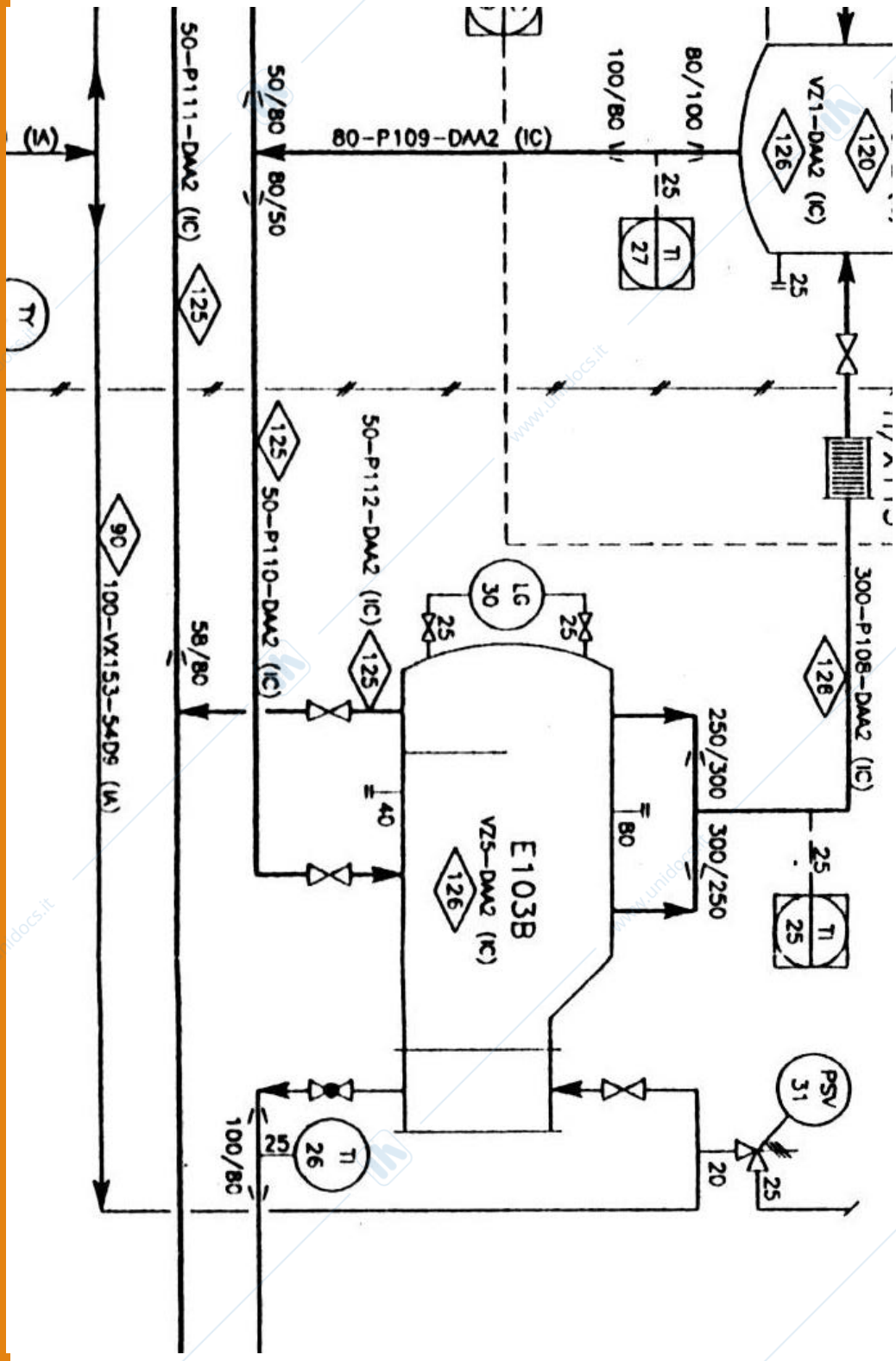


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

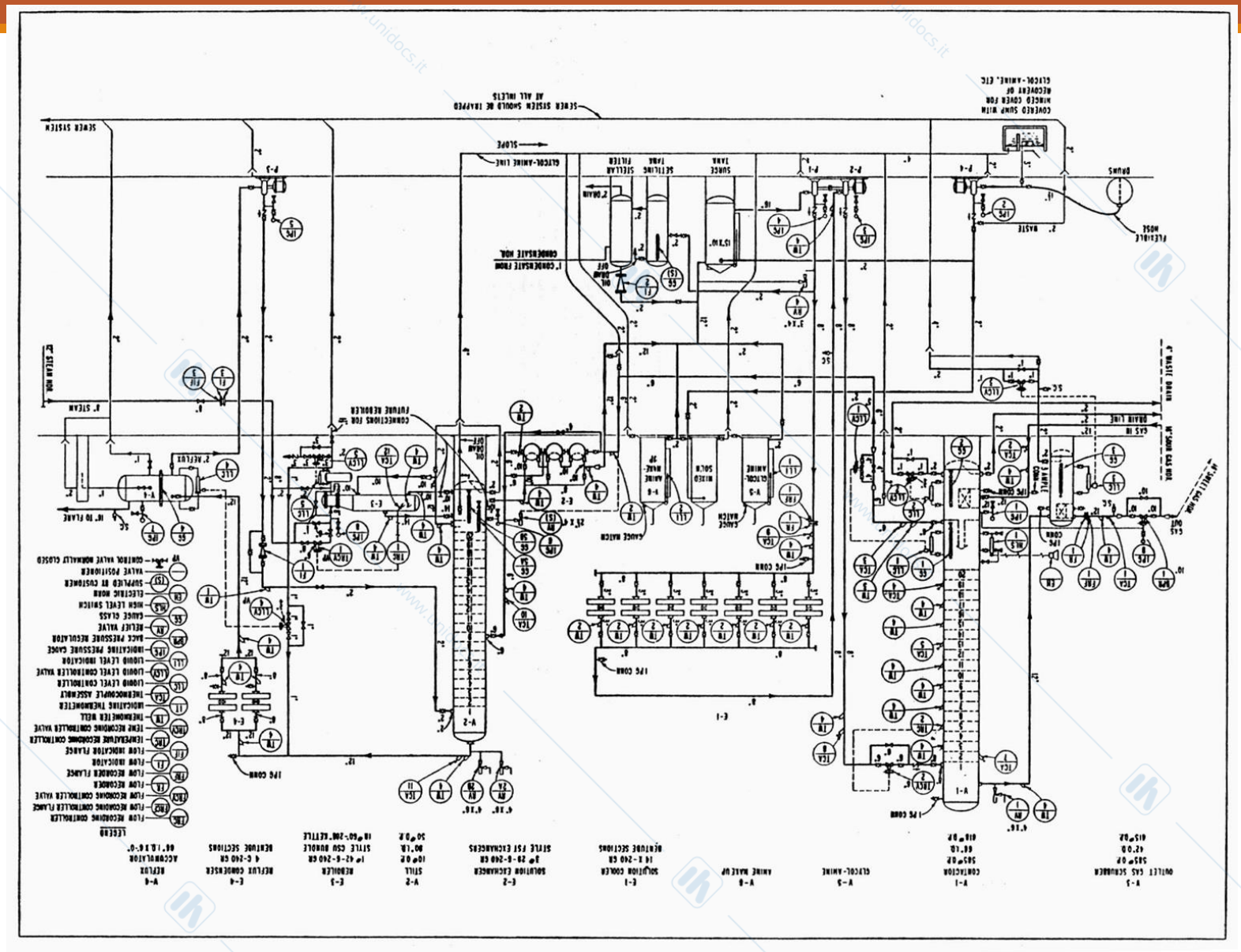


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

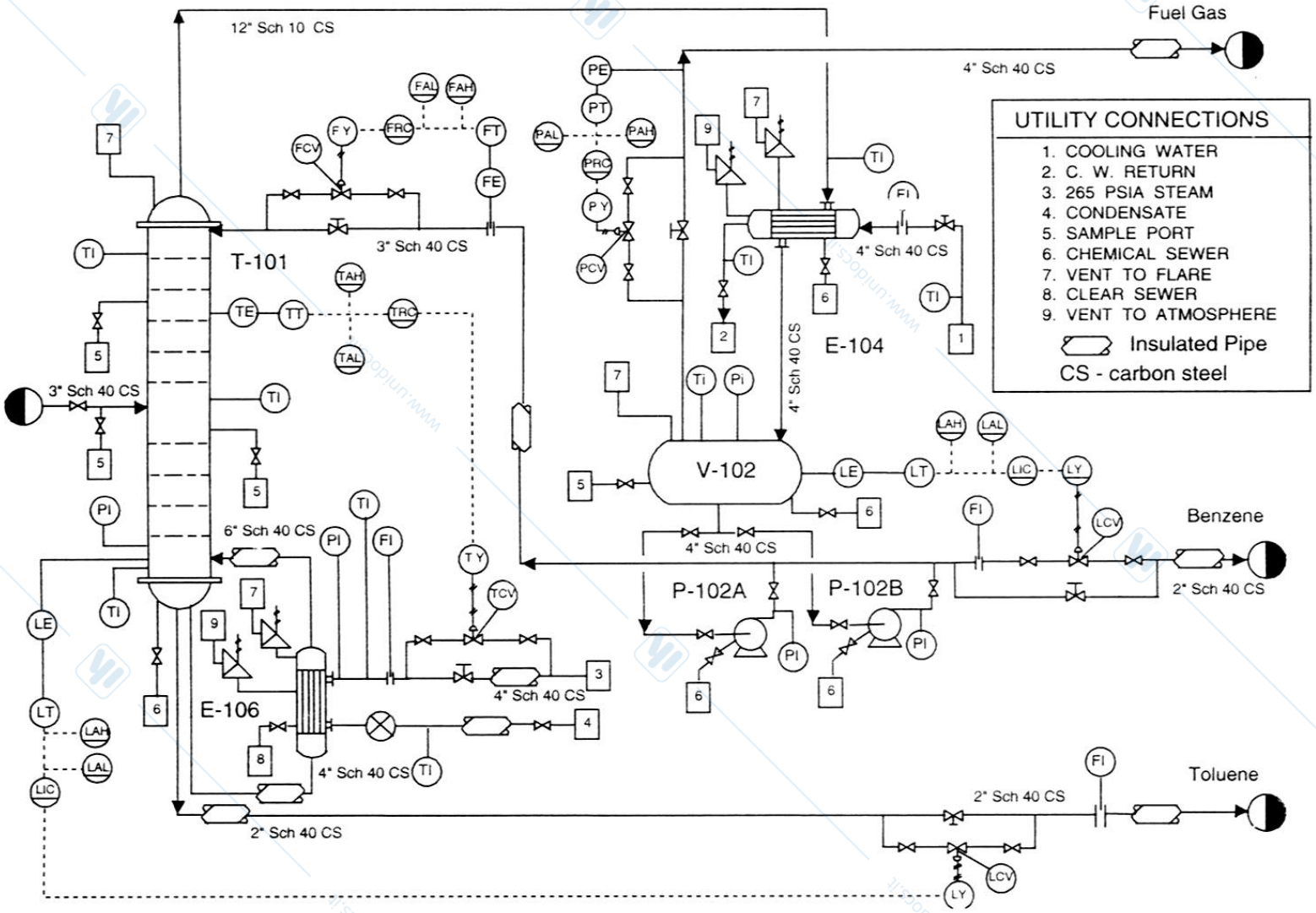
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari



Preliminary piping and instrumentation diagram for benzene distillation. (Adapted from Kauffman, D., *Flow Sheets and Diagrams*, AIChE Modular Instruction, Series G: Design of Equipment, series editor J. Beckman, AIChE, New York, 1986, vol 1, Chapter G.1.5, AIChE copyright, © 1986 AIChE, all rights reserved)

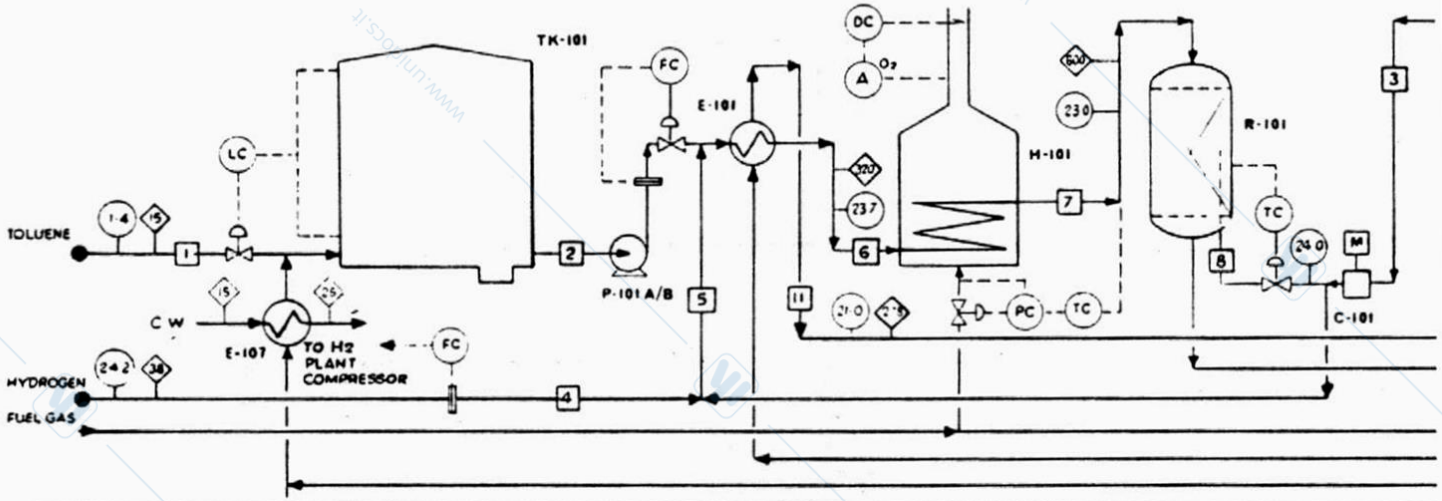
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

E-107	TK-101	P-101 A/B	E-101	H-101	R-101	C-101	D-102
RECYCLE COOLER 0·19 GCAL/H	TOLUENE STORAGE 7·6M I.D x 8·0M HT	TOLUENE FEED PUMPS 18M³/HR 312 M.L.H.	FEED PREHEATER 5·26 GCAL/H	HEATER 4·96GCAL/H	REACTOR 2·4M I.D. x 5·5M T/T	RECYCLE GAS COMPRESSOR 1070 AM³/H ΔP 3·6 BAR	RECYCLE GAS KNOCKOUT POT 0·6M I.D. x 1·8M T/T

LEGEND

- PRESSURE BAR
- TEMPERATURE °C
- STREAM NUMBER



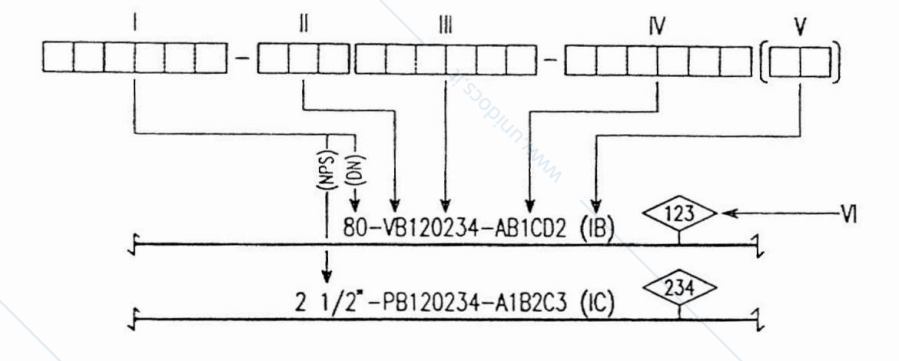
MATERIAL BALANCE

STREAM NUMBER		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HYDROGEN	KMOL/H	0·0	0·0	470·80	285·00	730·80	730·80	730·80	25·00	647·30	647·30
METHANE	KMOL/H	0·0	0·0	329·40	15·00	326·90	326·90	326·90	17·50	452·90	452·90
BENZENE	KMOL/H	0·0	0·40	6·10	0·00	5·80	6·20	6·20	0·30	115·00	115·00
TOLUENE	KMOL/H	108·70	143·90	0·43	0·00	0·41	144·31	144·31	0·02	35·83	35·83
TOTAL MOLAR FLOW	KMOL/H	108·70	144·30	806·73	300·00	1063·91	1205·21	1208·21	42·82	1251·03	1251·03
TOTAL MASS FLOW	KG/H	10·000	13,270	6727	810	7192	20452	20·452	355	20·807	20·807
TEMPERATURE	°C	15	18	38	38	38	320	600	58	649	531
PRESSURE	BAR	1·4	1·1	20·4	24·0	24·0	23·7	23·0	24·0	22·0	21·2
TOTAL HEAT FLOW	GCALS/H	1·33	1·77	-3·36	0·40	-2·57	4·46	9·42	-0·17	9·13	7·24

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Nomenclatura delle condutture



I DIAMETRO NOMINALE

4 CARATTERI MASSIMO PER DIAMETRO NOMINALE METRICO (DN).
6 CARATTERI MASSIMO PER DIAMETRO NOMINALE IN POLLICI (NPS).
CAMPO NUMERICO PER DN, CAMPO ALFANUMERICO PER NPS.

II SIGLA IDENTIFICAZIONE FLUIDO

3 CARATTERI MASSIMO – VEDERE TABELLE 1, 2 E 3 – CAMPO ALFABETICO.

III NUMERO LINEA

6 CARATTERI MASSIMO PER LA NUMERAZIONE DELLE LINEE NELL'AMBITO DELLA STESSA "SIGLA IDENTIFICAZIONE FLUIDO".
LA PRIMA CIFRA, ED EVENTUALMENTE ANCHE LA SECONDA, POSSONO DISTINGUERE UNITA' O SEZIONI DIVERSE DI UN IMPIANTO – CAMPO NUMERICO.

IV CLASSE MATERIALI TUBAZIONI

6 CARATTERI MASSIMO (2 MINIMO) – CAMPO ALFANUMERICO.

V EVENTUALE INDICAZIONE SUPPLEMENTARE

2 CARATTERI MASSIMO. LA PRIMA LETTERA INDICA LA CONDIZIONE DELLA LINEA, LA SECONDA LETTERA (O NUMERO PER INDICAZIONI SPECIALI) PRECISA IL TIPO DI CONDIZIONE – VEDERE TABELLA 4.
CAMPO ALFANUMERICO.

VI EVENTUALE NUMERO STREAM

4 CARATTERI MASSIMO. INDICAZIONE RIPORTATA SOLO SUGLI SCHEMI DI MARCIA COME RIFERIMENTO PER I DATI DI PROCESSO – CAMPO NUMERICO.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Nomenclatura delle condutture

TABELLA 1 Table — SIGLE D'IDENTIFICAZIONE DEI FLUIDI DI SERVIZIO – Utility fluids identification items (1)

SIGLE – Items (2)	SIGLE – Items (3)	DESCRIZIONE	Description
A	WW	ACQUA DI SERVIZIO	Washing water
AA	WT	ACQUA TRATTATA (ADDOLCITA)	Treated water (softened)
AB	WD	ACQUA POTABILE	Drinking water
AC	WB	ACQUA ALIMENTAZIONE CALDAIE	Boiler feed water
AD	WM	ACQUA DEMINERALIZZATA	Demineralized water
AG	WR	ACQUA GREZZA	Raw water
AH	WH	ACQUA CALDA PER TRACCIAMENTO	Hot water for tracing
AI	WF	ACQUA ANTINCENDIO	Fire water
AM	WS	ACQUA DI MARE	Sea water
AP	WA	ACQUA DI POZZO	Fresh water
AR	WC	ACQUA DI RAFFREDDAMENTO	Cooling water
AS	FS	SOLUZIONE ACQUA SCHIUMOGENO	Foaming solution
B	AA	ARIA ATMOSFERICA	Atmospheric air
BF	AS	ARIA COMPRESSA PER SERVIZI	Service air
BS	AI	ARIA COMPRESSA PER STRUMENTI	Instrument air

SIGLE – Items (2)	SIGLE – Items (3)	DESCRIZIONE	Description
N	NU	AZOTO SERVIZI	Utilities nitrogen
NA	CS	SODA CAUSTICA	Caustic soda
NH	AM	AMMONIACA	Ammonia
NS	NI	AZOTO STRUMENTI	Instrument nitrogen
OC	OF	OLIO COMBUSTIBILE	Fuel oil
OL	OL	OLIO LUBRIFICANTE	Lube oil
OT	OS	OLIO DI TENUTA	Seal oil
QA	SA	FOGNATURA ACIDA	Acid sewer
QB	SB	FOGNATURA BASICA	Basic sewer
QM	SR	FOGNATURA METEORICA	Not-oil sewer
QN	SW	FOGNATURA NERA	Waste sewer
QO	SO	FOGNATURA OLEOSA	Oily sewer

