

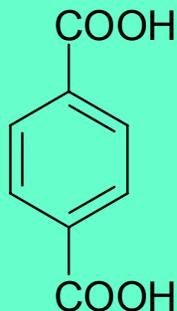
I poliesteri

Il polietilentereftalato (PET)

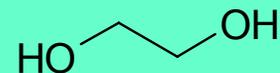
Sintesi del PET: i monomeri

✳ Si parte da acido tereftalico e glicole etilenico

- ◆ L'acido tereftalico si ottiene per ossidazione diretta oppure per ossidazione ed esterificazione del *p*-xilene
- ◆ Il glicole etilenico si ottiene per idratazione dell'ossido di etilene, in condizioni catalitiche opportune.



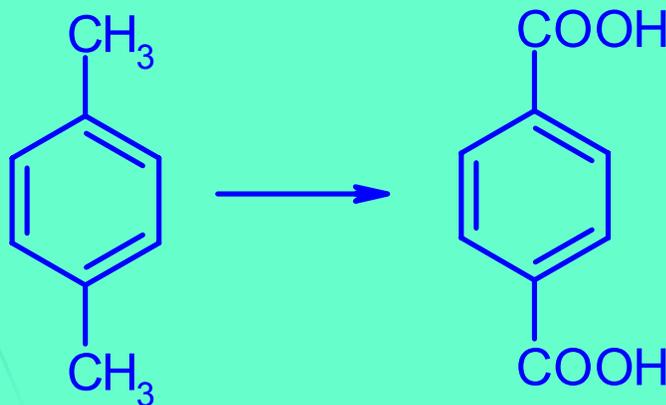
Acido tereftalico



Glicole etilenico

Produzione di acido tereftalico

Ossidazione di *p*-xilene



Acido tereftalico e dimetiletereftalato

- * L'acido tereftalico è commercializzato in forma di polvere costituita da cristalli arrotondati
 - ◆ Forma aghi se ricristallizzato lentamente
- * Sublima a 402°C e pressione atmosferica e fonde a 427°C
- * Il dimetiltereftalato è il di-estere dell'acido tereftalico
- * Fonde a 140.6°C e ha sufficiente tensione di vapore per poter essere distillato sotto vuoto.
- * L'acido è stabile e insolubile nella maggior parte dei solventi (solubilità > 7g per 100g di solvente con NH_4OH , KOH , NaOH); l'estere è più solubile dell'acido.

Produzione di acido tereftalico: processo AMOCO - 1

- ✧ Questo processo copre il 70% della produzione totale di acido tereftalico.
- ✧ Si tratta di un'ossidazione catalitica in fase liquida del *p*-xilene che procede per via radicalica.
- ✧ Il cuore del processo è il catalizzatore.
- ✧ È costituito da un sistema a base di Co-Mn-Br che consente di ottenere una resa quasi quantitativa nell'ossidazione dei gruppi metile CH₃ del *p*-xilene con piccole perdite di xilene.
 - ◆ Si usano complessi solubili di Co (acetato di Co) con bromuri come iniziatori (HBr, NH₄Br, NaBr) per diminuire il tempo di induzione della reazione.
- ✧ Il solvente utilizzato è l'acido acetico, mentre l'ossidante è O₂ dell'aria compressa.
- ✧ L'impiego di sali di Co e bromuri in presenza di acido acetico rende necessario far fronte a problemi di corrosione (uso di Ti o leghe tipo Hastelloy).

Produzione di acido tereftalico: processo AMOCO - 2

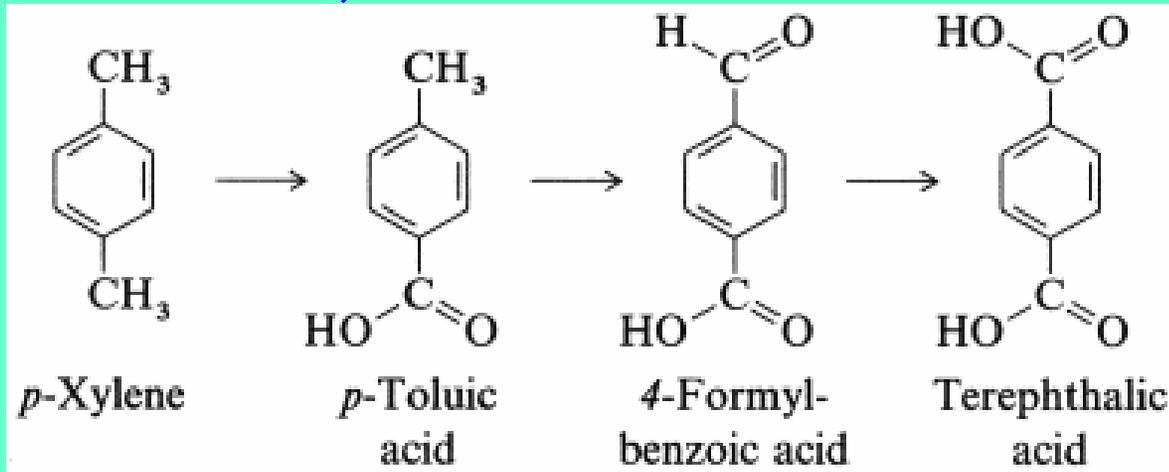
- * La miscela di *p*-xilene, al 30% in acido acetico e ctz viene continuamente alimentata al reattore di ossidazione (a).
 - ◆ La miscela di reazione contiene anche H₂O che è un sottoprodotto della reazione.
- * Il processo catalitico in fase liquida viene condotto a 175°-225°C e 28-30atm.
- * Aria compressa viene aggiunta al reattore in eccesso rispetto allo stechiometrico per garantire una pressione parziale di O₂ misurabile e per raggiungere elevate conversioni di *p*-xilene.
- * La reazione è fortemente esotermica 2·10⁸kJ/kg di *p*-xilene reagito
- * A causa della scarsa solubilità dell'acido tereftalico nel solvente, la maggior parte dell'acido precipita man mano che si forma. Si genera così un sistema trifasico composto da:
 - ◆ Cristalli di acido tereftalico
 - ◆ Solvente con poco acido disciolto
 - ◆ Vapori costituiti da N₂, acido acetico, acqua, un po' di O₂, e un po' di *p*-xilene
- * Il calore di reazione viene rimosso per evaporazione di una parte del solvente; il tempo di residenza è di circa 2 ore.

