

Carlo Ciotti  
PVC Forum Italia

# LA FILIERA DEL CLORO: DAL DICLOROETANO AL PVC

Il cloro, che è il composto alogeno più abbondante in natura, è essenziale per tutta l'industria chimica, come il sale lo è per la vita. Infatti oltre l'85% dei prodotti farmaceutici e oltre la metà dei prodotti chimici dipendono dalla chimica del cloro.

Nella figura di apertura "l'albero del cloro" illustra le principali famiglie di prodotti derivanti dalla chimica del cloro (fonte: www.cloro.org). L'elettrolisi del cloruro di sodio produce cloro e soda caustica (NaOH). La soda viene utilizzata nella neutralizzazione di sostanze acide, nell'industria della detergenza e nella produzione dei saponi, nel trattamento acque e nell'industria della carta. Nella Tabella sottostante vengono invece indicate le applicazioni in cui viene utilizzato il cloro (dati 2009, fonte www.eurochlor.org). Dalla tabella si evince quindi che la maggior parte del cloro viene utilizzato per la produzione di 1,2-dicloroetano (DCE) per poi produrre il cloruro di vinile monomero (CVM) da cui, per polimerizzazione, si ottiene una materia plastica, il PVC (poli-cloruro di vinile). Nel diagramma di flusso rappresentato in Fig. 1 viene mostrato come si articola il processo produttivo dal cloro al PVC con il suo bilancio stechiometrico. Descriviamo ora in modo sintetico le varie fasi del processo produttivo dalla produzione di cloro a quella del DCE e alla sua trasformazione in CVM fino alla reazione di polimerizzazione per produrre il polimero PVC.

Applicazione	kt
Solventi	279 (3,1%)
Epicloridrina	510 (5,6%)
Isocianati e ossigenati	2.479 (27,2%)
Inorganici	1274 (14,0%)
Clorometani	520 (5,7%)
Atri organici	836 (9,2%)
PVC	3.210 (35,2%)

## La produzione di cloro

Il cloruro di sodio proveniente o da saline o da miniere di sale, viene disciolto in acqua e sottoposto ad un processo di

elettrolisi attraverso cui il sale viene scisso in cloro, idrogeno, idrossido di sodio secondo la reazione seguente:



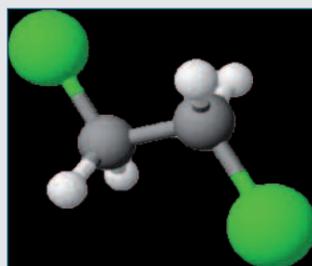
Dopo i necessari trattamenti di purificazione, l'idrogeno viene destinato alla combustione o ad eventuali altri utilizzi nel sito.

L'idrossido di sodio in soluzione acquosa può essere in parte utilizzato nello stabilimento di produzione come neutralizzatore di acidità, mentre la maggior parte è venduto per gli usi industriali e civili.

Il cloro, come precedentemente detto, viene per lo più destinato alla produzione di dicloroetano (DCE), mentre talvolta una piccola aliquota può essere destinata alla produzione nello stesso sito produttivo di ipoclorito di sodio in soluzione, prodotto che trova il suo utilizzo principalmente negli usi civili.

## La produzione di 1,2-dicloroetano

L'1,2-dicloroetano è un alogenuro alchilico che a temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore. La sua formula chimica è  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ :



Può essere prodotto sia per reazione diretta tra cloro ed etilene che tramite l'ossiclorurazione di etilene e acido cloridrico in presenza di ossigeno.

### Clorurazione diretta

Nella clorurazione diretta il DCE viene sintetizzato in un reattore nel quale etilene e cloro sono iniettati e reagiscono in presenza di un catalizzatore tipicamente cloruro di ferro).



Il processo è realizzato impiegando un leggero eccesso di etilene per garantire il completo utilizzo del cloro.

Il prodotto di reazione consiste per oltre il 99% di 1,2-dicloroetano e meno dell'1% di altri composti di idrocarburi clorurati.