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Nomenclatura delle condutture

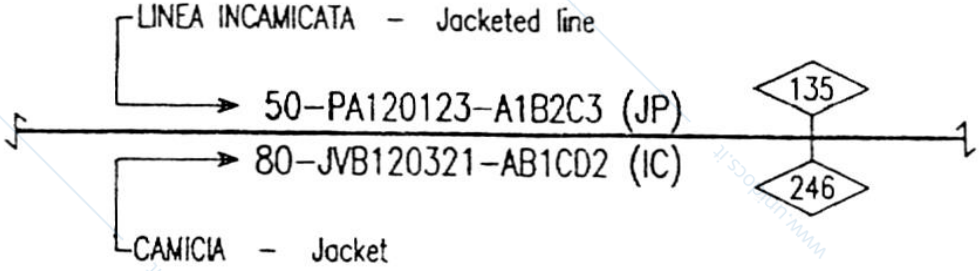
CB	CL	VAPORE CONDENSATO (BASSA PRESS.)	Condensed steam (low pressure)
CM	CM	VAPORE CONDENSATO (MEDIA PRESS.)	Condensed steam (medium press.)
DW	OH	OLIO DIATERMICO	Heating oil
ET	RE	ETILENE REFRIGERANTE	Refrigerating ethylene
FR	RF	FREON REFRIGERANTE	Refrigerating freon
GA	CD	ANIDRIDE CARBONICA	Carbon dioxide
GC	GF	GAS COMBUSTIBILE	Fuel gas
GI	IG	GAS INERTE (ESCLUSO AZOTO)	Inert gas (nitrogen excluded)
MC	MC	METANO CHIMICO	Chemical methane
MF	BR	MISCELA FRIGORIFERA (SALAMOIA)	Brine
MT	MT	METANO TERMICO	Thermic methane

R	RR	REFRIGERANTE (GENERICO)	Refrigerant (ordinary)
SA	VA	SCARICHI ALL'ARIA	Atmosphere vents
SH	FL	SCHIUMOGENO	Foam liquid
SR	BL	SCARICHI PRESSIONE LIQUIDI (DA RECUPERARE)	Blowdown liquids (to be recovered)
SS	VD	SCARICHI IN TORCIA (SECCHI)	Vent to flare (dry)
ST	VF	SCARICHI IN TORCIA	Vent to flare
SU	VM	SCARICHI IN TORCIA (UMIDI)	Vent to flare (wet)
VA	SH	VAPORE ALTA PRESSIONE (25÷90 bar)	High pressure steam
VB	SL	VAPORE BASSA PRESSIONE (~5 bar)	Low pressure steam
VH	SE	VAPORE ALTISSIMA PRESSIONE (>90 bar)	Extra high pressure steam
VX	SM	VAPORE MEDIA PRESSIONE (~18 bar)	Medium pressure steam

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

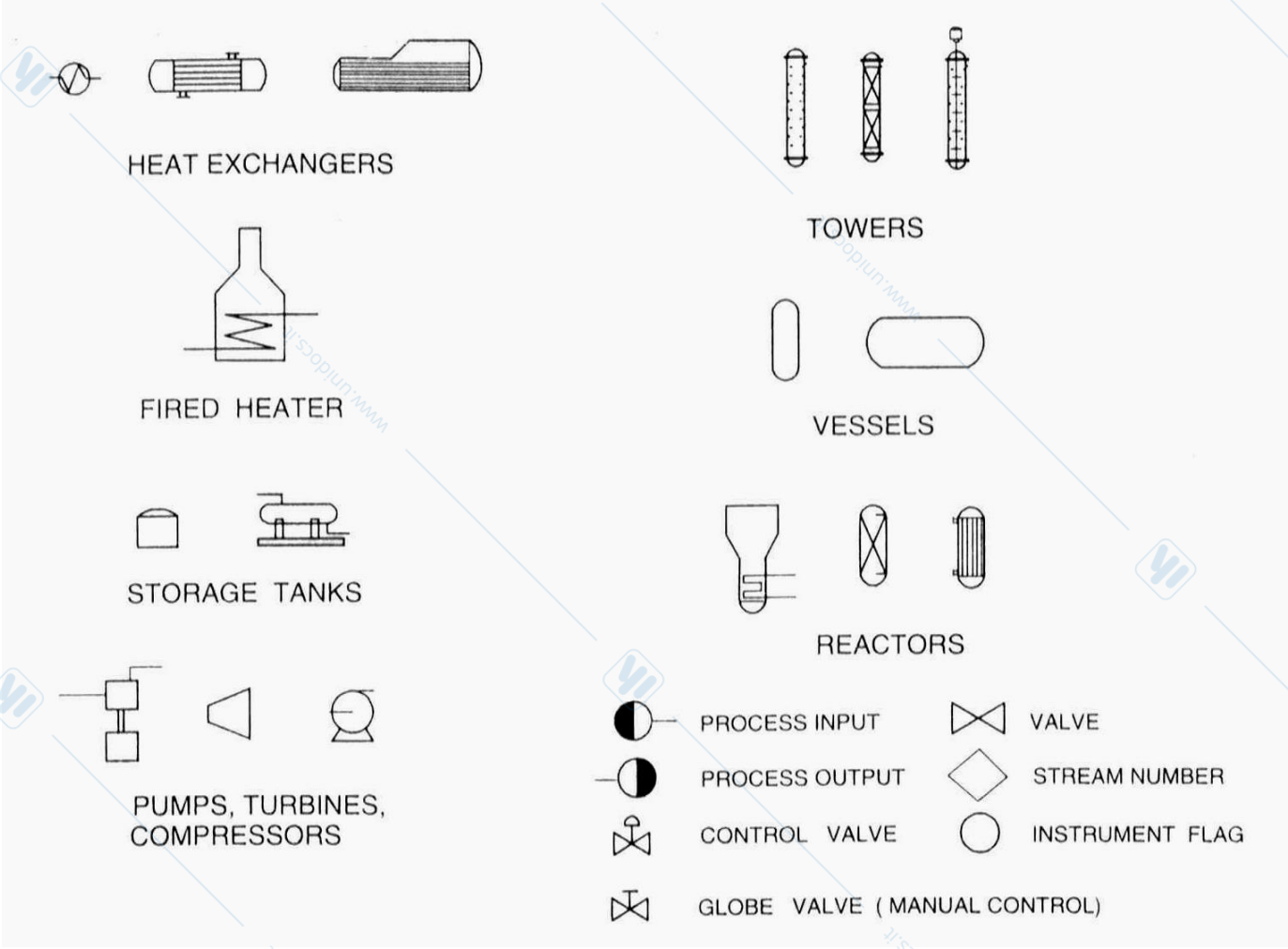
Nomenclatura delle condutture



- LINEE INCAMICIATE – SONO CONTRASSEGNATE CON DOPPIA IDENTIFICAZIONE: UNA RIGUARDANTE LA LINEA INCAMICIATA, L'ALTRA RELATIVA ALLA CAMICIA.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Simboli

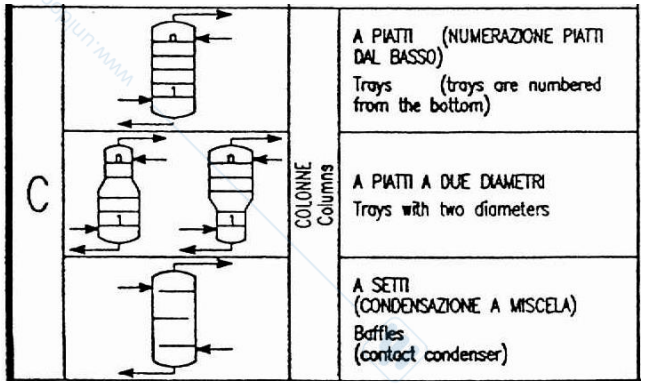


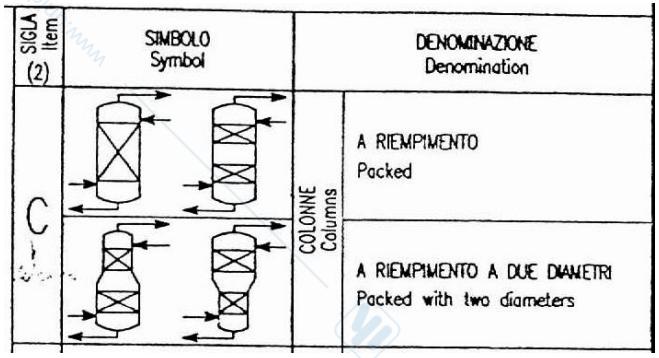
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