Produzione di acido tereftalico: processo AMOCO - 3

- * La conversione del *p*-xilene supera il 98%, mentre la resa in acido tereftalico è superiore al 95% mol
- * Piccole quantità di *p*-xilene e acido acetico vengono perse, essendo completamente ossidati a CO e CO₂.
- * Nell'effluente del reattore sono anche presenti impurezze come intermedi di ossidazione.
- * L'acido grezzo contiene soprattutto l'acido 4-formilbenzoico co-cristallizzato e tracce di catalizzatore e bromo.
- * Il ctz esce con i sottoprodotti, da cui si può cercare di recuperarlo.

Produzione di acido tereftalico: processo AMOCO - 4

- * L'ossidazione dei gruppi metili avviene per stadi, con la formazione di due intermedi, l'acido *p*-toluico e l'acido 4-formilbenzoico (detto anche 4-carbossibenzaldeide).



- * Il vero problema è l'acido 4-formilbenzoico a causa della sua somiglianza strutturale con l'acido tereftalico. Infatti, co-cristallizza con quest'ultimo e rimane intrappolato e inaccessibile all'ossidazione completa.
- * Il trattamento di purificazione è necessario per eliminare le impurezze (4-formilbenzoico) prima di impiegare l'acido tereftalico per la produzione di fibre poliestere.

Produzione di acido tereftalico: processo AMOCO - 5

- * L'ossidazione di una soluzione di acido acetico contenente il 30% di *p*-xilene porta alla formazione di acido *p*-toluico con resa del 90% in 30 minuti.
- * L'ossidazione del primo gruppo CH₃ è accelerata dalla presenza di promotori bromurati che facilitano la formazione del primo radicale.
- * L'ossigeno deve essere presente in eccesso per non arrestare il meccanismo radicalico e impedire la formazione di sottoprodotti.
- * La formazione del primo gruppo COOH disattiva l'ossidazione successiva del secondo gruppo CH₃.
- * L'analisi dei prodotti di reazione ha evidenziato che sono necessari lunghi tempi di induzione e una rilevante produzione di acido *p*-toluico prima che si giunga a ottenere acido tereftalico.

Produzione di acido tereftalico: processo AMOCO - 6

- * La velocità di produzione dell'acido *p*-toluico dipende dalla concentrazione di ctz (Co), iniziatori (Br) e *p*-xilene (C_8H_{10}).

$$r_1 = k_1 [Co^{2+}] [Br^-] [C_8H_{10}]$$

- * La velocità di produzione dell'acido tereftalico dipende invece dalle concentrazioni del ctz e dell'ossigeno.

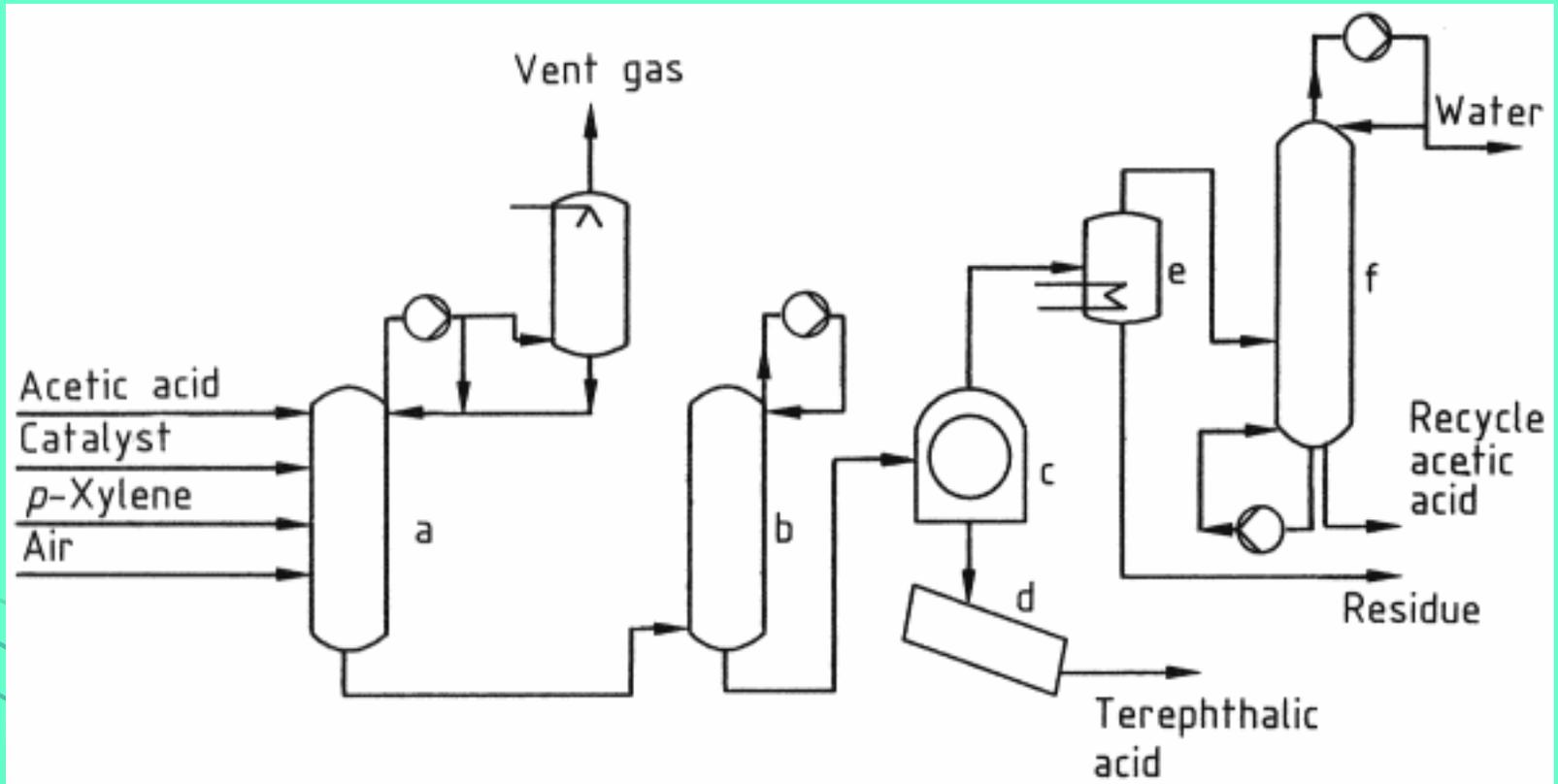
$$r_1 = k_1 [Co^{2+}] [O_2]^{1/2}$$

- * Il processo si svolge in regime fisico → necessario cercare di accelerare il più possibile gli stadi fisici.