Due processi sono attualmente impiegati per la reazione di clorurazione diretta:

- "clorurazione a bassa temperatura", nella quale la reazione viene condotta al di sotto del punto di bolla del DCE (ossia a meno di 70 °C). Il DCE liquido che lascia il reattore deve generalmente essere lavato allo scopo di eliminare il catalizzatore: questo processo secondario provoca la formazione di un effluente liquido che deve essere trattato e la necessità di anidrificare e distillare il DCE umido prima di inviarlo a cracking;
- "clorurazione ad alta temperatura", realizzata sopra il punto di bolla del DCE (ossia superiore a 90 °C). Il DCE lascia la sezione di reazione come vapore: non risulta necessario prevedere lavaggio (nessuna produzione di acque reflue) o essiccamento e può essere inviato direttamente alla sezione di cracking del DCE (consumo energetico ridotto).

Essendo la reazione esotermica, la temperatura all'interno del reattore è controllata mediante ricircolazione di dicloroetano che è raffreddato all'esterno mediante refrigerante, normalmente ad acqua.

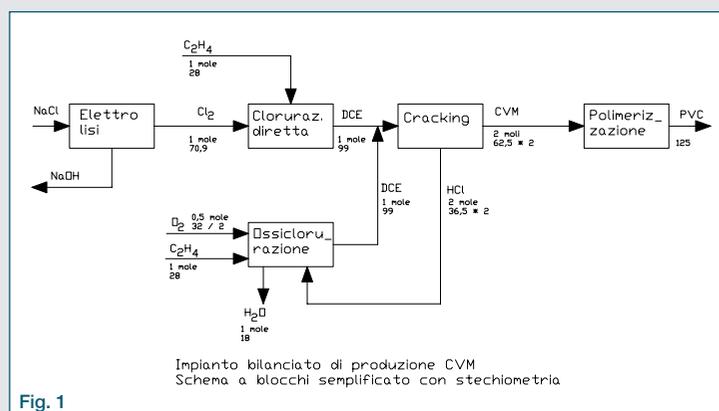
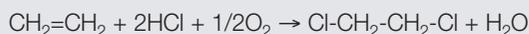
I reagenti, cloro ed etilene, vengono alimentati al reattore nel giusto rapporto attraverso due regolazioni di portata e attraverso opportuni distributori per migliorare la loro miscelazione e quindi la resa di reazione.

I gas non condensabili in uscita degli scambiatori, costituiti essenzialmente da aria, piccole quantità di acido e tracce di dicloroetano, vengono inviati a trattamento (normalmente combustione).

Il dicloroetano acido in uscita del reattore tramite la pompa viene inviato ad una sezione di distillazione per poi essere stoccato.

## Ossiclorurazione

Nell'ossiclorurazione il DCE è sintetizzato in fase gassosa in presenza di un catalizzatore a base di cloruro di rame a partire da HCl, etilene e ossigeno, con formazione di acqua:



La tecnologia di reazione può essere sia con catalizzatore a letto fisso sia a letto fluido. L'HCl viene recuperato dalla sezione di cracking ma può essere impiegata in aggiunta una fonte esterna di acido cloridrico.

La reazione è esotermica e il calore di reazione viene rimosso e recuperato attraverso scambio termico con generazione di vapore. La fonte di ossigeno può essere aria od ossigeno o (più raramente) una miscela di entrambi.

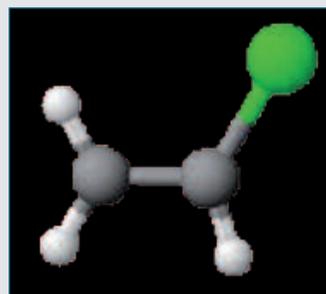
Nel caso di impiego di ossigeno puro la quantità di vent-gas di reazione viene minimizzata. Tuttavia, una quantità aggiuntiva di energia è necessaria per il frazionamento dell'aria, per la produzione di ossigeno. Il processo può prevedere l'impiego di HCl sottoprodotto (dovuto alla sua produzione da altri cicli produttivi) come alimentazione all'ossiclorurazione. La scelta dipende dalle condizioni locali di fonti di ossigeno e cloro/HCl.

I prodotti di reazione vengono separati dal flusso dei gas inerti attraverso raffreddamento e condensazione. Il raffreddamento viene realizzato per via diretta (quench) nel caso di reattori a letto fluido e per via indiretta (scambiatori-raffreddatori) nel caso di reattori a letto fisso. Successivamente la separazione di DCE residuo dalla miscela dei gas inerti può essere realizzata mediante l'impiego di un processo di assorbimento/stripping utilizzando uno specifico solvente adatto al recupero di DCE. La sezione di assorbimento stripping viene impiegata solo nei processi con tecnologia ad aria (Fig. 2).