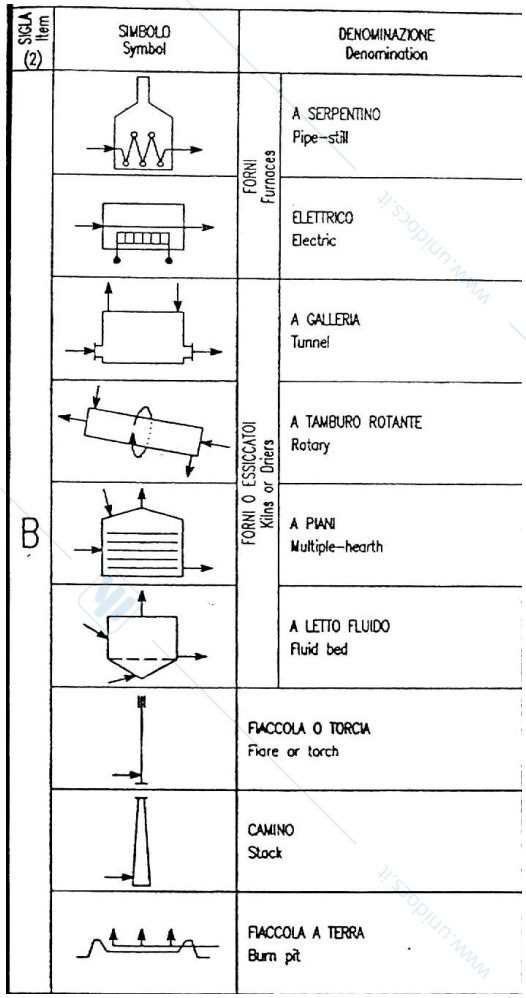
Colonne e forni

Colonne





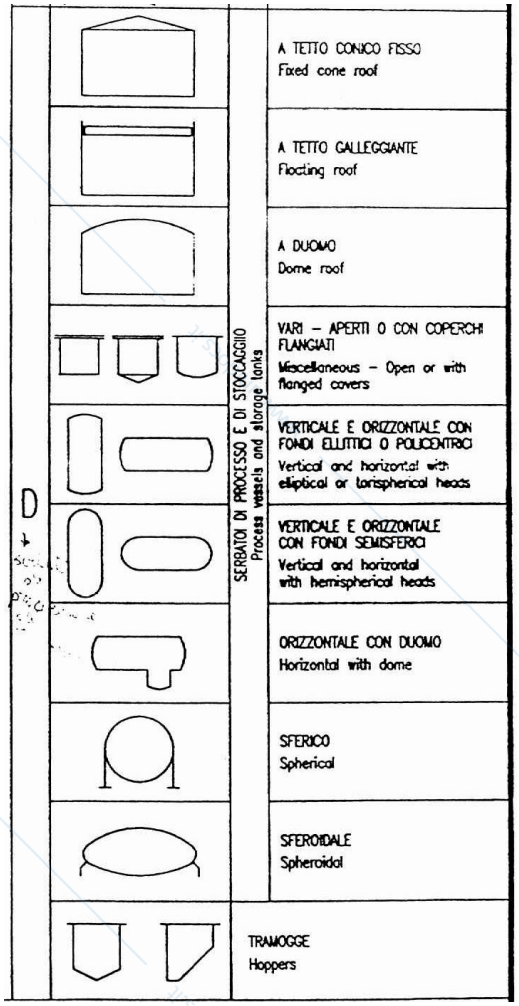
Forni e forni

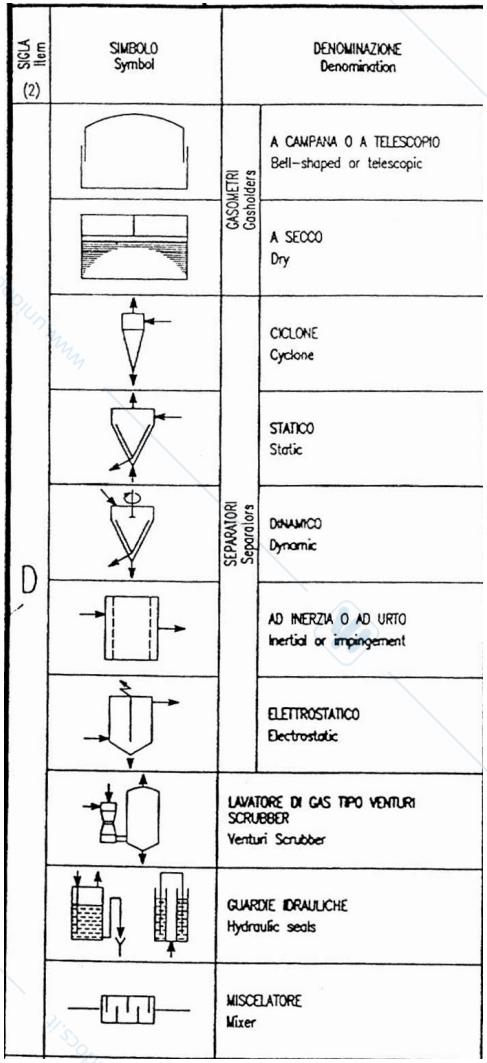


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

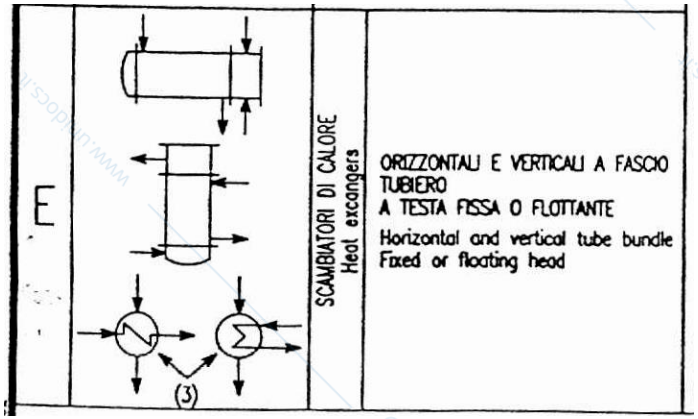
Carri armati

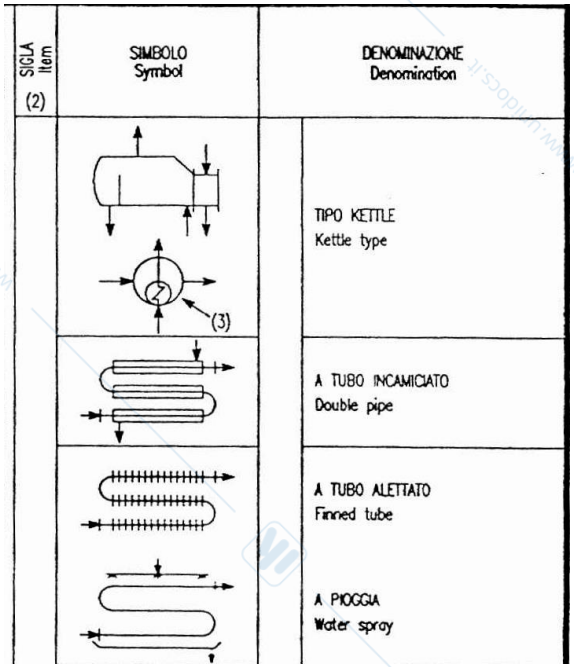


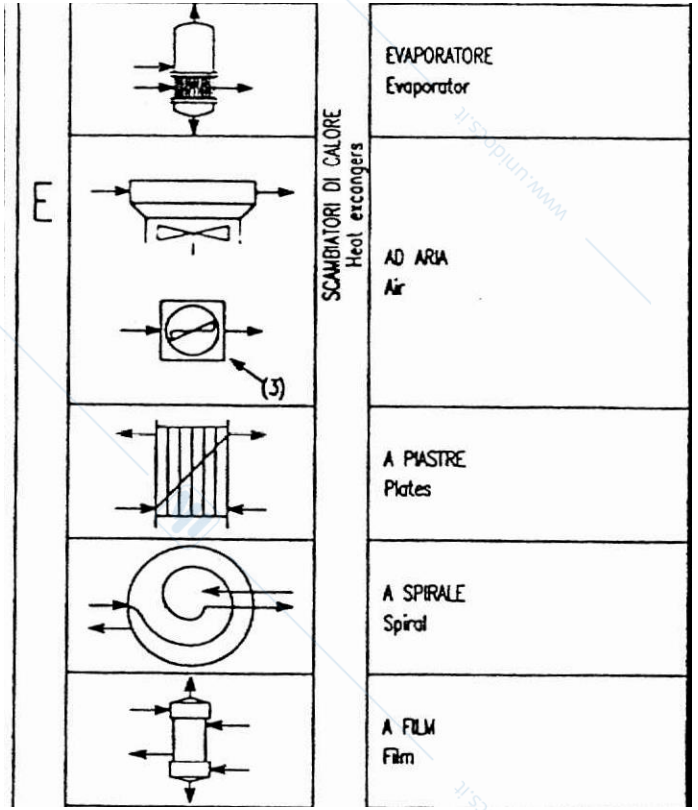


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Scambiatori di calore

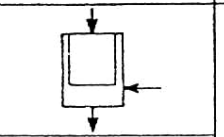
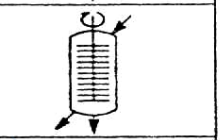
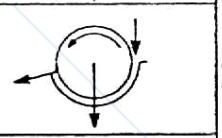
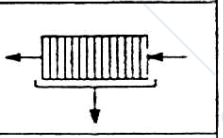
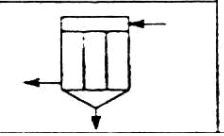