Produzione di acido tereftalico: processo AMOCO - 7

- * Reattore di ossidazione (a): immissione di tutti i componenti della miscela reagente.
- * Evaporazione e ricondensazione di parte del solvente per controllare T; spurgo di N_2 .
 - ◆ Si recupera il solvente al reattore dopo raffreddamento
- * Depressurizzazione dei prodotti di reazione (b)
 - ◆ Raccolta dell'effluente e riduzione della pressione
- * Centrifugazione (c) e recupero dell'acido tereftalico grezzo, che viene lavato ed essiccato (d).
 - ◆ L'acido tereftalico grezzo va allo stadio di purificazione
- * Il liquido di centrifugazione viene distillato (e) :
 - ◆ in coda residuo costituito da bromuri e acetato di Co
 - ◆ in testa acido acetico/ H_2O .
- * L'acido acetico viene disidratato(f) e riciclato

Produzione di acido tereftalico: processo AMOCO - 8

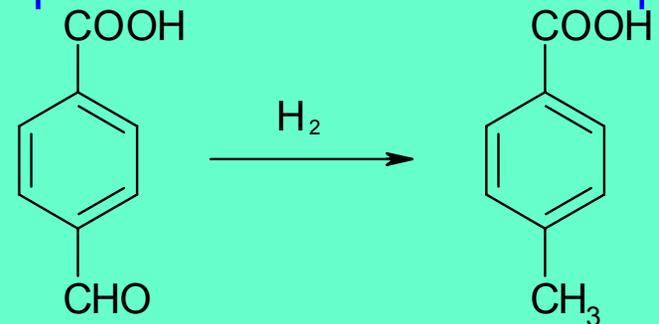


a) Reattore di ossidazione; b) depressurizzatore; c) Filtro; d) Essiccatore; e) Residuo; f) colonna di disidratazione

Produzione di acido tereftalico: processo AMOCO - 9

Processo di purificazione

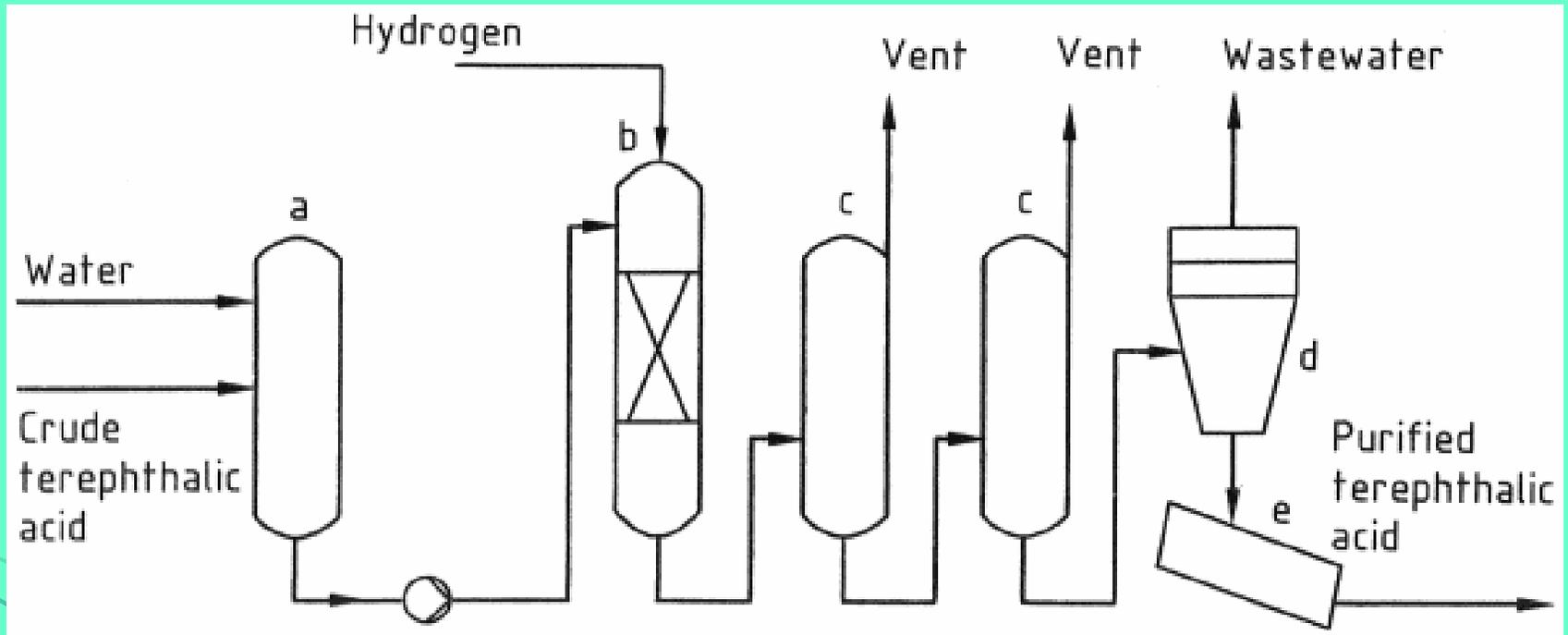
- * L'acido tereftalico grezzo deve essere purificato prima dell'utilizzo nella sintesi dei poliesteri, principalmente da acido 4-formilbenzoico, da impurezze di colore giallo e da residui di catalizzatore (Co e bromuri).
 - ◆ Il processo di purificazione rimuove l'acido 4-formilbenzoico fino ad una concentrazione < 25 ppm, e dà una polvere bianca.
- * L'acido tereftalico grezzo viene mescolato con acqua (a) e disciolto innalzando la temperatura (260°C). Si ottiene una soluzione al 15%
- * La soluzione passa in un reattore (b) dove viene immesso H₂. la reazione di idrogenazione avviene in un reattore a letto fisso con un catalizzatore a base di Pd/C.
 - ◆ Il ctz viene progressivamente disattivato da H₂O
- * La pressione del reattore è mantenuta superiore alla tensione di vapore dell'acqua per garantire la fase liquida.



