

Synthèse de l'acrylonitrile

L'acrylonitrile est un grand intermédiaire de synthèse dont la production mondiale est de l'ordre de 4 Mt. Une unité moderne a une capacité de plus de 100 000 t/an. L'Europe de l'Ouest assure 30 % de la production mondiale, les États-Unis 29 %, les pays de l'Est 15 %, le Japon 13,5 %.

L'acrylonitrile est utilisé d'abord pour la production des fibres acryliques (41 %), des résines ABS/SAN (24 %), de l'adiponitrile (17 %), de l'acrylamide (5 %), des élastomères nitrile (3 %). On le retrouve dans la fabrication d'une foule d'autres produits : les polymères solubles dans l'eau, les adhésifs, les résines alkydes, les antioxydants, les colorants, les agents émulsifiants, les mousses, les insecticides, les peintures latex, les émulsions photographiques, les plastifiants, le cuir synthétique, etc. La synthèse de l'acrylonitrile se fait essentiellement par amoxydation du propylène. Le nom d'une société américaine, Sohio, maintenant BPCA : British Petroleum Chemicals America, est attaché au développement de cette synthèse. En effet, plus de 80 % des unités dans le monde utilisent le procédé Sohio. Celui-ci a deux particularités :

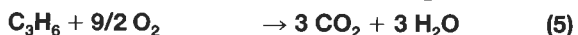
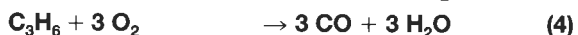
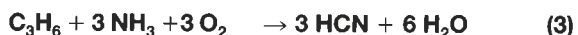
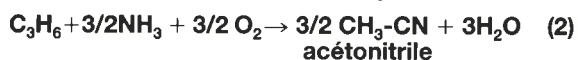
- il utilise un catalyseur performant,
- il utilise un réacteur lit fluide qui est très original dans le domaine de l'oxydation où, traditionnellement, on trouve des réacteurs à lit fixe multitubulaires.

Principe

La réaction principale de synthèse est la suivante :



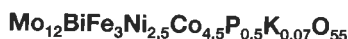
Les réactions donnant les sous-produits sont :



Il se forme aussi de petites quantités d'acroléine et d'acétone. L'acide cyanhydrique formé par la réaction (3) est, sur certaines plateformes industrielles, considéré comme un sous-produit intéressant car il conduit par réaction avec l'acétone à la synthèse du méthacrylate de méthyle.

Les catalyseurs

Le catalyseur développé par Sohio est à base de molybdate de bismuth et sa formulation serait selon SRI [1] :



La phase active serait un molybdate de bismuth Bi_2O_3 , n MoO_3 déposé sur les autres molybdates de Fe, Ni et Co (molybdates de Ni et Co en solution solide) : il existe des analogies structurales entre les différents molybdates ainsi que des cohérences interfaciales. Ceci aurait pour effet de faciliter le transfert de O^{2-} et aussi de modifier les propriétés électroniques de la phase en surface.

Selon Grasselli (voir encadré) il est nécessaire d'avoir :

1/ Un site (Bi^{3+}) qui réalise l'abstraction du H en α du propylène (étape lente).

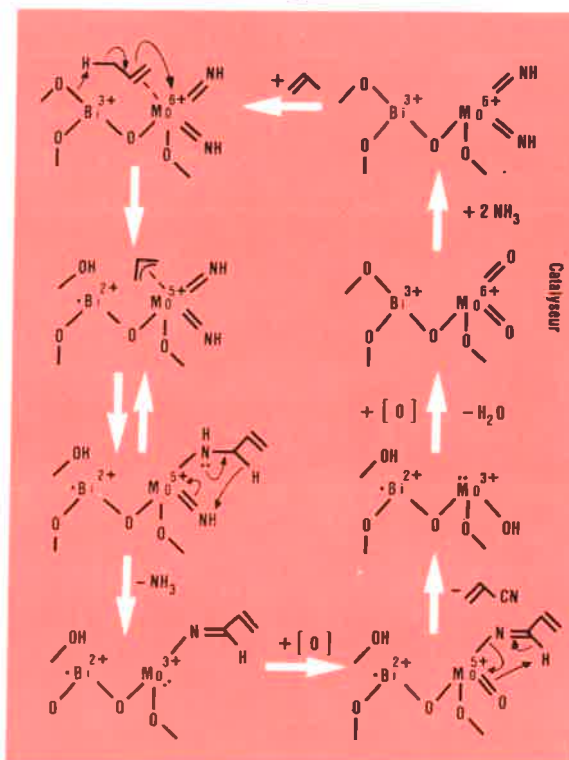
2/ Un site (Mo^{+6}) qui active NH_3 .

3/ Un composé red-ox ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$).

4/ Une matrice qui permet la diffusion rapide des anions O^{2-} .

Il faut noter qu'une nouvelle famille de catalyseurs de type Fe-Sb-O a été développée par Nitto.

Mécanisme de la réaction sur molybdate de bismuth selon Grasselli



Le procédé

La réaction d'amoxydation est très exothermique (ΔH de la réaction principale = - 123 kcal/mole). La température de réaction se situe aux alentours de 400 °C. La conversion du propylène est supérieure à 98 %.