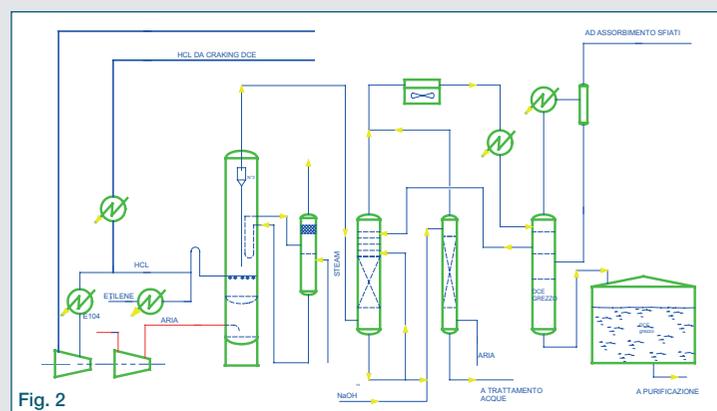
## La produzione di CVM

Il cloruro di vinile monomero è a temperatura e pressione ambiente un gas incolore dal tipico odore dolciastro, insolubile in acqua.

La sua formula chimica è (CH<sub>2</sub>=CH-Cl).



È nel 1902 che il cloruro di vinile fu sintetizzato per termolisi dell'1,2-dicloroetano, mentre nel 1912 fu brevettato il metodo per produrre il cloruro di vinile per addizione di acido cloridrico all'acetilene usando cloruro mercurico (HgCl<sub>2</sub>) come catalizzatore. Oggi comunque nel mondo occidentale, il CVM viene prodotto per cracking termico di DCE purificato in forni riscaldati tramite gas combustibile. Alla temperatura di circa 500 °C, avviene la reazione di deidroclorazio-



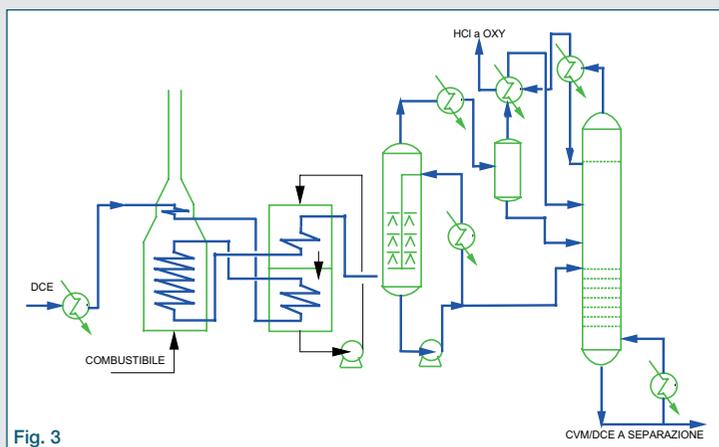
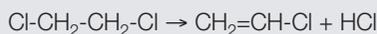


Fig. 3

ne (anche detta "termolisi" o "thermal cracking"), il DCE si scinde in CVM e HCl con conversioni di circa 50-60%:



Dopo la reazione di cracking, l'HCl e il DCE non convertito vengono separati dal CVM in due step di distillazione.

Il DCE non convertito viene inviato alla sezione di purificazione del DCE e viene riciclato ai forni di cracking per la produzione di CVM.

L'HCl separato viene riciclato all'ossiclorurazione, dopo uno stadio opzionale di idrogenazione allo scopo di rimuovere tracce di acetilene presenti nell'HCl distillato.

Il CVM viene inviato allo stoccaggio del CVM dopo uno stadio opzionale di rimozione delle ultime tracce di HCl (Fig. 3).

## La produzione di PVC

Il PVC è prodotto della polimerizzazione del CVM.

Sono utilizzati principalmente due diversi processi di polimerizzazione:

- la polimerizzazione in sospensione (circa l'80% della produzione totale);
- la polimerizzazione in emulsione (circa il 14% della produzione totale).