Produzione di acido tereftalico: processo AMOCO - 10

- ✧ L'acido 4-formilbenzoico viene così convertito ad acido *p*-toluico, molto solubile in acqua
 - ◆ L'acido *p*-toluico viene eventualmente riciclato al reattore previa concentrazione (quantità di acqua ingenti introdotte per solubilizzare l'acido tereftalico, poco solubile).
- ✧ Le impurezze colorate si trasformano in composti idrogenati incolori
- ✧ La reazione è altamente selettiva e le perdite di acido tereftalico sono <1%
- ✧ Dopo l'idrogenazione la soluzione passa in una serie di cristallizzatori dove la pressione viene ridotta progressivamente.
- ✧ L'acido *p*-toluico e le impurezze restano nel liquor, mentre la pasta ottenuta, centrifugata o filtrata e poi essiccata, è composta da acido tereftalico puro al 98%.

Produzione di acido tereftalico: processo AMOCO - 11



a) Reattore di mescolamento a tamburo; b) reattore di idrogenazione; c) cristallizzatore; d) Centrifuga; e) essiccatore

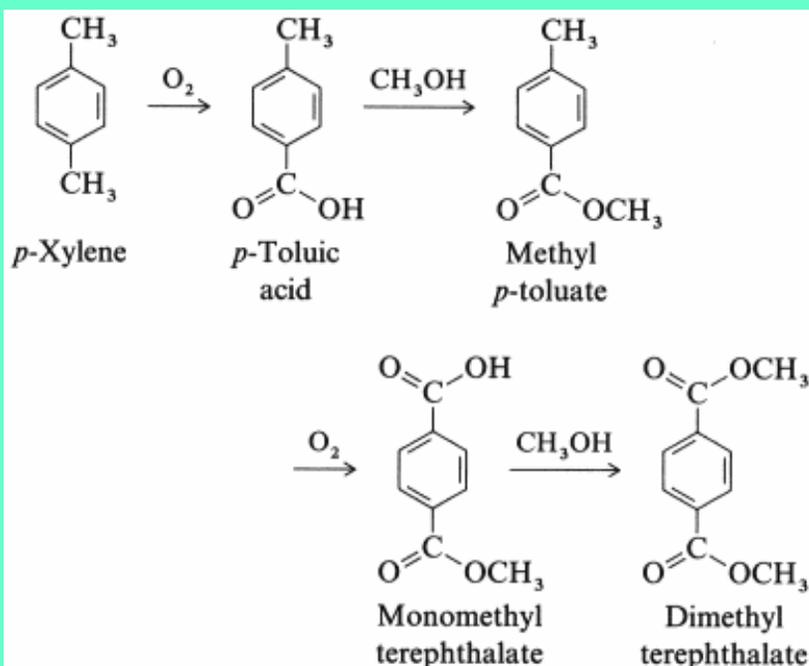
Produzione di acido tereftalico: processo Dynamit-Nobel (WITTEN) - 1

- * Storicamente è stato il primo processo messo a punto; copre circa il 30% della produzione totale.
- * L'ossidazione del secondo gruppo metilico in fase liquida con aria è particolarmente difficile (il gruppo COOH disattiva il secondo CH₃), si può fermare ad acido *p*-toluico.
- * Nel processo Witten, si protegge la funzione ossigenata carbossilica attraverso l'esterificazione
 - ◆ Si impedisce la decarbossilazione durante l'ossidazione del secondo CH₃
- * Risulta così più facile l'ossidazione del secondo metile ottenendo il monometilestere dell'acido tereftalico, che viene nuovamente esterificato.

Produzione di acido tereftalico: processo Dynamit-Nobel (WITTEN) - 2

✳ La sintesi di dimetiltereftalato avviene in 4 stadi:

1. Nel primo stadio il *p*-xilene passa in un reattore di ossidazione (a), dove si forma l'acido *p*-toluico.
2. L'acido *p*-toluico passa poi in un reattore di esterificazione (b), dove viene aggiunto metanolo e si forma il metil-*p*-toluato.
3. Il metil-*p*-toluato viene isolato e inviato nuovamente al reattore di ossidazione dove forma il monometil tereftalato
4. Infine nel quarto stadio si ha l'esterificazione finale a dimetiltereftalato



Produzione di acido tereftalico: processo Dynamit-Nobel WITTEN - 3

- * p -xilene fresco e di recupero, insieme al ctz (Co-Mn), unito al metil- p -toluato vengono inviati al reattore di ossidazione in fase liquida (a). O₂ da aria compressa è immesso dal basso
 - ◆ Non si usano bromuri né acido acetico: non ci sono problemi di corrosione (non è necessario usare Ti).
- * Le condizioni di ossidazione sono 140–180°C e 500–800 kPa.
- * Il calore generato nell'ossidazione viene rimosso dai vapori non reagiti di p -xilene e dall'acqua di reazione.
- * Il vapore e i vapori di reazione vengono condensati e combinati per ottenere p -xilene per il riciclo.

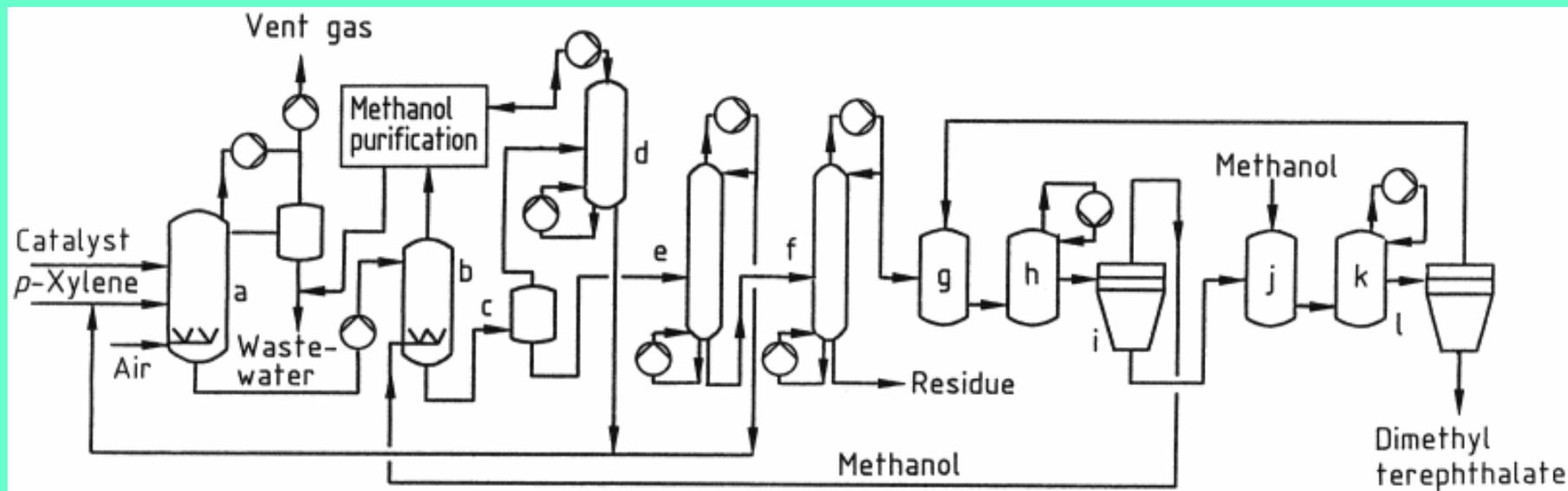
Produzione di acido tereftalico: processo Dynamit-Nobel WITTEN - 4