www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

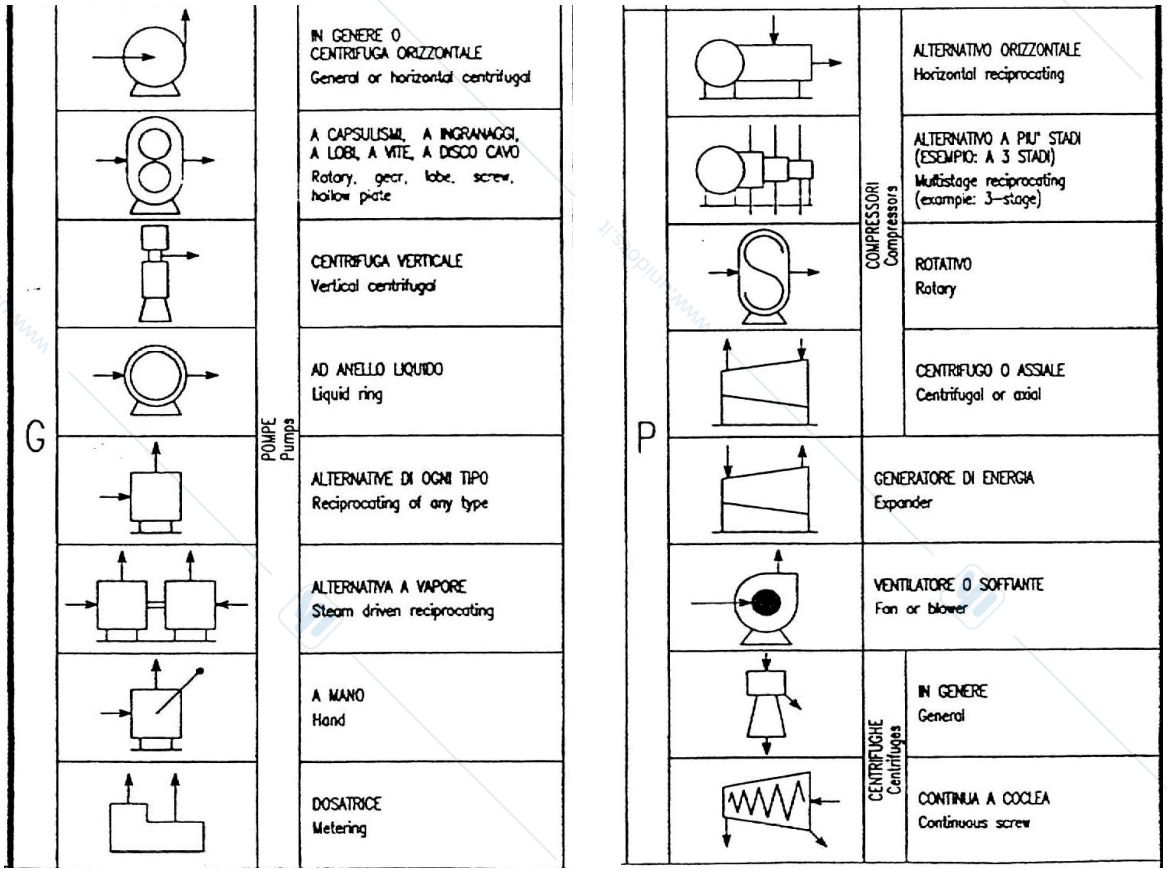
Filtri

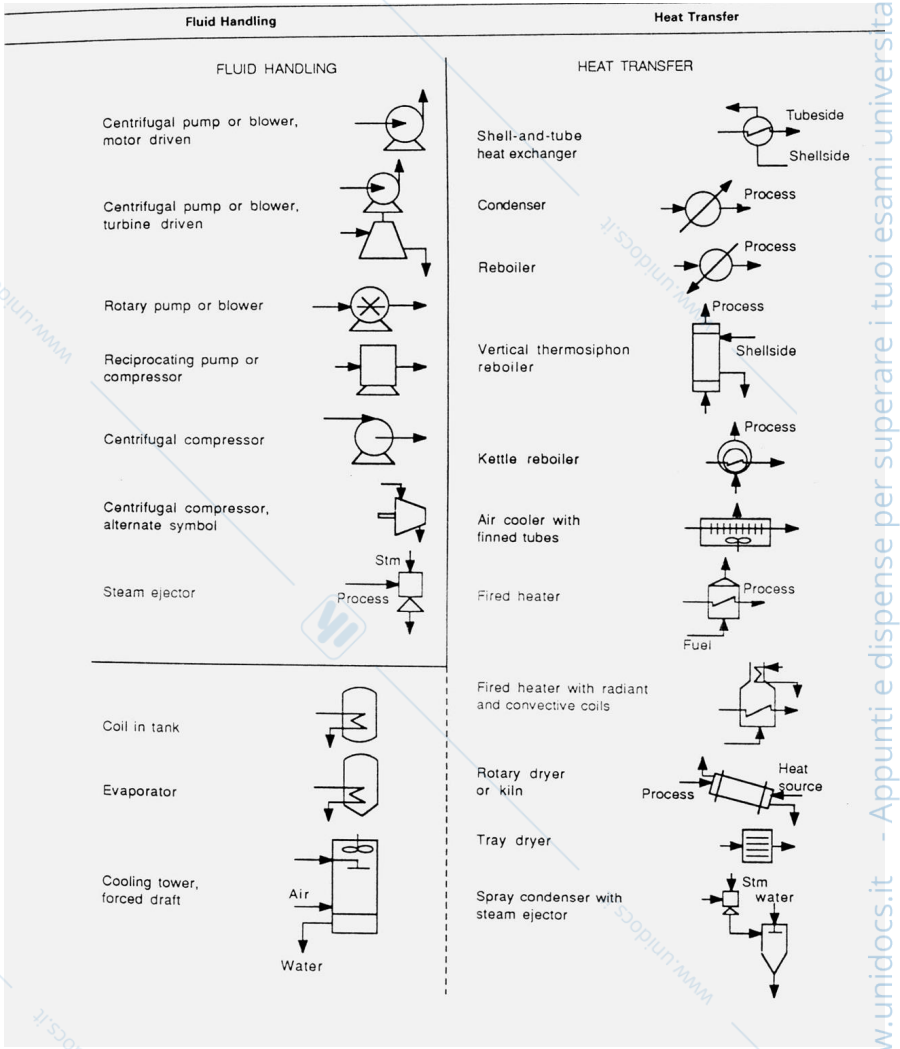
SIGLA Item (2)	SIMBOLO Symbol	DENOMINAZIONE Denomination	
F		FILTRI Filters	A CESTELLO O A CARTUCCE Basket or cartridges
			A PIATTI Plate screen
			ROTATIVO Rotary
			A PRESSA Filter press
			A MANICHE Bag filter

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Pompe e compressori

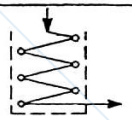
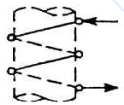
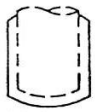
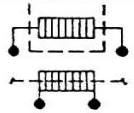


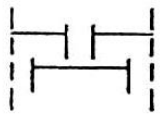
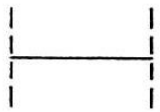


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

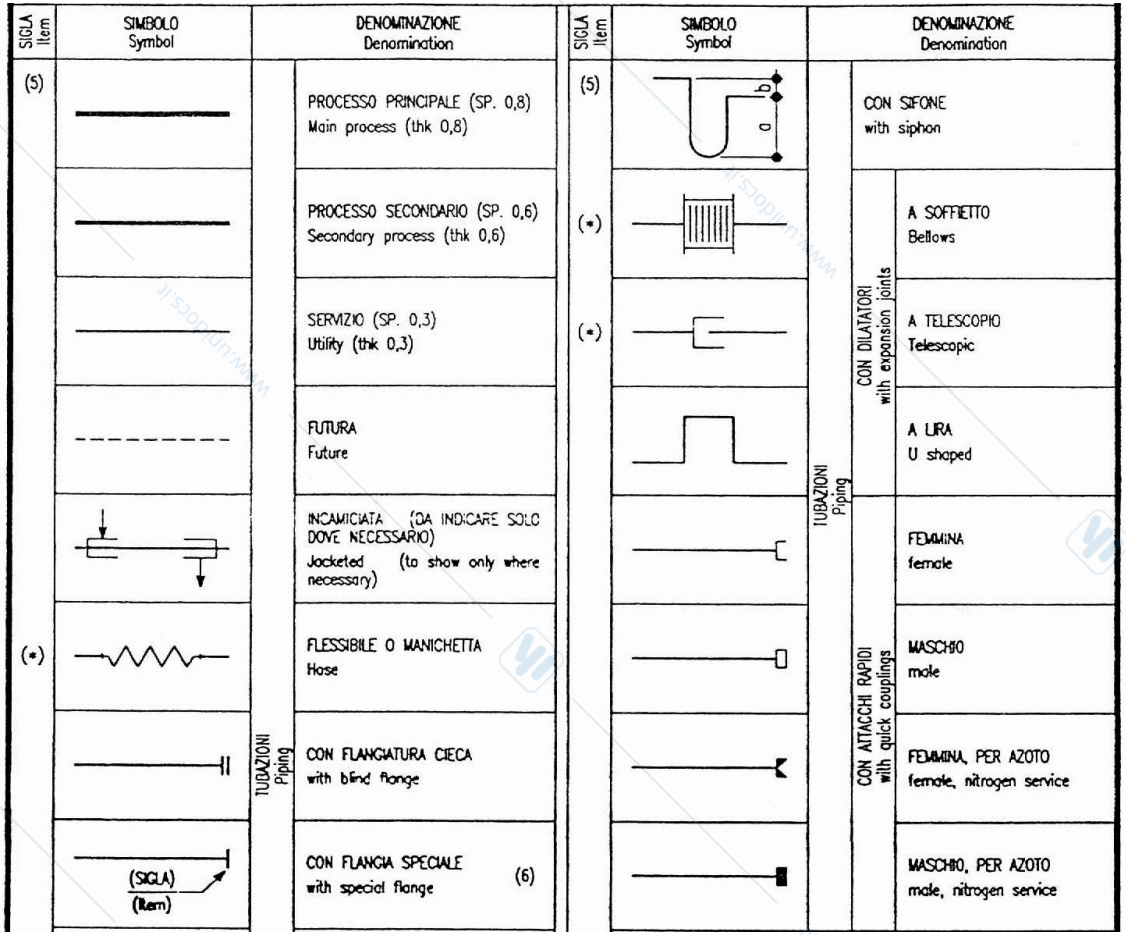
Accessori

ACCESSORI PER APPARECCHI Equipment appurtenances	
SIMBOLO Symbol	DENOMINAZIONE Denomination
	SERPENTINO INTERNO Internal coil
	SERPENTINO ESTERNO External coil
	CAMICIA Jacket
	RISCALDAMENTI ELETTRICI Electrical heating
	VIBRATORE PER TRAMOGGIA Hopper vibrator
	FONDO VIBRANTE Vibrating head
	MATERASSINO ANTITRASCINAMENTO Mist eliminator

	PRESA VAPORI TESTA COLONNA Column top vapours outlet	
	PIATTI PER COLONNE Trays for columns	CON STRAMAZZO With downcomer
		A DOPPIO PASSAGGIO Two passes type
		A GOCCIOLAMENTO Dual flow
$\frac{VZ\ (n1)}{VZ\ (n2)}$	LIMITE VESTITURA APPARECCHI Equipment piping appurtenances limit	

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Linee



SIGLA Item	SIMBOLO Symbol	DENOMINAZIONE Denomination	
(5)		PROCESSO PRINCIPALE (SP. 0,8) Main process (thk 0,8)	TUBAZIONI Piping
		PROCESSO SECONDARIO (SP. 0,6) Secondary process (thk 0,6)	
		SERVIZIO (SP. 0,3) Utility (thk 0,3)	
		FUTURA Future	
		INCAMICIATA (DA INDICARE SOLO DOVE NECESSARIO) Jacketed (to show only where necessary)	
(*)		FLESSIBILE O MANICHETTA Hose	
		CON FLANGIATURA CIECA with blind flange	
	(SIGLA) (Item)	CON FLANGIA SPECIALE with special flange (6)	

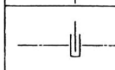
SIGLA Item	SIMBOLO Symbol	DENOMINAZIONE Denomination		
(5)	b a	CON SIFONE with siphon	TUBAZIONI Piping	
(*)		A SOFFIETTO Bellows	CON DILATATORI with expansion joints	
(*)		A TELESCOPIO Telescopic		
		A LIRA U shaped		
		FEMMINA female	CON ATTACCHI RAPIDI with quick couplings	
		MASCHIO male		
		FEMMINA, PER AZOTO female, nitrogen service		
		MASCHIO, PER AZOTO male, nitrogen service		