Esiste inoltre un ulteriore processo di polimerizzazione, in massa ma che copre non più del 6% della produzione di PVC.

Tratteremo di seguito il solo processo di produzione del PVC in sospensione.

### Polimerizzazione e strippaggio

Il processo di polimerizzazione del CVM in sospensione è un processo discontinuo. All'inizio di ogni polimerizzazione il reattore viene caricato con acqua, additivi, iniziatori e CVM.

La polimerizzazione avviene disperdendo in acqua il CVM con l'aiuto degli additivi e dell'agitazione e la reazione viene innescata da idonei catalizzatori. Ogni reattore è dotato perciò di agitatore e di un circuito di raffreddamento per l'asporto del calore di reazione, in quanto la reazione di polimerizzazione del CVM è esotermica e la temperatura deve essere mantenuta costante. Terminato il carico l'autoclave viene riscaldata per raggiungere la temperatura di reazione tramite l'utilizzo di vapore.

La reazione si conclude quando il monomero non è più disponibile nella

fase liquida. Questo provoca un progressivo abbassamento di pressione. La conversione della reazione può superare il 90%. Il monomero non reagito viene degasato dal reattore di polimerizzazione per essere successivamente compresso e liquefatto nella sezione recupero. A fine reazione si ottengono delle particelle di PVC del diametro medio di 100÷180 µm disperse in acqua. La sospensione, che assume il nome di slurry, viene scaricata dal reattore per essere inviata allo strippaggio. Periodicamente il reattore deve venire aperto per una più accurata pulizia e manutenzione. Prima dell'apertura il reattore deve essere bonificato del CVM residuo che viene, a seguito di una fase di degasaggio e strippaggio in discontinuo, inviato alla sezione compressione e liquefazione per essere poi riutilizzato nei successivi cicli di polimerizzazione. La fase di strippaggio ha la funzione di rimuovere il 2-3% di CVM residuo dallo slurry per ridurlo fino a valori inferiori ad 1 ppm il contenuto di monomero nel prodotto essiccato. Vengono normalmente utilizzate colonne a piatti che operano in continuo ed impiegano vapore come fluido di strippaggio della colonna. Il vapore viene condensato, il CVM in fase gas viene inviato alla sezione compressione e liquefazione per essere riutilizzato all'interno del processo produttivo.

### Essiccamento

Lo slurry strippato a questo punto viene alimentato in continuo a delle centrifughe allo scopo di ridurre quanto è più possibile la quantità di acqua prima della fase di essiccamento del polimero.

Per l'essiccamento del polimero possono essere utilizzati essiccatori a letto fluido o a flash/tamburo ad uno o a due stadi.

Normalmente, vista la granulometria delle particelle prodotte, la separazione della polvere di PVC dall'aria di essiccamento avviene con l'utilizzo di cicloni. Per ottimizzare la capacità di separazione vengono anche impiegati in serie ulteriori sistemi di abbattimento polveri, quali ad esempio scrubbers ad acqua o filtri a maniche.

### L'importanza socio-economica della filiera

Come evidenziato dalla descrizione del ciclo produttivo, l'importanza della filiera è sostanzialmente legata alla produzione di una materia plastica quale il PVC. Quindi la sua importanza socio-economica non si ferma solo alla produzione di cloro, 1,2-dicloroetano, cloruro di vinile monomero e PVC ma continua con l'industria di trasformazione a valle.

Infatti il PVC come materia plastica ha innumerevoli usi e permette di ottenere molti prodotti e articoli con elevate prestazioni a costi molto competitivi. Tra le applicazioni principali si ricordano tubazioni, serramenti, cavi elettrici, medicali, carte di credito, confezioni per alimenti e medicinali, pelletteria e calzature. Mentre nel mondo nel 2007 è stato stimato un consumo di PVC trasformato di circa 35 ml di tonnellate, in Europa nello stesso periodo sono state trasformate oltre 8,5 ml tonnellate attraverso oltre 200.000 addetti diretti e 4.000 aziende.

In Italia, il secondo mercato europeo della trasformazione di PVC, nello stesso 2007 sono state trasformate circa 1 milioni di tonnellate attraverso oltre 1.000 aziende e con l'impiego di circa 25.000 addetti diretti ed almeno altrettanti indiretti.