- ✧ L'effluente dell'ossidazione è scaldato e inviato al reattore di esterificazione (b), che opera a 250°C e 2500 kPa.
- ✧ MeOH vaporizzato in eccesso viene introdotto nell'esterificatore, dove l'acido *p*-toluico e il monometil tereftalato vengono convertiti non-cataliticamente in metil-*p*-toluato e dimetiltereftalato.
- ✧ I vapori del reattore di esterificazione vengono condensati e inviati al sistema di distillazione, dove H₂O dalla reazione di esterificazione viene separata da MeOH, che viene riciclato.
- ✧ Dimetiltereftalato viene separato da MeOH e dal metil-*p*-toluato, che sono riciclati, e dal residuo che va al trattamento dei reflui.

Produzione di acido tereftalico: processo Dynamit-Nobel WITTEN - 5

- ✧ Reattore di ossidazione p-xilene con aria (a)
- ✧ Esterificazione con metanolo (b)
- ✧ Nell'espansione (c) si separa:
 - ◆ MeOH che va al recupero (d)
 - ◆ la miscela contenente il prodotto che va alla distillazione (e):
 - in testa monometiltereftalato, riciclato al reattore (a),
 - dimetiltereftalato in coda, che viene nuovamente distillato (f):
 - in testa dimetiltereftalato, inviato alla depurazione (dissoluzione in g, cristallizzazione in h, centrifugazione in i e recupero del MeOH; dissoluzione in j, cristallizzazione in k, centrifugazione in l e recupero del prodotto puro)
 - in coda residui pesanti + ctz

Produzione di acido tereftalico: processo Dynamit-Nobel WITTEN - 6



a) Reattore di ossidazione; b) Esterificatore; c) reattore di espansione; d) colonna di recupero del metanolo; e, f) colonne del Metil p -toluato e dimetiltereftalato; g, j) Dissolvers; h, k) critallizzatori; i, l) Centrifughe

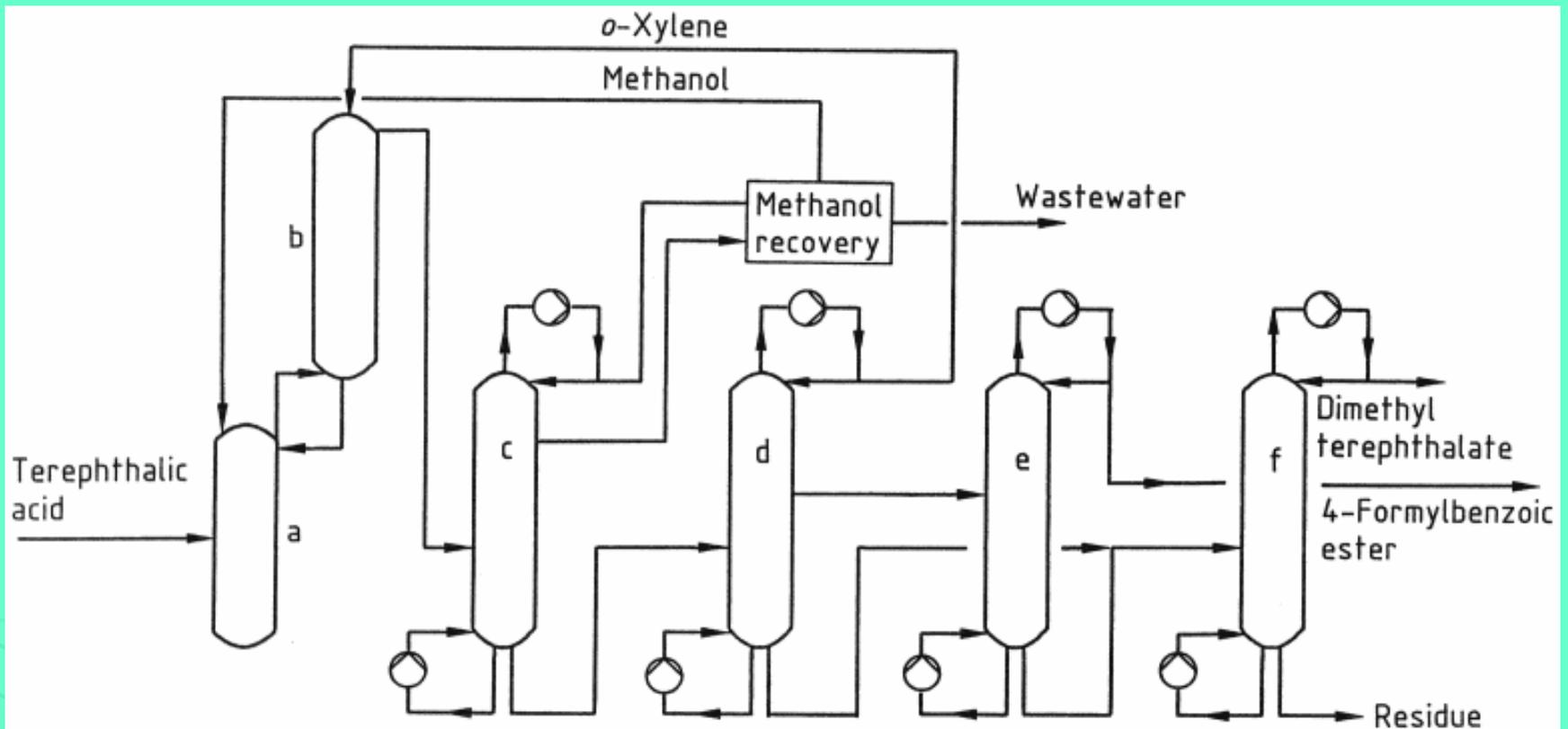
Esterificazione dell'acido tereftalico - 1