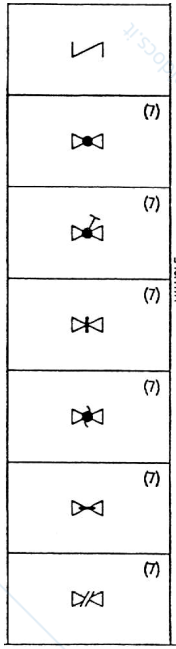
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

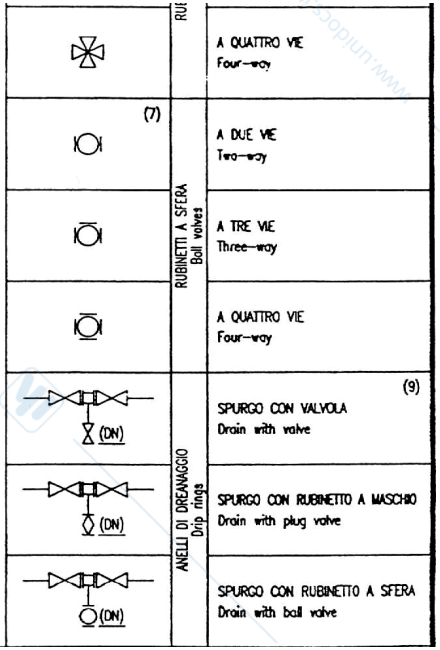
Valvole

COMPONENTI PER TUBAZIONI
Piping components

SIGLA Item	SIMBOLO Symbol	DENOMINAZIONE Denomination
ESTREMITA' DI TUBAZIONI - SCARICHI ALL'ATMOSFERA Piping end - Discharge to atmosphere		
(5)		VERSO L'ALTO Upward
		VERSO IL BASSO Downward
		LATERALI Lateral
(•)		CON SMORZATORE O SILENZIATORE With damper or silencer
(•)		CON ROMPIFIAMMA With flame trap
(7)		A SARACINESCA Gate

SIGLA Item	SIMBOLO Symbol	DENOMINAZIONE Denomination
VALVOLE Valves		
(5)	(7) 	AD ANGOLO Angle
	(7) 	A FARFALLA Butterfly
(•)		DEVIATRICE Switch
(•)	(7) 	SERRANDA Slide gate
RUBINETTI A MASCHIO Plug valves	(7) 	A DUE VIE Two-way
		A TRE VIE Three-way

	VALVOLE Valves	DI RITEGNO Check
(7)		A GLOBO (O FLUSSO AVVIATO) Globe
(7)		A FLUSSO LIBERO Y-globe
(7)		A STANTUFFO Piston
(7)		A SOFFIETTO Bellows
(7)		A MEMBRANA Diaphragm
(7)		A PINZA Pinch

	RUBINETTI A SFERA Ball valves	A QUATTRO VIE Four-way
(7)		A DUE VIE Two-way
		A TRE VIE Three-way
		A QUATTRO VIE Four-way
(DN)	ANELLI DI DRENAGGIO Drip rings	(9) SPURGO CON VALVOLA Drain with valve
(DN)		SPURGO CON RUBINETTO A MASCHIO Drain with plug valve
(DN)		SPURGO CON RUBINETTO A SFERA Drain with ball valve

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

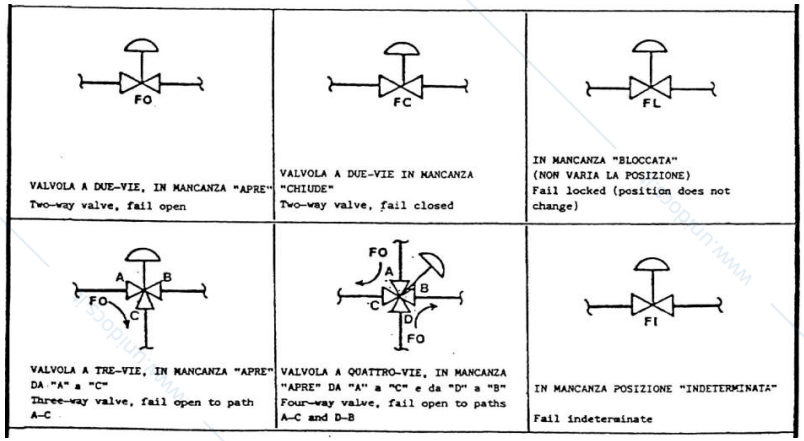
Controllo di processo

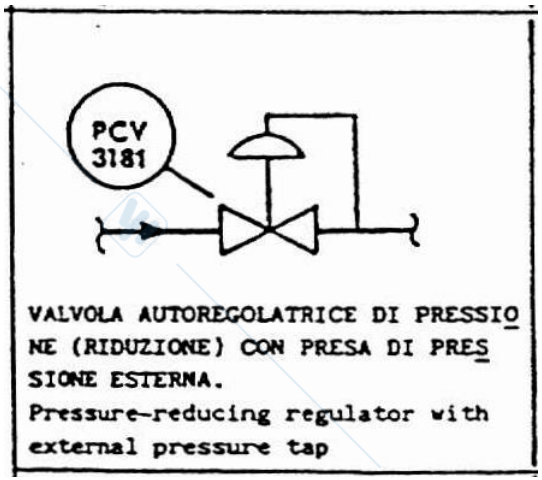
LOCAZIONE PRIMARIA NORMALMENTE ACCESSIBILE ALL'OPERATORE Primary location normally accessible to operator (1)	MONTATO IN CAMPO Field mounted	LOCAZIONE PRIMARIA NORMALMENTE ACCESSIBILE ALL'OPERATORE Primary location normally accessible to operator (1)	
			STRUMENTAZIONE DISCRETA Discrete instruments
			SISTEMA A CONTROLLO DISTRIBUITO Shared display, shared control (Distributed control system)
			CALCOLATORE Computer function
			CONTROLLORE A LOGICA PROGRAMMABILE Programmable logic control

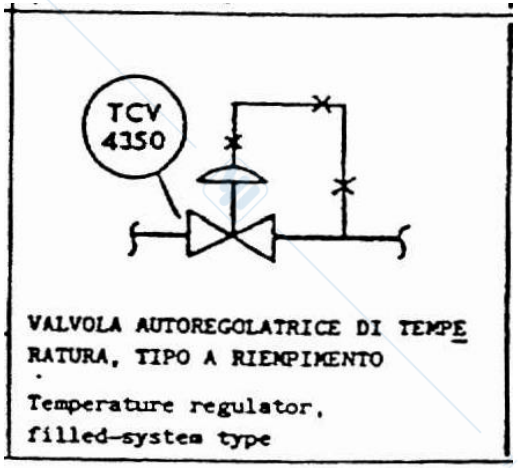
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

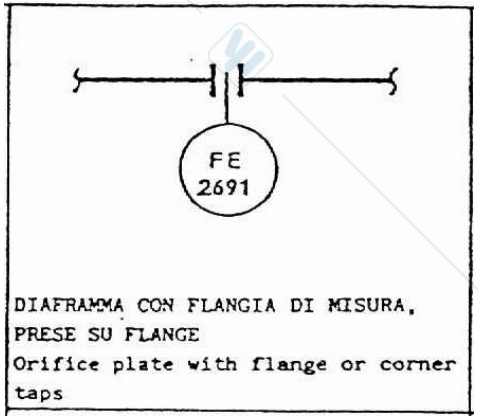
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Controllo di processo



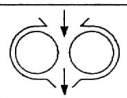
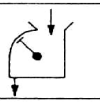
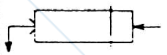


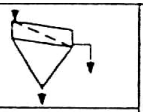
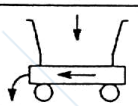
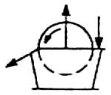


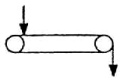
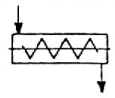
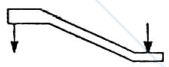
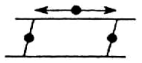
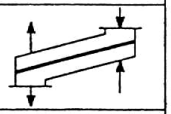
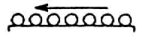
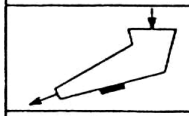


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Altri simboli

SIGLA Item (2)	SIMBOLO Symbol	DENOMINAZIONE Denomination	
		FRANTUMATORI Crushers	A CILINDRI Cylinder
		FRANTUMATORI Crushers	A MARTELLI Hammer
		FRANTUMATORI Crushers	A MASCELLE Jaw
		MULINI Mills	IN GENERE General
		MULINI Mills	A CROCE Fixed hammer

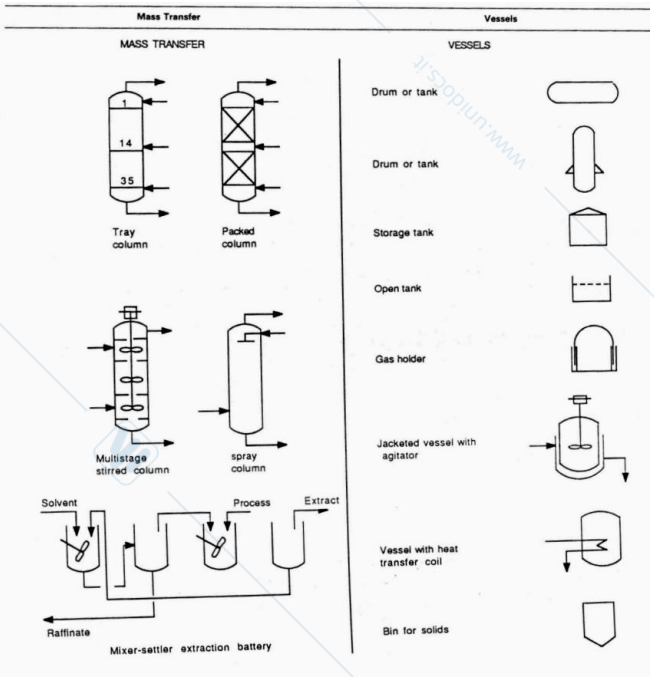
P		VAGLI Screens	A PIANO VIBRANTE Vibrating shaking
		VAGLI Screens	A TAMBURO Revolving trommel
		DOSATORI Feeders	A STELLA Roll type
		DOSATORI Feeders	A CASSETTO Drawer
			ESTRUSORE O TRAFILA Extruder
			SCAGLIETTATRICE Flake machine
			AGITATORE Agitator