* Le rendement en acrylonitrile :

$\frac{\text{nombre de moles d'acrylonitrile produit}}{\text{nombre de moles de propylène mis en jeu}}$

est de l'ordre de 78 %.

* 1,5-2 % du propylène est transformé en acétonitrile,

* 4-5 % du propylène est transformé en acide cyanhydrique,

* moins de 1 % du propylène est transformé en acétone.

Le catalyseur se trouve fluidisé dans un réacteur muni à l'intérieur d'épingles de refroidissement (qui produisent de la vapeur) pour éliminer la chaleur de réaction ; en haut du réacteur se trouvent des cyclones qui séparent les grains de catalyseur (taille : 50-100 microns) des gaz réactionnels.

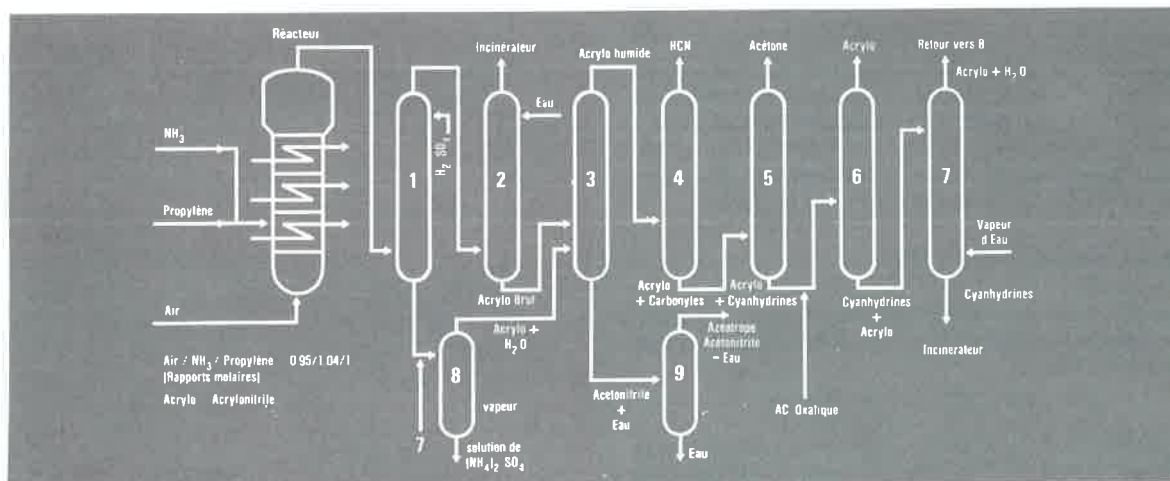
Ceux-ci, après un premier refroidissement, entrent dans une colonne de "quençh" (1). Dans celle-ci on injecte de l'acide sulfurique pour neutraliser l'ammoniac qui n'a pas réagi. On sort en fond le sulfate d'ammoniaque qui entraîne de l'acrylonitrile. Ce mélange est envoyé dans la colonne (8) où l'on récupère l'acrylonitrile par entraînement à la vapeur.

Les gaz sortant en tête (1) vont dans la colonne d'absorption à l'eau (2). En tête, les gaz contenant le propylène qui n'a pas réagi, le CO, le CO₂ l'azote et l'oxygène restant vont vers une incinération. La solution sortant en bas (acrylonitrile brut) contenant les produits de la réaction hors CO et CO₂ va vers une colonne de distillation extractive où l'on sépare, en pied, l'acétonitrile et la majeure partie de l'eau et, en tête, l'acrylonitrile, les autres produits oxygénés saturés et l'acide cyanhydrique (température d'ébullition, acrylonitrile : 77,3 °C, acétone : 81,8 °C).

Le mélange acétonitrile-eau est traité dans la colonne (9) : en bas on récupère l'eau et, en tête, "l'azéotrope" acétonitrile-eau que l'on pourra soit incinérer, soit conduire à une installation de traitement (séchage + distillation) si l'on veut produire de l'acétonitrile pur. "L'acrylonitrile humide" est distillé dans la colonne (4). En tête sort l'acide cyanhydrique, en fond l'acrylonitrile et les carbonyles.

La colonne (5) sépare l'acétone en tête. Les produits de queue contiennent en petite quantité des cyanhydrines qui sont sensibles à la chaleur. On ajoute de l'acide oxalique pour les stabiliser.

La colonne (6) donne en tête l'acrylonitrile pur et sort en queue les cyanhydrines avec un peu d'acrylonitrile (on laisse de l'acrylonitrile pour garder une température de bouilleur pas trop élevée). On récupère cet acrylonitrile par entraînement à la vapeur dans la colonne (8).



Pour en savoir plus

[1] S.R.I. International - Process Economies Program - Acrylonitrile. Reports n° 17 et 17 A.

[2] Grasselli, 8th International Congress on Catalysis, 2-6 juillet 1984.

[3] C.E.H. Marketing Research Report, Acrylonitrile, January 1988.

Cette fiche a été préparée avec le concours de G. Hecquet.