- * L'acido tereftalico può essere prodotto ed esterificato con MeOH a dimetiltereftalato in un processo separato.
 - ◆ Il dimetiltereftalato viene purificato per distillazione.
- * L'acido tereftalico grezzo e MeOH in eccesso vengono miscelati e pompati al reattore di esterificazione.
- * In questo esempio *o*-xilene viene utilizzato per migliorare le successive separazioni.
- * L'acido tereftalico viene rapidamente esterificato dal MeOH a 250-300°C senza catalizzatore, sebbene un ctz sia utilizzato.
- * I vapori di MeOH portano dimetiltereftalato e *o*-xilene dal reattore alla colonna dove *o*-xilene viene aggiunto per eliminare il monometil tereftalato e rimandarlo al reattore per il completamento dell'esterificazione.
- * Il vapore contiene dimetiltereftalato, MeOH, *o*-xilene, H₂O (dalla reazione di esterificazione) e impurezze esterificate in una corrente di acido tereftalico.
- * Alcuni stadi di distillazione sono necessari per separare il dimetiltereftalato e processare le correnti separate per recuperare i componenti per il riciclo.

Esterificazione dell'acido tereftalico - 2

- * I vapori di testa del reattore vanno prima alla colonna del metanolo (c):
 - ◆ in testa viene rimosso MeOH
 - MeOH dalla testa della colonna per il metanolo (c) viene inviato ad una colonna di purificazione, dove in testa si recuperano i basso bollenti e in coda il MeOH che viene riciclato.
 - ◆ con un prelievo laterale vengono rimossi H₂O e parte del MeOH,
 - MeOH e H₂O del prelievo laterale della colonna del MeOH vengono mandato alla colonna di disidratazione del metanolo: H₂O viene rimossa e MeOH anidro viene riciclato.
 - ◆ in coda si recuperano dimetiltereftalato, *o*-xilene e impurezze.
- * Successivamente, nella colonna dell'*o*-xilene (d), inizia la purificazione del dimetiltereftalato; si lavora a 10–20 kPa assoluti e una temperatura di 200–230°C:
 - ◆ In testa viene rimosso *o*-xilene,
 - ◆ In coda viene separato il dimetiltereftalato
 - ◆ I metil esteri dell'acido 4-formilbenzoico e dell'acido *p*-toluico vengono rimossi a metà;
- * Segue una colonna di stripping dell'acido 4-formilbenzoico (e), dove viene inviato la corrente di mezzo della colonna precedente:
 - ◆ L'estere dell'acido 4-formilbenzoico viene rimosso in testa
- * Infine, la coda di entrambe le colonne (d, e) viene inviata alla colonna di purificazione (f), dove il dimetiltereftalato viene recuperato in testa.

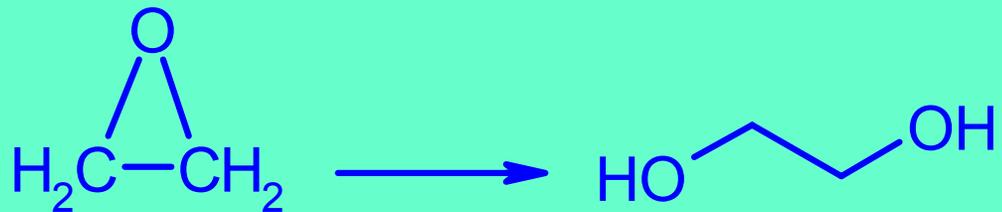
Esterificazione dell'acido tereftalico - 3



a) Esterificatore; b) *o*-Xilene scrubber; c) colonna del MeOH; d) colonna dell'*o*-Xilene; e) stripper dell'estere dell'acido 4-Formilbenzoico; f) colonna di Purificazione.

Produzione di glicole etilenico

Idratazione dell'ossido di etilene

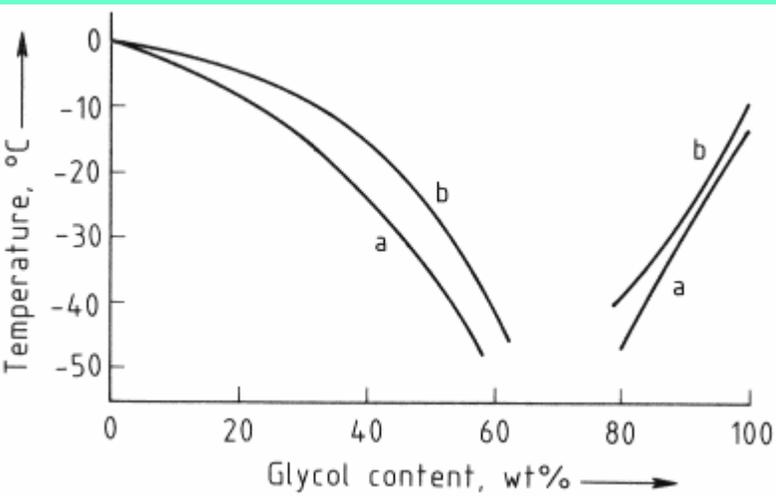


Glicole etilenico: proprietà chimiche e fisiche - 1

- ✧ È un liquido chiaro, incolore, inodore dal gusto dolce.
- ✧ È igroscopico e completamente miscibile con molti solventi polari come H_2O , alcoli, eteri, acetone.
- ✧ In solventi non-polari la sua solubilità è bassa, come in benzene, toluene, dicloroetano e cloroformio.
- ✧ È difficile da cristallizzare; quando raffreddato, forma una massa altamente viscosa e super raffreddata che infine solidifica producendo un solido simile al vetro.
- ✧ L'uso più diffuso del glicole etilenico è come anti-congelante, grazie al basso punto di congelamento delle sue miscele con H_2O .
- ✧ Le proprietà fisiche delle miscele glicole- H_2O sono di estrema importanza.
- ✧ Si riportano la dipendenza del punto di congelamento di miscele H_2O -glicole monoetilene e dietilene, la dipendenza della temperatura dalla conduttività termica, densità, viscosità delle miscele.