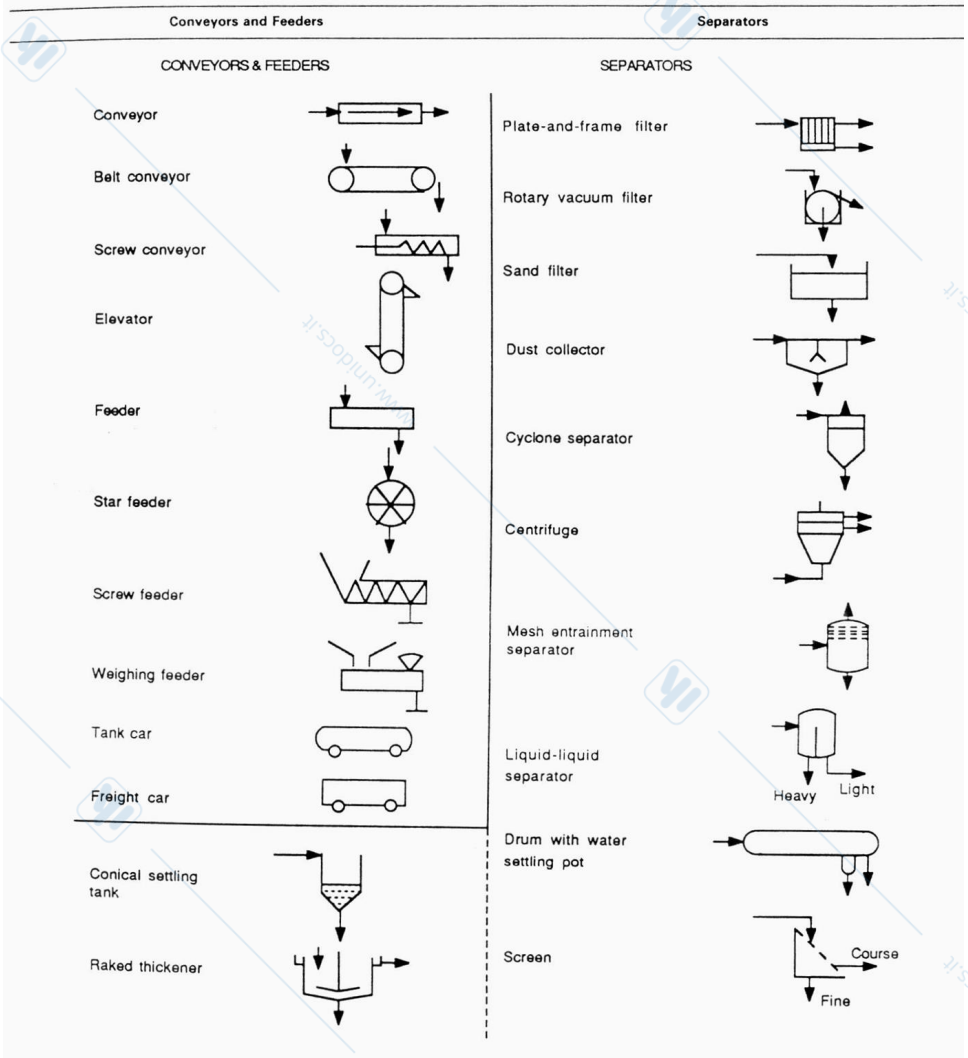
SIGLA Item (2)	SIMBOLO Symbol	DENOMINAZIONE Denomination	
T		TRASPORTATORI ED ELEVATORI Conveyors and elevators	A NASTRO Belt
		TRASPORTATORI ED ELEVATORI Conveyors and elevators	A COCLEA Screw
		TRASPORTATORI ED ELEVATORI Conveyors and elevators	A TAZZE Bucket
		TRASPORTATORI ED ELEVATORI Conveyors and elevators	A CATENA Chain
		TRASPORTATORI ED ELEVATORI Conveyors and elevators	A SCOSSE Oscillating
		TRASPORTATORI ED ELEVATORI Conveyors and elevators	A LETTO FLUIDO Fluid bed
		TRASPORTATORI ED ELEVATORI Conveyors and elevators	A RULLI Roller
			ALIMENTATORE A SCOSSE Oscillating feeder

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Altri simboli

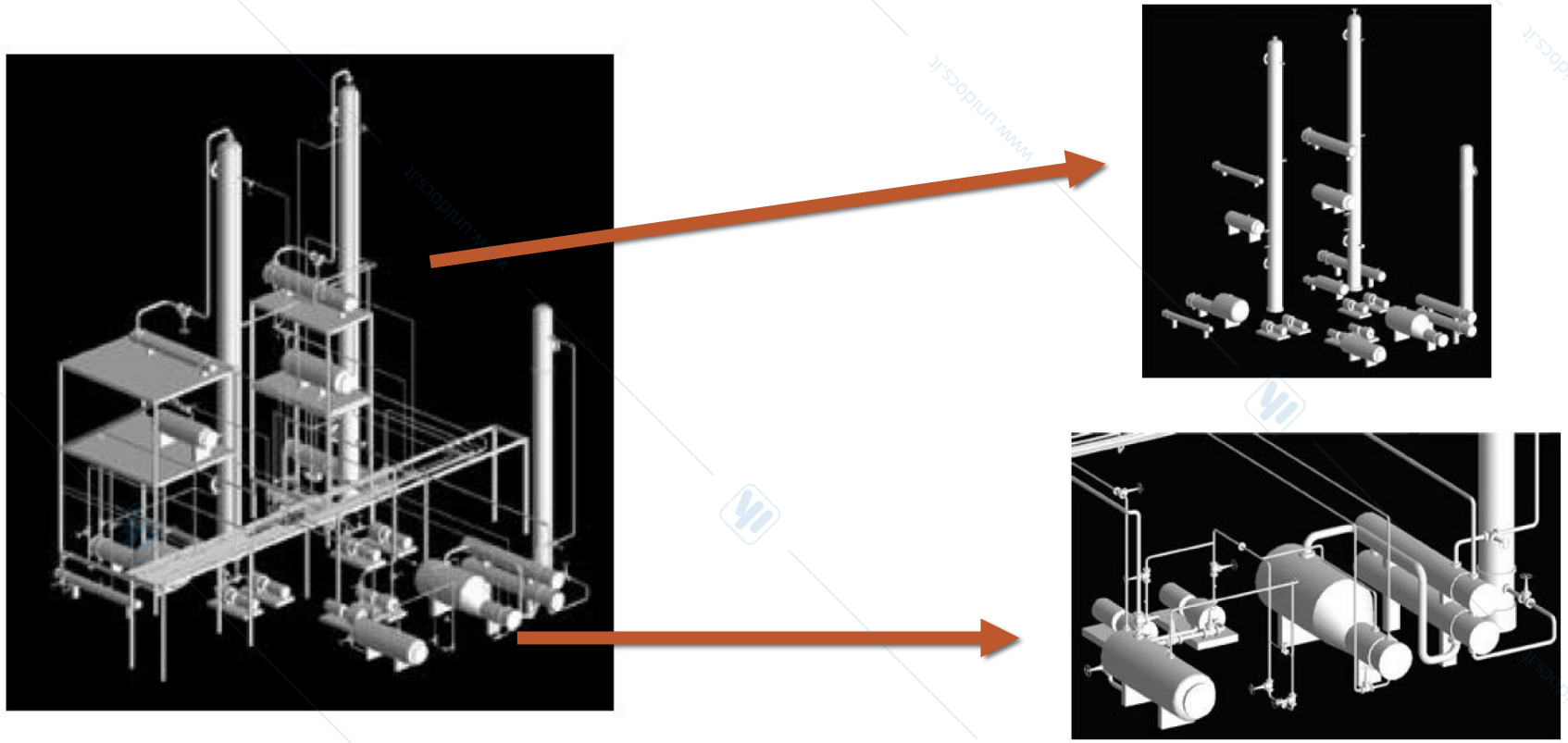




www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Verso il futuro ...

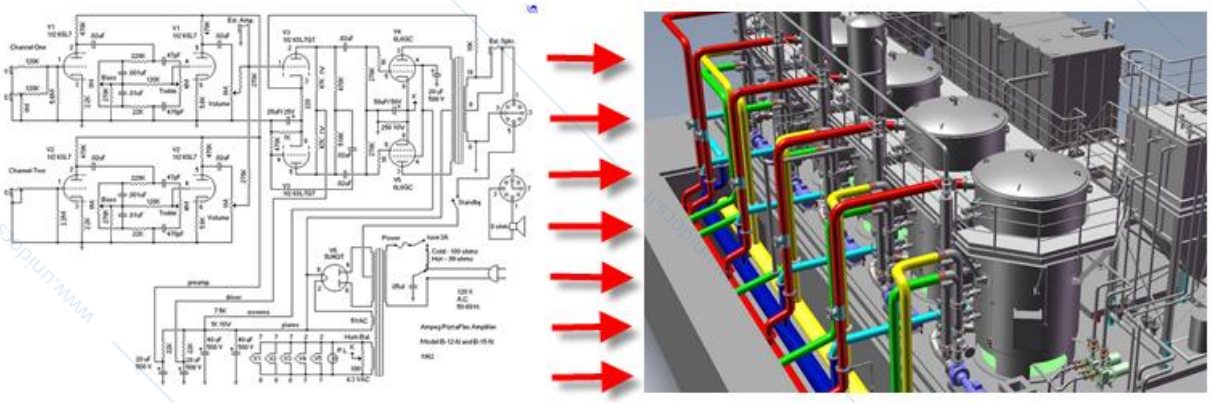
Software CAD: vista isometrica del modello di layout dell'impianto 3D preliminare per il processo DME

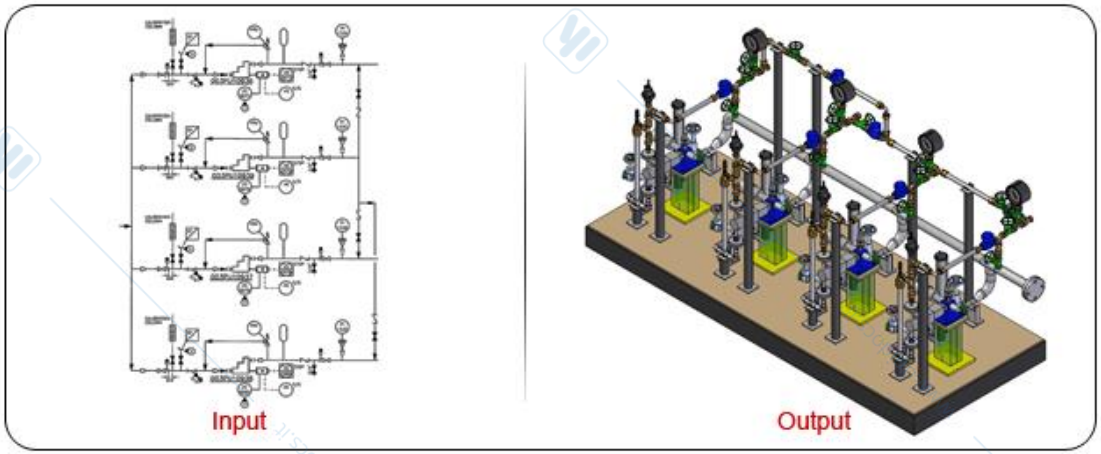


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Verso il futuro ...