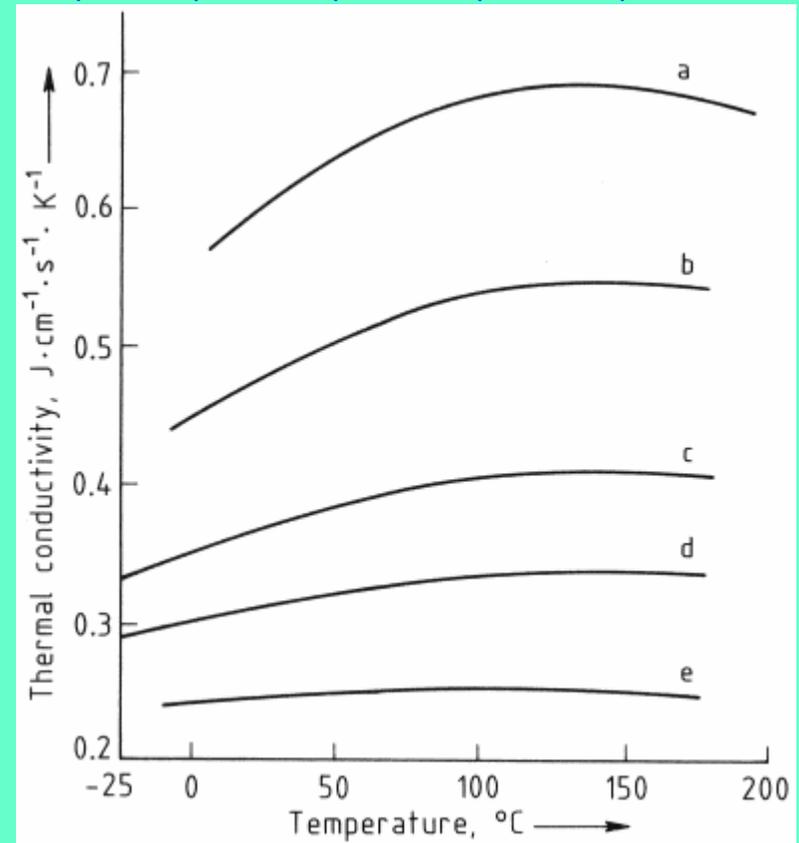
Glicole etilenico: proprietà chimiche e fisiche - 2

Punto di congelamento di miscele
H₂O- a) Monoetilen glicole e b)
Dietilene glicole

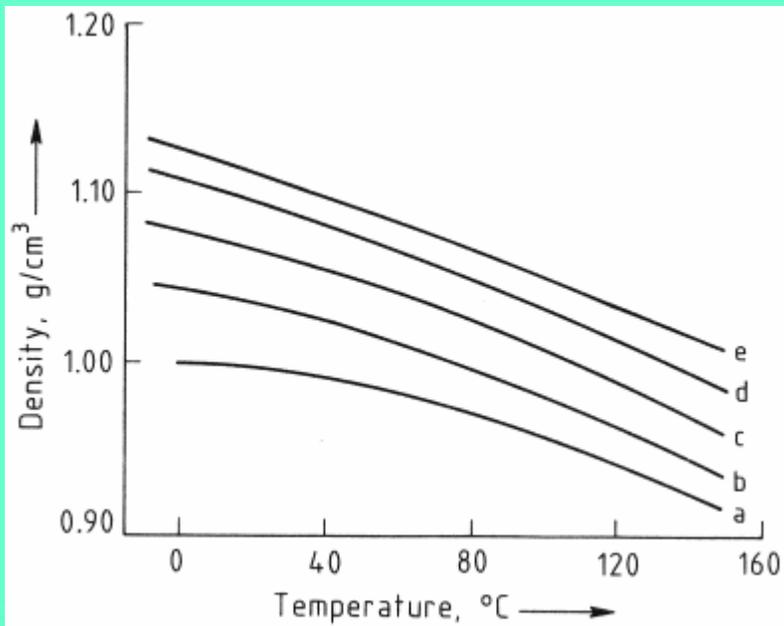


Dipendenza della conduttività
termica da T per miscele H₂O-glicole
etilenico

Contenuto di etilen glicole, mol %:
a) 0; b) 25; c) 55; d) 75; e) 100

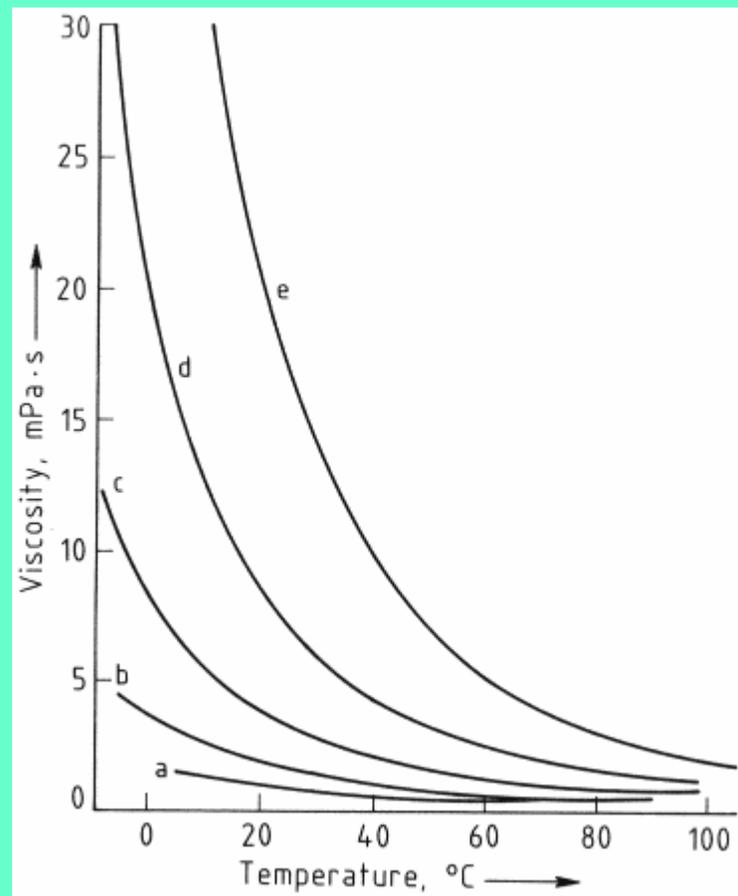


Glicole etilenico: proprietà chimiche e fisiche - 3



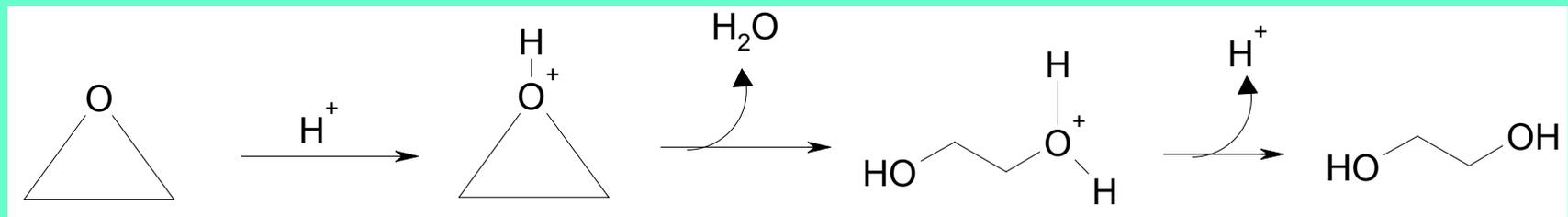
Dipendenza della densità da T per
miscele H₂O-glicole etilenico
Contenuto di etilen glicole, mol %:
a) 0; b) 26.1; c) 50.95; d) 76.9;
e) 100

Dipendenza della viscosità da T per
miscele H₂O-glicole etilenico
Contenuto di etilen glicole, mol %:
a) 0; b) 25; c) 49.90; d) 74.36; e) 100



Produzione di glicole etilenico: idratazione dell'ossido di etilene - 2

- * In alternativa si opera in presenza di H_2SO_4 (0.5%) a P atmosferica e $T=50-60^\circ\text{C}$, con materiali anticorrosivi.
- * In soluzione acida la reazione segue lo schema:



- * La velocità è elevata a T ambiente.
- * È necessario asportare l'acido dai prodotti al termine della reazione (uso di resine a scambio ionico).

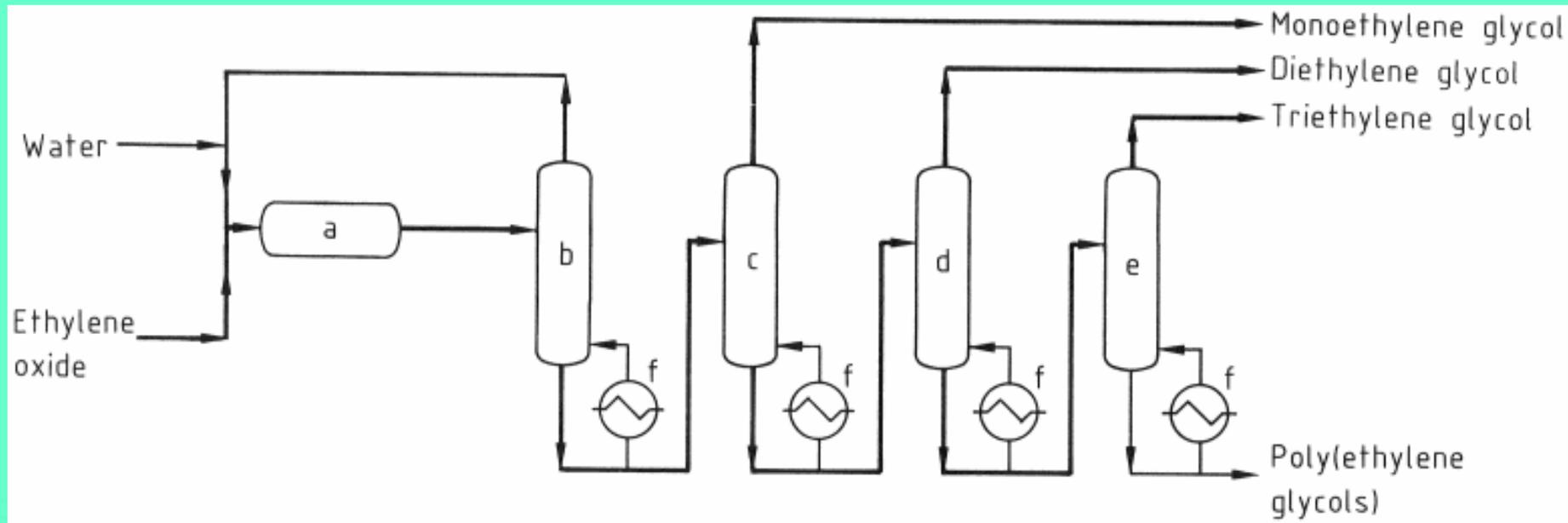
Produzione di glicole etilenico: idratazione dell'ossido di etilene - 3

- * Non si utilizzano basi come CaO perché favoriscono la formazione di poli-etilen glicole, indesiderati nel prodotto finale.
- * Dopo aver lasciato il reattore, la miscela di reazione viene purificata per passaggio in una colonna di distillazione con diminuzione della P.
- * H_2O viene rimossa e inviata nuovamente al reattore.
- * Mono-, di-, tri-etilen glicole vengono separati per distillazione sotto vuoto.
- * La conversione a tetra-etilen glicole è così bassa da giustificare una separazione isolata.
- * Il calore liberato nel reattore viene utilizzato nella colonna di distillazione.
- * Un prelievo laterale deve essere previsto per evitare l'accumulo di prodotti secondari, soprattutto piccole quantità di aldeidi, che vengono prodotte durante l'idrolisi.
- * La forma del reattore influenza la selettività della reazione. Reattore tipo PF sono migliori sia dei reattori ad agitazione (tipo CSTR) sia dei reattori a colonna.

Produzione di glicole etilenico: idratazione dell'ossido di etilene - 4

- * Miscelatore acqua / ossido di etilene
- * Reattore di idratazione (a) ($\Delta H = -23 \text{ kcal/mol}$), opera a 200°C e 15bar (attivazione termica); la reazione si completa in 30 minuti
- * Colonna di espansione (b)
 - ◆ separazione di H_2O in testa
- * Colonna di frazionamento (c) (P ridotta) → monoetilen glicole
- * Colonna di frazionamento (d) (P ridotta) → dietilen glicole
- * Colonna di frazionamento (e) (P ridotta) → trietilen glicole

Produzione di glicole etilenico: idratazione dell'ossido di etilene - 5



a) reattore; b) colonna di disidratazione; c) colonna del Monoetilen glicole; d) colonna del dietilen glicole; e) colonna del trietilen glicole; f) scambiatore di calore