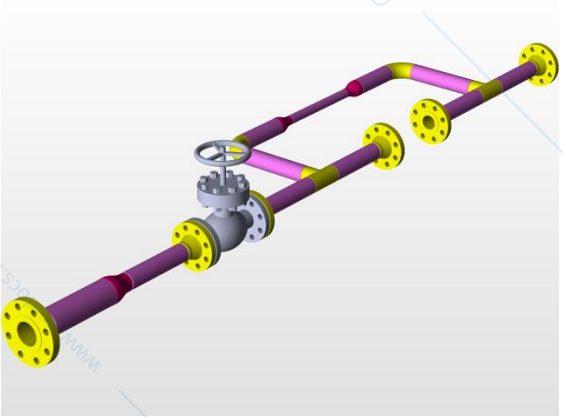


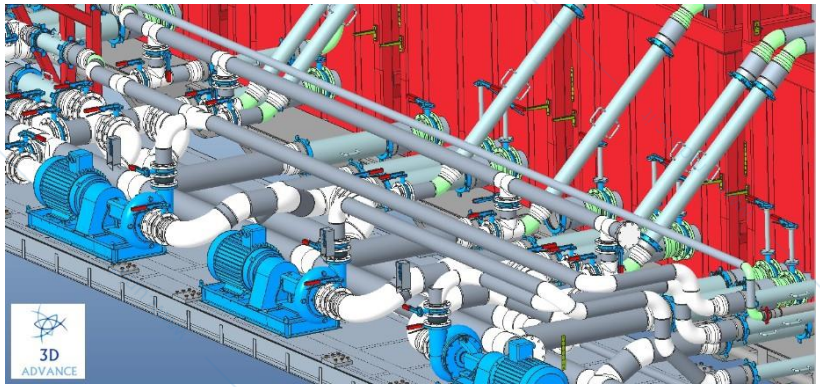


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

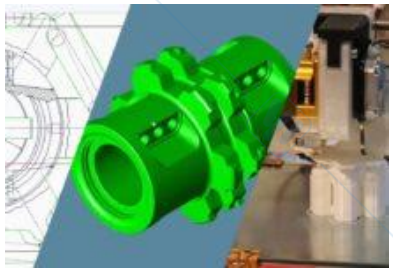
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

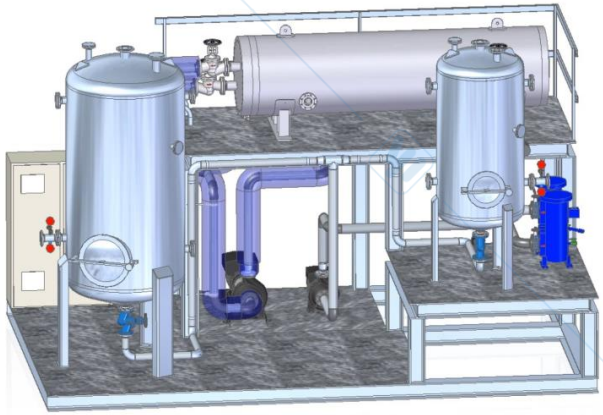
Verso il futuro ...

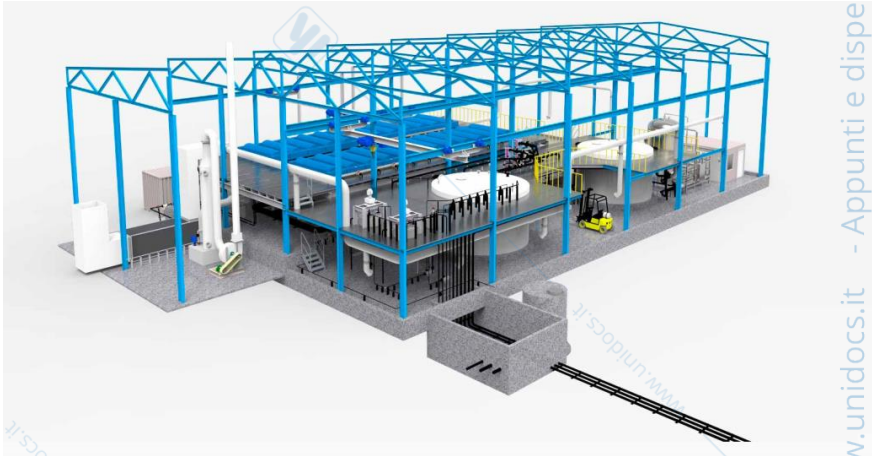












www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Piccoli compiti

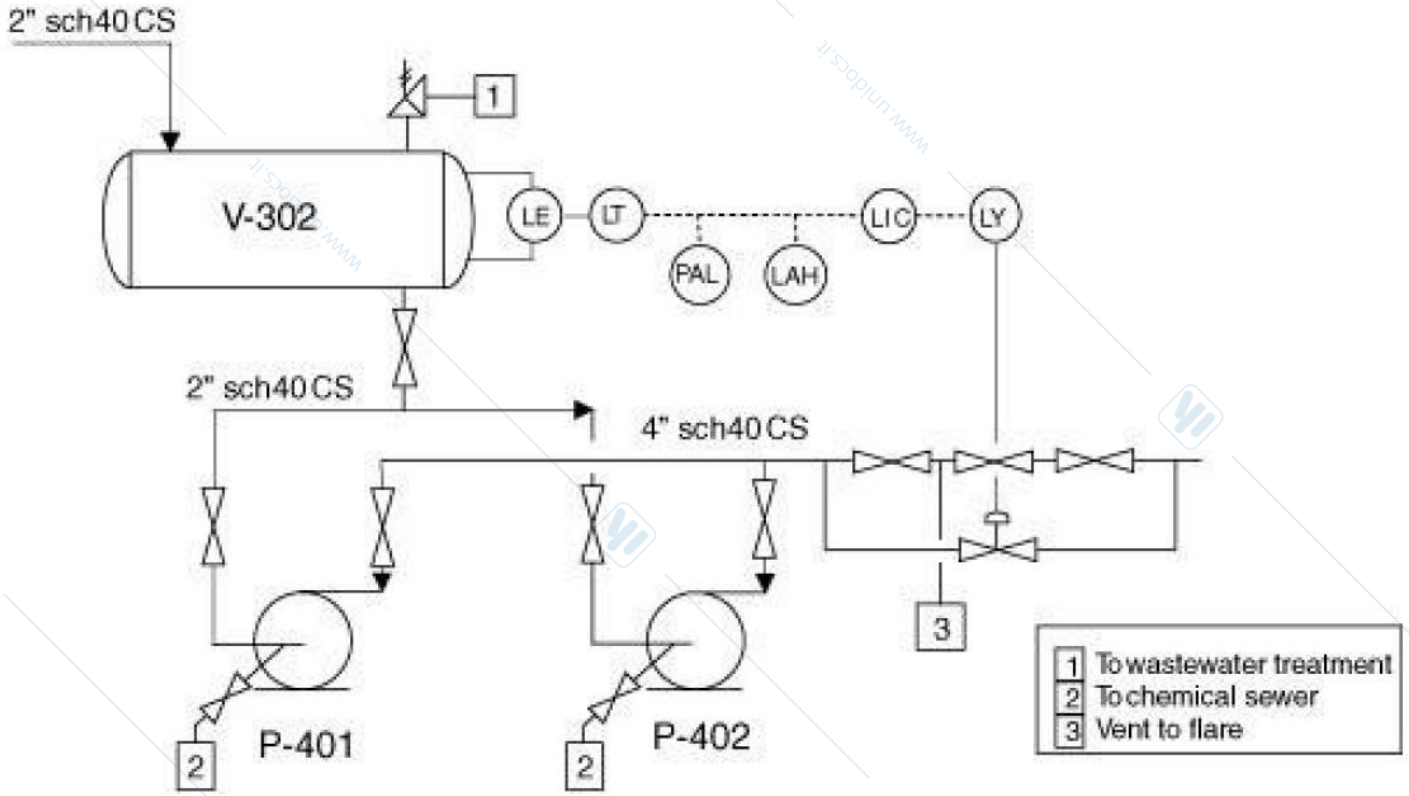
1. Quali sono i tre principali tipi di diagrammi utilizzati dagli ingegneri di processo per descrivere il flusso di sostanze chimiche in un processo? In quale di questi diagrammi ti aspetteresti di vedere i seguenti elementi:
   a) la temperatura e la pressione di una corrente di processo
   b) una panoramica di un processo a più unità
   c) un importante anello di controllo
   d) un indicatore di pressione
   e) una valvola limitatrice di pressione
2. Si è verificato un problema nell'elemento di misurazione di un controllore che indica il livello in un reattore batch. A quale diagramma principale fare riferimento per risolvere il problema?
3. Quale dei principali diagrammi dovrebbe essere utilizzato per fare quanto segue:
   a) Determinare il numero di vassoi è una colonna di distillazione?
   b) Determinare le temperature superiore e inferiore in una colonna di distillazione?
   c) Convalidare il bilancio materiale complessivo per un processo?
   d) Controllare la strumentazione per un dato pezzo di apparecchiatura in una revisione "pre-avviamento"?
   e) Determinare il bilancio materiale complessivo per un intero impianto chimico?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Piccoli compiti

4. Descrivi il seguente P&ID:



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Piccoli compiti

5. Disegnare un diagramma di flusso sulla base delle seguenti indicazioni:

a) Un reattore a letto impaccato è alimentato da due differenti alimentazioni

b) Le pompe di alimentazione sono pompe a pistoni

c) All'uscita del reattore viene messa in serie una colonna di distillazione

d) I volatili vengono inviati a uno sfiato

e) I prodotti pesanti a una seconda colonna

f) Le luci vengono riciclate al letto imballato

g) I prodotti pesanti immagazzinati in un serbatoio

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Domande?

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari