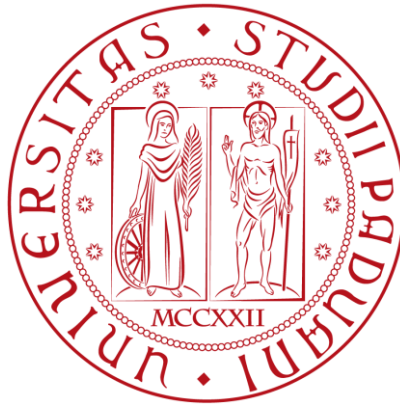


**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**  
**FACOLTA' DI INGEGNERIA**  
**CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA MECCANICA E MECCATRONICA**  
**(CURRICULUM MECCANICO)**



**TESI DI LAUREA TRIENNALE**

**ORO NERO: dall'estrazione all'utilizzo**  
**Black gold: from extraction to utilization**

**RELATORI: CH.MO PROF. MIRTO MOZZON**

**CH.MO PROF. RINO MICHELIN**

**LAUREANDO: MATTIA NARDON**

**ANNO ACCADEMICO 2011-2012**

# Indice

Sommario	7
Introduzione	8
Parte I	
CAPITOLO 1 - Formazione ed estrazione	
1.1. Formazione del petrolio	10
1.2. Ricerca del giacimento ed estrazione del grezzo	10
CAPITOLO 2 - Composizione del petrolio e classificazione dei grezzi	
2.1. Principali classi di idrocarburi	13
2.1.1. Paraffine	13
2.1.2. Cicloparaffine (nafteni)	13
2.1.3. Composti aromatici	13
2.2. Principali classi di non-idrocarburi e di impurezze	14
2.2.1. Composti dello zolfo	14
2.2.2. Composti dell'azoto	15
2.2.3. Composti dell'ossigeno	15
2.2.4. Metalli	15
2.2.5. Sedimenti	16
2.2.6. Salamoie	16
2.3. Classificazione dei grezzi	
2.3.1. Classificazione in base alla composizione	16
2.3.2. Classificazione in base alla densità	17
2.3.3. Classificazione in base al $K_{UOP}$	17
2.3.4. Classificazione in base al BMCI	19
CAPITOLO 3 - Proprietà degli idrocarburi e delle frazioni	
3.1. Tensione di Vapore	20
3.2. Temperatura e pressione critica	21
3.3. Densità	21
3.4. Viscosità	22
3.5. Calore specifico	23
3.6. Calore di vaporizzazione	23
3.7. Entalpia	23
3.8. Conducibilità termica	24

3.9. Rapporto $\gamma$ per le adiabatiche	24
CAPITOLO 4- Curve di distillazione	
4.1. Prova di distillazione ASTM	25
4.2. Prova di distillazione TBP (True Boiling Point)	26
4.3. Prova di distillazione EFV (Equilibrium Flash Vaporization)	27
4.4. Confronto curve	27
4.5. Correlazione tra le curve	28
4.6. Importanza delle curve di distillazione	
4.6.1. Punto di ebollizione medio (M.A.B.P.)	29
4.6.2. Curve delle proprietà istantanee	29
4.6.3. Curve rese-proprietà	29
4.6.4. Curve iso-proprietà	30
4.6.5. Diagramma di fase PTX	31
4.6.6. Proprietà delle fasi liquido e vapore all'equilibrio	32
4.6.7. Diagrammi di fase per frazioni pesanti	33
Parte II	
CAPITOLO 5 - Idrodesolforazione	
5.1. Introduzione	36
5.2. Catalizzatori	36
5.3. Reazioni di processo	37
5.3. Variabili di processo	37
5.4. Schema di processo	38
CAPITOLO 6 - DISTILLAZIONE ATMOSFERICA	
6.1. Dissalazione	39
6.2. Vaporizzazione flash	41
6.3. Distillazione atmosferica	
6.3.1. Schemi di processo	42
6.3.2. Criteri di separazione	43
6.4. Stripping e stabilizzazione	45
6.5. Impianti con pre-flash	47
6.6. Aspetti da tener in considerazione	47
CAPITOLO 7 - Distillazione sotto vuoto	
7.1. Perché il vuoto	49
7.2. Colonne vacuum e metodi per ottenere il vuoto	49
CAPITOLO 8 - Cracking catalitico e idrocracking	

8.1.Cracking catalitico	
8.1.1.Scopo e catalizzatori	51
8.1.2.Variabili operative	52
8.1.3.Cracking a letto mobile TCC	54
8.1.4.Cracking a letto fluidizzato (FCC) e "riser cracking"	54
8.1.5.Frazionamento	54
8.1.6.Cracking termico vs. cracking catalitico	54
8.2.Idrocracking	
8.2.1.Alimentazioni e catalizzatori	56
8.2.2.Reazioni chimiche	57
8.2.3.Variabili operative	57
8.2.4.Schemi i processo	57
CAPITOLO 9 - Reforming catalitico, isomerizzazione e alchilazione	
9.1.Reforming Catalitico	
9.1.1.Scopo del processo e alimentazioni	59
9.1.2.Catalizzatori e reazioni chimiche	59
9.1.3.Variabili operative	60
9.1.4.Schemi di processo	61
9.2.Isomerizzazione e alchilazione	62
CAPITOLO 10 - Coking, visbreaking e deasphalting	
10.1.Coking	
10.1.1.Il processo di coking	64
10.1.2.Schemi di impianti	
10.1.2.1.Coking ritardato (delayed coking)	65
10.1.2.2.Processi di coking a letto fluido	69
10.1.3.Variabili operative	69
10.1.4.Utilizzo prodotti	70
10.2.Visbreaking	
10.2.1.Il processo di visbreaking	70
10.2.2.Schemi di processo	71
10.2.3.Variabili operative	72
10.3.Deasphalting	
10.3.1.Unità di deasphalting tradizionale	73
10.3.2.Unità di deasphalting a doppio effetto	75
10.3.3.Unità ROSE	75

10.3.4. Variabili operative	77
10.3.5. Utilizzo prodotti	78
CAPITOLO 11 - Emissioni	
11.1. Recupero dello zolfo	79
11.1.1. Processo Claus	
11.1.1.1. Ossidazione teorica e ossidazione reale	80
11.1.1.2. Schemi di processo	82
11.1.2. Processi di adsorbimento dell' $H_2S$ su un solido e conversione catalitica	84
11.1.3. Processi di conversione diretta dell' $H_2S$ durante l'assorbimento in un liquido	84
11.1.4. Processi di assorbimento dell' $H_2S$ in un liquido e ossidazione con aria	85
11.2. Recupero della $CO_2$	85
Parte III	
CAPITOLO 12 - Recupero di idrogeno da idrocarburi	
12.1. Introduzione	89
12.2. Steam reforming	89
12.3. Processo di ossidazione parziale con ossigeno e processo di ossidazione mista	91
12.3.1. Processo Texaco	92
12.3.2. Processo Shell	92
CAPITOLO 13 - Olefine e diolefine	
13.1. Cracking a olefine	
13.1.1. Olefine principali e materie prime	93
13.1.2. Reazioni chimiche e variabili operative	93
13.1.3. Schema di processo e separazione	94
13.2. Diolefine	
13.2.1. Butadiene	95
13.2.1.1. Estrazione del butadiene dai $C_4$ del cracking a olefine	95
13.2.1.2. Produzione del butadiene per deidrogenazione	97
13.2.2. Isoprene	98
CAPITOLO 14 - Aromatici	
14.1. Alimentazioni	99
14.2. Estrazione degli aromatici con solventi	99

14.2.1. Processo UDEX (UOP)	100
14.2.2. Processo al solfolano (processo Shell)	101
14.3. Separazione dei BTX	102
14.4. Idrodealchilazione, transalchilazione e disproporzionamento	
14.4.1. Idrodealchilazione	104
14.4.2. Disproporzionamento e transalchilazione	106
14.5. Alchilazione del benzene	106
14.5.1. Deidrogenazione diretta dell'etilbenzene	107
14.5.2. Cumene e alchilbenzeni superiori	109
<b>CAPITOLO 15 - Acetilene</b>	
15.1. Introduzione	111
15.2. Acetilene da idrocarburi derivanti dal petrolio	
15.2.1. Processi all'arco elettrico	112
15.2.2. Processi BASF	112
15.3. Estrazione e utilizzo dell'acetilene	114
<b>CAPITOLO 16 - N-paraffine</b>	
16.1. Introduzione	115
16.2. Processi produttivi	115
16.2.1. Separazione con adsorbenti selettivi	115
16.2.2. Separazione con formazione di addotti n-paraffine-urea	116
<b>CAPITOLO 17 - Nerofumo</b>	
17.1. Struttura e composizione del nerofumo	117
17.2. Formazione del nerofumo da idrocarburi e impianti produttivi	117
Conclusioni	119
Bibliografia	120
Appendice A - Nozioni generali	121
Appendice B - Colonne a piatti e a corpi di riempimento	124
Appendice C - Formule chimiche dei principali composti citati	127

# Sommario

Introduzione	9
Parte I	
CAPITOLO 1 - Formazione ed estrazione	10
CAPITOLO 2 - Composizione del petrolio e classificazione dei grezzi	13
CAPITOLO 3 - Proprietà degli idrocarburi e delle frazioni	20
Capitolo 4 - Curve di distillazione	25
Parte II	
CAPITOLO 5 - Idrodesolforazione	36
CAPITOLO 6 - DISTILLAZIONE ATMOSFERICA	39
CAPITOLO 7 - Distillazione sotto vuoto	49
CAPITOLO 8 - Cracking catalitico e idrocracking	51
CAPITOLO 9 - Reforming catalitico, isomerizzazione e alchilazione	59
CAPITOLO 10 - Coking, visbreaking e deasphalting	64
CAPITOLO 11 - Emissioni	79
Parte III	
CAPITOLO 12 - Recupero di idrogeno da idrocarburi	89
CAPITOLO 13 - Olefine e diolefine	93
CAPITOLO 14 - Aromatici	99
CAPITOLO 15 - Acetilene	111
CAPITOLO 16 - N-paraffine	115
CAPITOLO 17 - Nerofumo	117
Conclusioni	119
Bibliografia	120
Appendice A - Nozioni generali	121
Appendice B - Colonne a piatti e a corpi di riempimento	124
Appendice C - Formule chimiche dei principali composti citati	127

# Introduzione

Nonostante negli ultimi decenni siano stati compiuti numerosi passi in avanti nell'ambito dell'utilizzo di fonti di energia rinnovabili a basso o addirittura quasi nullo impatto ambientale, non sono tuttavia ancora state realizzate soluzioni concrete che permettano di sostituire in maniera definitiva i combustibili fossili, in particolare il petrolio, che attualmente invece continuano a rappresentare la principale fonte di energia utilizzabile. Siffatta situazione trova spiegazione in una serie di fattori che rendono l'utilizzo dei combustibili fossili tuttora economicamente vantaggioso: la loro disponibilità e la relativa facilità di estrazione, l'elevato potere calorifico che possiedono (dalle 50000 alle 10000 Kcal/Kg) e i costi relativamente contenuti dei processi produttivi che li utilizzano come materie prime. Se infatti si considera per esempio l'energia eolica o solare, sebbene l'impatto ambientale derivante dal loro impiego sia notevolmente inferiore a quello derivante dai combustibili fossili, queste non sono sempre disponibili, tantomeno in maniera continua, presentano un ridotto potere calorifico e i costi dei processi produttivi in cui vengono adoperate sono ancora notevoli.

Un altro settore in cui il petrolio mantiene parte dell'egemonia che aveva in passato è il ramo della scienza e della tecnologia dei materiali. Anche in questo settore negli ultimi anni sono stati sviluppati nuovi materiali dalle elevate caratteristiche prestazionali; ciò nonostante, alcuni materiali ottenuti dal petrolio, in particolare alcune materie plastiche ed alcuni tipi di gomma sintetica, continuano ad essere utilizzate non soltanto ad alto livello ( si pensi per esempio alla materia plastica ABS e alla gomma sintetica SBR), ma anche nelle applicazioni di tutti i giorni.

Tale elaborato si propone l'obiettivo di illustrare l'importanza tuttora rivestita dal petrolio come materia prima sia per i processi di raffinazione, grazie ai quali è possibile ottenere i combustibili da destinare al settore dei trasporti e, in minor parte, ad alcune centrali termoelettriche alimentate ad olio combustibile (in Italia soprattutto), sia per i processi della petrolchimica, che permettono di ottenere importanti intermedi, per esempio il butadiene e lo stirene, utilizzati nella produzione delle già citate ABS e SBR.

La trattazione seguente verrà svolta in tre parti distinte ma correlate tra loro: la prima parte verterà principalmente sulla composizione e sulla caratterizzazione chimico-fisico del petrolio grezzo e delle sue frazioni, la seconda parte sarà dedicata ai processi di raffinazione e infine la terza parte riguarderà i processi della petrolchimica.



# PARTE I

# CAPITOLO 1

## Formazione ed estrazione del petrolio

### 1.1. Formazione del petrolio

Il petrolio ha origine dalla lenta decomposizione in condizioni anaerobiche di organismi vegetali e animali in molti milioni di anni. L'ambiente ideale per la formazione del grezzo che attualmente utilizziamo è stato l'ambiente marino, date le condizioni anaerobiche di tale ambiente e per l'elevata concentrazione di flora marina che si aveva sul nostro pianeta milioni di anni fa.

L'origine del petrolio ha inizio con il depositarsi di resti organici nelle zone del fondale marino in cui le correnti sono meno forti, dove, accumulandosi insieme alle particelle di sabbia, formano strati di rocce sedimentarie. Con l'aumentare della stratificazione le rocce sprofondano all'interno della crosta terrestre dove, con l'aumentare della pressione e della temperatura, si instaurano le condizioni ideali alla formazione del petrolio e del gas metano.

Data la minor densità rispetto alle sostanze da cui sono circondati, il petrolio e il gas metano formati tendono a risalire dalle rocce sedimentarie da cui hanno avuto origine (roccia madre) verso la superficie. Tale spostamento, che a volte avviene dal mare verso l'entroterra, risulta possibile se le rocce che incontrano nel loro cammino sono porose e non ostacolano il passaggio. Quando però le rocce perdono questa caratteristica e diventano impermeabili, petrolio e metano non possono più risalire e si forma così un giacimento petrolifero. In alcuni casi è la roccia madre stessa ad essere impermeabile.

### 1.2. Ricerca del giacimento ed estrazione del grezzo

Un primo indizio per dedurre la presenza di un giacimento petrolifero è lo studio delle rocce affioranti, studio che permette di formulare delle ipotesi sul tipo di conformazione rocciosa presente immediatamente al di sotto della superficie terrestre. Per avere maggiori indizi si eseguono delle perforazioni e si ottengono le cosiddette carote: ossia contenitori in cui si possono vedere le varie stratificazioni rocciose. La conferma finale della conformazione rocciosa viene poi data dal ricorso a tecniche di tipo sismografico, le quali permettono di

localizzare con buona accuratezza le rocce impermeabili (si sfrutta il diverso comportamento di riflettere le onde sismiche da parte di rocce aventi composizioni diverse). Ciò nonostante, finchè non si passa alla perforazione vera e propria non si ha la certezza che le rocce impermeabili delimitino effettivamente un giacimento.

Si passa pertanto alla perforazione.

L'elemento principale dell'impianto di perforazione è la torre Derrick, un traliccio dotato di un sistema di carrucole e di una tavola rotante che permettono un movimento di roto-traslazione del sistema di aste e quindi dello scalpello al termine di queste. L'avanzamento della perforazione avviene collegando in serie le aste di perforazione man mano che si penetra nel terreno, rivestendo la parete dello scavo con una serie di profilati metallici (anche questi disposti uno dopo l'altro lungo tutto il percorso man mano che si avvanza) per impedire che vi siano cedimenti del terreno. Le aste sono tubolari e questo fa sì che al loro interno possa venire inviato del fango molto fluido che lubrifici lo scalpello e riporti in superficie i detriti della perforazione tramite un sistema di pompaggio. Una rappresentazione dell'impianto è riproposta in figura 1.1.

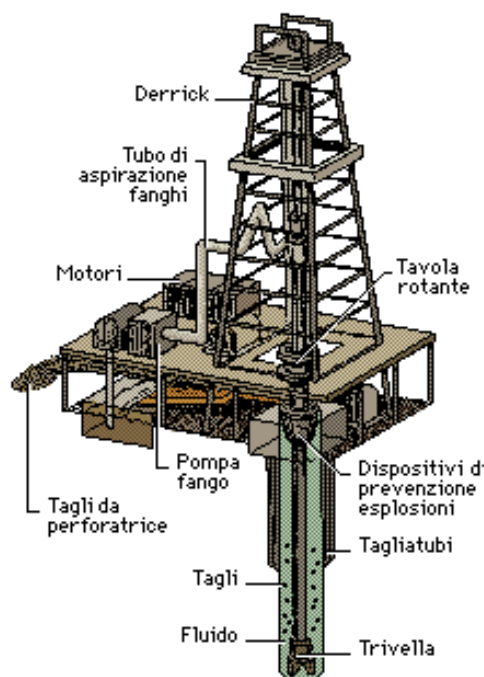


Fig. 1.1: impianto di perforazione

Una volta raggiunto il giacimento, si passa all'estrazione. Data la pressione che il petrolio possiede all'inizio dell'estrazione, la risalita in superficie avviene spontaneamente attraverso il

canale rivestito lasciato dalla perforazione; il grezzo viene così stoccato nel pozzo di trivellazione. Quando però con l'aumentare del petrolio estratto la pressione nel pozzo di trivellazione sale, questa va a bilanciare la pressione che permette la risalita dal giacimento; tuttavia la risalita risulta ancora spontanea poichè, con l'abbassarsi della pressione nel giacimento con il procedere del suo svuotamento, i gas in soluzione nel petrolio passano allo stato gassoso per la legge di Henry, bilanciando quindi la caduta di pressione.

Quando anche la pressione dei gas che si sviluppano non è più in grado di generare la sovrappressione necessaria per la risalita spontanea occorre pompare in superficie il petrolio. Quando la quantità di petrolio da estrarre diventa esigua per l'utilizzo delle costose pompe, si ricorre all'iniezione di acqua o di vapore nel giacimento per aumentarne la pressione.

Particolare attenzione va data agli impianti di perforazione ed estrazione che operano in mare, data il danno ambientale che deriverebbe da un riversamento del grezzo in mare.

Si possono utilizzare sia piattaforme galleggianti, sia piattaforme stazionarie, le cosiddette piattaforme off-shore. La più grande piattaforma off-shore in Italia è la piattaforma Vega, dislocata a sud della costa meridionale della Sicilia, la quale piattaforma è dotata di tecnologie all'avanguardia nel campo della ricerca del petrolio (sistema di acquisizione dei dati sismici in 3D) sia nella sicurezza (può resistere a venti di 180 Km/h, onde di 18 m di altezza, terremoti fino al 9° grado della scala Mercalli).

## CAPITOLO 2

### Composizione del petrolio e classificazione dei grezzi

Il petrolio grezzo è una miscela formata principalmente da idrocarburi, in percentuale minore da non-idrocarburi.

#### 2.1. Principali classi di idrocarburi

##### 2.1.1. Paraffine

- paraffine normali (n-paraffine): sono presenti tutte le paraffine conosciute da  $C_1$  a  $C_{33}$ ;
- iso-paraffine: preponderanti sono quelle metilsostituite con il gruppo metile in posizione 2 e 3, mentre sono meno abbondanti le bi e tri sostituite (queste ultime si trovano nelle frazioni più pesanti);

N-paraffine e iso-paraffine si trovano in maggior quantità nelle frazioni aventi minor peso molecolare.

##### 2.1.2. Cicloparaffine (nafteni)

Sono presenti nelle frazioni da  $C_5$  in poi, presentano anelli con cinque e/o sei atomi e sovente presentano sostituzioni multiple con gruppi metilici. Nelle frazioni superiori si riscontrano anche cicloparaffine ad anelli condensati.

##### 2.1.3. Composti aromatici

Rientrano in questa classe tutti quegli idrocarburi aventi almeno un anello benzenico nella loro molecola.

Termodinamicamente più stabili risultano essere gli alchilbenzeni 1,3 e 1,3,4 alchilsostituiti; nelle frazioni altobollenti si trovano strutture policicliche che tendono ad essere miste, aventi

cioè anelli aromatici naftenici oltre che benzenici (tali composti sono però difficili da isolare e identificare).

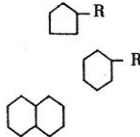
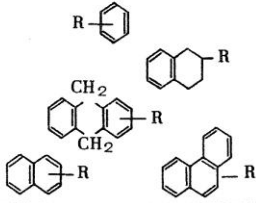
Classi	Formula tipo <sup>(1)</sup>
<b>Paraffine</b> Normali (n) Iso	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{R}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{R} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<b>Cicloparaffine</b> Alchilciclopentani Alchilcicloesani Bicicloparaffine	
<b>Aromatici</b> Alchilciclobenzoni Naftenaromatici Fluoreni Bi, trinucleari	
(1) - R indica sia $-\text{CH}_3$ che $-(\text{CH}_2)_n \cdot \text{CH}_3$	

Fig. 2.1: principali classi di idrocarburi nel petrolio grezzo

Singolare è il fatto che in ognuna di suddette classi gli idrocarburi sono presenti in proporzioni analoghe e il rapporto toluene/benzene è circa 4.

## 2.2.Principali classi di non-idrocarburi e di impurezze

### 2.2.1.Composti dello zolfo

Lo zolfo è presente sotto forma di idrogeno solforato ( $\text{H}_2\text{S}$ ) o come composti organici, per esempio mercaptani ( $\text{R-SH}$  con R gruppo radicalico), solfuri ( $\text{R-S-R}$  con R gruppo radicalico) e disolfuri ( $\text{R-S-S-R}$  con R gruppo radicalico); alcuni tra i composti organici, essendo termodinamicamente instabili, danno luogo durante i processi di raffinazione ad  $\text{H}_2\text{S}$ .

Problemi causati dallo zolfo:

- negli oli combustibili lo zolfo è responsabile di fenomeni corrosivi che hanno origine sia dalla formazione della anidride solforosa (parte di essa si ossida per divenire  $\text{SO}_3$

che in presenza d'acqua porta alla formazione di  $H_2SO_4$  ) durante processi di combustione, sia dall'interazione ad alta temperatura con sodio e vanadio;

- i composti dello zolfo attaccano i catalizzatori compromettendo la loro capacità catalitica;

- lo zolfo determina un peggioramento generale delle proprietà ( riduce fortemente, per esempio, il poter antidetonante delle benzine, requisito che invece è fondamentale per avere un adeguato avanzamento del fronte di fiamma nei motori ad accensione comandata).

La concentrazione di zolfo nelle sue varie forme è molto variabile, anche se è più elevata nei grezzi con peso molecolare maggiore; tuttavia oltre il 5 % in peso di zolfo si ha un grezzo non commerciabile per le sue scarse qualità.

Per eliminare lo zolfo si adottano opportuni trattamenti chimici, in particolare l'idrodesolforazione in ambito petrolchimico (capitolo 5).

#### 2.2.2.Composti dell'azoto

Meno dannoso dello zolfo, l'azoto risulta anch'esso però in grado di ridurre l'attività catalitica dei catalizzatori. I suoi composti, presentando elevato peso molecolare e buona stabilità termica, difficilmente si riscontrano in frazioni leggere.

Anche questi composti vengono rimossi tramite processi idrogenanti.

#### 2.2.3.Composti dell'ossigeno

Anche questi sono meno dannosi di quelli dello zolfo, ma possono portare a schiumeggiamenti con il sodio (formano cioè saponi con esso) e a torbidità (ossia formano precipitati con i sali di calcio presenti nel grezzo).

#### 2.2.4.Metalli

Sono presenti sia nell'acqua in sospensione nel petrolio sotto forma di sali inorganici, di composti organometallici e di saponi.

I metalli si depositano in maggior parte nel bitume e nell'olio combustibile. Se in quest'ultimo sono presenti sodio e vanadio, durante la combustione si formano dei composti che reagendo tra loro portano alla stratificazione sulle pareti della camera di combustione di un composto bassofondente.

Non mancano però metalli che passano nei distillati. In tal caso risultano estremamente dannosi se le frazioni in cui sono contenuti devono subire processi catalitici, poichè avvelenano in maniera permanente i catalizzatori e quindi non ne permettono la rigenerazione.

#### 2.2.5.Sedimenti

Comprendono sabbie, fanghi... che vanno ad ostruire i condotti. Vengono facilmente eliminati data la grossolanità con cui si presentano.

#### 2.2.6.Salamoie

I sali presenti nel grezzo si trovano in soluzione nell'acqua presente nel grezzo. I sali possono concentrarsi nei residui alterandone le caratteristiche, oppure portare a depositi e ad incrostazioni che vanno ad ostruire forni e scambiatori, nonchè a fenomeni corrosivi.

Vanno pertanto eliminati con una prima separazione sul luogo dell'estrazione e soprattutto tramite dissalazione (paragrafo 6.1).

### **2.3.Classificazione dei grezzi**

Le classificazioni che seguono caratterizzano un grezzo dal punto di vista commerciale; per analisi più approfondite si effettuano le prove di distillazione (capitolo 4).

#### 2.3.1. Classificazione in base alla composizione

- **grezzi a base paraffinica** : suddivisi a loro volta in paraffinici leggeri e paraffinici veri e propri a seconda del numero di "cere paraffiniche" presenti. Solitamente questi grezzi hanno le seguenti caratteristiche:
  - poco zolfo
  - le benzine da essi derivate presentano basso N.O.
  - i gasoli da essi derivati hanno un buon I.D.
  - gli oli lubrificanti da essi derivati presentano un elevato I.V.
  - non sono adatti per ottenere bitumi
  
- **grezzi a base naftenica** : solitamente questi grezzi hanno le seguenti caratteristiche:
  - elevato tenore di zolfo



- le benzine da essi derivate presentano buon N.O. ma scarsa resa
- gli oli lubrificanti da essi derivati presentano un basso I.V.
- danno ottimi bitumi

- **grezzi a base mista paraffinico-naftenica** : solitamente questi grezzi hanno le seguenti caratteristiche:

- le benzine da essi derivate presentano basso N.O. ma elevate rese
- i gasoli da essi derivati hanno un modesto I.D.
- rappresentano il 75% della produzione mondiale

- **grezzi a base aromatica** : solitamente questi grezzi hanno le seguenti caratteristiche:

- le benzine da essi derivate presentano elevato N.O.
- i gasoli da essi derivati hanno un basso I.D.

Per i significati di N.O., di I.D., di I.V. e di °API si veda l'appendice A.

### 2.3.2. Classificazione in base alla densità

A parità di punto di ebollizione la densità in °API dei grezzi paraffinici è maggiore di quella dei grezzi naftenici che a sua volta è maggiore di quella dei grezzi aromatici.

### 2.3.3. Classificazione in base al $K_{UOP}$

Riportando le varie classi di idrocarburi in funzione della temperatura e della densità in °API si ottiene il diaframma dei fattori di caratterizzazione riportato in figura 2.2

Si nota come le paraffine ad alto peso molecolare e gli idrocarburi ciclici sostituiti con lunghe catene tendano asintoticamente al valore 0,856 di sp. gr 60/60 e di come gli idrocarburi di una stesse serie stiano su di una linea tratteggiata. Formalizzando tale linea si ottiene il fattore di correlazione  $K_{UOP}$  (Universal Oil Products), definito come

$$K_{UOP} = \frac{\sqrt[3]{T \text{ (°R)}}}{\text{sp.gr.60/60}}$$

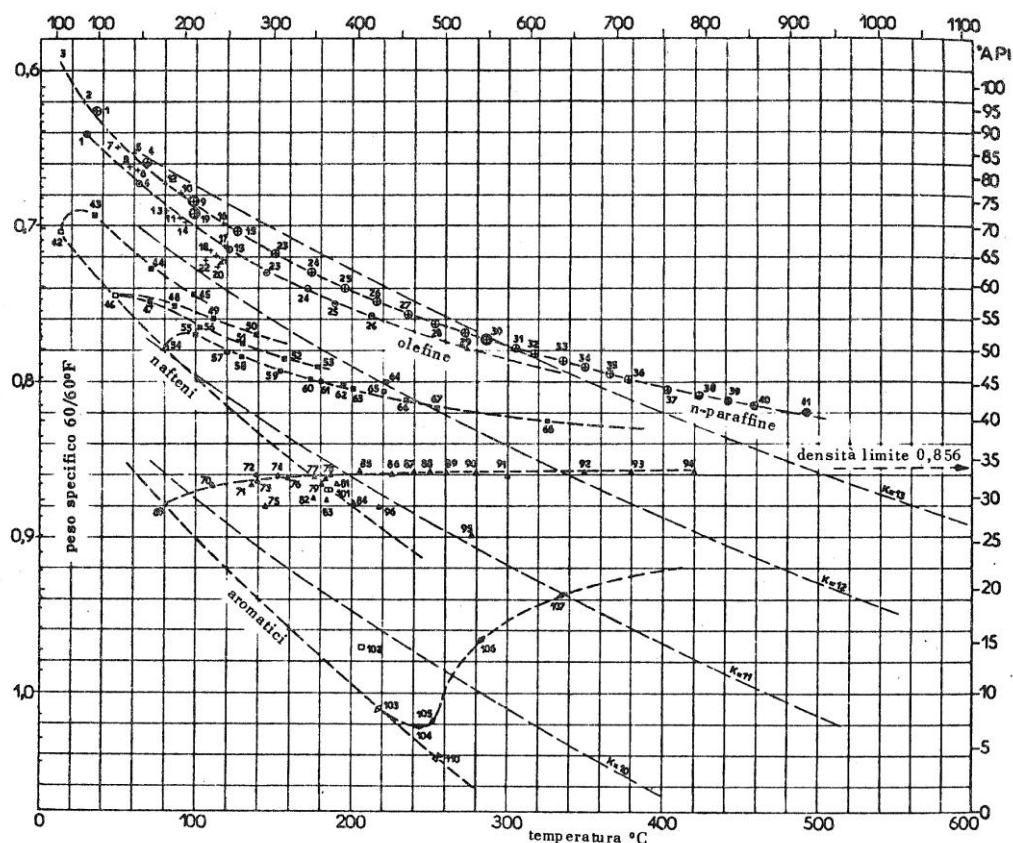


Fig. 2.2: diagramma dei fattori di caratterizzazione

Esso dunque lega la temperatura di ebollizione espressa in gradi Rankine e la densità espressa in sp. gr. 60/60.

Utilizzando  $K_{UOP}$  come parametro di classificazione risulta:

$K = 12-13$  per grezzi a base paraffinica;

$K = 11,5-12$  per grezzi intermedi;

$K = 10,5-11,5$  per grezzi a base naftenica;

$K = 9,5-10,5$  per grezzi a base aromatica;

Se si ha a che fare con frazioni anzichè composti puri si utilizza la temperatura di ebollizione media (si veda il paragrafo 4.6.1) delle frazioni e si sfrutta l'additività di  $K$ :

$$K = \sum K_i W_i \quad \text{con } W \text{ frazione in peso dell'idrocarburo } i\text{-esimo.}$$

Il diagramma dei fattori di caratterizzazione è utile anche per avere una visione d'insieme di altre proprietà comuni alle varie famiglie di idrocarburi rappresentati nel diagramma stesso.

Scorrendo orizzontalmente il diagramma si può ottenere una classificazione in base al peso molecolare o alla temperatura; scorrendolo in verticale una classificazione in base al rapporto H/C, rapporto di fondamentale importanza per gli effettivi calcoli stechiometrici delle reazioni.

#### 2.3.4. Classificazione in base al BMCI

L'indice BMCI (Bureau of Mines Correlation Index) è definito come segue:

$$\text{BMCI} = 48640/T \text{ (in gradi K)} + (473,7/\text{sp.gr.}60/60) - 456,8$$

Valori alti di tale indice indicano frazioni a base paraffinica, dato che per le paraffine BMCI = 100; valori bassi indicano frazioni a base aromatica.

## CAPITOLO 3

### Proprietà degli idrocarburi e delle frazioni

Si riportano le principali proprietà degli idrocarburi al variare di alcuni parametri. Per una caratterizzazione più dettagliata delle proprietà si adottano però le curve di distillazione secondo quanto esposto al capitolo 4.

#### 3.1. Tensione di Vapore

Nel caso di  $K_{UOP} = 12$  la tensione di vapore si ricava da un diagramma (uno spezzone del quale è riportato in figura 3.1) al variare della temperatura e di curve parametriche definite dalla formula chimica fino a  $C_5$  e oltre  $C_5$  dal punto di ebollizione normale.

Per valori di  $K_{UOP}$  diversi si può comunque utilizzare lo stesso diagramma commettendo un errore nel peggiore dei casi di 10 °C.

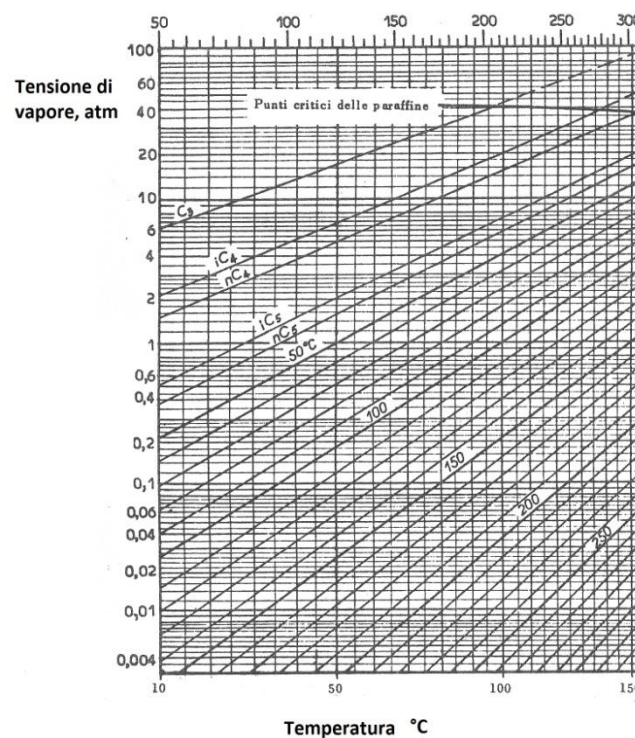


Fig. 3.1: tensione di vapore per idrocarburi paraffinici al variare della temperatura

Tale procedura si può utilizzare anche per una frazione utilizzando un idrocarburo fittizio che rappresenti nel migliore dei modi le caratteristiche della miscela considerata. In tal caso occorre utilizzare il punto di ebollizione medio normale della frazione (per la definizione di temperatura media si rimanda al paragrafo 4.6.1)

### 3.2. Temperatura e pressione critica

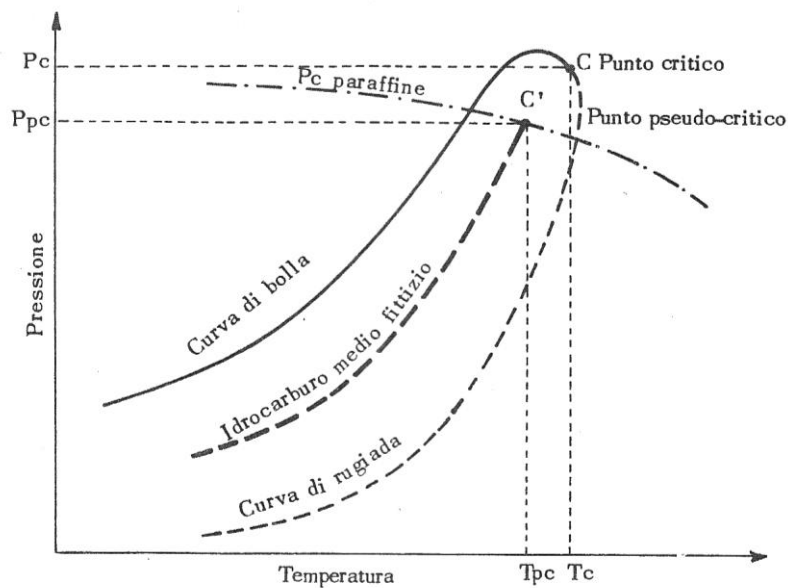


Fig. 3.2: diagramma di stato per una miscela

Si può rappresentare la frazione nel diagramma di stato considerando un idrocarburo fittizio ad essa equivalente avente la curva della tensione di vapore intermedia tra quella di bolla e quella di rugiada come in figura 3.2. Il punto "pseudocritico" si otterrà poi sfruttando le proprietà degli idrocarburi a cui fa riferimento l'idrocarburo fittizio (in questo caso alle paraffine).

### 3.3. Densità

Si esprime nei seguenti modi:

- la densità a 15 °C ( $d^{15}$ );
- "specific gravity 60/60°F"  $d^{15} = 0,999$  sp. gr. 60/60°F;

- densità in ° API

Per le definizioni di sp.gr.60/60°F e di densità in °API si veda l'appendice A.

Per le frazioni paraffiniche liquide esiste un diagramma che permette di ricavare il valore della densità al variare della temperatura, quando questa non è troppo elevata.

Quando la temperatura diventa elevata bisogna considerare l'effetto della pressione anche per i liquidi; si ricorre pertanto al diagramma di Watson e Gamson riportato in figura 3.3.

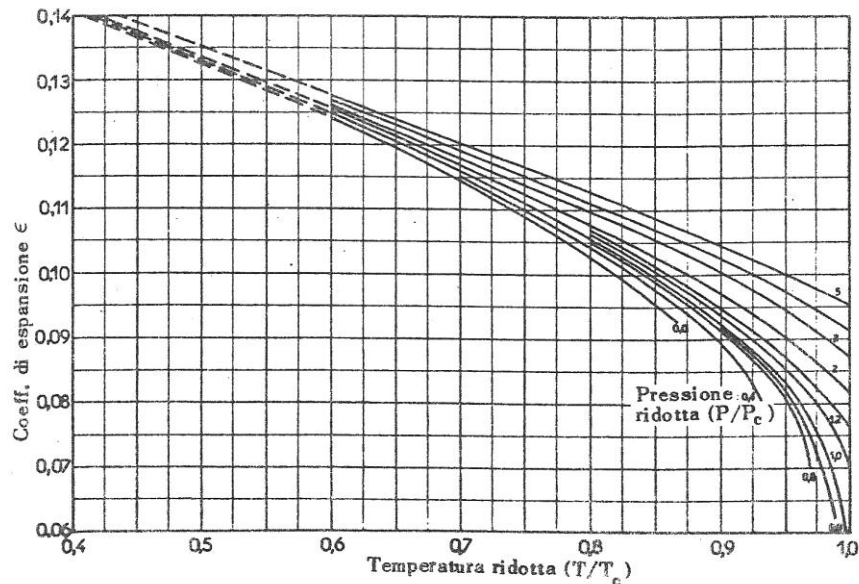


Fig. 3.3: diagramma di Watson e Gamson

Grazie a tale diagramma è possibile ricavare il valore del coefficiente di espansione  $\varepsilon_1$  ad una certa temperatura  $T_1$  e pressione  $P_1$  e il valore di  $\varepsilon$  alla pressione e temperatura voluta; essendo poi  $d/d_1 = \varepsilon / \varepsilon_1 = \text{cost}$  si ricava  $d$ ,  $d = (d_1/\varepsilon_1) \cdot \varepsilon$ .

Gli idrocarburi gassosi si possono considerare ideali fino a 3 atm; sopra tale valore si utilizza un coefficiente di comprimibilità  $C$  ricavato da un grafico avente in ascissa la pressione ridotta  $P/P_c$ , in ordinata il valore di  $C$  e curve parametriche con parametro la temperatura ridotta  $T/T_c$ ; sarà poi  $PV = CRT$ .

### 3.4. Viscosità

Tramite un opportuno diagramma si ricava la viscosità cinematica in funzione della temperatura di ebollizione media, della densità e del  $K_{UOP}$ .

### 3.5. Calore specifico

Per le frazioni liquide e frazioni gassose da 0 ad 1 atm, il calore specifico è funzione quasi lineare della temperatura e dipende anche dalla densità

### 3.6. Calore di vaporizzazione

E' ricavabile, per le paraffine, tramite un diagramma proposto da Maxwell in cui il calore latente di vaporizzazione dipende dalla tensione di vapore e dal tipo di molecola fino a  $C_8$ , poi dal punto di ebollizione normale.

Per le non paraffine si può comunque usare tale diagramma con delle correzioni.

### 3.7. Entalpia

L'entalpia di una frazione si può ottenere dal diagramma dell'entalpia dei vari idrocarburi che formano la miscela. Si riporta (in fig. 3.4) a titolo di esempio uno spezzone del diagramma entalpia-temperatura del propano.:

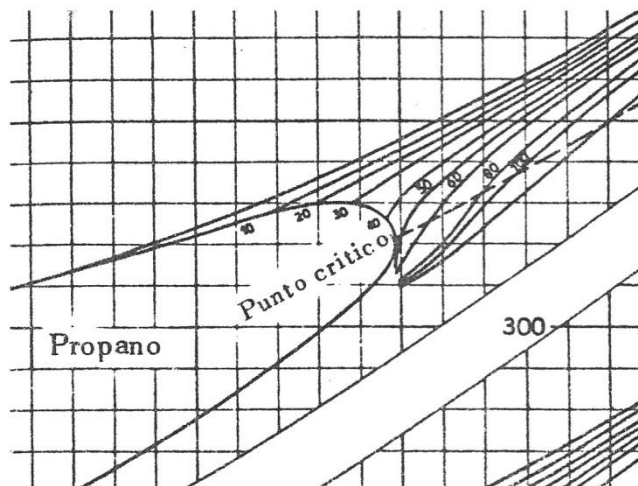


Fig. 3.4: diagramma entalpia-temperatura del propano

Qualora la temperatura della miscela superi le temperature critiche degli idrocarburi più leggeri, per le frazioni liquide si legge l'entalpia sulla curva tratteggiata uscente dal punto

critico, per le frazioni gassose si utilizzano le curve continue facendo riferimento alla pressione totale della miscela.

### 3.8. Conducibilità termica

Risulta funzione crescente con la temperatura.

Nel grafico in figura 3.5 è rappresentato l'effetto della pressione sulla conducibilità termica.

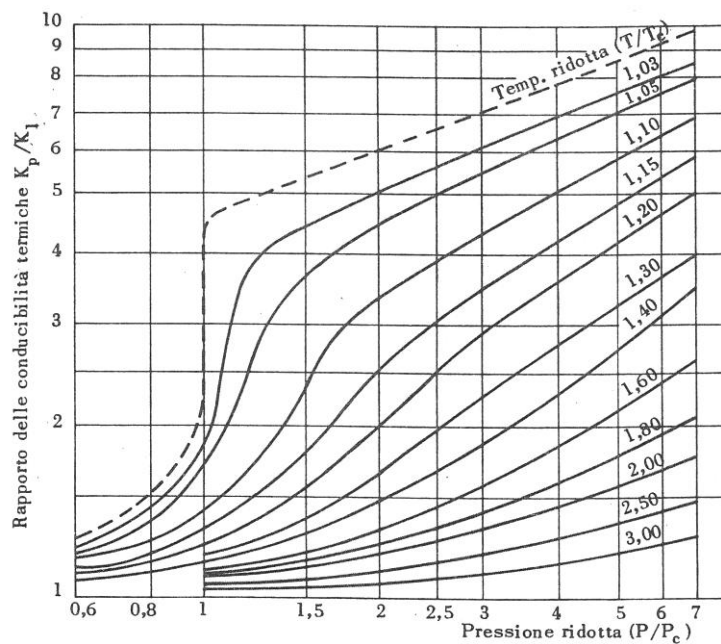


Fig. 3.5: effetto della pressione sulla conducibilità termica

### 3.9. Rapporto $\gamma$ per le adiabatiche

E' funzione della pressione ridotta e del tipo di idrocarburo.



# CAPITOLO 4

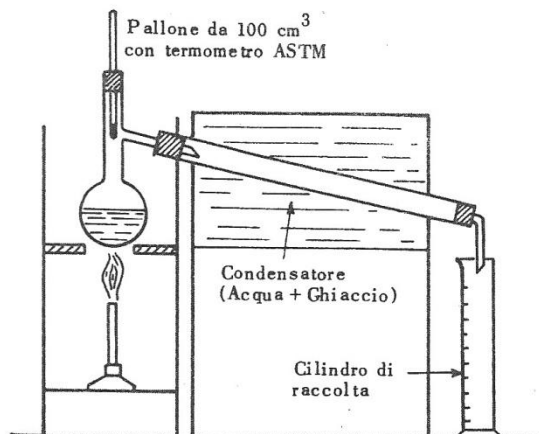
## Curve di distillazione

Esistono tre tipi di curve sperimentali : la curva ASTM, la curva TBP e la curva EFV.

Tali curve si ottengono riportando su di un sistema di assi cartesiani recante in ascissa la % in vol di liquido vaporizzato e in ordinata la temperatura a cui avviene la vaporizzazione.

Sono di fondamentale importanza poichè permettono di ricavare una serie di importanti proprietà delle frazioni distillate.

### 4.1. Prova di distillazione ASTM



*Fig. 4.1: schema per la conduzione della prova ASTM*

In questa prova, l'unica normata delle tre, 100 ml di prodotto vengono fatti evaporare a velocità costante registrando ogni 10 ml di distillato raccolto la temperatura e riportando così i punti nel sistema di assi suddetto ottenendo la curva ASTM. Con tale procedura non si riescono però a separare le frazioni. Una rappresentazione schematica dell'apparecchiatura utilizzata si ha in figura 4..1.

## 4.2. Prova di distillazione TBP (True Boiling Point)

E' utilizzata soprattutto per i grezzi e a differenza della precedente consente di discriminare una % in volume minore e quindi di avere un frazionamento più preciso.

Fino a 200-250 ° C viene eseguita a pressione atmosferica, sopra tale intervallo di temperature sotto vuoto (fino a pochi mm Hg).

Solitamente ha un elevato numero di stadi e un alto rapporto di reflusso (  $R = L/D$  con L frazione di liquido che rientra e D distillato) regolabile da 0,5 a 2 tramite una valvola azionata da un solenoide.

Come già accennato, si riescono a separare frazioni corrispondenti all' 1-2 % in vol della quantità introdotta.

Una rappresentazione della strumentazione utilizzata per condurre tale prova si ha in fig. 4.2.

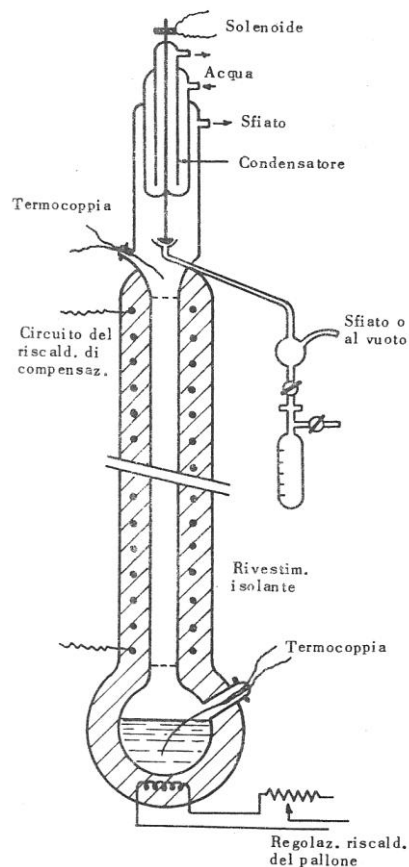


Fig. 4.2: apparecchio per la distill. TBP

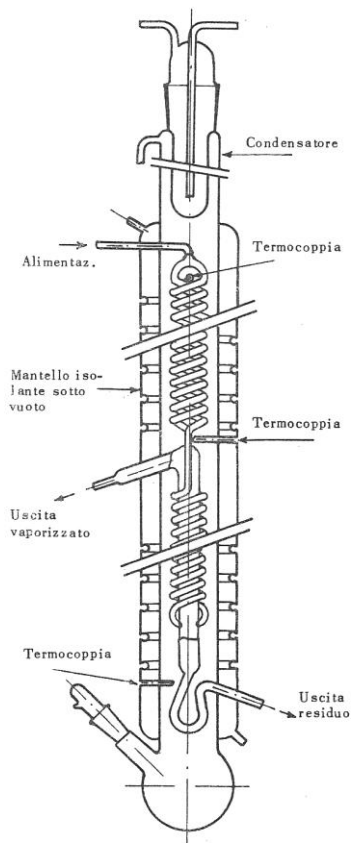


Fig. 4.3: apparecchio per la distill. EFV

### 4.3. Prova di distillazione EFV (Equilibrium Flash Vaporization)

Si differenzia dalle precedenti poichè è continua e il vapore che si sviluppa viene mantenuto in contatto con il liquido fintanto che non si è ultimato il riscaldamento.

Si discosta anche dalle precedenti per la modalità con cui vengono ottenuti i punti : la curva si ottiene conducendo alcune prove a pressione costante ma a temperatura di flash variabile e da ogni prova si ottiene un punto da riportare nel sistema di assi sopra citato.

Tale prova è quello che meglio simula il comportamento reale durante la distillazione, proprio per le condizioni di esercizio con cui viene condotta.

Una rappresentazione dell'apparecchio utilizzato si ha in figura 4.3.

### 4.4. Confronto curve

In figura 4.4, si riportano ora su di uno stesso sistema di assi tre curve di un distillato leggero a 760 mm Hg a titolo di esempio per fare un confronto tra le curve:

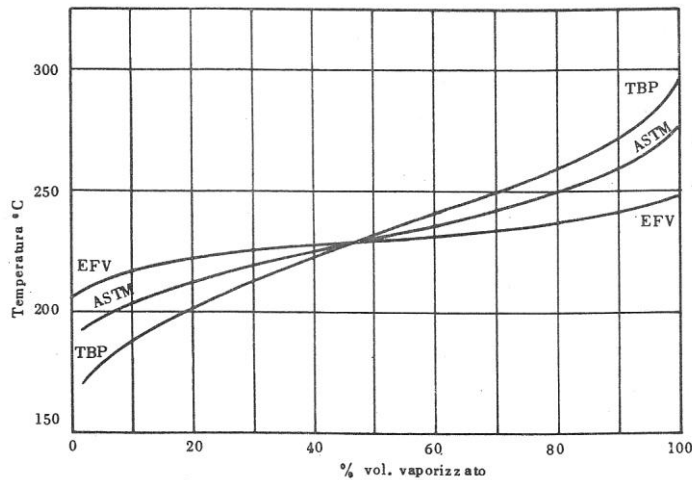


Fig. 4.4: confronto tra le curve

Si nota come la pendenza (intesa come aumento di temperatura per ogni aumento dell' 1 % del distillato) sia maggiore per le curve TBP e ASTM e di come la temperatura per la EFV sia maggiore delle altre all'inizio e minore alla fine. Pertanto per grandi quantità di distillato la EFV è più vantaggiosa, non solo come calore da fornire ma anche perchè riduce i problemi di decomposizione in quanto abbassa le temperature di ebollizione delle miscele (e di conseguenza si hanno meno problemi di piroscissione).

L'andamento della curva EFV è da ricercarsi in una delle due caratteristiche peculiari con cui viene condotta la prova omonima, ossia nel fatto che il vapore rimane a contatto col liquido. Questo fa sì che, al disotto una certa percentuale X di liquido vaporizzato, le molecole che ad una data temperatura evaporerebbero se non ci fosse il contatto col liquido, in questo caso cedono parte della loro energia alle molecole più altobollenti. Quando però si va al di sopra della percentuale X di liquido vaporizzato, le molecole di vapore, andando ad impattare sulle molecole in fase liquida, cedono a queste ultime parte della loro energia permettendo loro di evaporare. Di conseguenza il livello energetico richiesto per evaporare al di sopra del valore di soglia X è minore di quello che serve nelle altre due prove sia per i fenomeni d'urto tra le molecole, sia per l'energia cedute alle molecole più altobollenti durante la prima fase del riscaldamento.

#### 4.5. Correlazione tra le curve

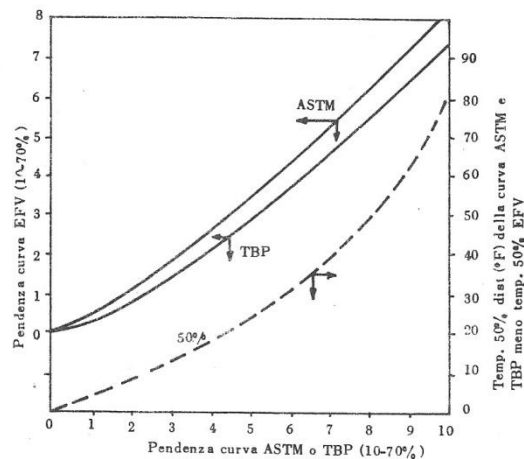


Fig. 4.5: correlazioni tra le curve

Il metodo empirico più semplice per correlare tra loro le curve si basa nell'approssimare il tratto centrale, che può andare dal 10/20 % al 70/80 % a seconda dei casi, delle curve di distillazione con delle rette, approssimazione che poco si discosta dall'andamento effettivo. Per ottenere la curva EFV, si parte dalla pendenza nel tratto 10-70% delle curve ASTM o TBP. Tramite le correlazioni empiriche riportate in figura 4.5 è possibile poi ottenere sia la pendenza nel tratto 10-70% della curva EFV e il  $\Delta T$  al 50% in vol. tra le curve ASTM o TBP e la EFV. Noti il punto al 50% e la pendenza, si può tracciare così la curva.

Se si volesse invece tener conto della non perfetta linearità delle curve occorre seguire l'impostazione di Maxwell oppure quella di Edmister, quest'ultima migliore della precedente perchè permette di correggere la pendenza di tratti corrispondenti a  $\Delta\%$  più ristretti e di correggere i valori delle temperature in funzione della % di distillato.

#### 4.6. Importanza delle curve di distillazione

Esse consentono di ricavare una serie di proprietà di notevole importanza .

##### 4.6.1. Punto di ebollizione medio (M.A.B.P.)

Attraverso delle relazioni empiriche e conoscendo le curve di distillazione è possibile ottenere :

- la temperatura media volumetrica  $T_v = \frac{T_{10} + 4T_{50} + T_{90}}{6}$  indicando con i pedici le % di distillato secondo ASTM a cui si riferiscono le temperature

- la temperatura ponderale, molare e il punto di ebollizione medio ponderato (M.A.B.P. :

Mean Average Biling Point), che si ottengono dalla  $T_v$  aggiungendo o sottraendo un  $\Delta T$

ricavato da un diagramma sperimentale in cui  $\Delta T = f(S, T_v)$ , con  $S = \frac{T_{70} - T_{10}}{60}$  è la pendenza

della curva ASTM di partenza nell'intervallo 10-70%.

Di particolare importanza risulta la temperatura media ponderata dato che essa può essere ritenuta la temperatura di ebollizione che meglio si correla al peso molecolare.

##### 4.6.2. Curve delle proprietà istantanee

Si ottengono suddividendo il grezzo in frazioni aventi lo stesso  $\Delta\%$  in vol. e valutando per ogni frazione il valore assunto dalla proprietà di cui si vuole conoscere l'andamento.

Se si considera la densità si ha l'andamento riportato in figura 4.6.

##### 4.6.3. Curve rese-proprietà

Dato che esprimono l'andamento delle proprietà in funzione della resa di distillazione rappresentano l'integrale delle curve precedenti; esse infatti esprimono l'andamento delle proprietà di un certo intervallo ben definito di vol. distillato %.

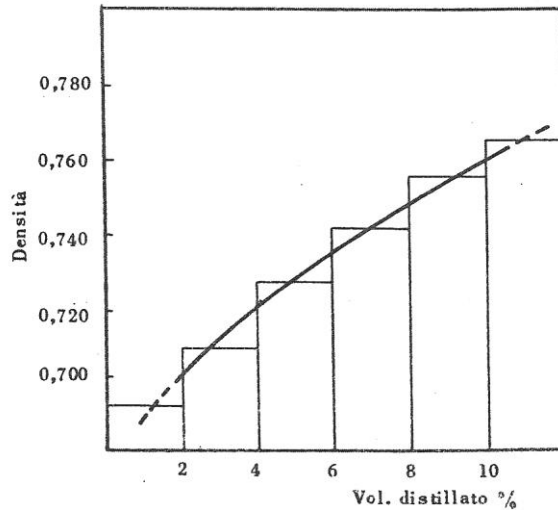


Fig. 4.6: curva distillato densità

#### 4.6.4. Curve iso-proprietà

Vengono riportate su grafici aventi in ascissa la % in vol del distillato in corrispondenza del punto iniziale di ebollizione (p.i.) di una data frazione, in ordinata la % in vol del distillato in corrispondenza del punto finale di ebollizione (p.f.). Pertanto ogni frazione viene rappresentata da un punto e l'asse delle ordinate rappresenta frazioni aventi  $p.i. = 0$ , ossia rappresenta i distillati, mentre l'asse delle ascisse, avente  $p.f. = 0$ , rappresenta i residui. Per leggere inoltre le caratteristiche del grezzo di partenza basta andare a vedere le proprietà del punto avente coordinate (0,100).

A titolo di esempio si riportano in figura 4.7 le curve di iso-densità delle frazioni di un grezzo. Dalle curve di isodensità è poi possibile ottenere, intersecando tali curve con l'asse x e y, rispettivamente la curva di densità dei residui e la curva di densità dei distillati, mentre intersecandole con la diagonale (corrispondente a  $p.i.=p.f.$  ossia a frazioni infinitesime) la curva di densità istantanea.

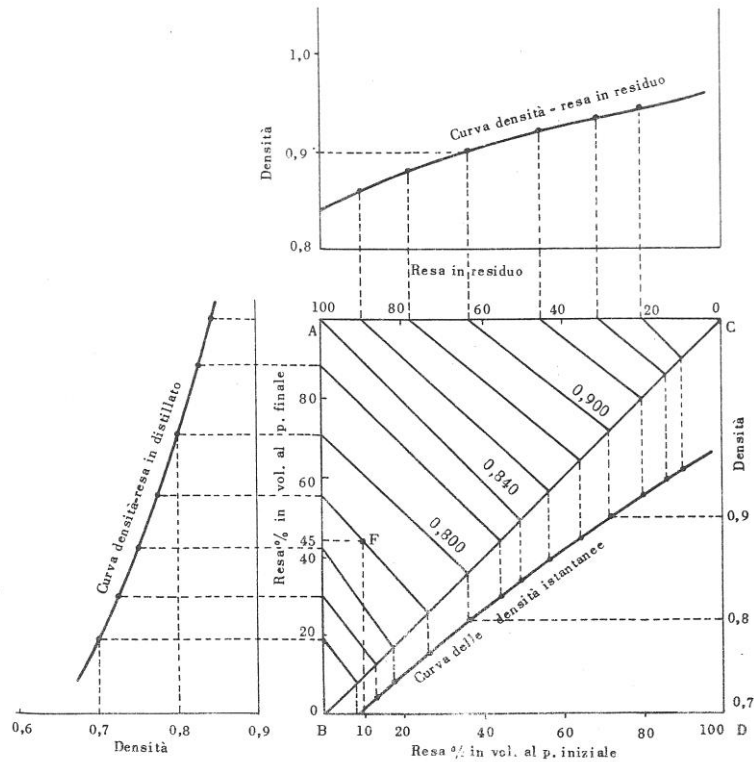


Fig. 4.7: curve iso densità

#### 4.6.5. Diagramma di fase PTX

A differenza delle curve ASTM, quelle EFV devono essere disponibili a varie pressioni, in modo da avere un maggior riscontro con quanto accade effettivamente in un processo di distillazione vero e proprio. L'effetto della pressione è quello di spostare le curve EFV: all'aumentare della pressione le curve si spostano verso l'alto.

A partire dalle diverse curve EFV a pressioni diverse è possibile poi ricavare il diagramma di fase PTX (riportato in fig. 4.8), in cui si legano tra loro pressione, temperatura e % vaporizzato (per quanto riguarda la temperatura questa viene espressa in scala logaritmica)

In questo diagramma i punti di ciascuna curva EFV, essendo questa ricavata a pressione costante, si leggono dall'intersezione tra l'orizzontale alla pressione a cui si vuole la curva e le curve del diagramma.

Risulta più utile però costruire il diagramma PTX e da questo ricavare le curve EFV a pressioni diverse dall'atmosferica.

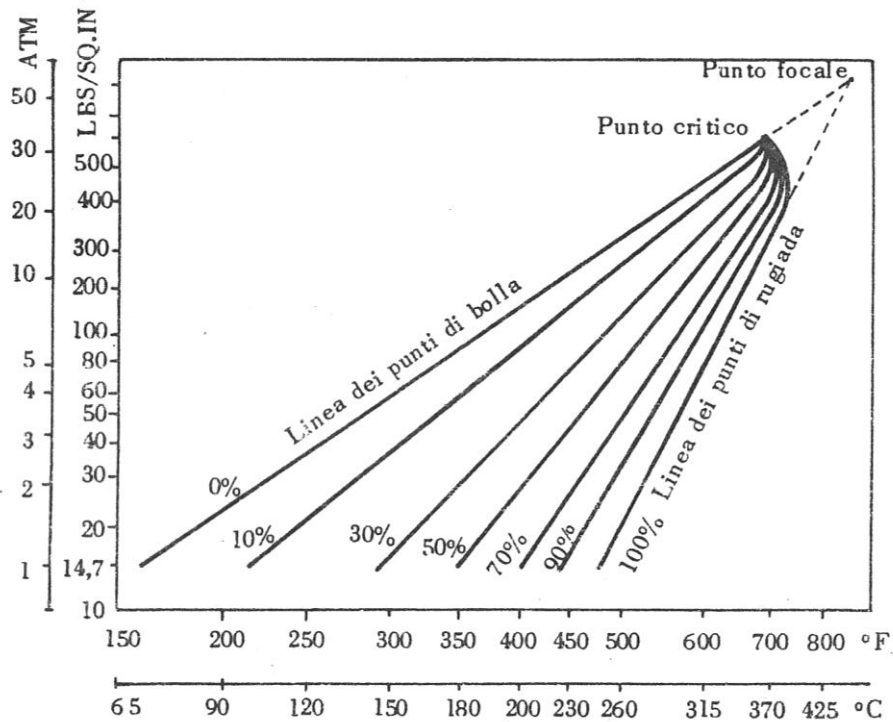


Fig. 4.8: diagramma PTX

Procedura:

- si riportano i punti della curva EFV alla pressione atmosferica (corrispondono ai punti a pressione minore nel diagramma, dato che le curve del diagramma PTX non possono essere estrapolate per una pressione inferiore);
- tramite un diagramma si ricava la temperatura critica al variare della densità e del punto di ebollizione medio volumetrico e tramite un altro diagramma la pressione critica al variare del punto di ebollizione medio volumetrico, della pendenza della curva ASTM 10-90 % e della densità;
- tramite un diagramma si ricava il valore del  $\Delta$  pressione = pressione focale - pressione critica in funzione del punto di ebollizione medio volumetrico e della pendenza della curva ASTM 10-90 % e tramite un altro diagramma riportato nel medesimo sistema di assi si ricava il  $\Delta$  temperatura = temperatura focale - temperatura critica;
- si tracciano le rette passanti per i punti a  $p_{atm}$  e il punto focale.

#### 4.6.6. Proprietà delle fasi liquido e vapore all'equilibrio

Grazie a delle correlazioni empiriche si possono determinare :



- 1) la densità delle due fasi in funzione della % vaporizzata, della densità e della pendenza ASTM 10-30 % della frazione originaria;
- 2) le curve ASTM del liquido e del vapore leggendo da un grafico (uno per il liquido e uno per il vapore) il  $\Delta T$  tra la curva del liquido o del vapore e la curva ASTM nota della "carica", intesa come l'alimentazione della vaporizzazione flash;
- 3) le curve TBP del liquido e del vapore, sempre a partire dalla curva TBP nota della "carica". In questo caso si sfrutta la proprietà di additività della curva TBP, ossia data una miscela composta dal vapore V e dal liquido L, la quantità distillata dalla miscela ad una certa temperatura t è data dalla somma dei prodotti della distillazione del liquido, l, e del vapore, v. Secondo la trattazione di Obryadchikov valgono le relazioni seguenti:

$$v = YV \quad l = XL \quad \text{con } X \text{ e } Y \text{ coefficienti di proporzionalità}$$

$$Y = \frac{\alpha X}{1 + (\alpha - 1)X} \quad \text{in cui } \alpha \text{ dipende dalla pendenza della curva TBP 10-70 \% della miscela}$$

Si ottengono così le curve del liquido e del vapore riportate in figura 4.9.

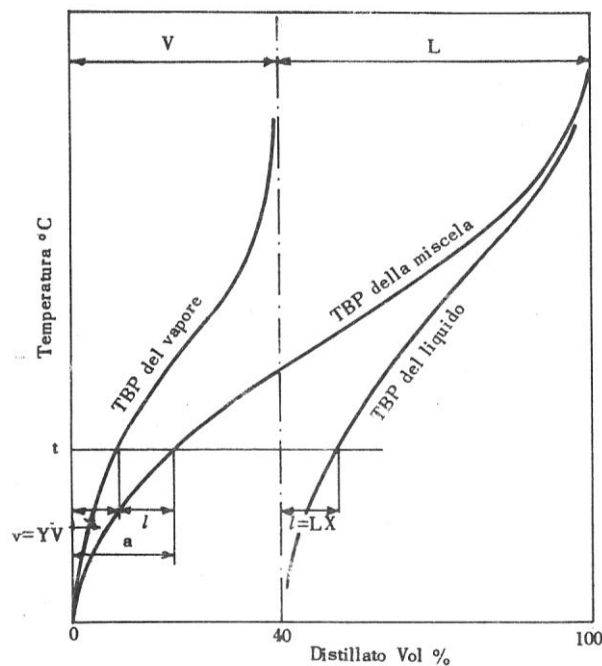


Fig. 4.9: curve TBP del vapore e del liquido

#### 4.6.7. Diagrammi di fase per frazioni pesanti

Le frazioni pesanti vengono distillate a pressioni inferiori alla pressione atmosferica per evitare fenomeni di piroschissione (tale argomento sarà ripreso al capitolo 7).

Come accennato, il diagramma di fase ottenuto tramite la procedura descritta al paragrafo 4.6.5 è accettabile per pressioni superiori all'atmosferica. A pressioni inferiori non si può costruire il diagramma PTX utilizzando la medesima procedura descritta poichè, tracciando le linee a partire dal punto focale, l'errore commesso sarebbe notevole. Occorre pertanto procedere per altra via, partendo da curve TBP sotto vuoto o dalla curva ASTM a 10 mm Hg. Tramite queste prove si ottengono, sempre in maniera empirica, correlazioni (non riportate) tra la temperatura del 50 % EFV a 10 mm Hg e la temperatura del 50 % TBP a 10 mm Hg e correlazioni (come riportato in figura 4.10) tra il  $\Delta T$  della curva EFV rispetto al  $\Delta T$  della curva TBP,  $\Delta T$  che fanno riferimento al medesimo intervallo volumetrico:

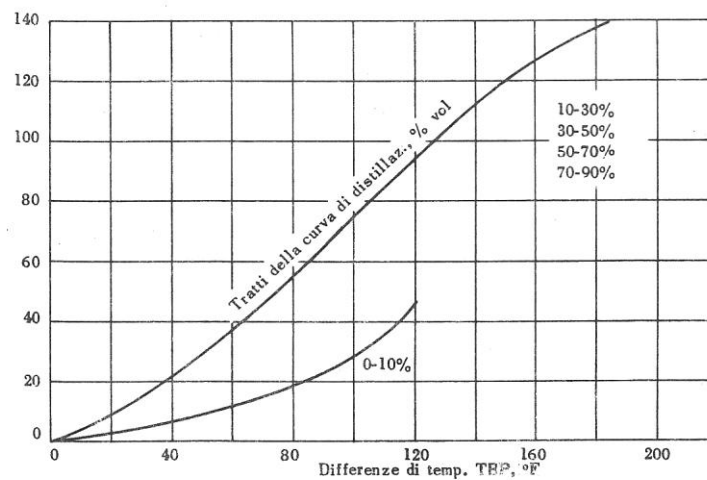


Fig. 4.10: differenze di temperature EFV a 10 mm Hg in funzione delle differenze TBP a 10 mm Hg per gli stessi intervalli volumetrici

Infine, tramite un'ulteriore correlazione empirica, è possibile ottenere i punti al 30 e al 50% EFV alle varie pressioni.

Risulta così possibile costruire il diagramma di fase, anche se, si ricorda ancora una volta, risulta meno preciso di quello delle frazioni più leggere.

## PARTE II

# CAPITOLO 5

## Idrodesolforazione

### 5.1.Introduzione

Dato che lo zolfo rappresenta l'impurità che causa sia le problematiche maggiori nei processi di raffineria sia il peggioramento più marcato delle caratteristiche dei distillati (secondo quanto esposto al paragrafo 2.2.1), è opportuno desolforare il grezzo ancor prima che questo subisca la distillazione atmosferica.

Ulteriori desolforazioni diventano poi necessarie anche per i distillati qualora questi vengano sottoposti a processi catalitici (per esempio il reforming), processi che, utilizzando catalizzatori nella maggior parte dei casi molto sensibili allo zolfo, richiedono una percentuale di tale elemento inferiore a quella ottenuta con la prima desolforazione sul grezzo.

Il principale processo utilizzato in ambito petrolchimico per rimuovere lo zolfo è l'idrodesolforazione, che sfrutta appunto idrogeno per separare lo zolfo sotto forma di  $H_2S$ . Si procede dunque nella trattazione analizzando gli aspetti fondamentali dell'idrodesolforazione, ossia i catalizzatori utilizzati, le reazioni chimiche che avvengono, le variabili operativi su cui intervenire e lo schema dell'impianto utilizzato.

### 5.2.Catalizzatori

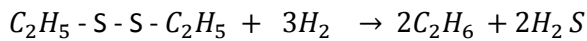
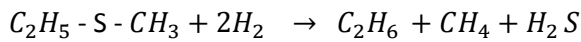
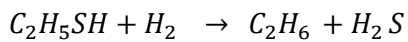
I catalizzatori dell'idrodesolforazione sono in genere costituiti da ossidi di cobalto ( $CoO$ ) e di molibdeno ( $MoO_3$ ) su una base di  $\gamma$ -allumina. L'azione catalitica vera e propria viene esercitata dal sistema  $MoO_3 - Al_2O_3$  (l'ossido di cobalto fa da promotore alla reazione), sistema che raggiunge la massima efficienza quando il molibdeno assorbe un certo quantitativo di zolfo (1-3%) per formare  $MoS_2$ . L'azione catalitica, esercitata dal Mo sia in forma di ossido sia di solfuro, è provocata da una vacanza anionica superficiale; tale sito attivo può essere disattivato dalla deposizione di materiale carbonioso e di metalli. Qualora si depositino metalli non è possibile la rigenerazione del catalizzatore.

Va detto anche che i catalizzatori di idrodesolforazione non danno problemi di cracking poiché sono molto selettivi nei confronti dei legami che devono scindere.

### 5.3.Reazioni di processo

I processi di idrodesolforazione rientrano nei processi di idroraffinazione e come tali agiscono lasciando integri i legami C-C, ossia non comportano cracking..

Le reazioni tipiche sono tutte esotermiche e si basano sulla rottura del legame C-S. Se ne riportano alcune:



L' $H_2S$  ottenuto da tali reazioni si unisce all'eventuale  $H_2S$  presente in miscela prima del trattamento (questo non viene modificato dall'introduzione di idrogeno) per essere entrambi eliminati.

Se si opera con idrogeno in quantità stechiometrica le reazioni sono spostate a destra fino a valori di temperatura di circa 400°C, temperature difficilmente raggiungibili in un trattamento non distruttivo. Se invece si è in difetto di idrogeno la reazione si sposta a sinistra già per temperature al di sotto dei 300°C. L'idrogeno ottimale richiesto è di circa 0,3 Kg/Kg di zolfo rimosso per i gasoli, 0,4 - 0,5 per un cherosene.

Ve detto inoltre che per i disolfuri e i mercaptani possono decomporsi senza l'ausilio dei catalizzatori già a temperature comprese tra 150 e 250 °C, e quindi già durante le prime fasi della vaporizzazione.

### 5.3.Variabili di processo

Come detto sopra, col tempo l'azione dei catalizzatori viene smorzata per il deposito di materiale carbonioso sui siti attivi. Bisogna pertanto far in modo che la reazione possa continuare in maniera adeguata, soprattutto se la mobilità è ridotta come nel caso in cui si utilizzino letti catalitici fissi, anche quando i siti non sono completamente attivi in modo da prolungare il più possibile il tempo che intercorre tra due rigenerazioni successive. Per far ciò si può o aumentare la temperatura fino a 350-400°C oppure arrivare fino a 300°C ma abbassare

la velocità spaziale (per la definizione di velocità spaziale si veda il paragrafo 8.1.2). Col passare del tempo il rapporto  $H_2$  / alimentazione viene invece mantenuto costante. Qualora l'attività catalitica non sia più adeguata si procede con la rigenerazione dei siti attivi bruciando i depositi carboniosi.

Per quanto riguarda la velocità della reazione, questa cresce linearmente con la pressione parziale dell'idrogeno poichè elevate pressioni di idrogeno riducono i depositi carboniosi. Per contro il costo aumenta notevolmente.

#### **5.4.Schema di processo**

Il prodotto da trattare passa prima nel forno per essere portato alla temperatura opportuna e da qui passa al reattore dove vengono introdotti il catalizzatore e l'idrogeno. Successivamente l'idrogeno viene separato e riciclato in un separatore di alta pressione, mentre in un secondo separatore di bassa pressione si ha l'allontanamento dell' $H_2S$  dal prodotto.

## CAPITOLO 6

### Distillazione atmosferica

I principali componenti presenti in un impianto di distillazione atmosferica sono i seguenti:

- gruppo di dissalazione;
- forno;
- colonna di topping;
- colonne stripping;
- stabilizzatrice;
- (-colonna di preflash).

#### 6.1.Dissalazione

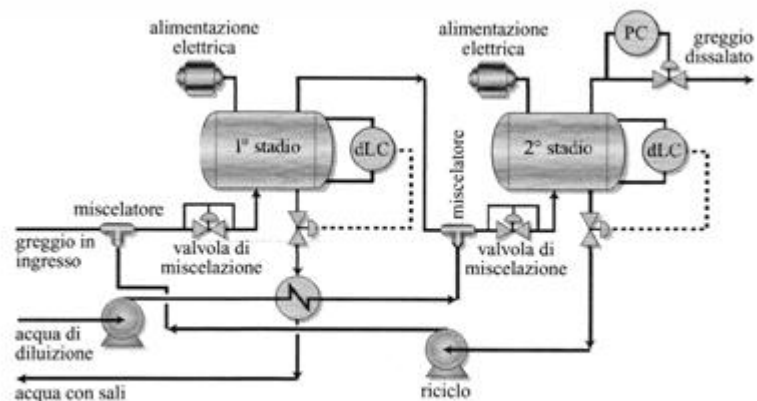


Fig. 6.1: dissalatore a due stadi

Prima di entrare nel forno, il greggio deve passare nel dissalatore, che ha lo scopo, come suggerisce il nome stesso, di togliere l'acqua, e con essa i sali in essa disciolti, presente nella miscela: così facendo si riducono i fenomeni di corrosione delle apparecchiature e si limitano anche i problemi che potrebbero insorgere in successivi trattamenti quali ad esempio la conversione termica o catalitica.

Prima di entrare nel dissalatore al grezzo viene aggiunta l'acqua di lavaggio per formare un'emulsione di goccioline di acqua disperse nel grezzo. Il quantitativo d' acqua va dal 5 all'8 % in volume del grezzo in ingresso; quantitativo tale per cui non si hanno trascinamenti di grezzo nell'acqua a causa di un eccesso d'acqua di lavaggio, pur mantenendo una adeguata dissalazione. Di fondamentale importanza per una corretta miscelazione risulta la valvola di miscelazione, in quanto, determinando un aumento di pressione della miscela da 0,5 a 3 bar, favorisce il contatto acqua/grezzo. Il salto di pressione ottimale è da ricercarsi nella reale analisi del sistema; tale incremento tuttavia non deve essere troppo elevato poichè si rischia di ottenere un'emulsione stabile in cui non si ha separazione successiva dell'acqua. In ogni caso la pressione del dissalatore non deve superare di 3 bar la pressione a cui bolle il grezzo per non avere problemi di formazione di vapori indesiderati.

Si procede ora con la sedimentazione. A tal riguardo si ricorda che in un sistema bifase la velocità di separazione delle molecole è data dalla legge di Stokes per la sedimentazione, secondo cui

$$v = \frac{2R^2(d1-d2)g}{9\eta}$$

dove:

v = velocità di "sedimentazione"

R = raggio delle particelle disperse

d1 e d2 le densità delle due fasi

$\eta$  = viscosità dinamica della fase continua

(Nota sul verso: dato che questa espressione è stata ricavata con asse positivo rivolto verso l'alto, se  $d1 > d2$  v è positiva e quindi le particelle affiorano; al contrario sedimentano).

Si noti che per favorire la sedimentazione occorre quindi aumentare il diametro delle particelle, aumentare la differenza di densità tra le fasi, diminuire la viscosità della fase solida.

Per ridurre la viscosità, il grezzo viene preriscaldato prima di entrare nel dissalatore tramite degli scambiatori in cui si recupera il calore che cedono raffreddandosi sia le frazioni medio e basso bollenti in uscita dalle colonne stripping sia i residui della colonna di topping (in questo caso però, dato che il riscaldamento per la dissalazione è limitato, all'uscita della colonna di topping i residui vanno prima in uno scambiatore per il riscaldamento del grezzo in entrata al forno e successivamente nello scambiatore per la dissalazione; in tal modo il calore ceduto è minore). La diminuzione di viscosità contribuisce anche a migliorare il contatto acqua/grezzo nel formare l'emulsione.

Per ottenere la sedimentazione, l'emulsione viene fatta passare attraverso un campo elettrostatico che permette la coalescenza delle particelle d'acqua. Qualora l'emulsione risulti



stabile si aggiungono degli agenti disemulsionanti che modificano le caratteristiche dell'interfaccia grezzo/acqua riducendo la tensione superficiale delle goccioline d'acqua.

Per ottenere una dissalazione più efficace si adottano due dissalatori come in figura 6.1, in cui le sigle dLC e PC stanno ad indicare rispettivamente controllori di livello differenziale e controllori di pressione. In questo schema, l'acqua in uscita dal secondo dissalatore funge da alimento al primo miscelatore.

## **6.2.Vaporizzazione flash**

Conclusa la fase di dissalazione, il grezzo viene ulteriormente preriscaldato passando in una serie di scambiatori sfruttando sia il calore di raffreddamento proveniente dalle frazioni più altobollenti distillate nelle colonne di stripping e dai residui della colonna di topping, sia il calore che viene recuperato dalla colonna di topping con uno dei metodi descritti al paragrafo 6.3.

Per seguire quanto accade al grezzo dal punto di vista termodinamico dall'ingresso nel forno all'ingresso della colonna di distillazione atmosferica si può ricorrere al diagramma di fase del grezzo. Si riporta a titolo di esempio il diagramma di un grezzo Mid Continent con densità 38,6 °API (fig. 6.2); i valori riportati nel grafico sono tipici di tale grezzo, ma l'andamento della curva è analogo per tutti i tipi di grezzi.

Una volta preriscaldato, il grezzo entra nel forno (punto A) dove attraversa una prima zona convettiva (da A a C), in cui il grezzo comincia a vaporizzare, e una seconda zona radiante (da C a D) in cui si ottiene una quasi completa vaporizzazione (si nota dal diagramma come la vaporizzazione non sia del 100 %).

Per tutto il tragitto in forno il vapore rimane in contatto con il liquido, ossia si ha l'equilibrio tra le fasi (vaporizzazione flash). Si nota quindi l'importanza della curva di distillazione EFV.

All'uscita dal forno la miscela passa alla colonna di distillazione atmosferica tramite la transfer line (da D ad E), attraverso la quale la pressione, scendendo ulteriormente, determina la formazione di ulteriore vapore.

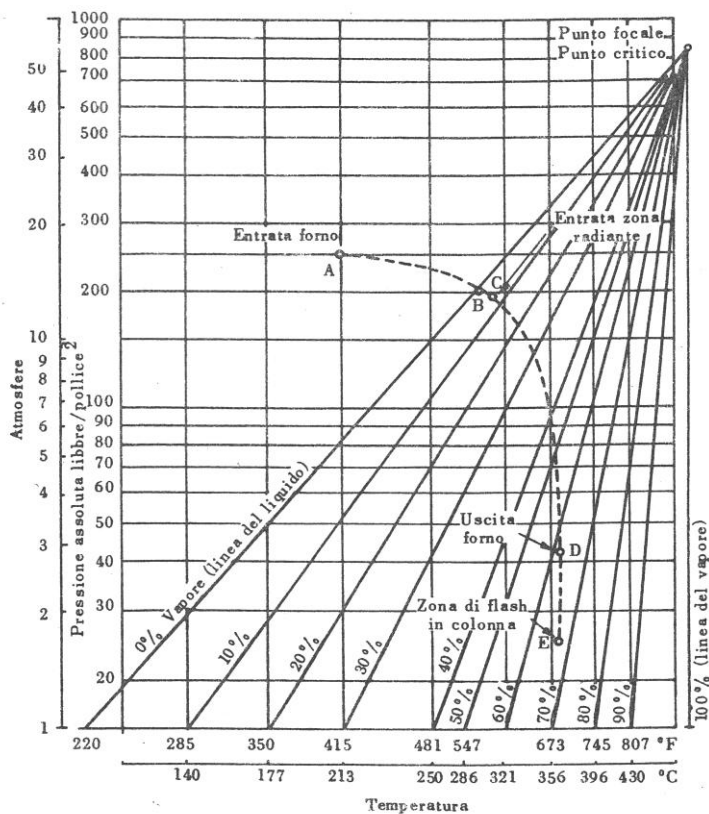


Fig. 6.2: rappresentazione del percorso di un grezzo Mid Continental con 38,6° API nel diagramma di fase

## 6.3. Distillazione atmosferica

### 6.3.1. Schemi di processo

Entrato nella zona di flash della colonna atmosferica (anche detta colonna di topping), la miscela si separa in liquido, che cade sul fondo, e vapore, che salendo verso l'alto si raffredda condensando ai vari livelli di temperatura previsti.

Vi sono tre diverse tipologie di processo, a seconda di quanto efficacemente si intenda sfruttare il calore di recupero da utilizzare per preriscaldare l'alimentazione.

1) Distillazione con solo riflusso di testa: in tale configurazione il calore viene rimosso solo nel condensatore di testa e pertanto ad un livello di temperatura molto basso. Oltretutto il movimento di liquido e vapore si concentra in testa alla colonna, dimensionando in maniera antieconomica la colonna; tale soluzione è pertanto in disuso.

2) Distillazione con reflussi circolanti (pumparound refluxes): secondo tale approccio si eseguono dei prelievi di liquido a vari livelli della colonna, si raffredda esternamente alla colonna il liquido e lo si reintroduce alcuni piatti sopra rispetto a quelli a cui è stato prelevato. Così facendo si ha calore a più livelli di temperatura e si può anche limitare il movimento di vapore e di liquido della colonna e anche ridurre il reflusso di testa. Rappresenta la schema più utilizzato. Lo svantaggio principale è che i piatti in cui avviene il rientro vanno considerati come un piatto unico, limitando quindi, come si vedrà, la capacità di separazione. Una rappresentazione di tale soluzione è in figura 6.6.

3) Distillazione con reflussi multipli (pumpback refluxes): secondo questa soluzione, si estrae calore dai reflussi veri e propri su tutti i piani. Tale soluzione è molto costosa. Una rappresentazione schematica si ha in figura 6.3.

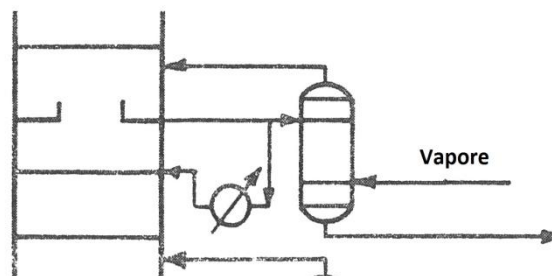


Fig. 6.3: spezzone di impianto con pumpback refluxes

### 6.3.2. Criteri di separazione

Prima operazione da eseguire nella scelta di come condurre il frazionamento, è la scelta della resa di ciascun prodotto che si vuole ottenere, e di conseguenza le proprietà che ogni frazione deve avere (secondo quanto detto sulle curve resa-proprietà ricavate dalle prove di distillazione). Per garantire una certa flessibilità alla produzione si stabiliscono delle zone di confine tra due prodotti contigui, così da poter ridurre o aumentare la %vol. di un prodotto a scapito dell'altro (si veda la fig. 6.4) a seconda della richiesta di mercato.

Fatto ciò si procede con la scelta di alcuni parametri che determinano l'efficienza di separazione delle frazioni.

Tale efficienza si correla ai concetti di gap e di overlap. A partire dalle curve ASTM delle frazioni, se si vuole determinare se la separazione tra due frazioni, per esempio benzina pesante e cherosene, è adeguata, si valuta la differenza di temperatura tra la temperatura al 5% in vol. della frazione più pesante, in questo caso il cherosene, e la temperatura al 95% in vol. della frazione più leggera, la benzina. Se tale differenza è positiva si parla di gap e il

frazionamento è adeguato, di overlap se è negativa e in tal caso la separazione non è netta. Tanto più il gap è elevato tanto più la separazione è migliore.

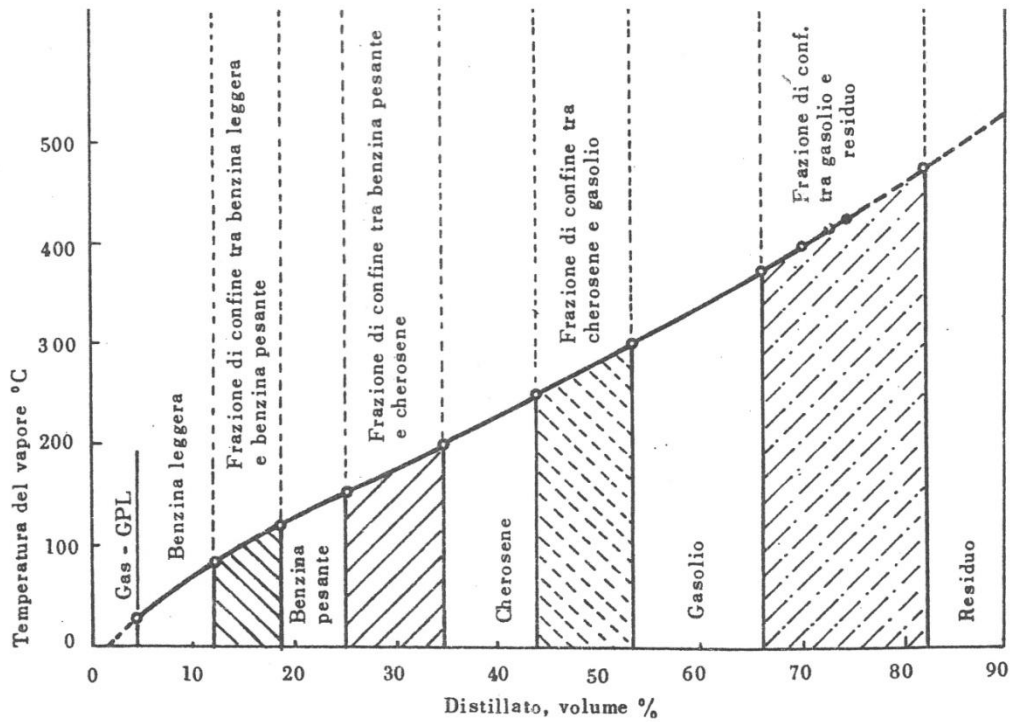


Fig. 6.4: schema delle rese

Si può inoltre correlare gap ed overlap ad altri due parametri. Un primo parametro è il grado di difficoltà di separazione, definito come  $\Delta t_{50}$  ASTM = temperatura al 50% in vol. ASTM della frazione più pesante - temperatura al 50% in vol. delle restanti frazioni ad essa più leggere (se ad esempio si avesse come frazioni D5, D4, D3, D2 e D1 corrispondenti rispettivamente agli intervalli 0%-10%, 10%-14%, 14%-30%, 30%-45% e 45%-50% sulla curva ASTM, se si volesse calcolare  $\Delta t_{50}$  ASTM per le frazioni D2 e D3 si valuta la temperatura al 50% della frazione D2 (ossia la temperatura in corrispondenza del  $30 + (45-30)/2$  %) e la temperatura del 50% delle restanti frazioni più leggere (ossia la temperatura corrispondente al  $30/2$  %) e se ne fa la differenza). Un secondo parametro è la capacità di separazione, definita come  $F = RN_t$  dove R = rapporto di riflusso (R = liquido che rifluisce/liquido alimentazione) e  $N_t$  = numero effettivo di piatti della sezione considerata.

La correlazione tra i tre suddetti parametri appare evidente se li si riporta in un unico grafico, come in figura 6.5. Tale diagramma si utilizza qualora il vapore di stripping sia immesso per almeno 24 Kg ogni m<sup>3</sup> di liquido.

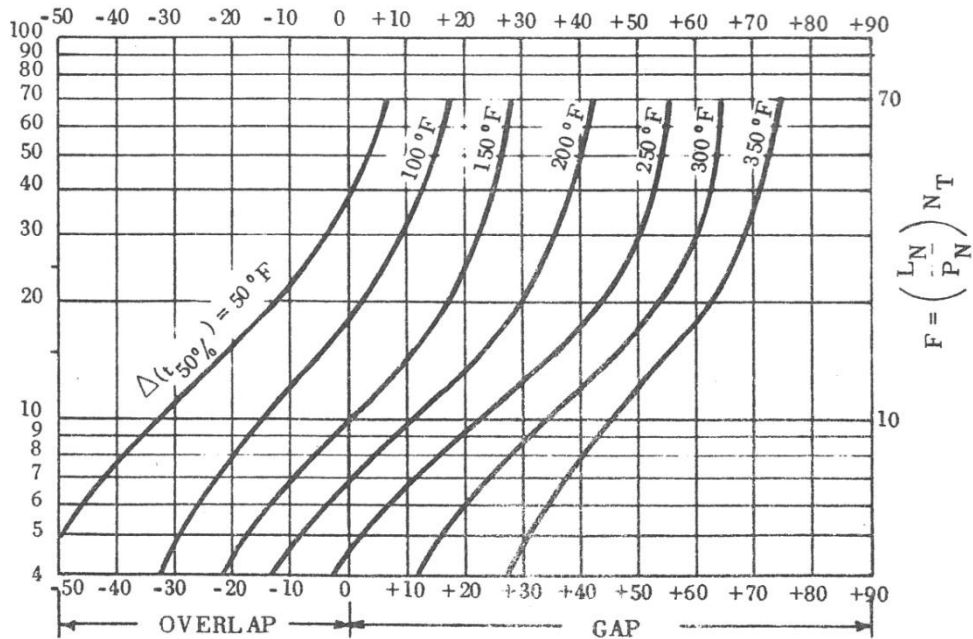


Fig. 6.5: correlazione tra gap,  $\Delta t_{50}$  ASTM e  $F$

#### 6.4.Stripping e stabilizzazione

Per controllare il punto di ebollizione iniziale dei prodotti si ricorre allo stripping e alla stabilizzazione. Si parla di stripping se la procedura viene applicata ai tagli laterali, di stabilizzazione se viene applicata ai prodotti di testa, ossia ai gas e alle benzine. In entrambi i casi si sfrutta del vapore acqueo (ottenuto per surriscaldamento nel forno) per far allontanare i componenti più volatili; il vapore infatti abbassa la pressione parziale dei componenti più volatili, che passano così dallo stato liquido a quello gassoso.

Nel caso dello stripping, i prodotti vengono prelevati dai vari livelli della colonna di distillazione e introdotti nelle colonne di stripping dove viene iniettato il vapore. Dagli stripper si preleva poi la frazione depauperata dei componenti più volatili allo stato di liquido saturo, e il vapore di testa, che viene reintrodotta nella colonna di topping uno o due piatti sopra a quelli di presa.

Per stabilizzare i residui, invece, si inietta il vapore direttamente nella parte più bassa della colonna.

Si riporta in figura 6.6 uno spezzone di colonna di topping con alcuni stripper ed un sistema di pumparound.

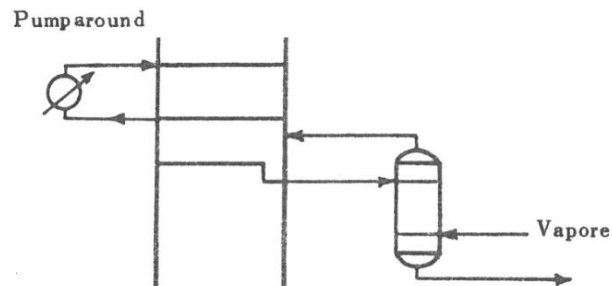


Fig. 6.6: rappresentazione schematica di uno stripper e di un pumparound

Nel caso della stabilizzazione invece, i prodotti uscenti dalla testa della colonna di topping passano nell'accumulatore di testa dove una parte dei prodotti viene re immessa in colonna formando il riflusso di testa mentre la restante parte viene introdotta a circa a metà della stabilizzatrice. Nella stabilizzatrice la benzina stabilizzata si trova sul fondo; un certo quantitativo di questa può essere utilizzato per ricavare calore con un ciclo di pumparound (non riportato in figura 6.7) e un'altra parte per formare il riflusso di fondo colonna. I vapori di testa vengono invece inviati in un accumulatore da cui si estrae GPL dal fondo (una parte viene reimmessa nella stabilizzatrice per formare il riflusso di testa) e gas combustibile dall'alto.

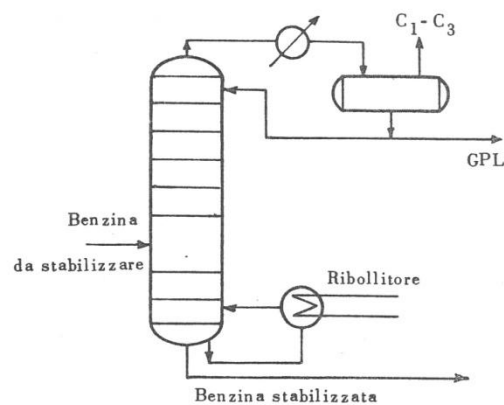


Fig. 6.7: stabilizzatrice

## 6.5. Impianti con pre-flash

In tali impianti, prima del forno si ha una colonna di pre-flash, dove si ha la separazione delle benzine leggere sfruttando il solo calore di recupero (ottenuto da uno dei sistemi descritti nel paragrafo 6.3 e dal raffreddamento dei vari tagli).

Vi sono due possibili schemi di preflash:

- 1) impianti con colonna di preflash all'uscita della quale la miscela con le frazioni altobollenti viene inviata al forno e le benzine leggere all'accumulatore di testa;
- 2) impianti con colonna di preflash all'uscita della quale la miscela con le frazioni altobollenti viene inviata al forno e le benzine leggere non vengono separate ma riunite alle frazioni altobollenti all'uscita dal forno prima di entrare in colonna.

Se nella seconda configurazione l'unico scopo è quello di gravare meno sul forno (che può così operare a temperature e a pressioni più basse rispetto al caso senza preflash), nella prima soluzione, oltre a gravare meno sul forno, si ha anche l'effettivo recupero delle benzine leggere.

## 6.6. Aspetti da tener in considerazione

- Per passare dai valori TBP da % in vol in % in peso
$$\% \text{ in peso} = \frac{\text{peso specifico frazione}}{\text{peso specifico grezzo}} \cdot \% \text{ vol.}$$
- Per ricavare la % di vaporizzato si costruisce il diagramma di fase del grezzo utilizzando la curva EFV a pressione atmosferica.
- Il contenuto termico dell'alimentazione si ricava dai diagrammi entalpici, anche questi ricavati dalle curve di distillazione.
- La pressione a cui si trova ad operare l'accumulatore di testa varia tra  $1,4 \cdot 10^{-2}$  e  $7 \cdot 10^{-2} \text{ Kgf/cm}^2$ ; pertanto la pressione nella zona di flash della colonna sarà
$$p_{flash} = p_{accumulatore} + \text{perdite di carico}$$
essendo le perdite date dal passaggio nei condensatori e nelle relative tubazioni e dai piatti. Il valore di pressione ottimale dovrebbe essere il valore più basso possibile per avere la massima vaporizzazione.
- Per avere un adeguato riflusso sui piatti tra la zona di flash e il piatto più basso si utilizza un overflash (quantitativo extra di vapore rispetto all'ordinario) pari al 2% in volume del grezzo di alimentazione.

- Il vapore di stripping di fondo colonna per i residui è pari a circa 25-30 Kg per  $m^3$  di residuo. La quantità totale di vapore prodotto sarà dato dalla somma del vapore di flash e del vapore prodotto per stripping (ricavabile tramite diagrammi).
- Agendo sul riflusso variano le caratteristiche dei prodotti. Aumentando la resa di una frazione laterale si diminuisce il riflusso per i piatti sottostanti con conseguente aumento della temperatura e quindi di vapore prodotto (blowing). Pertanto si ha un appesantimento della frazione e di tutte le sottostanti. Aumentando il riflusso, invece, si ha un maggiore gocciolamento sui piatti sottostanti (weeping) con conseguente diminuzione della temperatura e quindi alleggerimento della frazione e delle sottostanti.



## CAPITOLO 7

### Distillazione sotto vuoto

#### 7.1. Perché il vuoto

La distillazione sotto vuoto nasce dalla volontà di aumentare la resa dei distillati sfruttando i residui prodotti dalla colonna di topping.

La resa dei distillati ottenuti dalla colonna di topping, infatti, è limitata dalla massima temperatura consentita nella zona di flash (circa 360°C), poichè una temperatura troppo elevata porterebbe a fenomeni di piroscissione; così facendo, però, il residuo prodotto dalla distillazione atmosferica contiene ancora un certo quantitativo di prodotti che possono ancora essere estratti.

La condizione di vuoto consente di evitare il cracking, fenomeno evitato anche dalla permanenza di tempo ridotta ad alte temperature della zona di flash e da una maggior quantità di vapore utilizzato per lo stripping.

#### 7.2. Colonne vacuum e metodi per ottenere il vuoto

Nella maggior parte dei casi le colonne di distillazione sotto vuoto si configurano con sistemi di pumparound o a reflussi multipli per il recupero del calore. In funzione delle condizioni operative il residuo vacuum può avere caratteristiche da olio combustibile o da bitume. Non è previsto un altro grado di frazionamento, pertanto il numero di piatti è limitato, a favore della riduzione delle perdite di carico. Per ridurre le perdite e mantenere il vuoto si utilizzano piatti forati, in quanto danno perdite minori (per le caratteristiche dei dispositivi utilizzati nelle colonne di distillazione si rimanda all'appendice B).

Vi sono tre possibili soluzioni per ottenere il vuoto: tramite eiettori singoli o in serie, tramite condensatori barometrici o tramite combinazione di questi due sistemi.

Gli eiettori (una cui rappresentazione si ha in figura 7.1) sono dei dispositivi sagomati in modo da avere una strozzatura. Facendo passare il liquido primario (solitamente vapore) ad alta pressione attraverso la strozzatura, nella sezione ristretta di questa il termine cinetico del

fluido aumenta e di conseguenza, per il teorema di Bernoulli, il termine di pressione diminuisce. La depressione così originatasi richiama nell'eiettore il gas proveniente dalla testa della colonna vacuum (fluido secondario) per miscelarsi con esso.

Si possono adottare anche più eiettori in serie tra loro per migliorare l'effetto vuoto.

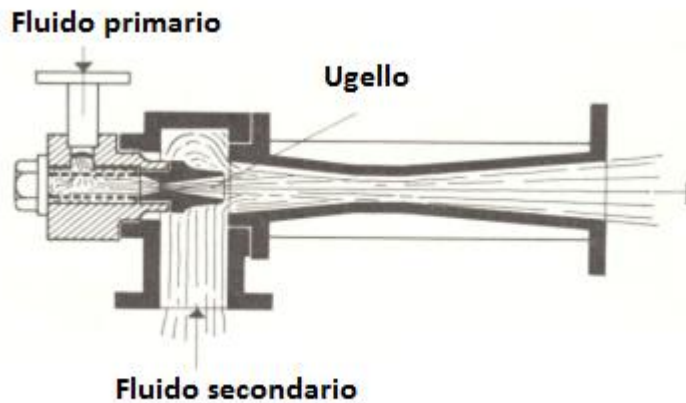


Fig. 7.1: schematizzazione di un eiettore

Nei condensatori barometrici il vapore di testa viene fatto condensare scambiando calore in controcorrente con un flusso d'acqua di raffreddamento. Sul fondo condensa quindi l'acqua, mentre il vapore con gli incondensabili viene prelevato, per garantire il vuoto nel condensatore e nella colonna vacuum, sulla sommità del condensatore da eiettori o, in passato, da pompe ad anello liquido. La pressione minima raggiungibile risulta essere la tensione di vapore dell'acqua di condensazione barometrica, avente come temperatura la media delle temperature dell'acqua di raffreddamento, del vapor degli spripper e dei gas incondensabili.

Gli eiettori vengono utilizzati da soli quando si vuole separare solamente gli incondensabili, ma dato che nella pratica ci sono anche condensabili si adotta uno schema misto eiettori-condensatori barometrici così organizzato:

- i vapori di testa della torre vacuum passano in un primo stadio di eiettori, il cui output diventa l'input di un primo condensatore barometrico intermedio;
- da questo condensatore si scarica l'acqua mentre il vapore viene inviato ad un secondo stadio di eiettori;
- l'output di questo stadio diventa l'input del condensatore barometrico finale;
- da quest'ultimo si scarica l'acqua condensata e si estraggono i gas;

L'acqua scaricata dai condensatori costituisce l'acqua di raffreddamento dei condensatori stessi.

# Capitolo 8

## Cracking catalitico e idrocracking

### 8.1. Cracking catalitico

#### 8.1.1. Scopo e catalizzatori

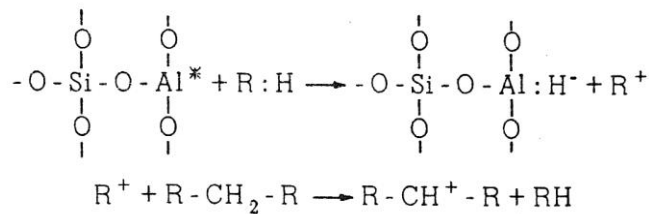
Lo scopo del cracking catalitico è quello di aumentare la resa in benzine utilizzando gasolio atmosferico, gasolio vacuum e gasolio prodotto tramite coking.

I primi catalizzatori si presentavano in forma amorfa come aggregati di silice e allumina in proporzioni variabili, i cui centri acidi venivano attivati mediante un trattamento acido.

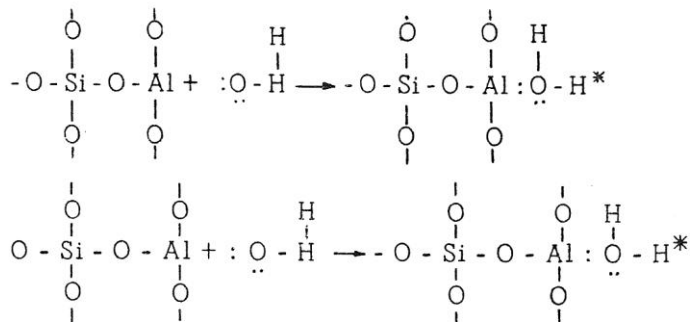
Per migliorare la resistenza al calore e le capacità catalitiche, sono stati prodotti dei catalizzatori composti da alluminosilicati zeolitici.

La reazione chimica è di tipo ionico, e dipende dai centri acidi presenti.

Secondo Lewis



Secondo Bronsted



Si tratta in entrambi i casi di siti acidi.

L'azione migliore dei catalizzatori sintetici è da ricercarsi nella struttura più ordinata e regolare del loro reticolo cristallino, che permette loro di svolgere un'azione più selettiva. I catalizzatori

fungono in alcuni casi da promotori anche al cracking termico, portando così alla formazione di olefine.

Come nel cracking termico, anche nel cracking catalitico si ha deposito di coke, che deve essere rimosso attraverso una rigenerazione ad una temperatura che può essere al massimo di 100°C superiore a quella di cracking. Essendo la combustione del coke esotermica, il rilascio di energia va a bilanciare l'endotermicità del cracking.

### 8.1.2. Variabili operative

- Temperatura: la temperatura di esercizio è tra 420 e 520°C; all'aumentare di questa migliora la conversione e il N.O., ma aumenta anche la resa in prodotti gassosi di tipo olefinico.

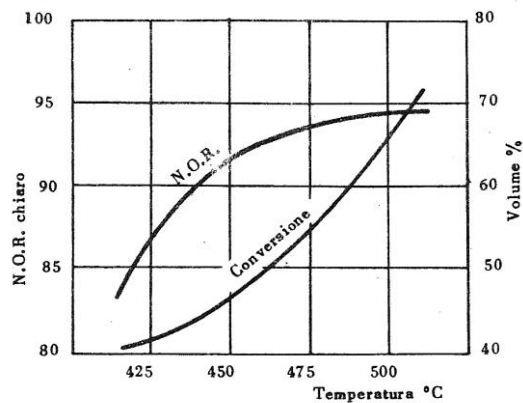


Fig. 8.1: proprietà la variare della temperatura

- Pressione: all'aumentare di questa aumenta la conversione e la formazione di coke, mentre diminuisce il N.O.

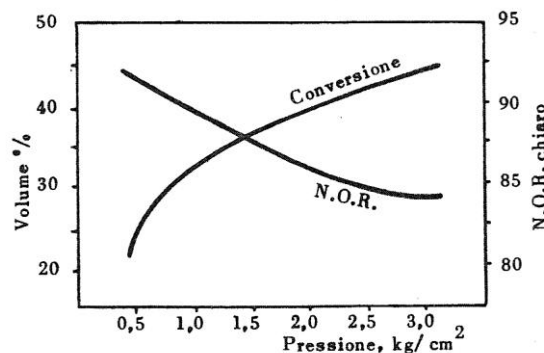


Fig. 8.2: proprietà al variare della pressione

- Densità: aumentando la densità della carica migliora la resa.

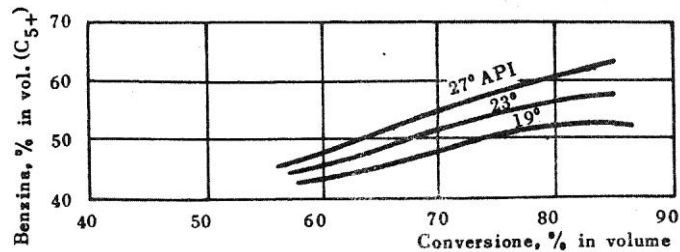


Fig. 8.3: resa in funzione della densità

- Velocità spaziale: è definita come

$$V_s = \frac{\text{alimentazione}}{\text{catalizzatore}}$$

in  $[(m^3/\text{ora})/m^3]$  se viene espressa su base volumetrica (LHSV: Liquid Hourly Space Velocity) o in  $[(t/\text{ora})/t]$  se è espressa su base ponderale (WHSV: Weight Hourly Space Velocity).

La velocità spaziale è inversamente proporzionale alla conversione.

- Velocità della reazione: si può esprimere tramite un coefficiente K

Per processi a letto fisso

$$\frac{C}{100-C} = \frac{K \cdot P}{WHS}$$

dove P è la pressione nel reattore e C la conversione

Per processi a letto fluidizzato

$$\frac{C}{100 \left(1 - \frac{C}{100}\right)^2} = \frac{K \cdot P}{WHS}$$

- Rapporto CAT/O: più alto è il rapporto tra catalizzatore e olio meno tempo il catalizzatore rimane in contatto con l'alimentazione e quindi si deteriora meno (di conseguenza viene rigenerato di meno).
- Aumentando il rapporto di riciclo del gasolio ottenuto dal frazionamento aumenta la resa di benzina.

### 8.1.3. Cracking a letto mobile TCC

Dopo il riscaldamento nel forno, la carica di alimentazione entra nel reattore di cracking catalitico. Da questo vengono prelevati i vapori che dovranno poi subire il frazionamento, mentre una parte del catalizzatore che si trova sul fondo ed ha espletato la sua funzione passa nel forno per la rigenerazione tramite aria calda. Essendo la combustione del coke esotermica, il rilascio di energia in questa fase viene utilizzato per produrre vapore d'acqua. All'uscita dal forno di rigenerazione il catalizzatore rigenerato viene risollevato tramite un sistema pneumatico ad aria calda e introdotto nel reattore per espletare nuovamente la sua funzione. Si veda lo schema in figura 8.4.

### 8.1.4. Cracking a letto fluidizzato (FCC) e "riser cracking"

Nel cracking a letto fluidizzato la carica viene dapprima fatta gorgogliare su un letto fluido di catalizzatore allo stato di polvere; i vapori ottenuti dal cracking vengono inviati al frazionamento mentre il catalizzatore passa al rigeneratore tramite una linea di trasferimento. Dato che si è visto che parte della reazione avveniva nella linea di trasferimento tra rigeneratore e reattore, si è passati ad una soluzione con "riser reactor", un reattore che come dice il nome funge anche da canale di trasferimento. Si veda lo schema in figura 8.5.

### 8.1.5. Frazionamento

Le frazioni presenti nei vapori prodotti dalla reazione di cracking catalitico vengono separate tramite un processo di frazionamento analogo a quello per il cracking termico. In questo caso, secondo un possibile schema, i vapori vengono inviati nella colonna di distillazione principale. I vapori di testa della colonna vengono in parte condensati; a sua volta una parte del condensato va a formare il riflusso di testa mentre la restante parte si riunisce ai vapori che non hanno subito la condensazione per andare in una colonna di assorbimento, la cui funzione è quella di assorbire idrocarburi  $C_3$ . Operando ad alte pressioni e basse temperature si assorbe anche etano tramite l'impiego di uno stripper apposito a valle della colonna di assorbimento.

### 8.1.6. Cracking termico vs. cracking catalitico

Da quanto esposto è chiaro che il cracking catalitico presenta le seguenti differenze rispetto al cracking termico:

- temperature di esercizio minore;
- maggior resa in olefine  $C_3 - C_4$ , in cicloparaffine, in aromatici ma minore in olefine leggere tra cui l'etilene;
- maggior resa in benzine;
- benzine con N.O. maggiore;
- maggior resa in prodotti liquidi a svantaggio dei residui pesanti.

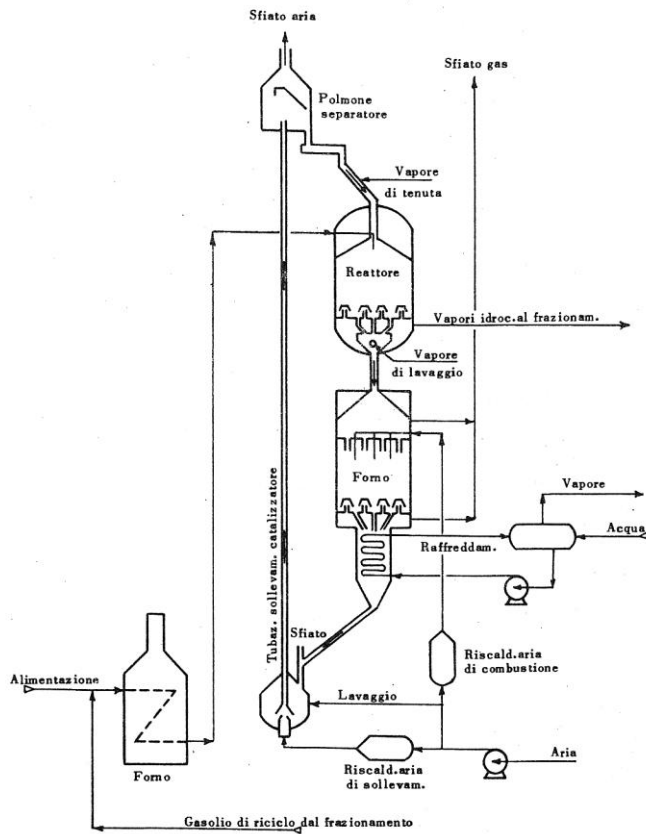


Fig. 8.4: schema impianto TCC

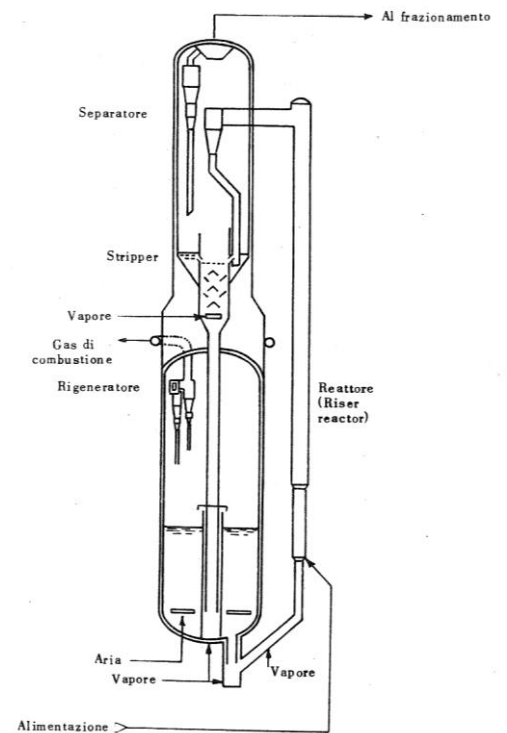


Fig. 8.5: schema con riser-reactor

## 8.2. Idrocracking

Si tratta di un cracking catalitico in corrente di idrogeno. L'idrogeno ha lo scopo di limitare la formazione di coke permettendo così di mantenere elevate le prestazioni del catalizzatore nel tempo.

### 8.2.1. Alimentazioni e catalizzatori

Caratteristica importante di tale processo, è la notevole varietà di alimentazioni con cui può operare, e di conseguenza per la varietà di distillati prodotti. Si veda a tal proposito la tabella 8.1

Alimentazione	Prodotti	Consumo $H_2$ ( $Nm^3/m^3$ di carica)
Virgin naphtha	GPL	225
Distillati medi	Benzina	300
Distillati medi	Benzina + jet fuel	175
Distillati pesanti	Benzina	400
Distillati vacuum	Distillati medi	275

Tabella 8.1: alimentazioni, prodotti e consumo di idrogeno nell'idrocracking

Si noti come la richiesta di idrogeno non possa essere interamente soddisfatta sfruttando quegli 80 ( $Nm^3/m^3$  di alimentazione) di idrogeno prodotti per reforming. Bisogna pertanto utilizzare l'idrogeno proveniente da altri processi di estrazione dell'idrogeno (a tal riguardo si rimanda al capitolo 12).

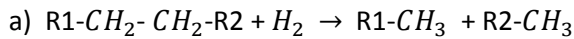
Come nel caso del reforming, i catalizzatori devono avere un componente, solitamente ossidi e solfuri di Ni, Co, W, Mo o metalli nobili come il Pt, che promuova la funzione idrogenante, e un secondo componente, tipicamente zeoliti, che promuova la funzione acida e funga da setaccio molecolare. Qualora il metallo idrogenante venga introdotto nel catalizzatore per scambio ionico anziché utilizzando una soluzione che lo contenga, risulta finemente disperso e molto attivo. Gli inibitori principali sono l' $NH_3$  e l' $H_2S$ , che oltre certe quantità attaccano il catalizzatore in maniera irreversibile. La vita utile di un catalizzatore di idrocracking è



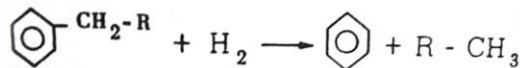
comunque molto lunga: può espletare la sua funzione per alcuni anni prima di essere rigenerato.

### 8.2.2.Reazioni chimiche

Le due principali reazioni sono l'idrocracking di catena (a) e l'idrodealchilazione(b):



b)



Come ulteriori reazioni che avvengono somministrando idrogeno si hanno l'apertura di composti ad anello, l'idrogenazione degli aromatici e l'idrodecomposizione di composti solforati, azotati e ossigenati. Quest'ultima reazione permette quindi una desolforazione.

### 8.2.3.Variabili operative

Le variabile operative principali sono le seguenti:

- temperatura: aumentandola aumenta il rapporto  $C_3/C_4$  e aumenta il rapporto n-paraffine/iso-paraffine; solitamente la temperatura è compresa tra 370 e 450°C;
- pressione: la pressione di idrogeno è maggiore per alimentazioni più pesanti; generalmente varia da 35 a 350 atm;
- velocità spaziale e rapporto  $H_2/HC$  compresi rispettivamente tra 1 e 2 su base liquida e tra 10 e 30;
- $K_{UOP}$  dell'alimentazione: tramite delle relazioni empiriche è possibile correlare il  $K_{UOP}$  dell'alimentazione dapprima a quello delle benzine pesanti e poi a quello delle benzine leggere.

### 8.2.4.Schemi i processo

Vi sono diverse soluzioni, in ragione delle molteplici alimentazioni possibili.

Nonostante si tratti di processi tutti a letto fisso, si differenziano per il catalizzatore usato e per il numero di stadi e di reattori.

Nella configurazione a due stadi, nel primo stadio, oltre ad avere inizio la reazione di idrocracking, avviene un allontanamento dei componenti più nocivi. Nel secondo stadio si completa la reazione.

Qualora l'alimentazione sia esente da impurità si può utilizzare un singolo stadio, ma in tal caso si ottiene una maggior resa in distillati medi.

## CAPITOLO 9

### Reforming catalitico, isomerizzazione e alchilazione

#### 9.1.Reforming Catalitico

##### 9.1.1.Scopo del processo e alimentazioni

Lo scopo del reforming catalitico è quello di aumentare la resa in benzine leggere, rompendo i legami delle benzine più pesanti di partenza, e di aumentarne il N.O.

Le alimentazioni principali sono le seguenti:

- il taglio  $C_5 - C_6$ , con N.O.R. chiaro = 60-80, e il taglio  $C_7 - 180^\circ\text{C}$  ca, con N.O.R. chiaro = 40-60, provenienti dalla distillazione atmosferica;
- la frazione di benzina che si ottiene dal cracking catalitico, con N.O.R. chiaro = 85-95
- la benzina ottenuta dall'alchilazione, con N.O.R. chiaro = 92-96.

Un'ulteriore alimentazione è costituita dalle benzine leggere ottenute nel processo di coking.

##### 9.1.2.Catalizzatori e reazioni chimiche

Dato che si devono catalizzare sia reazioni di isomerizzazione sia di idrogenazione-deidrogenazione i catalizzatori devono presentare un componente acido, solitamente allumina addizionata a cloruri, che promuova la prima reazione, e un componente che promuova la seconda reazione, che solitamente è il platino. La funzione del cloro, se non in quantità eccessiva, è quella di mantenere il giusto equilibrio tra le funzioni acide e metalliche.

Si possono utilizzare anche catalizzatori bimetallici in cui l'azione idrogenate-deidrogenate viene favorita dal platino e da un secondo metallo (tipicamente renio) permettendo di operare con valori minori di pressione.

Tra le sostanze che inibiscono l'azione catalitica un comportamento particolare è assunto dall'acqua: se l'umidità è alta e le condizioni operative sono severe, l'acqua può inibire il catalizzatore in maniera permanente asportando il cloro dal catalizzatore; tuttavia per limitare l'iperattività del cloro nel controllo della reazione si ricorre proprio a piccoli spruzzi d'acqua.

Altre sostanze che inibiscono i centri attivi in maniera permanente sono lo zolfo, l'arsenico e il piombo, sostanze queste che pertanto vanno rimosse con un opportuno pretrattamento.

Il coke ed un eccesso di azoto agiscono invece come veleni temporanei e possono essere rimossi tramite rigenerazione.

Le reazioni chimiche che vengono catalizzate sono le seguenti:

- 1) isomerizzazione degli alchilciclopentani e idrogenazione-deidrogenazione dei cicloesani; il prodotto finale principale è il benzene;
- 2) isomerizzazione delle paraffine e deidro ciclizzazione delle paraffine;
- 3) idrocracking e idrodesolforazione (una parte dell'idrogeno liberato va a reagire dando origine a queste due reazioni).

Complessivamente la reazione di reforming è endotermica.

### 9.1.3. Variabili operative

Solitamente i parametri più importanti rientrano in questi intervalli:

- $480^{\circ}\text{C} \leq \text{temperatura} \leq 530^{\circ}\text{C}$  ;
- $12 \text{ Kg/cm}^2 \leq \text{pressione} \leq 30 \text{ Kg/cm}^2$  ;
- $4 \leq \text{H}_2/\text{HC} \leq 10$  ;
- $1 \text{ h}^{-1} \leq \text{velocità spaziale} \leq 3 \text{ h}^{-1}$ ;

Il parametro principale è la pressione, come si nota dalle figure 9.1 e 9.2.

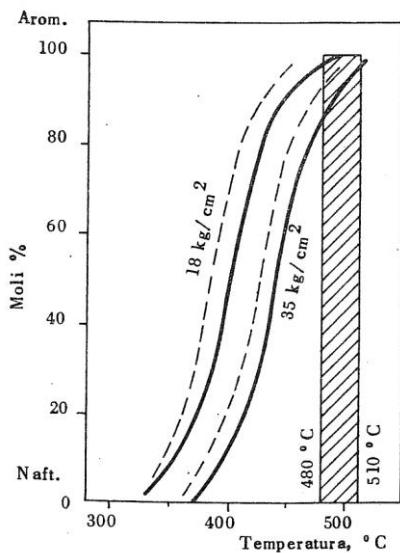


Fig. 9.1: equilibrio nafteni aromatici con  $\text{H}_2/\text{HC}=10$

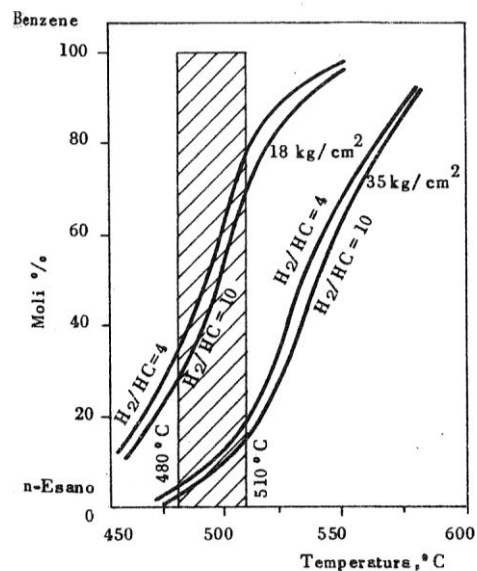


Fig. 9.2: equilibrio n-esano-benzene con  $\text{H}_2/\text{HC}$  variabili

Dalla figura 9.1, in cui le curve di pressione degli aromatici sono state ricavate per un rapporto  $\text{H}_2/\text{HC}$  costante, si evince che la resa è migliore, a parità di temperatura, per pressioni più basse. Ragionamenti analoghi anche per gli altri componenti.

Se poi si varia anche il rapporto  $H_2/HC$  si vede, dalla figura 9.2, che si ha resa migliore per valori minori di tale rapporto.

Per valutare poi "economicamente" il reforming occorre prendere in analisi il N.O. che si riesce ad ottenere e la resa in liquidi. Questi dipendono dalla severità del processo : più il processo è severo (o aumentando la temperatura, o diminuendo la velocità spaziale o la pressione, o diminuendo  $H_2/HC$  o tramite una combinazione di queste soluzioni) aumenta il N.O. ma diminuiscono le rese in liquidi e aumenta la formazione di coke.

Ulteriori variabili da prendere in considerazione sono le seguenti:

- l'intervallo di ebollizione dell'alimentazione: come si nota dal grafico in figura 9.3, a parità di severità il punto finale di ebollizione dei prodotti del reforming è tanto maggiore tanto più alta è la temperatura al 50% ASTM della carica;
- il N.O. dell'alimentazione: più è alto, più è alto il N.O. del riformato, come di può notare dalla figura 9.4

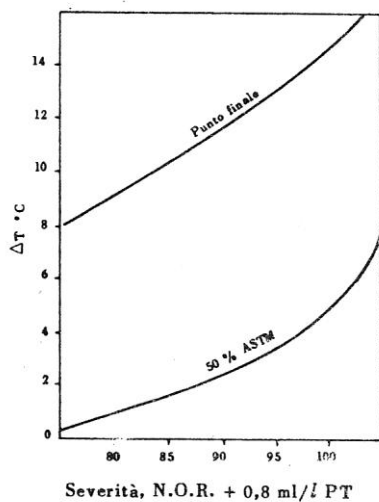


Fig. 9.3: variazione del punto finale di una generica frazione e del punto 50% ASTM dell'alimentazione

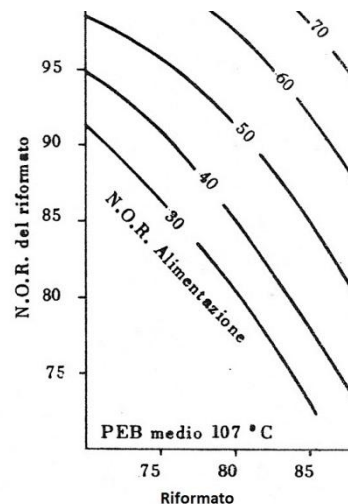


Fig. 9.4: N.O.R. del riformato in funzione del N.O.R. dell'alimentazione

#### 9.1.4. Schemi di processo

Gli schemi di processo adottati si distinguono a seconda di come avviene la rigenerazione del catalizzatore.

Qualora si decida di adottare una rigenerazione parziale, l'impianto è composto da tre reattori adiabatici a letto fisso alternati a tre forni. Dato che in ogni rettoe si ha una caduta di temperatura, lo scopo dei forni è proprio quello di mantenere la temperatura in ingresso a

ciascun reattore al valore ottimale. Ogni qual volta si effettua la rigenerazione parziale, si aumenta la temperatura in modo da ridurre la durata di ogni ciclo, non essendo le funzioni catalitiche ristabilite completamente; quando diviene necessaria la rigenerazione totale si spegne l'impianto. Per non avere tempi morti, si può però utilizzare una configurazione a quattro forni, in modo tale che quando se ne rigenera uno vi sia un numero sufficiente di reattori per la reazione.

La caduta di temperatura è maggiore nel primo reattore (in cui avvengono le reazioni di deidrogenazione-idrogenazione e di isomerizzazione) così come l'incremento del N.O. è maggiore nel primo reattore; nel secondo reattore (in cui avvengono principalmente le reazioni di deidro ciclizzazione e di idrocracking, meno quelle di deidrogenazione-idrogenazione e di isomerizzazione) e nel terzo (in cui avvengono principalmente le reazioni di deidro ciclizzazione e idrocracking, meno quelle di isomerizzazione) la caduta di temperatura e l'incremento del N.O. sono sempre minori rispetto al primo reattore andando dal secondo al terzo. La produzione di coke, invece, aumenta dal primo all'ultimo reattore. Per queste ragioni le dimensioni dei reattori vanno riducendosi andando dal primo all'ultimo.

Qualora invece si decida di utilizzare una rigenerazione continua si può utilizzare lo schema di processo UOP, che prevede un unico forno e i tre reattori disposti uno sopra l'altro, così il catalizzatore viene recuperato per gravità e continuamente rigenerato.

Caratteristiche comuni a qualsiasi tipo di impianto di reforming sono:

- l'alimentazione deve aver subito una desolforazione, per quanto esposto al paragrafo 9.1.2;
- una parte dell'idrogeno prodotto (la reazione di reforming produce idrogeno per ca 80 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> di alimentazione) viene utilizzato per la desolforazione dell'alimentazione del reforming stesso, una parte viene inviata agli impianti di idroraffinazione e da qui agli impianti della raffineria che ne necessitano (impianti di idrodesolforazione e idrocracking per esempio);
- i prodotti in uscita dal reforming passano in una stabilizzatrice.

## **9.2. Isomerizzazione e alchilazione**

Alternativamente al reforming catalitico, per aumentare il numero di ottano di una benzina si può ricorrere all'isomerizzazione oppure, meno frequentemente, all'isomerizzazione seguita dall'alchilazione. In entrambi i casi comunque, l'alimentazione utilizzata è costituita dalle benzine leggere ottenute dalla distillazione atmosferica, a differenza del reforming che invece utilizza quelle più pesanti presentate al paragrafo 9.1.1.

Nel caso della sola isomerizzazione, questa può anche essere utilizzata in ambito petrolchimico per la separazione dei BTX, secondo quanto esposto al paragrafo 14.3.

Nell'ambito della raffineria, invece, la sola isomerizzazione viene eseguita sull'n-pentano e sull'n-esano per ottenere un aumento del N.O. come detto sopra. Le reazioni di isomerizzazione sono favorite dalla presenza di idrogeno e dalla bassa temperatura. Come catalizzatori si ricorrono catalizzatori bifunzionali analoghi a quelli utilizzati nel reforming.

Qualora invece l'isomerizzazione sia invece seguita dall'alchilazione, l'isomerizzazione viene condotta sull'n-butano, anziché sull'n-pentano e sull'n-esano. L'iso-butano così prodotto viene alchilato con la corrente ricca in butilene proveniente dal cracking catalitico per ottenere il 2,2,4-trimetilpentano, o isoottano, avente N.O. pari a 100 per convenzione. Come catalizzatori si utilizzano acido solforico oppure acido fluoridrico. Tale soluzione di unire isomerizzazione e alchilazione è tuttavia sempre meno adottata dato che il cessato utilizzo di additivi antidetonanti (come il piombo tetraetile:  $PbEt_4$ ) ha comportato un livellamento prestazionale tra benzine riformate e alchilate. Questo è riscontrabile in tabella 9.1:

	3 ml di $PbEt_4$		Senza $PbEt_4$	
	alchilato	riformato	alchilato	riformato
N.O. Research	105	104	93	100
N.O. Motor	106	92	91	88

Tab. 9.1: confronto tra benzine alchilate e riformate con o senza antidetonanti

Si riporta in figura 9.5. uno schema riassuntivo delle alimentazioni e dei prodotti dei processi di isomerizzazione e di alchilazione.

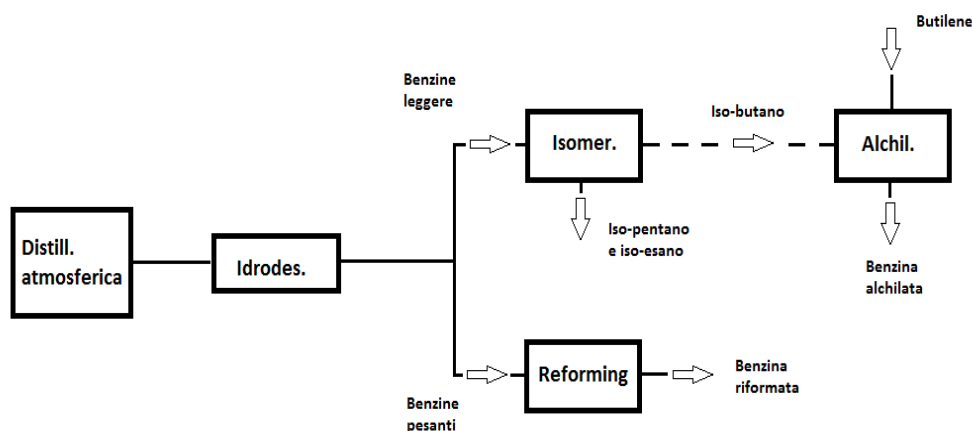


Fig. 9.5: alimentazioni principali e prodotti dell'isomerizzazione e dell'alchilazione

# CAPITOLO 10

## Coking, visbreaking e deasphalting

Coking, deasphalting e visbreaking sono tre processi che utilizzano la reazione di cracking termico con lo scopo di ottenere prodotti più pregiati utilizzando come alimentazione principale il residuo da vuoto.

### 10.1.Coking

#### 10.1.1.Il processo di coking

Lo scopo principale del coking è quello di aumentare la resa in distillati a partire da prodotti poco pregiati sfruttando un processo di cracking termico.

Nel processo di coking avvengono una serie di reazioni i cui passaggi principali sono qui ripercorsi:

- decomposizione delle molecole più grandi in molecole più piccole, tra cui radicali;
- reazione dei radicali con gli altri idrocarburi;
- come reazioni secondarie si hanno la polimerizzazione e la condensazione che portano alla formazione di composti aromatici policondensati;
- riarrangiamento degli aromatici in una direzione fissa formando così uno strato cristallino liquido (mesofase);
- con l'aumentare della temperatura si formano sfere mesofasiche che aumentando ulteriormente di dimensioni ed aggregandosi tra loro danno il coke.

Il coke di petrolio possiede una struttura cristallina disordinata con nuclei policiclici condensati con corte catene laterali metiliche e di altro tipo. Possono essere presenti eterocomposti (con S, O, ecc.) sia negli anelli che nelle catene laterali. Le dimensioni e l'ordine dei cristalli determina le proprietà fisiche, mentre le catene laterali influenzano le reazioni chimiche.

In base all'utilizzo che se ne fa, si possono distinguere tre tipi di coke:

#### 1) coke *regular grade*

Ha una struttura spugnosa e porosa e viene prodotto da materiali paraffinici ; viene utilizzato nella produzione di elettrodi per l'industria dell'alluminio e si denota anche con il nome di



*anode coke* (coke per anodi);

2) *coke high grade*

Coke di alta qualità (basso coefficiente di espansione termica e alta conducibilità elettrica per esempio) di natura aghiforme prodotto da un'alimentazione speciale ricca di aromatici e povera di impurezze (solitamente l'alimentazione è costituita dai residui degli impianti del cracking catalitico e termico); viene utilizzato per la produzione di anodi per l'industria dell'acciaio e si denota anche con coke aghiforme;

3) *coke fuel grade*:

E' il coke con qualità minore a causa delle elevate quantità di impurezze che contiene; viene prodotto utilizzando come alimentazione tipica i residui della distillazione sotto vuoto, ma anche utilizzando i residui della distillazione atmosferica, gli asfalteni del deasphalting, i residui di pirolisi del cracking termico, residui del visbreaking, peci di catrame, ecc. Tale tipo di coke, a differenza degli altri due che sono pregiati, rappresenta un sottoprodotto e viene utilizzato solamente come combustibile per le centrali termoelettriche.

Tutte e tre le tipologie di coke possono essere prodotte in impianti di coking ritardato intervenendo opportunamente sulle variabili operative, secondo quanto descritto al paragrafo 10.1.3 Va però detto, in primo luogo, che gli impianti che mirano a produrre coke di qualità (coke aghiforme e per anodi) sono di piccola capacità e lavorano cariche particolari come visto, in secondo luogo che la maggioranza degli impianti di coking utilizzano tale processo per aumentare la resa in distillati producendo coke fuel grade come sottoprodotto.

### 10.1.2.Schemi di impianti

A livello commerciale si può eseguire una suddivisione degli impianti di coking in impianti che usano il processo di coking ritardato e in impianti che usano il processo di coking a letto fluido.

#### 10.1.2.1.Coking ritardato (delayed coking)

La maggioranza delle unità commerciali adotta tale sistema produttivo.

Data la tendenza naturale alla decomposizione termica manifestata dall'olio di distillazione atmosferico e sotto vuoto (soprattutto se il prodotto veniva ottenuto tramite distillazione discontinua e con controlli meno severi sulle variabili di processo come accadeva in passato) si è cercato di ritardare tale decomposizione e di farla avvenire in opportune camere di reazione per sfruttarla al meglio: è così che nasce il coking ritardato.

Tale processo consta delle seguenti fasi produttive: coking, frazionamento, recupero dei vapori, blowdown a circuito chiuso e rimozione del coke.

### 1) Sezione di coking

L'alimentazione entra nel fondo della frazionatrice dove si miscela con il riciclo proveniente dalla sezione di lavaggio della frazionatrice stessa; da qui passa nel forno per avere la temperatura opportuna e quindi inviata nelle camere del coke dove avviene la reazione. Sono necessarie almeno due camere, questo perché per eseguire l'operazione di decoking (la rimozione del coke) bisogna scollegare al camera dal circuito.

### 2) Sezione di frazionamento

Uno schema semplificato è riportato in figura 10.1.

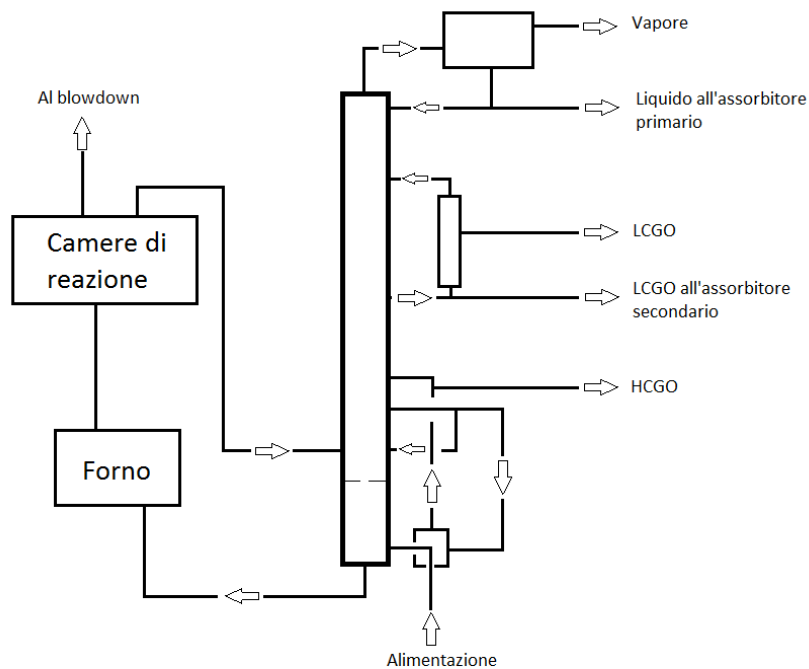


Fig. 10.1: frazionatrice

La frazionatrice presenta nel fondo, sopra la zona di alimentazione, una sezione di lavaggio in cui si utilizza come olio di lavaggio parte del gasolio pesante prodotto dal frazionamento stesso. I vapori generati nelle camere di coking entrano quindi nella zona di lavaggio e passano poi nella parte di frazionamento vera e propria della colonna. Il liquido che condensa nella sezione di lavaggio va ad unirsi all'alimentazione sottostante in qualità di riciclo. La prima frazione ad essere estratta, tramite un sistema di condensazione che sfrutta un pumparound,

è quella del gasolio pesante, una cui parte viene utilizzata come olio di lavaggio come detto sopra. La successiva frazione ad essere estratta è quella del gasolio leggero: una parte di questa viene sottoposta a stripping e inviata a stoccaggio, quella non sottoposta a stripping viene utilizzata come olio di assorbimento dell'assorbitore secondario del recupero dei vapori. Infine, in testa alla colonna, si estraggono i gas di testa che vengono separati dai componenti più pesanti tramite condensazione nel condensatore di testa ed inviati al recupero dei vapori. Una parte del liquido condensato va a costituire il reflusso di testa mentre la rimanente parte viene inviata sulla sommità dell'assorbitore primario per essere stabilizzata.

### 3) sezione di recupero dei vapori

Lo schema è riportato in figura 10.2.

La colonna di assorbimento-stripping è composta da due unità: la colonna di stripping e l'assorbitore primario.

Il vapore di frazionamento prodotto nella sezione precedente viene compresso e separato in vapore, che entra nel fondo dell'assorbitore primario, e in liquido, che entra nella sommità dell'unità di stripping. In testa all'assorbitore viene immessa la frazione liquida ottenuta nel separatore di testa della sezione di frazionamento. Per aumentare la resa in GPL, si reintroduce in testa all'assorbitore una certa quantità di nafta prodotta dalla debutanizzatrice a valle dell'impianto di recupero dei vapori. Sul fondo della colonna di stripping si accumulano gli idrocarburi più pesanti ( $C_3-C_4-C_{5+}$ ) che verranno inviati alla debutanizzatrice, mentre i gas di testa dell'assorbitore primario vengono inviati in un secondo assorbitore. Qui avviene il recupero, con il gasolio leggero estratto senza stripping dalla frazionatrice, delle frazioni più pesanti (per esempio  $C_{5+}$ ) che sono sfuggiti all'assorbitore primario; la miscela satura ritorna quindi alla frazionatrice. Dal secondo assorbitore escono pertanto gli idrocarburi  $C_2$ .

### 4) Sezione di blowdown a circuito chiuso

Il vapore prodotto dal raffreddamento nelle camere di combustione viene inviato alla colonna di blowdown per la suddivisione in parte liquida (costituita prevalentemente da oli pesanti che verranno inviati alla frazionatrice) e in parte gassosa; quest'ultima passa poi nel condensatore di testa e nel recipiente di blowdown. Da questo la parte non condensata ed ancora allo stato di vapore viene mandata al recupero dei vapori, mentre la parte liquida viene ulteriormente suddivisa in acqua, utilizzata poi per il decoking e per il quench all'uscita dalle camere di reazione, e in olio leggero.

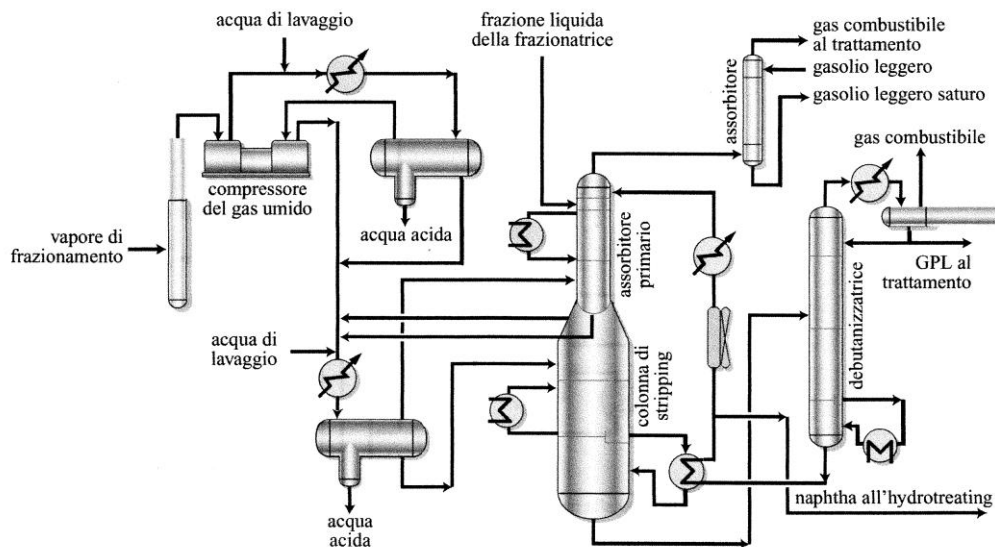


Fig. 10.2:recupero dei vapori

## 5) Decoking

L'operazione di rimozione del coke che si deposita nelle camere di reazione viene eseguita solitamente in maniera idraulica tramite getti d'acqua ad alta pressione.

Le principali considerazioni progettuali per l'impianto di coking ritardato sono le seguenti:

- per il forno:
  - per avere un maggior flusso di calore da entrambi i lati della tubazione si utilizzano forni a doppia camera (ossia con bruciatori disposti in modo da riscaldare entrambi i lati delle tubazioni); così facendo si riduce il tempo di permanenza ad alte temperature con minor formazione di coke;
  - per avere una maggior velocità nelle tubazioni si introduce vapor d'acqua nel forno; anche in tal caso si riduce la permanenza nel forno;
- per la camera di reazione:
  - la velocità del vapore determina il diametro della camera;
  - il tempo di ciclo determina il volume;
  - l'outage (definito come la differenza di quota tra la tangente alla sommità della camera e il livello massimo del coke: rappresenta pertanto la quota di sicurezza della camera in caso di schiumeggiamenti da parte del coke) è compreso solitamente tra 4 e 6m.

- per il riciclo: elevati rapporti di riciclo aumentano la produzione di coke ma riduce la resa in gasolio; quest'ultimo però presenta meno impurità ed ha un punto di ebollizione finale minore;
- la colonna di raffreddamento di blowdown opera tra 450 e 150°C; qualora i vapori d'ingresso presentino una temperatura minore di 150°C, questi vengono by-passati direttamente al condensatore di testa. La colonna di blowdown funge anche da raccogliatore delle sostanze presenti nella camera di reazione in caso di sovrappressione.

#### 10.1.2.2.Processi di coking a letto fluido

Nel processo Fluid Coking sviluppato dalla ExxonMobil, la sezione di coking (le altre sezioni sono analoghe a quelle del coking ritardato) è costituita da un reattore e da un forno, come apparecchiature principali. Il reattore presenta in testa una sezione di lavaggio in cui entra l'alimentazione; da questa l'alimentazione passa sul letto fluido di coke della parte sottostante del reattore. Il calore necessario alla reazione viene fornito dal "coke caldo" proveniente dal forno: dal fondo del reattore viene prelevato del "coke freddo" che viene inviato al forno per essere sottoposto ad una combustione parziale e ritornare come "coke caldo" al reattore. Il mantenimento della temperatura di reazione è data dal flusso di coke freddo in uscita e di quello caldo in entrata. Attraverso il riutilizzo di parte del coke prodotto si incrementano ulteriormente le rese in distillati rispetto al delayed coking.

Variante del Fluid coking, è il Flexicoking, sviluppato sempre dalla ExxonMobil, in cui è previsto un gassificatore per convertire ulteriormente il coke rimasto in gas a basso potere calorifico. Se tuttavia le rese del fluid coking e del flexicoking sono circa uguali (tranne per il coke rimasto e il gas), gli investimenti nel secondo caso sono decisamente consistenti (circa il 30-40% in più rispetto al Fluid coking e al delayed coking).

#### 10.1.3.Variabili operative

- Temperatura  
E' la variabile principale, in quanto a temperature troppo basse la reazione è incompleta con coke non del tutto solido e a temperature troppo alte si ottiene un coke troppo duro per essere rimosso facilmente nel decoking.

- Pressione della camera di reazione  
Pressione elevata determina maggiore produzione di coke e di gas e benzine, mentre fa diminuire la resa in gasolio e ne abbassa il punto finale.
- Rapporto di riciclo  
Valgono le medesime considerazioni esposte nel paragrafo 10.1.2.1.
- Tempo di permanenza nel reattore  
Aumentando il tempo di permanenza aumenta la quantità di coke prodotta.
- Velocità del vapore  
Aumentando questa variabile si riduce la formazione di coke nelle tubature.

Da quanto esposto appare evidente che per ottenere coke aghiforme o per anodi occorre lavorare con pressioni, temperature e rapporti di riciclo elevati.

#### 10.1.4.Utilizzo prodotti

Il gasolio pesante subisce un trattamento ad idrogeno per poi subire il cracking catalitico.

Il gasolio leggero viene anch'esso sottoposto a trattamento con idrogeno per poi essere stoccato senza ulteriori trattamenti.

Le frazioni più leggere subiscono il reforming catalitico.

## **10.2.Visbreaking**

### 10.2.1.Il processo di visbreaking

Agli albori, il processo di visbreaking era stato sviluppato con l'intento primario di ridurre la viscosità del residuo atmosferico o da vuoto tramite un processo di cracking termico per ottenere un miglior olio combustibile; di qui il nome visbreaking, che deriva dalle parole viscosity e breaking. Attualmente, dato l'utilizzo del residuo atmosferico nella distillazione sotto vuoto, l'alimentazione è costituita principalmente dal residuo vacuum; inoltre, agendo sulle variabili di processo, è possibile ridurre il quantitativo del residuo da visbreaking prodotto, e quindi dell'olio combustibile che da questo si può ottenere, per avere una maggior resa nei distillati che un tempo rivestivano un'importanza minore. Anche in quest'ultimo caso, tuttavia, si tratta di un cracking termico condotto in condizioni non rigorose proprio per limitare la conversione in distillati ed ottenere un olio combustibile più stabile.

Le reazioni che avvengono nel visbreaking sono le tipiche reazioni di cracking termico: rottura del legame C-C e deidrogenazione come reazioni principali, polimerizzazioni/condensazioni, come reazioni secondarie. Tra queste ultime, particolarmente non voluta è la polimerizzazione degli aromatici policiclici con la conseguente formazione di coke, secondo quanto visto al paragrafo 10.1.1. I prodotti del processo sono il tar (il residuo), da cui si può ottenere l'olio combustibile aggiungendo del flussante, gasolio pesante, gasolio leggero, benzina leggera e gas.

### 10.2.2.Schemi di processo

Due sono le soluzioni attualmente adottate: unità di tipo coil e unità con camera di reazione.

Nel primo tipo di visbreaking la reazione avviene interamente nel forno (che funge pertanto anche da reattore), mentre la seconda avviene principalmente nella camera di reazione posta all'uscita dal forno.

Nel caso del visbreaking di tipo coil, infatti, si ha il riscaldamento della carica fino alla temperatura di reazione nella sezione di preriscaldamento del forno, reazione che avviene in maniera completa nella seconda parte del forno, la cosiddetta soaker cell. Nel caso del visbreaking con camera di reazione, invece, si ha sempre il preriscaldamento, ma si fa in modo di limitare il procedere della reazione nella soaker cell per farla avvenire maggiormente nella camera di reazione. Questo risulta possibile abbassando la temperatura all'uscita dal forno.

Le principali differenze tra i due processi sono le seguenti:

- le unità di tipo coil sono più sensibili alla variazione di temperatura nella regolazione del processo; questo fa sì che risulti più facile gestire cariche di tipo diverso variando la temperatura come parametro principale;
- le unità con camera di reazione, proprio per il fatto che la reazione avviene maggiormente nella camera grazie ad una temperatura più bassa all'uscita dal forno, gravano meno sul forno; di conseguenza si ha una possibile riduzione delle dimensioni del forno e, per la necessità meno frequente di pulizia dei tubi per la minor quantità di coke che si deposita su di essi con la minor temperatura, un allungamento dei cicli operativi.

All'uscita dal forno/camera di reazione la carica subisce un brusco raffreddamento (quench) per bloccare la reazione di cracking termico ed evitare la formazione di composti non voluti. Successivamente viene inviata in una colonna di frazionamento atmosferica. Dalla colonna si ottengono:

- i gas di testa, che vengono inviati nel condensatore di testa dove vengono separati nella frazione gassosa e nella frazione liquida, una parte della quale va a formare il riflusso di testa;

- il gasolio leggero (LGO: Light Gas Oil) tramite uno stripper;
- il gasolio pesante (HGO: Heavy Gas Oil) che tramite un sistema di pumparound cede parte del proprio calore alla carica di alimento; una parte del gasolio va a formare il riciclo di fondo colonna, mentre la restante parte va a costituire l'olio di quench della frazionatrice stessa;
- il tar, ossia il residuo oleoso.

Nelle configurazioni più semplici tali prodotti vengono ottenuti tramite un unico forno; in alcune soluzioni, invece, vengono ottenuti tramite soluzioni multiple di riciclo utilizzando un secondo forno alimentato da una corrente di gas prelevato da una presa in prossimità della sommità della colonna. In entrambi i casi comunque il tar non viene ulteriormente elaborato.

Negli impianti con colonna sotto vuoto, invece, il tar atmosferico viene ulteriormente frazionato in una colonna sotto vuoto per ottenere:

- gas da vuoto, che, dopo essere stato trattato con soluzioni di ammina, verrà inviato come combustibile al forno;
- gasolio leggero da vuoto (LVGO: Light Vacuum Gas Oil), che andrà a miscelarsi con il gasolio leggero atmosferico LGO;
- gasolio pesante da vuoto (HVGO: Heavy Vacuum Gas Oil), che viene utilizzato in gran parte per il lavaggio della sezione di fondo in cui entra il tar atmosferico per ridurre la formazione di coke;
- una frazione paraffinica, una cui parte si unisce all'HGO di quench mentre la restante parte si unisce al tar da vuoto;
- tar da vuoto.

Nel caso in cui il residuo da vuoto venga utilizzato per produrre olio combustibile o per successive lavorazioni (deasphalting e coking ritardato per esempio) si aggiunge del flussante, con lo scopo di aumentarne la fluidità; se invece viene utilizzato per la produzione di bitume, non necessita di ulteriori trattamenti.

### 10.2.3. Variabili operative

- La temperatura all'uscita del forno è di 460-485°C nelle unità di tipo coil, di 450°C in quelle con camera di reazione.
- La pressione all'uscita del forno è di 10-20 bar: in tal modo si mantengono liquidi i componenti più pesanti riducendo quindi la possibilità di dare depositi carboniosi tramite reazioni in fase vapore.
- Aumentando la severità del processo con l'aumento della temperatura all'uscita dal forno si riduce la resa in residuo, si aumenta la resa in gasolio e prodotti leggeri, si



riduce la quantità di Flussante richiesto per il tar, si riduce la stabilità dell'olio combustibile e aumenta il deposito di coke.

### 10.3.Deasphalting

Il processo di deasphalting è un processo che permette di trattare il residuo da vuoto (principalmente) per separare, tramite l'utilizzo di un solvente, l'olio deasfaltenato o deasfalto (DAO, DeAsphalted Oil) dalle frazioni più pesanti e aromatiche che vanno a costituire la frazione asfaltenica.

Utilizzando l'estrazione con un solvente, la separazione avviene in base alla diversa solubilità delle sostanze nel solvente.

Si analizzano di seguito i seguenti schemi di processo: unità di deasphalting tradizionale a singolo effetto, unità di deasphalting a doppio effetto, unità di deasphalting di tipo ROSE.

#### 10.3.1.Unità di deasphalting tradizionale

Sono le prime unità ad essere state sviluppate e non vengono oramai più utilizzate per l'elevato consumo energetico derivante dalla separazione del solvente.

Lo schema di processo è schematizzato in figura 10.3.

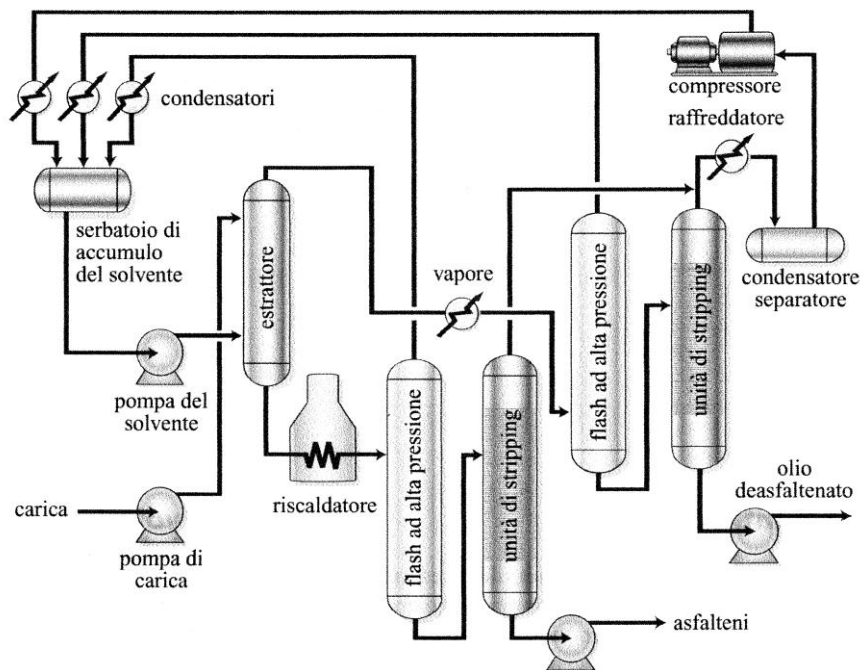


Fig. 10.3: unità di deasphalting tradizionale

La carica entra nell'estrattore dove entra in contatto con il solvente. Si ha quindi la separazione in solvente+DAO e frazione asfaltenica (in realtà una parte di solvente finisce anche in quest'ultima frazione, ma in quantità decisamente inferiore alla frazione contenente il deasfalto).

La corrente di solvente+DAO viene poi riscaldata fino allo stato di vapore tramite vapore (generalmente vapor d'acqua) e inviata in una unità di flash di alta pressione per una prima separazione del solvente (che viene inviato ai condensatori pre-serbatoio di accumulo del solvente); la successiva fase di separazione del solvente dal deasfalto avviene in una colonna di stripping tramite ulteriore vapore. Il solvente ottenuto in quest'ultimo modo, minore di quello ottenuto nella colonna di flash, viene condensato, compresso e inviato anch'esso ai condensatori pre-serbatoio del solvente.

Per recuperare la quantità di solvente finita insieme ai componenti asfaltenici, si esegue un riscaldamento della miscela solvente+asfaltenici in forno seguita dalla separazione in una unità di flash ad alta pressione e da una separazione in una colonna di stripping tramite vapore, analogamente a quanto fatto per la miscela contenente il deasfalto.

Per meglio comprendere la poca efficienza energetica di tale processo si può ricorrere alla rappresentazione nel diagramma pressione-entalpia di quanto accade al solvente contenuto nella frazione solvente+DAO dall'uscita dell'estrattore all'uscita della colonna di stripping. Tale rappresentazione si ha in figura 10.4.

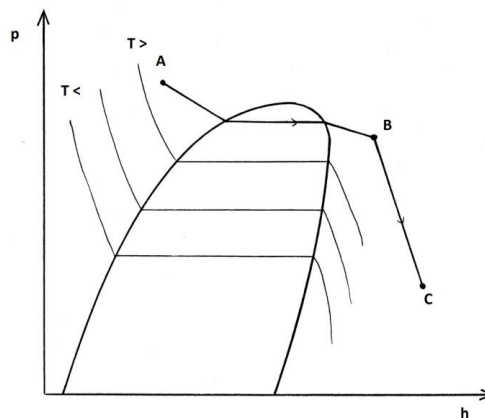


Fig. 10.4: percorso seguito dal solvente contenuto nella frazione con il deasfalto dall'uscita dell'estrattore all'uscita dello stripper

Il punto A corrisponde all'uscita dall'estrattore; da questo somministrando calore utilizzando vapore si arriva al punto B, corrispondente all'unità di flash, dove gran parte del solvente viene vaporizzato. Somministrando ulteriormente calore tramite vapore di stripping è possibile arrivare nel punto C, corrispondente all'uscita dalla colonna di stripping, e recuperare

un'ulteriore piccola parte di solvente. Si noti il grande quantitativo di calore che è necessario somministrare per recuperare il solvente.

Uno schema analogo è rappresentativo del percorso compiuto dal solvente presente nella frazione contenente gli asfalteni, ma essendo questo in quantità minore contribuisce in modo marginale al bilancio energetico.

#### 10.3.2. Unità di deasphalting a doppio effetto

Per ridurre le spese in energia per il recupero del solvente, una prima soluzione è stata quella di frazionare in vapore e liquido una parte dell'olio deasfaltenato prodotto in uno schema a singolo effetto. Il liquido viene tenuto a bassa pressione in modo tale da avere una temperatura di ebollizione al di sotto della temperatura di condensazione del vapore, tenuto invece ad alta pressione. Riunendo liquido e vapore in uno scambiatore di calore, il calore ceduto dal vapore viene utilizzato per far evaporare ulteriore solvente dall'olio deasfaltenato senza che avvenga la condensazione del vapore precedentemente separato.

Si può poi procedere in maniera analoga sull'olio deasfaltenato ottenuto dal doppio effetto ricavando così unità a triplo effetto.

#### 10.3.3. Unità ROSE

Sempre per la necessità di aumentare l'efficienza energetica nella fase di recupero del solvente, è stato sviluppato l'impianto di tipo ROSE, acronimo di Residuum Oil Supercritical Extraction. Come dice la sigla la maggior parte del solvente viene recuperato nella regione supercritica.

Uno schema dell'impianto è riportato in figura 10.5.

All'uscita dal separatore degli asfalteni, la miscela solvente+deasfalto subisce un primo riscaldamento in uno scambiatore sfruttando il calore del solvente supercritico in uscita dal separatore del DAO e un secondo riscaldamento utilizzando vapore o tramite il riscaldamento in forno. Tale miscela entra poi nel separatore del DAO, da cui il solvente supercritico, dopo aver riscaldato la miscela solvente+deasfalto come detto sopra, viene raffreddato e riutilizzato per la separazione iniziale. Dal separatore del DAO, il deasfalto passa in una unità di stripping per un ulteriore recupero del solvente rimasto tramite vapore di stripping. Per quanto riguarda la miscela solvente+asfalteni, all'uscita dal separatore degli asfalteni questa viene inviata in uno stripper per il recupero del solvente.

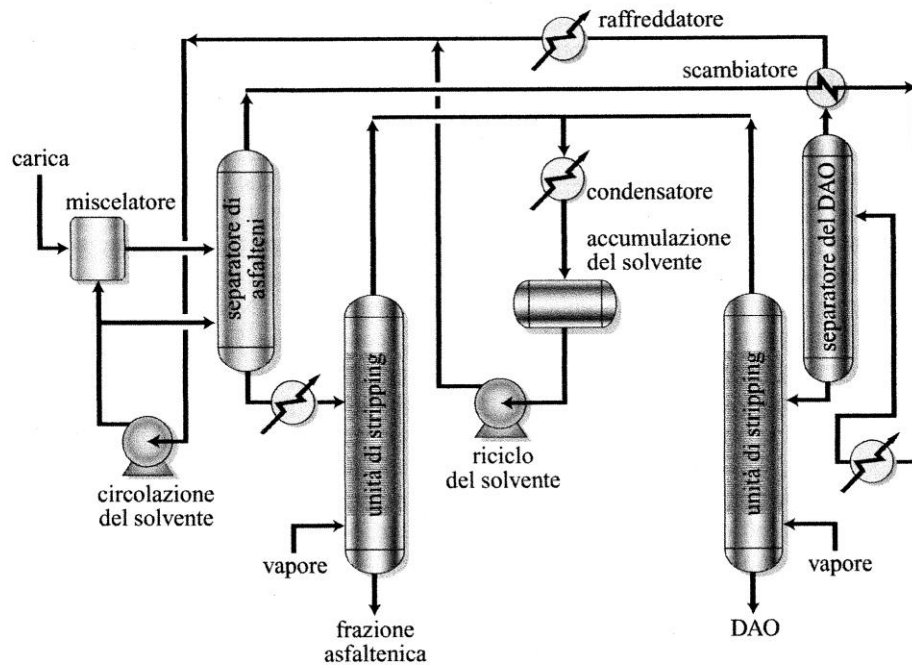


Fig. 10.5: schema di un impianto ROSE

Seguendo ancora una volta il percorso del solvente della frazione solvente+deasfalto nel diagramma pressione-entalpia si ottiene il percorso in figura 10.6.

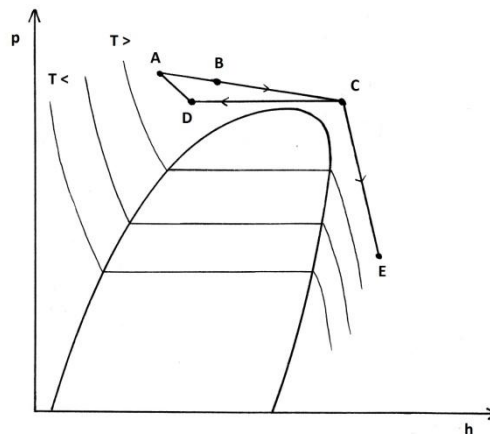


Fig. 10.6: percorso seguito dal solvente contenuto nelle frazione con il deasfalto in un impianto di tipo

ROSE

Il punto A, posto all'uscita dal separatore di asfaltini, si sovrappone abbastanza bene al punto A dell'impianto tradizionale a singolo effetto. Da A si arriva tramite il calore ceduto dal solvente supercritico al punto B e da qui tramite l'ulteriore riscaldamento al punto C,

corrispondente al separatore di DAO. Si noti che tale punto si trova nella regione supercritica del diagramma e che per arrivare a tale punto si è somministrato solamente calore sensibile, e non calore sensibile+calore latente come nell'impianto tradizionale; si nota già pertanto la migliore efficienza energetica. Nel separatore del deasfalto, si ha il recupero dell'85-93% del solvente, che condensa arrivando in D. La restante parte viene recuperata tramite un ulteriore riscaldamento nello stripper (punto E); dato che la quantità di solvente recuperata nello stripper è del 7-15% si nota anche qui la migliore efficienza dell'impianto ROSE. Considerando poi che il calore da A a B è calore di recupero, l'effettivo consumo energetico è dato dal salto entalpico tra B e C.

Anche in questo caso, il recupero del solvente presente nella frazione asfaltenica contribuisce in maniera marginale alla spesa energetica.

Si riporta in tabella 10.1 il consumo energetico delle varie unità descritte ponendo il valore 100 come riferimento per l'impianto ROSE:

Impianto	Consumo energetico
Evaporazione a singolo effetto	280
Evaporazione a doppio effetto	170
Evaporazione a triplo effetto	150
Unità ROSE	100

*Tab 10.1: consumo indicativo degli impianti di deasphalting*

#### 10.3.4. Variabili operative

- Tipo di solvente

I solventi utilizzati sono di tipo paraffinico.

Solventi con peso molecolare basso separano frazioni aventi un basso punto di ebollizione. Aumentando il peso molecolare quindi, aumenta la quantità di residuo da vuoto che si riesce a sciogliere nel deasfalto, ma così facendo aumentano anche le impurità. In linea di massima si utilizza il propano (il solvente con minor peso molecolare usato) per ottenere buoni oli di base per lubrificanti (bright stock), il butano per DAO da inviare all'idrocracking e il pentano per DAO da inviare al cracking catalitico.

Si possono utilizzare anche combinazioni di suddetti solventi con i seguenti vantaggi: si può variare la selettività del solvente e non occorre separare in maniera completa le varie paraffine ottenute per frazionamento del gas di cracking a olefine.

- Rapporto solvente/olio di alimento

Il rapporto S/O viene definito come il rapporto tra il volume di solvente e il volume di olio di alimento a 16°C.

Aumentando tale valore, aumenta la differenza di densità della miscela contenente il deasfalto, facilitandone la separazione. Di conseguenza si hanno rese maggiori.

- Temperatura nel separatore degli asfalteni

Aumentando la temperatura diminuisce la densità del solvente, ma dato che la solubilità è direttamente proporzionale alla densità del solvente, si riduce la resa di olio deasfaltenato.

#### 10.3.5.Utilizzo prodotti

- Deasfalto → idrocracking → cracking catalitico

→ cracking catalitico

→ conversione a olio lubrificante (deparafinizzazione e allontanamento degli aromatici)

- Frazione asfaltenica → olio combustibile

→ riduzione viscosità (tramite o visbreaking o aggiunta di distillati da cracking catalitico) → olio combustibile

→ aggiunta di oli aromatici → asfalto da pavimentazione

→ coking (utilizzando il deasphalting ROSE, la resa in distillati liquidi del coking è superiore al caso dell'alimentazione con residuo da vuoto)

→ ossidazione parziale → gas di sintesi contenenti idrogeno

# CAPITOLO 11

## Emissioni

I gas di raffineria che vengono immessi nell'atmosfera devono essere depurati dalle sostanze nocive che contengono, in particolare devono essere depurati dall' $H_2S$ , prodotto per idrodesolforazione, e dalla  $CO_2$ .

Si possono adottare processi in cui si ha il recupero in contemporanea di questi due "gas acidi"; è tuttavia preferibile eseguire separatamente il recupero per massimizzare l'estrazione prima di uno e poi dell'altro composto "acido".

### 11.1. Recupero dello zolfo

I gas ottenuti per idrodesolforazione non possono essere scaricati in atmosfera nè così come sono, per la presenza dell'inquinante  $H_2S$ , nè essere bruciati, poichè durante la combustione si libera  $SO_2$ , che si ossida con l'ossigeno dell'aria per formare  $SO_3$  che a sua volta reagisce con l'umidità per formare  $H_2SO_4$ .

Sono stati così sviluppati dei processi che permettono di recuperare lo zolfo dai gas acidi di idrodesolforazione (in realtà risulta possibile estrarre anche acido solforico ( $H_2SO_4$ ) ma si preferisce estrarre solamente zolfo dato che non è inquinante ed è più facile da maneggiare e da stoccare).

I principali processi di recupero dello zolfo possono essere classificati in base alle metodologie estrattive usate:

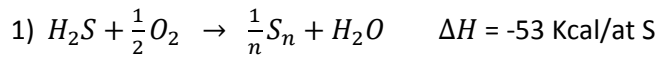
- ossidazione diretta con aria in presenza di catalizzatore;
- adsorbimento dell' $H_2S$  su un solido e conversione catalitica;
- conversione diretta durante l'assorbimento in un liquido;
- assorbimento in un liquido e ossidazione con aria.

Se per gli ultimi tre tipi di metodologie estrattive esistono diversi schemi di impianti, per la prima metodologia la scelta è unica: l'impianto di tipo Claus (o leggere varianti di questo).

### 11.1.1. Processo Claus

#### 11.1.1.1. Ossidazione teorica e ossidazione reale

La reazione teorica di ossidazione è la seguente:



Teorica poichè si utilizza  $H_2S$  puro e un rapporto  $O_2 / H_2S$  pari a 0,5.

Tale reazione di ossidazione viene condotta in due fasi: una prima fase ad alta temperatura (1000-1400°C) in cui avviene spontaneamente, e una seconda fase a temperatura più bassa (250-350°C) in presenza di un catalizzatore (a tale temperatura la reazione è praticamente bloccata). Tale salto di temperatura, che avviene in maniera repentina tramite quench, trova spiegazione nella varietà di possibili stati aggregazionali con cui si presenta lo zolfo alle varie temperature. Dalla figura 11.1 si nota come per temperature al di sopra di 900° l'unica forma stabile di zolfo è la forma  $S_2$ , per temperature comprese tra 400 e 600°C si ha una zona di sfavorevole equilibrio e per temperature al di sotto di 400°C risulta stabile la forma  $S_8$ . Per evitare il passaggio nella zona di equilibrio durante il raffreddamento, si interrompe bruscamente la reazione ancora quando la temperatura è elevata (da 1000 a 1400°C) e si porta la temperatura a 250-350°C.

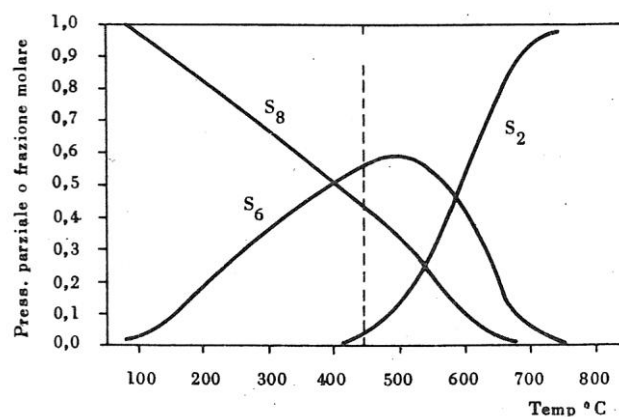
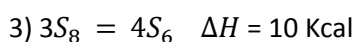
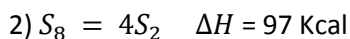


Fig. 11.1: forme molecolari dello zolfo

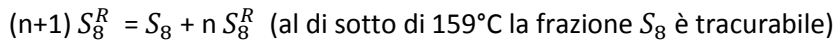
Tra le varie forme dello zolfo sussistono inoltre i seguenti equilibri in fase gassosa:



All'aumentare della temperatura, le costanti di equilibrio aumentano.



L'equilibrio che si ha in fase liquida è il seguente:



in cui  $S_8^R$  è lo stato solido dello zolfo nella configurazione rombica, ossia un anello ottoatomico.

Sempre considerando la reazione teorica 1 è possibile ricavare l'andamento delle curve di conversione rappresentato in figura 11.2

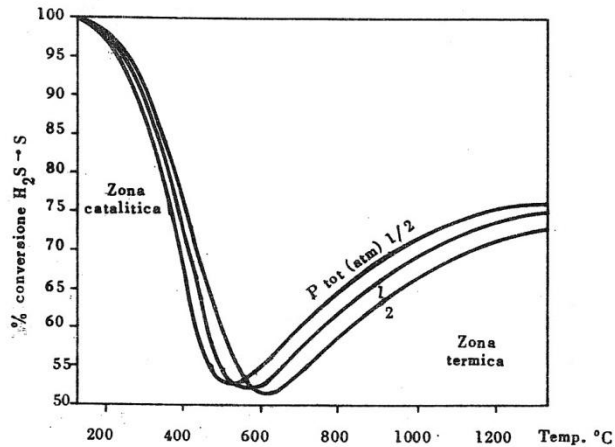


Fig. 11.2: conversione in zolfo in condizioni teoriche

Le curve presentano un andamento discendente per il comportamento della costante di equilibrio al variare della temperature delle reazioni 2 e 4. Si noti il diverso effetto della pressione nelle due zone: nella zona termica la formazione dello zolfo è favorita da pressioni basse, mentre nella zona catalitica da pressioni più elevate. Questo si spiega con il fatto che la formazione dello zolfo avviene con diminuzione di volume.

Nelle medesime condizioni ideali in cui vale la reazione 1, la massima formazione di zolfo si ha quando il rapporto  $O_2 / H_2S$  è leggermente superiore a 0,5, come si può notare dal diagramma di figura 11.3.

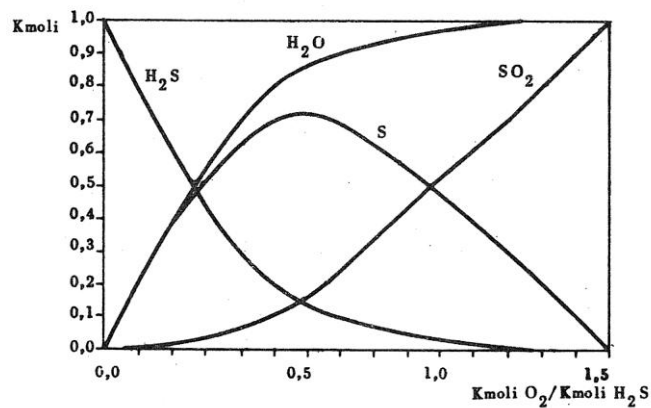
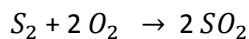


Fig. 11.3: quantità ottenibili in condizioni teoriche

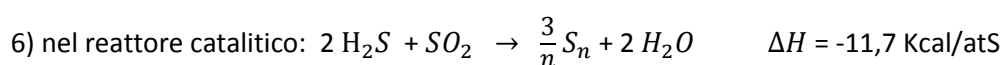
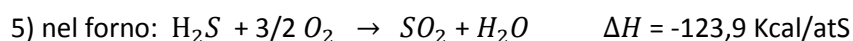
Le alimentazioni di  $H_2S$ , tuttavia, non sono mai pure ma contengono anche impurità come vapor d'acqua, idrocarburi e  $CO_2$ . La presenza degli idrocarburi, in particolare, determina che si abbia un surplus di ossigeno rispetto al teorico affinché possa avvenire anche la loro combustione. Bisogna pertanto tenerne conto per scrivere la 1 in maniera più consona a quanto realmente accade. Per avvicinarsi ulteriormente alla situazione reale occorre inoltre ricordare che ad alta temperatura parte dello zolfo si decompone secondo la seguente reazione:



#### 11.1.1.2. Schemi di processo

A seconda che la reazione di ossidazione con ossigeno venga condotta sull'alimentazione intera o solamente su una parte di questa si hanno il processo once-through e il processo split-stream rispettivamente.

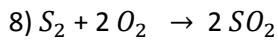
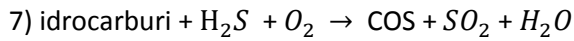
Nel processo split-stream, il primo ad essere stato sviluppato, solamente un terzo dell'alimentazione viene sottoposta ad ossidazione con ossigeno all'interno di un forno; i prodotti dell'ossidazione vengono poi uniti ai restanti due terzi di alimentazione per portare alla formazione di zolfo in un primo reattore catalitico (solitamente si usa bauxite come catalizzatore). Le reazioni teoriche sono le seguenti:



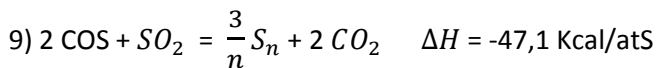
Dato che complessivamente risulta  $3H_2S + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow \frac{3}{n}S_n + 3H_2O$ , ossia la 1 con rapporti stechiometrici variati, in tale processo si può dire che la reazione di ossidazione viene suddivisa in due parti.

Considerando anche gli idrocarburi e la decomposizione dello zolfo, le reazioni diventano:

- nel forno



- nel reattore, oltre alla 6, avviene anche la reazione seguente:



Si noti dalle reazioni scritte, che la produzione di zolfo (ca. 82% del teorico) avviene solamente nel reattore e di come, facendo riferimento al caso teorico, il calore generato nel reattore secondo la reazione 6 sia pari a circa il 20% del totale calore generato (ossia il calore generato nella 1); quest'ultimo fatto permette di mantenere la temperatura a livelli accettabili per il corretto funzionamento dei catalizzatori.

Lo split-stream viene utilizzato quando la percentuale di  $H_2S$  nell'alimentazione sia modesta, meno del 25%. Se infatti si eseguisse la reazione di ossidazione con ossigeno su tutta l'alimentazione, il calore generato dalla combustione dell' $H_2S$  verrebbe disperso in seno alla massa fluida e pertanto non si raggiungerebbero le temperature elevate che invece sono necessarie nella prima fase del processo.

Qualora invece il contenuto di  $H_2S$  sia elevato si ricorre all'impianto once-through. Seconda tale schema l'alimentazione intera passa prima nel forno, dove in questo caso, oltre alle reazioni 7 e 8 si ha anche la reazione di ossidazione con ossigeno che porta alla formazione di zolfo: in questa fase si ottiene ca. il 60% del totale zolfo prodotto. Nel reattore la conversione viene completata secondo la 6 e la 9 come nello split-stream ottenendo un rendimento del 26%. La conversione totale del sistema once-through, pari ad 86% del teorico, risulta quindi maggiore di quella del processo split-stream. Altro vantaggio del sistema once-through è la maggior possibilità di recupero termico; se tuttavia l'alimentazione contiene una notevole quantità di idrocarburi è da preferire lo split-stream poichè comporta un minor deposito carbonioso sul catalizzatore.

Per avere rese soddisfacenti, in entrambi i casi si adottano più reattori, con a valle di ciascuno un condensatore per estrarre lo zolfo liquido prodotto. Per mantenere la temperatura di 250-350°C sono necessari dei riscaldamenti intermedi.

Le variabili operative principali di entrambi i processi sono le seguenti:

- il mantenimento delle temperatura a livelli ottimali; in particolare è necessario far sì che il raffreddamento all'uscita dal forno sia il più rapido possibile per impedire di entrare nella fase di equilibrio dello zolfo;
  - in ambiente assolutamente anidro,  $H_2S$  e  $SO_2$  non reagiscono; occorre pertanto assicurare un certo quantitativo di vapor d'acqua (una quantità eccessiva però sposta a sinistra l'equilibrio della 6);
  - per evitare che lo zolfo si depositi sul catalizzatore, la soglia di temperatura minima è data dal punto di rugiada dello zolfo; una parte di zolfo però condensa ugualmente, insieme a solfati e ad altri composti ottenuti per sinterizzazione e questo impedisce la rigenerazione completa del catalizzatore, che viene rigenerato solo parzialmente eliminando i depositi carboniosi.
- Per quanto riguarda i gas di coda di un impianto di tipo Claus, questi contengono da 0,5 al 3% in peso di  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $COS$ ,  $CS_2$  e vapori di zolfo, e per la rimanente parte da azoto,  $CO$ ,  $CO_2$  e tracce di idrogeno. I gas di coda possono essere o bruciati oppure trattati ulteriormente in vario modo per limitare le emissioni nocive (per esempio con trattamenti di decarbonatazione).

#### 11.1.2.Processi di adsorbimento dell' $H_2S$ su un solido e conversione catalitica

Lo schema di impianto maggiormente utilizzato è l'impianto di tipo Haines, in cui l'idrogeno solforato, dopo essere stato adsorbito da zeoliti sintetiche, reagisce secondo la reazione 6 (si fa riferimento al caso teorico per semplicità espositiva) con una corrente calda di  $SO_2$  ottenuta bruciando parte dello zolfo estratto. Le zeoliti agiscono anche da catalizzatore, oltre che da setaccio molecolare, e vengono rigenerate dalla corrente di  $SO_2$ .

#### 11.1.3.Processi di conversione diretta dell' $H_2S$ durante l'assorbimento in un liquido

In questi processi l' $H_2S$  viene estratto utilizzando un solvente organico, nel quale si introduce  $SO_2$  per far avvenire la reazione di ossidazione secondo la 6 (si fa riferimento al caso teorico per semplicità espositiva) . Anche in questo caso la corrente di  $SO_2$  viene ottenuta bruciando parte dello zolfo estratto. La funzione di catalizzatore sembra esser svolta dall'acqua presente nella soluzione; tuttavia al crescere della quantità d'acqua che si ottiene con il procedere della reazione, la capacità catalitica si riduce. Si fissa pertanto un limite del 5% per la concentrazione d'acqua di fondo nel reattore.

I solventi più usati sono soluzioni di glicol. Solitamente si lavora con un eccesso di  $SO_2$  per favorire la reazione di ossidazione. Tali processi sono vantaggiosi sia nella separazione dello

zolfo, che è finemente suddiviso e rimane in sospensione sul solvente, sia per la flessibilità che offrono, a tal punto da sostituire il processo Claus quando l'alimentazione è povera in  $H_2S$  e ricca in idrocarburi e  $CO_2$ .

Il principale processo di questo tipo è il processo Townsend-Reid.

#### 11.1.4. Processi di assorbimento dell' $H_2S$ in un liquido e ossidazione con aria

In questi processi l' $H_2S$  viene assorbito in una soluzione leggermente alcalina contenente trasportatori di ossigeno. Attraverso l'introduzione di aria si ha la rigenerazione della soluzione e la conversione a zolfo elementare; quest'ultimo si raccoglie come schiuma sulla superficie della soluzione rigenerata per essere così separato facilmente per filtraggio o per centrifugazione.

Tali processi presentano i seguenti due svantaggi:

- maggiore è la quantità di  $H_2S$ , maggiore sono le dimensioni del reattore;
- la capacità assorbente è modesta.

Risultano pertanto inadatti a grandi volumi con elevate concentrazioni di  $H_2S$ .

Tra i processi di questo tipo si ricorda il processo Gianmarco-Ventroccke per l' $H_2S$ .

## **11.2. Recupero della $CO_2$**

Per quanto riguarda la  $CO_2$ , la principale emissione responsabile dell'effetto serra, può essere separata dai gas di raffineria per essere utilizzata in forma solida come ghiaccio secco oppure per produrre altre sostanze di applicazione industriale, per esempio l'urea.

Tra i processi che estraggono l'anidride carbonica dai gas di raffineria se ne riportano di seguito alcuni.

- Processi con setacci molecolari

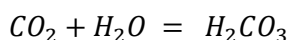
Risultano vantaggiosi quando il gas depurato deve contenere un livello molto basso di anidride carbonica e quando il gas da depurare contiene esso stesso una percentuale ridotta di tale gas (meno dell'1,5% ca.);

- Processo di lavaggio con acqua

È il processo più utilizzato.

La solubilità dell'anidride carbonica in acqua segue la legge di Henry (secondo cui la solubilità di un gas in un solvente aumenta in maniera proporzionale alla pressione se

non vi è combinazione chimica tra gas e solvente) soltanto per pressioni parziali da ca. 0,0005 atm fino a poche atmosfere in quanto l'anidride tende a reagire con l'acqua secondo la reazione seguente:



Tuttavia la quantità maggiore di  $CO_2$  rispetto a  $H_2CO_3$ , fa sì che l'assorbimento fisico prevalga su quello chimico. Pertanto la solubilità mantiene andamento lineare crescente con la pressione anche per pressioni superiori all'atmosferica. La solubilità aumenta anche con l'aumento della temperatura.

Uno schema del processo è riportato in figura 11.4. In tale configurazione, l'acqua scaricata dalla torre di assorbimento passa attraverso una turbina calettata sullo stesso asse della pompa di alimento alla torre di assorbimento; così facendo si ha un recupero del 40% dell'energia di pompaggio. L'acqua passa poi nell'unità di flash dove cede i gas che ha assorbito subendo così una prima rigenerazione. Per una rigenerazione completa, si invia l'acqua che si raccoglie sul fondo dell'unità di flash ad un trattamento con aria.

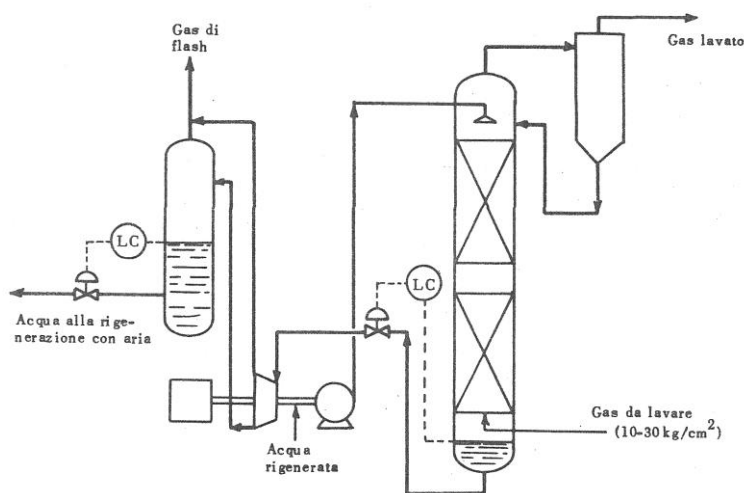
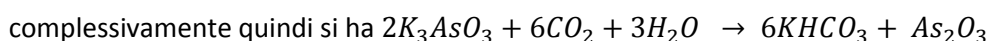
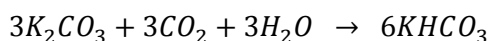
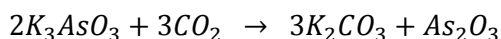


Fig. 11.4: impianto di lavaggio con acqua per il recupero della  $CO_2$

- Processo Gianmarco-Vetrocoke per  $CO_2$

Si utilizza un assorbente costituito da carbonato di potassio additivato di anidride arseniosa.

Le reazioni sono le seguenti:



La presenza di idrogeno solforato deve essere minima ( $\leq 10\text{ppm}$ ) altrimenti viene assorbito in maniera irreversibile dalla soluzione impedendo così la rigenerazione. Un vantaggio di tale processo è l'inibizione della corrosione da parte dei sali di arsenico; non occorre pertanto utilizzare acciaio particolarmente pregiato.

## PARTE III



## CAPITOLO 12

### Recupero di idrogeno da idrocarburi

#### 12.1.Introduzione

Nonostante lo steam cracking a olefine e il reforming catalitico forniscano un certo quantitativo di idrogeno, questo non risulta sufficiente per soddisfare la domanda sia a livello interno dell'impianto di raffinazione del petrolio (in particolare l'idrocracking) sia a livello esterno (l'idrogeno è uno tra i più importanti intermedi dell'industria chimica, poichè viene utilizzato per la produzione di ammoniaca e di metanolo).

Occorre pertanto adottare altri sistemi per ottenere l'idrogeno.

Le due fonti da cui attualmente si può ricavare idrogeno sono l'acqua e gli idrocarburi. Per quanto riguarda gli idrocarburi, si ricava idrogeno principalmente dal metano, anche se possono essere utilizzati idrocarburi liquidi, in particolare la virgin naphta, benzina leggera di prima distillazione.

Le tre vie industriali per ottenere idrogeno dagli idrocarburi sono le seguenti:

- conversione con vapor d'acqua (processo noto come steam reforming);
- ossidazione parziale con ossigeno;
- ossidazione mista con vapor d'acqua e ossigeno.

Le considerazioni di seguito svolte verranno fatte assumendo come alimentazione un'alimentazione derivante da un processo petrolchimico, ma possono essere estese anche al caso del metano.

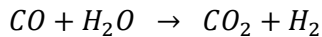
#### 12.2.Steam reforming

Tale processo, il principale a livello industriale, avviene in quattro fasi.

1) Nella prima fase si ha la conversione dell'alimentazione in un gas ricco di idrogeno e di CO all'interno del reattore di reforming in presenza di un catalizzatore secondo la seguente reazione:

alimentazione + acqua → CO + idrogeno

2) Nella seconda fase la miscela ottenuta nel reattore di reforming passa nel convertitore dove avviene la conversione catalitica del CO:

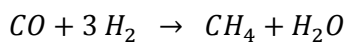


Tale reazione avviene utilizzando ossido di ferro, in una prima fase ad alta temperatura, e un catalizzatore a base di rame e zinco nella seconda fase a più bassa temperatura.

Una parte di CO, tuttavia, non viene convertita.

3) Nella terza fase si ha la decarbonatazione, ossia la rimozione della  $CO_2$ , adottando una delle possibili procedure descritte al paragrafo 11.2.

4) Nell'ultima fase il CO non convertito durante la seconda fase, viene convertito in metano reagendo con una parte dell'idrogeno prodotto:



Oltre a suddette reazioni, come reazioni secondarie si hanno:

- la pirolisi degli idrocarburi dell'alimentazione: idrocarburi  $\rightarrow$  carbonio + idrogeno ;
- la reazione di Boudouard:  $2 CO \rightarrow CO_2 + C$  .

Entrambe quindi portano alla formazione di carbonio libero che va a depositarsi come coke sulle pareti delle tubazioni e sui centri attivi dei catalizzatori; tuttavia, dato che sono entrambe sfavorite ad alta temperatura si può determinare una combinazione di temperatura e di pressione secondo lo schema in figura 12.1 per cui non si ha formazione di carbonio libero.

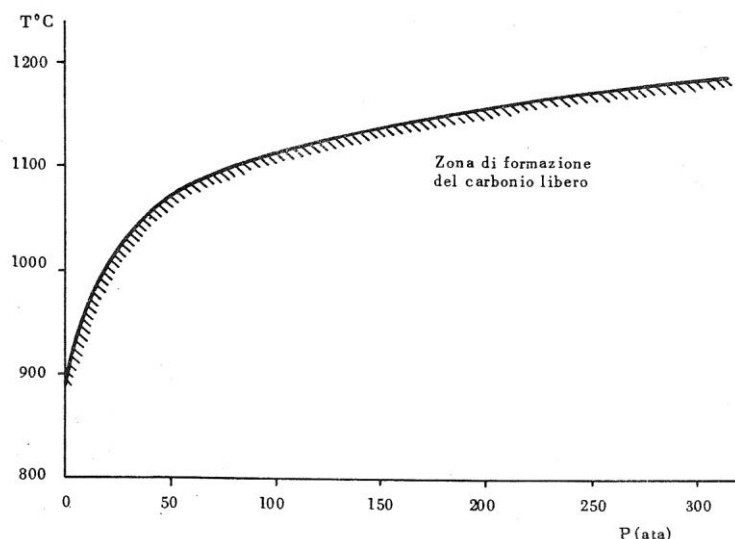


Fig. 12.1: zona di formazione del carbonio libero

La formazione di coke risulta poi favorita da elevati valori del rapporto C/H dell'alimentazione.

Un valore elevato del rapporto vapore/C, invece, favorisce la reazione che avviene nel reattore.

Per aumentare la resa del processo e la qualità del prodotto si può agire sui seguenti parametri:

- pressione e temperatura: aumentando la pressione la conversione del CO e la decarbonatazione risultano più efficaci; per bilanciare la reazione dei reforming bisogna però aumentare la temperatura;
- alimentazione: conviene utilizzare alimentazioni con rapporti C/H bassi, ma con le frazioni liquide questo non è possibile; occorre pertanto bilanciare aumentando il rapporto vapore/C (anche se questo non rimedia molto, dato che l'effetto negativo dell'elevato rapporto C/H è preponderante);
- desolforazione: dato che la disattivazione del catalizzatore è favorita dalla presenza di zolfo oltre che dal carbonio libero, prima dell'ingresso nel reattore di reforming è opportuno eseguire una idrodesolforazione.

### **12.3.Processo di ossidazione parziale con ossigeno e processo di ossidazione mista**

Nel processo di ossidazione parziale con catalizzatore si ripresenta il principale inconveniente dello steam reforming, ossia il range molto stretto di alimentazione sia in termini di rapporto C/H, per evitare di avere deposito coke, sia in termini di purezza, per evitare di avere formazione di composti indesiderati (in particolare composti dello zolfo).

Per risolvere tale problema ed avere quindi una maggior possibilità di scelta per quanto riguarda l'alimentazione, è stato sviluppato il processo di ossidazione parziale con ossigeno di tipo termico. La mancanza di catalizzatori permette così di avere un range di alimentazioni molto ampio (dal metano all'olio combustibile residuo) con un certo grado di impurezze, pur mantenendo una qualità del prodotto finale al pari di quella dello steam reforming.

Per contro il costo per ottenere l'ossigeno è elevato e la reazione di ossidazione con ossigeno è fortemente esotermica. Per risolvere il problema dello smaltimento del calore si ricorre all'iniezione nel reattore anche di vapor d'acqua in modo tale da far avvenire reazioni endotermiche che smaltiscano gran parte del calore generato dall'ossidazione con ossigeno. Si hanno così processi di ossidazione mista con ossigeno e vapor d'acqua.

In questi ultimi rientrano il processo Texaco e il processo Shell.

### 12.3.1.Processo Texaco

Come alimentazione si utilizza una miscela composta da idrocarburi, ossigeno e vapor d'acqua. Fondamentale è garantire la corretta miscelazione tramite un adeguato sistema di iniezione. La miscela viene preriscaldata e inviata nel reattore dove avvengono le reazioni seguenti:

idrocarburi + ossigeno  $\rightarrow$   $CO_2$  + acqua (fortemente esotermica)

idrocarburi + acqua  $\rightarrow$  CO + idrogeno (endotermica)

idrocarburi +  $CO_2$   $\rightarrow$  CO + idrogeno (endotermica)

I gas caldi vengono poi raffreddati tramite quench diretto facendo gorgogliare i gas all'interno dell'acqua di raffreddamento.

Segue poi l'abbattimento della fuliggine residua tramite concentrazione di questa e successivo assorbimento in olio combustibile.

Si ha poi la conversione del CO, e i consueti processi di allontanamento della  $CO_2$  e di recupero dell'eventuale idrogeno solforato trattati nel capitolo 11.

### 12.3.2.Processo Shell

Differisce dal precedente per l'utilizzo di un quench indiretto (i gas caldi entrano in una caldaia al cui interno vi sono uno o più tubi elicoidali in cui circola l'acqua di raffreddamento) e per un diverso sistema di recupero della fuliggine.

# CAPITOLO 13

## Olefine e diolefine

### 13.1. Cracking a olefine

Le olefine si ricavano tramite un processo di cracking termico.

#### 13.1.1. Olefine principali e materie prime

A rivestire maggiore importanza tra le olefine è l'etilene ( $C_2H_4$ ), prodotto intermedio che viene utilizzato per ottenere derivati di grande consumo, tra cui il polietilene e lo stirene.

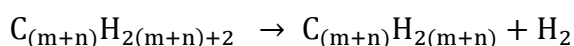
La miglior resa in etilene viene garantita dall'etano, utilizzato negli USA; nel caso di Europa e Giappone si utilizza invece una benzina leggera di prima distillazione, la "virgin naphta". Un certo quantitativo di olefine, da  $C_2$  a  $C_4$ , può anche essere estratto dai gas di raffineria; gasoli e grezzi anche se di buona qualità hanno invece una resa limitata in etilene.

Se si fa riferimento alla composizione, benzine paraffiniche hanno rese maggiori in etilene di quelle nafteniche, che invece hanno rese maggiori in propilene e butadiene: dai gas ottenuti dal cracking termico a olefine si può infatti ottenere un'altra olefina, il propilene, (come si vedrà al paragrafo 13.1.3) ed anche la principale diolefina, il butadiene (come si vedrà al paragrafo 13.2.1.1). Propilene e butadiene stanno acquisendo una notevole importanza come intermedi dell'industria chimica.

#### 13.1.2. Reazioni chimiche e variabili operative

Le due principali reazioni che avvengono nel cracking a olefine sono le seguenti:

1) deidrogenazione (rottura del legame C-H)

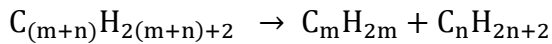


Si può ricavare tramite correlazioni di tipo empirico basate sul diagramma di Francis (diagramma in cui si riporta l'andamento dell'energia libera di formazione  $\Delta G$  in funzione della temperatura) la seguente relazione:

$$\Delta G = 31664 - 33,6 T \text{ (in K)}$$

Si nota pertanto che  $\Delta G \leq 0$  per  $T \geq 942 \text{ K (669}^\circ\text{C)}$ .

2) cracking (rottura del legame C-C) vero e proprio



Anche in questo caso si può ricavare utilizzando il diagramma di Francis una relazione del tipo:

$$\Delta G = 19058 - 33,6 T \text{ (in K)}$$

Si nota pertanto che  $\Delta G \leq 0$  per  $T \geq 567 \text{ K (294}^\circ\text{C)}$ .

Dal confronto tra i valori di temperatura ottenuti è facile constatare che la rottura del legame C-C è favorita termodinamicamente rispetto alla rottura del legame C-H (per l'etano e l'isobutano è il contrario).

Come possibili reazioni secondarie può avvenire la polimerizzazione, se si è sopra ai  $600^\circ\text{C}$ , delle olefine prodotte con conseguente formazione di diolefine.

Da notevole importanza è il fatto che aumentando il numero di atomi di carbonio della molecola iniziale la temperatura di cracking diminuisce. Molecole grandi favoriscono la reazione anche dal punto di vista cinetico, poichè si decompongono rapidamente.

Dato che il cracking termico è una reazione di cracking radicalico a catena che deve essere interrotto bruscamente (quench) per evitare la formazione di prodotti non voluti, occorre controllare adeguatamente le variabili di processo.

Di particolare importanza nel controllo del processo è la correlazione temperatura-tempo di permanenza; per ottimizzare la produzione si è cercato di innalzare la temperatura per ridurre i tempi, ma così facendo si ottengono anche prodotti indesiderati (se la temperatura è eccessiva si può formare coke in notevole quantità).

Un ruolo importante viene svolto anche dalla pressione, il cui valore viene determinato dal vapore acqueo utilizzato: alte pressioni favoriscono la resa in prodotti liquidi, basse pressioni favoriscono la resa in olefine leggere. Questo perchè le alte pressioni inibiscono la deidrogenazione e favoriscono le reazioni secondarie di polimerizzazione e di condensazione.

### 13.1.3. Schema di processo e separazione

Come accennato, dopo la reazione di cracking in forno tramite riscaldamento diretto o indiretto, la miscela di idrocarburi e di vapore viene raffreddata bruscamente (quench); da qui si passa ad un condensatore in cui condensano l'acqua e gli oli, mentre il vapore (contenente anche una parte di incondensabili che non si sono separati, in particolare i  $C_{5+}$ ) passa in un sistema di distillazione frazionata: il gas di cracking viene inviato ad una demetanizzatrice in cui si separano l' $H_2$  e il  $CH_4$  dall'etilene, dall'etano, da  $C_3$  e da  $C_4$ . Tramite il passaggio in una

deetanizzatrice, in uno splitter per  $C_2$  e in uno splitter per  $C_3$  e  $C_4$  si ottengono i vari prodotti come schematizzato in figura 13.1.

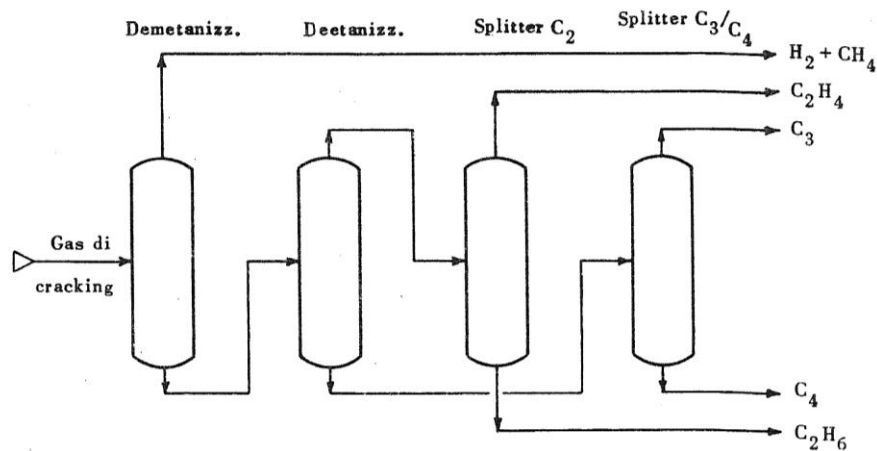


Fig. 13.1: possibile schema di frazionamento del gas di cracking

Secondo altre configurazioni, analoghe a questa, vi è un'ulteriore separatore intermedio per ottenere i  $C_5$  dal separatore finale.

Il propilene si ottiene poi per ulteriore frazionamento sia dei  $C_3$  sia dei  $C_4$ , mentre il butadiene da frazionamento dei soli  $C_4$  (come descritto al paragrafo 13.2.1.1).

## 13.2. Diolfine

Le più importanti diolfine sono il butadiene-1,3 e l'isoprene.

### 13.2.1. Butadiene

Viene utilizzato per la produzione della gomma SBR ("Styrene butadiene rubber"), della plastica ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene) e di altri importanti elastomeri.

#### 13.2.1.1. Estrazione del butadiene dai $C_4$ del cracking a olefine

Come visto nel paragrafo 13.1.3, dai gas di cracking delle olefine si può separare la frazione dei  $C_4$ . A seconda delle condizioni in cui vengono effettuati il cracking e il frazionamento, la composizione di tale frazione può variare, ma mediamente la concentrazione di butadiene è molto elevata (in alcuni casi di circa il 50%). Risulta pertanto conveniente recuperare il butadiene da tale frazione, anche perchè il valore che la frazione  $C_4$  rimanente acquista è

maggiore con l'eliminazione del butadiene, in quanto aumenta il suo campo di utilizzo (come  $C_4$  contenete butadiene può essere utilizzata solamente come combustibile).

Gli schemi degli impianti di estrazione sono alquanto complessi e si sviluppano in un primo stadio di estrazione vera e propria in presenza di solvente selettivo (che poi tanto selettivo non è come si vedrà) e in un secondo stadio di purificazione.

Si descrive per completezza di esposizione il procedimento BASF di estrazione-distillazione con solvente NMP (N-metilpirrolidone; altri solventi usati sono l'acetonitrile, la dimetilformammide, ecc...), il cui schema è riportato in figura 13.2.

Secondo tale schema, la frazione dei  $C_4$  entra nella colonna di estrazione (1) in cui iniettando il solvente e acqua in controcorrente, si ha la separazione dei buteni come prodotti di testa e della miscela solvente-composti insaturi sul fondo; il solvente infatti lega facilmente con i composti insaturi presenti, non soltanto con il butadiene, ed è qui il limite del solvente. La miscela passa poi in una colonna di rettifica (2) da cui si prelevano, dalla testa della colonna, i buteni che son stati trascinati in soluzione per rimandarli alla colonna di estrazione, il solvente e l'acqua, dal fondo della colonna, da inviare al degasatore (4) e infine il butadiene grezzo, da metà colonna. Quest'ultimo entra nel lavatore-estrattore secondario (3) dove avviene il contatto nuovamente con solvente ed acqua in controcorrente; la miscela prelevata dalla testa del reattore passa poi nella colonna di estrazione del propino (5). Infine, dal fondo di quest'ultima colonna si raccoglie la miscela da inviare alla colonna di purificazione del butadiene (6). I gas del degasatore vengono compressi e rimandati in circolo.

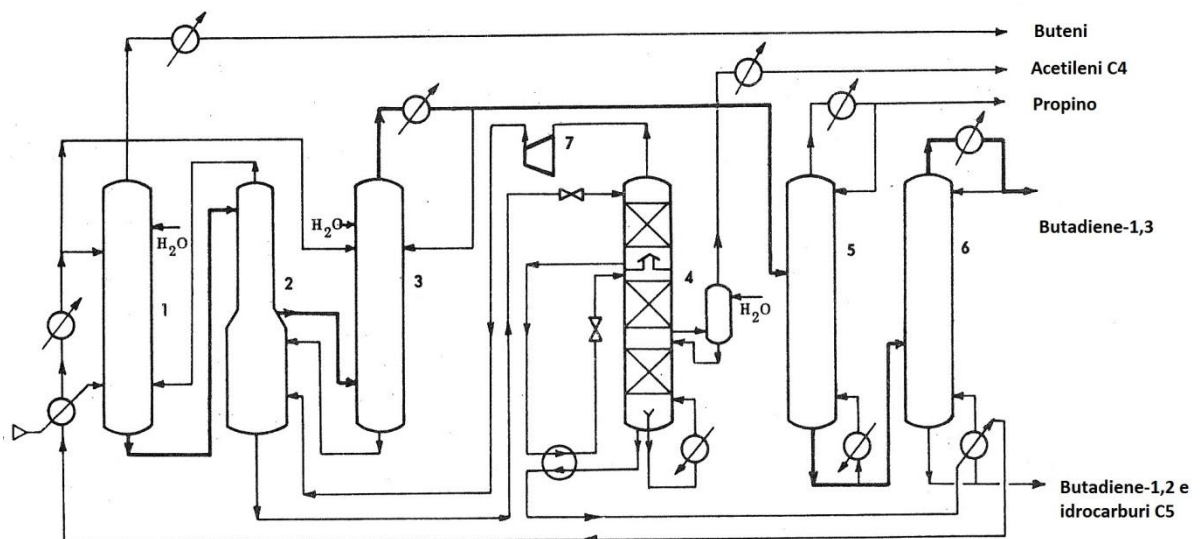


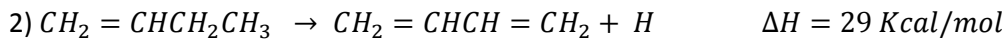
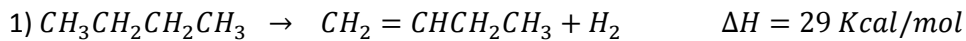
Fig. 13.2: processo BASF con NMP



### 13.2.1.2. Produzione del butadiene per deidrogenazione

Come ulteriore via per produrre il butadiene si può ricorrere alla deidrogenazione dell'n-butano e dell'1-butene.

Nel caso del butano la reazione è la seguente:



Naturalmente nel caso dell'1-butene si ha solamente la 2.

Le due reazioni sono simili termodinamicamente e cinematicamente (dal diagramma di Francis si ottiene che  $\Delta G$  va a zero a 620°C e a 840°C rispettivamente per la 1 e la 2), tuttavia, come visto nel paragrafo 13.1.2, la rottura del legame C-H nell'n-butano è più difficile da realizzarsi rispetto alla rottura del legame C-C; la deidrogenazione può avvenire pertanto solamente in presenza di un catalizzatore selettivo che non influisca però sulla rottura del legame C-C (in realtà anche questo si rompe, ma in tempi molto più lunghi rispetto alla deidrogenazione).

Come condizioni operative la temperatura deve rimanere sotto i 700°C e pressione deve essere bassa per favorire la reazione. Si può controllare la pressione tramite vapor d'acqua, ma se i catalizzatori sono sensibili all'acqua, si ricorre ad altri sistemi. In quest'ultimo caso la rigenerazione del catalizzatore avviene con aria; così facendo, però, la rigenerazione è molto frequente dato che l'aria non permette la trasformazione del coke in CO e CO<sub>2</sub> come invece può fare l'acqua.

I processi che utilizzano la deidrogenazione sono la deidrogenazione endotermica (basata sulla reazioni 1 e 2), e la ossideidrogenazione.

- Deidrogenazione endotermica

Il processo più noto per la deidrogenazione è l'Houdry, che lavora a pressione inferiore all'atmosferica e in assenza d'acqua, dato che utilizza come catalizzatore Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (inattivo con acqua).

In questo processo, che può usare come alimentazione sia l'n-butano sia l'1-butene o alimentazioni miste, l'alimentazione, dopo essere stata riscaldata alla temperatura necessaria in forno, passa in almeno tre reattori in serie (il numero dei reattori viene stabilito in modo tale da avere un funzionamento continuo a valle di questi nonostante i tempi morti dettati dalla rigenerazione) dove la reazione si sviluppa in modo adiabatico ciclico: il calore necessario al procedere della reazione viene fornito dalla combustione dei depositi carboniosi sul catalizzatore (combustione che avviene insufflando aria calda). All'uscita dai reattori si esegue un quench per arrestare bruscamente la reazione e non avere sottoprodotti.

- Ossideidrogenazione

Oltre alle reazioni 1 e 2 avviene anche la reazione di ossidazione dell'idrogeno liberato dalle reazioni suddette:



Come si vede sommando i  $\Delta H$  delle tre reazioni, la reazione complessiva è autotermica.

L'ossideidrogenazione può essere diretta o in presenza di un alogeno.

Vantaggi dell'ossideidrogenazione rispetto all'idrogenazione sono le minori temperature richieste e la maggior selettività dei catalizzatori.

Per quanto riguarda i processi per la separazione e la purificazione del butadiene nei processi che utilizzano la deidrogenazione questi sono leggermente diversi da quelli descritti nel paragrafo 13.2.1.1 poiché il quantitativo di butadiene con cui si trovano a lavorare è inferiore (la conversione in butadiene è del 30-40%) ed anche per la presenza di idrogeno. Occorre pertanto tener conto di questi aspetti nel dimensionamento dell'impianto, per esempio provvedendo ad installare una colonna di separazione dell'idrogeno; per il resto lo schema è lo stesso di quello del paragrafo suddetto.

### 13.2.2. Isoprene

Gli scopi per cui viene prodotto sono la realizzazione di un elastomero che riproduce le caratteristiche della gomma naturale e la produzione della gomma butile (copolimero dell'isobutilene con piccole quantità di isoprene).

Anche l'isoprene (2-metilbutadiene-1,3) si può ricavare dai  $C_5$  dei gas di cracking delle olefine, ma data la scarsa concentrazione in tale frazione non risulta vantaggioso far questo.

Si preferisce pertanto ricorrere ad altre vie economicamente più vantaggiose, alcune qui solamente citate: la deidrogenazione dell'isopentano e di isopenteni con processi e reazioni analoghe a quelle del butadiene e il processo "Goodyear-SD", che parte dalla dimerizzazione del propilene a 2-metilpentene-2.

## CAPITOLO 14

### Aromatici

Gli idrocarburi aromatici estratti dal petrolio sono il benzene, i BTX e la naftalina.

#### 14.1. Alimentazioni

Le alimentazioni principali per la produzione di aromatici sono i riformati catalitici (da  $C_6$  a  $C_8$ ) e le benzine ottenute dal cracking a olefine. In passato si utilizzava anche carbon coke, ma ormai questo non si utilizza più.

A differenza dei riformati catalitici che nelle parte non aromatica contengono prevalentemente paraffine ramificate, e quindi composti saturi, le benzine del cracking a olefine contengono composti insaturi, prevalentemente olefine, diolefine e acetileni, che rendono difficoltosa la separazione degli aromatici. Pertanto, se i riformati catalitici non necessitano di alcun pretrattamento prima dell'estrazione degli aromatici, le benzine di pirolisi devono subire un pretrattamento di idrogenazione selettiva che può essere realizzata in due stadi: nel primo stadio si applica una "idrogenazione a freddo" (senza ausilio di calore) alla frazione  $C_5$  - 210°C con lo scopo di ottenere una idrogenazione selettiva delle diolefine e degli acetileni di tale frazione; nel secondo stadio, che riguarda invece le frazioni  $C_6$  -  $C_8$ , si saturano le restanti olefine e diolefine e si desolfora l'alimentazione per l'estrazione.

#### 14.2. Estrazione degli aromatici con solventi

Una volta che si ha a disposizione la miscela di partenza formata da idrocarburi saturi e da composti aromatici, occorre separare gli aromatici. La metodologia più adottata a livello industriale per far questo è l'estrazione con utilizzo di solventi.

L'estrazione con solvente si utilizza poichè presenta una serie di vantaggi:

- intervallo di temperature e di pressione non rigoroso;
- i solventi, grazie alla loro stabilità chimico-fisica, hanno elevata efficienza nella separazione;

- i solventi costano relativamente poco, durano a lungo, se ne usano quantità relativamente ridotte e non sono tossici nè inquinanti in maniera eccessiva.

Sfruttando la diversa solubilità nel solvente da parte degli aromatici e dei composti saturi è infatti possibile formare una soluzione solvente-aromatici, l'estratto, separata dalla parte non aromatica, il raffinato (In realtà anche nella parte non aromatica è presente del solvente, ma in quantità decisamente ridotta); dato il diverso peso specifico di estratto e di raffinato, la loro separazione risulta agevole. Per ottenere gli aromatici dall'estratto si sfrutta poi il diverso punto di ebollizione del solvente rispetto agli aromatici che compongono l'estratto.

E' stato riscontrato che la separazione degli aromatici dai composti saturi risulta possibile dall'instaurarsi di un legame tra sostanze donatrici e sostanze accettatrici di elettroni: gli aromatici, infatti, possono fungere da donatori di elettroni in presenza di accettori, accettori che sono rappresentati dal solvente.

Alcuni solventi possono formare soluzioni omogenee difficili da separare; per ovviare a tale problema si ricorre all'introduzione di acqua nel reattore. Aumentando la quantità di acqua diminuisce la quantità di estratto ma se ne aumenta la qualità.

Per quanto riguarda le fasi dell'estrazione degli aromatici con solvente, le fasi del processo sono l'estrazione vera e propria, il frazionamento degli aromatici e il recupero con rigenerazione del solvente. Si riportano, come esempi di estrazione, il processo UDEX e il processo al solfolano. I processi di frazionamento e di rigenerazione del solvente descritti per il processo UDEX vengono adottati anche dagli altri tipi di impianti.

#### 14.2.1. Processo UDEX (UOP)

E' stato il primo ad essere utilizzato ed oramai è in disuso. Utilizza come solvente una soluzione acquosa di glicoli.

##### a) Estrazione

Le parti fondamentali sono la colonna di estrazione, la colonna di stripping e le colonne di lavaggio. L'alimentazione entra a circa metà dell'estrattrice, una colonna a piatti, mentre il solvente viene inserito dall'alto. Dalla sommità dell'estrattrice si ottiene il raffinato da inviare alle colonne di lavaggio per essere raffreddato e lavato con acqua, mentre dal fondo si ricava la miscela solvente-aromatici da inviare alla colonna di stripping. Dallo stripper si eseguono le seguenti estrazioni: dal fondo il solvente, di cui una parte viene reintrodotta nella colonna di estrazione e una parte viene inviata a rigenerazione, da metà colonna l'estratto da inviare al

lavaggio e dalla sommità una miscela contenente aromatici leggeri, di cui una parte va a formare il riflusso di testa dell'estrattrice e la rimanente parte si unisce all'estratto di metà colonna per andare con questo al lavaggio. Dal lavaggio, la miscela con gli aromatici passa poi al frazionamento.

b) Frazionamento

Tale fase permette la separazione dapprima del benzene, poi del toluene e infine dei  $C_8$  in tre colonne distinte. Dalla terza colonna si ottiene oltre che i  $C_8$  dalla sommità, anche aromatici superiori ai  $C_9$  dal fondo.

c) Recupero e rigenerazione del solvente

Viene effettuato tramite acqua in una colonna a pressione atmosferica e in una colonna sotto vuoto, solitamente disposte una sopra l'altra.

Nella prima colonna si distilla l'acqua di lavaggio del raffinato e dell'estratto, mentre nella seconda confluisce il solvente proveniente dal fondo dello stripper.

14.2.2.Processo al solfolano (processo Shell)

Le parti principali di tale impianto sono la colonna di estrazione, la colonna di lavaggio del raffinato, lo stripper dell'acqua, lo stripper dell'estratto e la colonna di recupero del solvente.

Uno schema semplificato dell'impianto è riportato in figura 14.1.

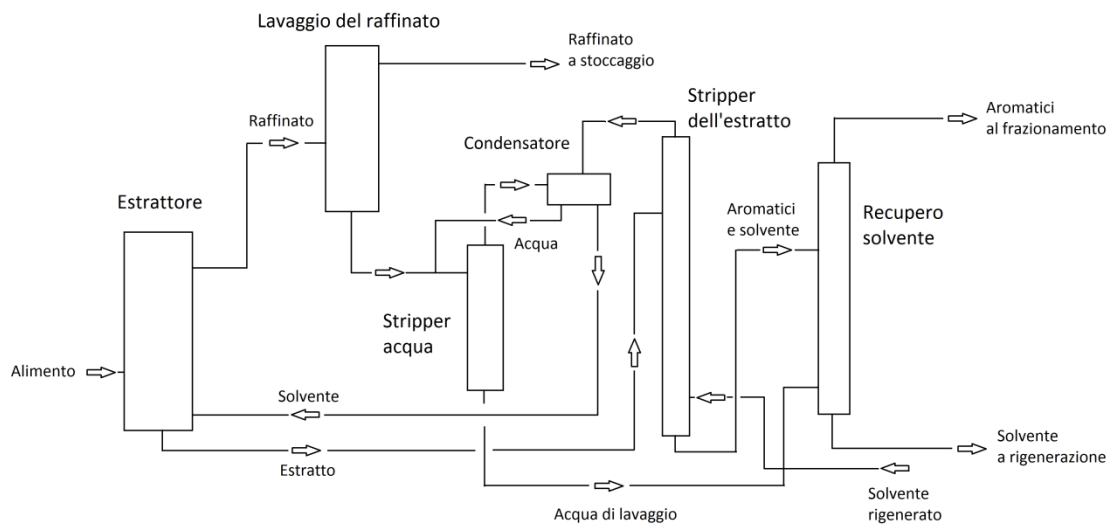


Fig. 14.1: impianto al solfolano

Secondo tale configurazione, l'alimentazione entra nella colonna di estrazione in cui avviene una separazione tra estratto, che si raccoglie sul fondo, e raffinato. Quest'ultimo viene inviato

nella colonna di lavaggio del raffinato, lavaggio che avviene tramite acqua: il raffinato pulito viene stoccato, mentre l'acqua di lavaggio con il solfolano viene estratta dal fondo per passare in una colonna di stripping dell'acqua per la separazione dell'acqua dal solvente. L'acqua di lavaggio viene inserita nella colonna di recupero del solvente (per recuperare il solvente in essa contenuto che non è stato recuperato con lo stripper dell'acqua) verso il fondo della colonna, mentre nella parte soprastante della colonna si inserisce l'estratto purificato proveniente dalla colonna di estrazione (la purificazione si effettua inviando l'estratto della colonna di estrazione in uno stripper per l'estratto). Nella colonna di recupero del solvente, che lavora in condizioni di vuoto per evitare la decomposizione termica del solfolano, si ha la separazione tra solvente, che viene inviato alla rigenerazione, e aromatici da inviare al frazionamento. Tale processo risulta più vantaggioso per i consumi di acqua di raffreddamento, di solvente e di energia elettrica rispetto allo schema UDEX.

Sia nel processo UDEX sia nel processo al solfolano, così come in altri schemi di processo, fase preliminare del frazionamento è il riscaldamento degli aromatici estratti e il loro passaggio su terre attive che trattengano le impurità.

### **14.3.Separazione dei BTX**

Lo schema generalmente adottato per il frazionamento dell'estratto ottenuto dalla fase di estrazione (di qualunque tipo essa sia) è quello utilizzato dal processo UDEX descritto nel paragrafo 14.2.1. L'ulteriore frazionamento dei  $C_8$  risulta tuttavia ostacolata dalla vicinanza dei punti di ebollizione delle varie frazioni che compongono tale miscela, al contrario della netta distinzione che si ha per toluene e benzene.

I componenti principali della miscela  $C_8$  sono etilbenzene, meta-xilene, para-xilene e orto-xilene, i cosiddetti BTX (per le formule di struttura si rimanda all'appendice C).

Si riportano i principali utilizzi di tale sostanze:

etilbenzene → stirene → gomma SBR, polistireni

meta-xilene → acido isoftalico → resine poliesteri

para-xilene → resine, fibre e film poliesteri

orto-xilene → anidride ftalica → plastificanti, resine poliesteri

miscele para-meta xilene → acido isoftalico, acido tereftalico

Nel caso dell'etilbenzene questo può essere estratto tramite due colonne di "superfrazionamento" aventi diametri di 6,2 metri, fino a 450 piatti, rapporti di riflusso pari a 55. Data l'onerosità della procedura, si ricorre a tale espediente solamente se la richiesta di etilbenzene è adeguata e se l'alimentazione può dare elevate rese in tale prodotto. Per avere buone rese si devono utilizzare le benzine ottenute dal cracking a olefine come alimentazione all'estrazione.

Di notevole importanza risulta il *para*-xilene. Questo può essere estratto, per esempio, tramite il processo di cristallizzazione frazionata. In questo caso si sfrutta il fatto che l'*m*-xilene e il *p*-xilene formano un eutettico a  $-57^{\circ}\text{C}$  contenente il 16% di *p*-xilene, come riportato in figura 14.2:

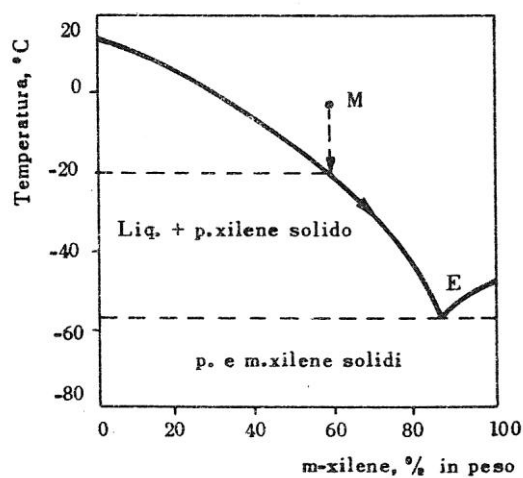


Fig. 14.2: diagramma di stato *m*-xilene - *p*-xilene

Raffreddandosi, la miscela di composizione M, forma cristalli di *p*-xilene e un eutettico. A temperatura ambiente tale eutettico solidifica dando cristalli di *m*- e *p*-xilene.

Per massimizzare la produzione del *p*-xilene sono stati sviluppati processi di isomerizzazione dei  $C_8$ , il più importante dei quali è il processo Octafining. Con l'aumento della richiesta di anidride ftalica (in alternativa alla naftalina) ricavata dall'*o*-xilene, tali impianti sono stati adattati per produrre anche tale componente. In entrambi i casi la resa in prodotti è massima se la miscela che entra nel reattore ha prima subito un processo di cristallizzazione frazionata.

Nel caso del processo di isomerizzazione-cristallizzazione Octafining per la produzione del solo *p*-xilene (il cui schema è riportato in figura 14.3), il filtrato che esce dal cristallizzatore (contenente dal 7 al 10% di *p*-xilene) passa nel reattore dove avviene la reazione di isomerizzazione su letto fisso in presenza di idrogeno e di un catalizzatore bivalente (la funzione acida è espletata dalla matrice di silice-allumina e la funzione idrogenante-deidrogenante da metalli nobili come il platino). Dal fondo si recupera una soluzione avente il

24% di p-xileni, miscela che viene sottoposta ad un successivo frazionamento in aromatici leggeri e pesanti; da questi ultimi si ricaveranno, tramite uno splitter per xileni, i C<sub>8</sub> da inviare alla cristallizzazione insieme all'alimentazione fresca.

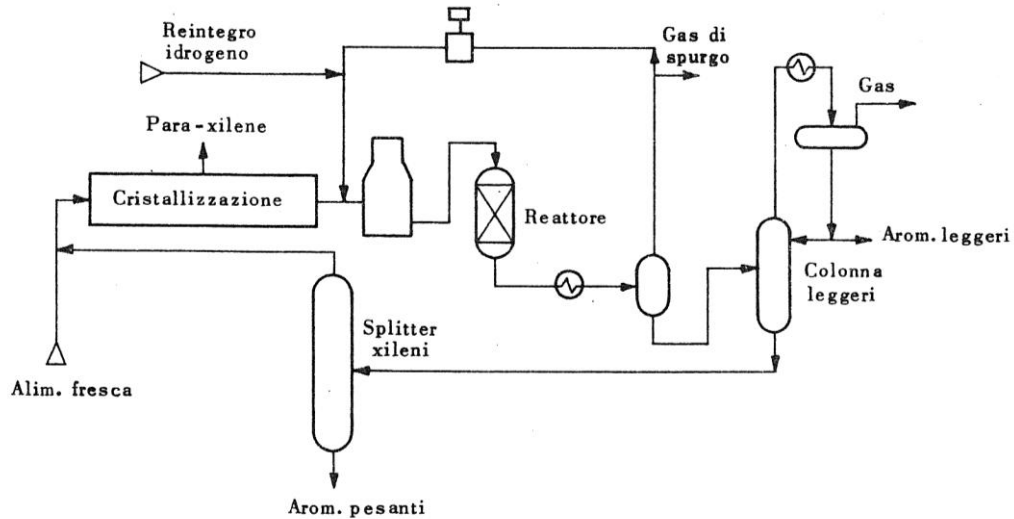


Fig. 14.3: isomerizzazione-cristallizzazione Octafining per la produzione del p-xilene

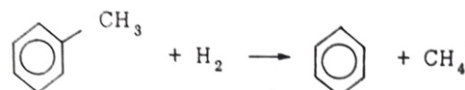
Qualora si desidera recuperare anche l'orto-xilene, lo schema è sostanzialmente lo stesso, tranne per il fatto che l'alimentazione fresca si trova prima dello splitter per xileni e gli aromatici pesanti in uscita dallo splitter per xileni vengono ulteriormente frazionati per ottenere l'orto-xilene.

## 14.4. Idrodealchilazione, transalchilazione e disproporzionamento

### 14.4.1. Idrodealchilazione

Questo processo permette di ottenere benzene dal toluene e naftalina dall'alchilnaftalina.

Nel caso toluene → benzene, lo schema riassuntivo della reazione è il seguente:



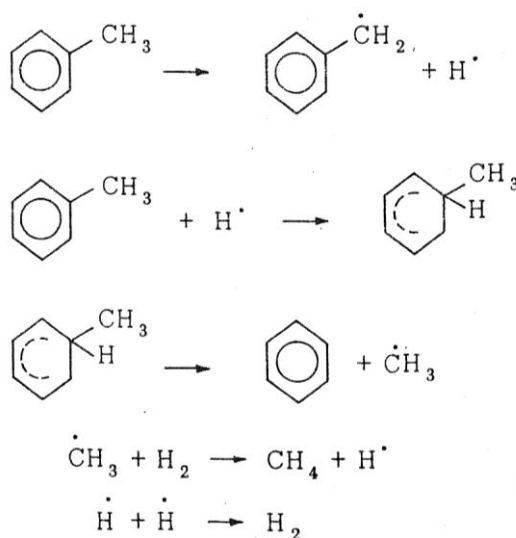
Consiste come si vede nella rottura del legame C-C tra gruppo metilico ed anello utilizzando idrogeno. Occorre avere una elevata pressione di questo gas per non avere sottoprodotti in quantità eccessive.



Una volta formati gli anelli benzenici, questi possono reagire tra loro dando composti policiclici.

Vi sono due tipi di idrodealchilazione: quella termica e quella catalitica.

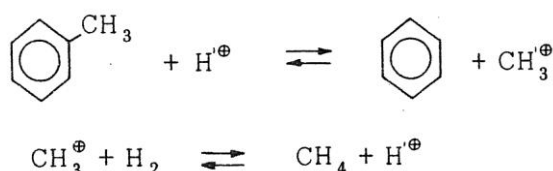
L'idrodealchilazione termica nel caso del toluene può essere interpretata, secondo una possibile ipotesi (secondo un'altra ipotesi la fase iniziale sarebbe quella di dissociazione radicalica dell'idrogeno, ma il risultato è il medesimo) nel seguente modo:



Il distacco di un radicale H dal gruppo metile reagisce con un anello di toluene per dare un composto instabile che evolverà decomponendosi in benzene e radicale metilico. Quest'ultimo reagisce con l'idrogeno per dare metano.

I processi industriali che realizzano tale processo lavorano con temperature superiore a 650°C, con pressioni superiori a 30 atm e con rapporti molar  $\text{H}_2$ /idrocarburi superiore a 10. Alcuni impianti per la produzione di benzene possono essere utilizzati per produrre naftalina con pochi accorgimenti, oppure possono elaborare sia toluene sia alchilnaftalina contemporaneamente.

L'idrodealchilazione catalitica, sempre considerando la trasformazione da toluene a benzene, procede con la reazione seguente:



In questo caso la reazione procede non più per via radicalica, bensì per via ionica. Come catalizzatori si possono utilizzare ossidi di Cr, Co o Mo su base di allumina o silice allumina. A

differenza dell'alchilazione termica, quella catalitica è più selettiva e permette temperature più basse (550-600°C).

In entrambi i tipi di idrodealchilazione, è necessario introdurre vapor d'acqua per contrastare la rottura dei legami C-C dell'anello benzenico e per mantenere sotto controllo la temperatura.

#### 14.4.2. Disproporzionamento e transalchilazione

Il disproporzionamento degli idrocarburi alchilaromatici è una reazione chimica per cui gli accettori dei gruppi alchilici che si staccano dall'anello benzenico sono costituiti da altri anelli.

Il processo può essere condotto in fase liquida, con catalizzatori omogenei di tipo Friedel-Crafts (per esempio  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ , acido fosforico, ecc...) o con catalizzatori acidi su base di allumina. La durata dei catalizzatori è di 1,5-2 anni e sono rigenerabili bruciando il deposito carbonioso.

La transalchilazione consiste invece nello scambio di alcali tra idrocarburi aromatici alchilati in modo diverso.

Disproporzionamento e transalchilazione possono essere utilizzati congiuntamente per produrre in maniera vantaggiosa xileni e toluene.

### **14.5. Alchilazione del benzene**

Si ricorre a tale processo per ottenere quantità di rilievo di composti intermedi come l'etilbenzene, il cumene e i dodecilbenzeni.

Nel caso dell'etilbenzene, si è visto che questo può essere estratto alla frazione  $\text{C}_8$  ottenuta dal frazionamento degli aromatici tramite un processo di superfrazionamento; in tal caso però, come già ricordato, la produzione di etilbenzene risulta molto costosa e il prodotto estratto non è in grado di soddisfare la domanda; si ricorre pertanto all'alchilazione del benzene ottenuto sia dal frazionamento sia dall'idrodealchilazione, dal disproporzionamento e dalla transalchilazione degli aromatici.

Anche il cumene può essere ottenuto dal frazionamento dei  $\text{C}_{9+}$ , ma sempre in quantità ridotta; si ricorre pertanto ancora una volta all'alchilazione del benzene.

L'alchilazione si realizza o in fase liquida con catalizzatori omogenei di tipo Friedel-Crafts oppure in fase gassosa con catalizzatori formati da acido fosforico supportato o con silice-allumina.

### 14.5.1. Deidrogenazione diretta dell'etilbenzene

Il principale utilizzo dell'etilbenzene è per la produzione di stirene. Il processo maggiormente adottato per la produzione dello stirene è la deidrogenazione diretta dell'etilbenzene; altri processi, qui solamente citati, sono la deidrogenazione indiretta dell'etilbenzene, la disidratazione degli alcoli feniletileici, la sintesi da benzene ed etilene con palladio e il recupero da liquidi di pirolisi.

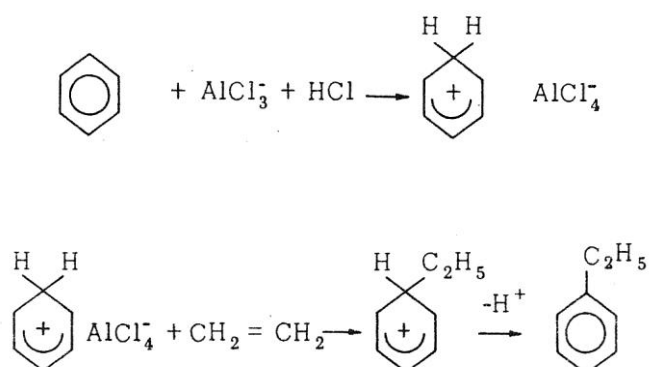
Le fasi della deidrogenazione diretta sono quattro:

- alchilazione del benzene con etilene;
- distillazione dell'etilbenzene;
- deidrogenazione dell'etilbenzene;
- distillazione dello stirene.

#### 1) Alchilazione del benzene ad etilbenzene

La reazione può avvenire in fase liquida o gassosa.

La reazione in fase liquida procede utilizzando comunemente catalizzatori a base di  $AlCl_3 \cdot HCl$  nel seguente modo:



Come si nota, il benzene reagisce con il catalizzatore per formare un composto aromatico intermedio che reagendo con l'etilene forma l'etilbenzene.

Come reazioni secondarie si ha la formazione di polialchilbenzeni; pertanto la conversione da benzene a etilbenzene non è totale.

Si lavora con eccesso di benzene ( rapporto etilene/benzene pari a 0,5-0,6).

Le condizioni sull'alimentazione per la reazione sono molto strette:

- etilene puro al 92-95%;
- niente tracce di insaturi e acetilene;
- zolfo meno dello 0,1%;

- il benzene deve essere anidro poichè l'acqua porterebbe alla formazione di fanghi e all'aumento del consumo di catalizzatore.

Per quanto riguarda lo schema del processo, dall'alchilatore si prelevano dal fondo i prodotti liquidi, da cui si separa successivamente il catalizzatore, mentre dalla testa si prelevano i gas che non hanno reagito, che vengono lavati per limitare le emissioni inquinanti da cloro e poi bruciati.

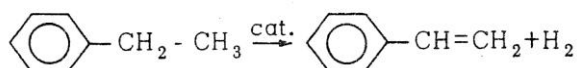
Il limite dell'alchilazione in fase liquida sta proprio nelle emissioni inquinanti e nella resa non ottimale. Sono stati sviluppati per tale motivo il processo Monsanto, sempre in fase liquida ma con minor quantità dello stesso catalizzatore a base di  $AlCl_3 \cdot HCl$ , oppure il processo in fase gassosa della Mobil/Badger, in cui l'alchilazione avviene su letto fisso di catalizzatore solido di tipo zeolitico.

## 2) Distillazione dell'etilbenzene

Il prodotto dell'alchilazione passa in tre colonne di distillazione poste in serie, dalle cui sommità vengono estratti rispettivamente benzene, che viene riciclato all'alchilatore, etilbenzene, che costituisce l'alimentazione della successiva fase di deidrogenazione, e polietilbenzeni, che vengono anch'essi inviati all'impianto di alchilazione.

## 3) Deidrogenazione dell'etilbenzene

Dall'etilbenzene si ottiene lo stirene per sottrazione di idrogeno al gruppo etilico:



Tale processo si realizza preriscaldando l'etilbenzene a  $500^\circ\text{C}$  e inviandolo a reagire nel reattore con vapore d'acqua surriscaldato a  $700^\circ\text{C}$  (il vapore fornisce il calore per la reazione e contrasta la formazioni di depositi sul catalizzatore). Da questo la miscela deidrogenata viene raffreddata tramite scambiatori in serie e separata dagli incondensabili; dalla miscela liquida rimasta dopo lo spurgo degli incondensabili si estrae in un separatore una miscela contenente lo stirene.

La resa della deidrogenazione è molto elevata, fino al 92%.

## 4) Distillazione dello stirene

La miscela prodotta dall'impianto di deidrogenazione dell'etilbenzene contiene in gran parte stirene, ma anche etilbenzene ed altre impurezze che vanno separate.

I problemi che si incontrano in questa fase sono dati dalla vicinanza delle temperature di ebollizione di etilbenzene e di stirene, nonché dalla tendenza alla polimerizzazione dello stirene se ci sono impurità. Per contrastare tale problematica si esegue la distillazione sotto vuoto utilizzando inibitori della polimerizzazione dello stirene.

Pertanto lo schema dell'impianto, riportato in figura 14.4 (in cui i valori di pressione e di temperatura sono indicativi) risulta alquanto elaborato, rispetto agli schemi di distillazione adottati per ottenere altri prodotti.

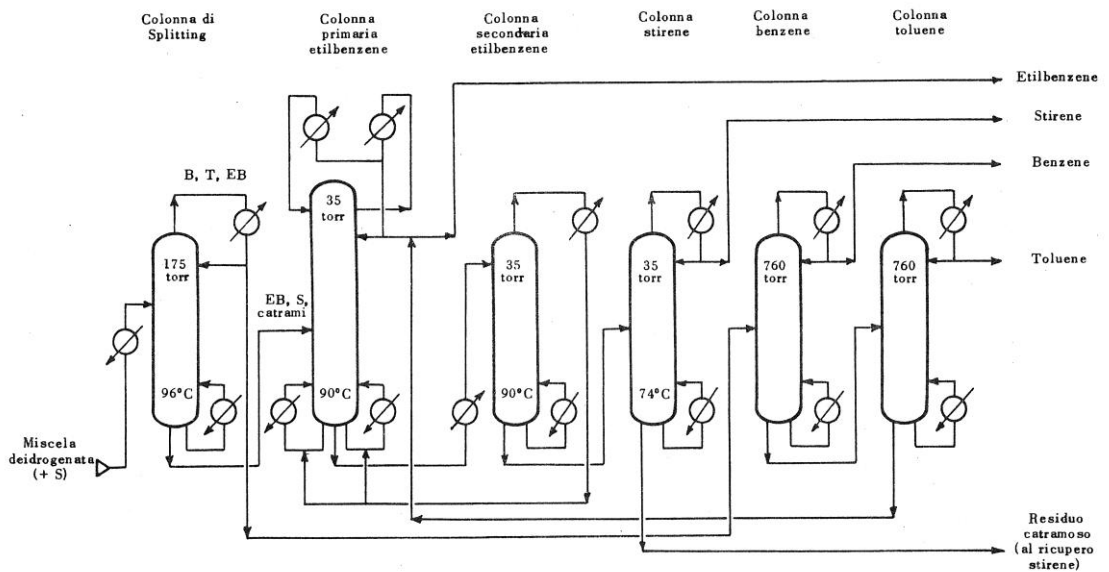


Fig. 14.4: sezione di distillazione dello stirene

Al passaggio in una colonna di splitting, la miscela deidrogenata viene divisa in benzene, toluene ed etilbenzene, che costituiscono il prodotto da inviare alle due colonne a pressione atmosferica del benzene e del toluene, e in etilbenzene, stirene e catrami, che vengono inviati alla colonna primaria dell'etilbenzene. Da quest'ultima, si ha una prima separazione dall'etilbenzene, che viene poi completata nella successiva colonna di distillazione secondaria dell'etilbenzene e nella colonna dello stirene. I residui catramosi contengono una piccola percentuale di stirene, ma anche questa viene recuperata.

La resa in stirene è quasi totale, circa il 99%.

#### 14.5.2. Cumene e alchilbenzeni superiori

Il cumene (isopropilbenzene) si ottiene per alchilazione del benzene con propilene in un impianto uguale a quello adottato per l'alchilazione del benzene a etilbenzene.

La reazione può avvenire in fase liquida o in fase gassosa.

I principali costituenti degli alchilbenzeni superiori sono i dodecilbenzeni, prodotti alchilando il benzene con dodeceni isomeri ottenuti originariamente con tetrameri del propilene, in seguito per oligomerizzazione di olefine; a differenza dei tetrametri che sono molto ramificati, le olefine usate sono lineari e questo facilita la trasformazione del dodecilbenzene per ottenere prodotti detergenti, il principale impiego di tali composti.

## CAPITOLO 15

### Acetilene

#### 15.1.Introduzione

L'acetilene è importante non solo per il taglio e la saldatura alla fiamma, ma anche perchè da esso si possono ottenere prodotti di largo impiego come il cloruro e l'acetato di vinile e il butadiene.

Il processo produttivo che per primo è stato sviluppato sfrutta come materia prima il carburo di calcio. Grazie alla disponibilità di calcare e di carbone da cui ottenere il carburo e alla possibilità di adattamento a piccole produzioni, tale processo rimane ancora valido economicamente.

L'altro modo per ottenere l'acetilene è partendo da idrocarburi; in tal caso si possono utilizzare come materia prime il metano, la "virgin naphta" e idrocarburi fino a  $C_4$  (provenienti per esempio dal frazionamento dei gas del cracking a olefine).

Per quanto riguarda la produzione di acetilene da idrocarburi, la reazione, la quale è una reazione di pirolisi con notevole richiesta di energia, procede con il seguente schema comune a tutti i tipi di alimentazione:

alimentazione  $\rightarrow$  acetilene + idrogeno

La conversione risulta però migliore per idrocarburi più pesanti (si veda la fig. 15.1).

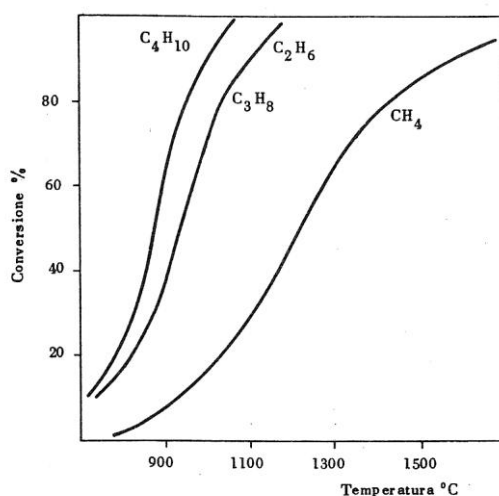


Fig. 15.1: conversione in acetilene in funzione della T e del peso molecolare

Le condizioni che favoriscono termodinamicamente la reazione sono temperatura elevata (sopra i 1300°C per il metano) e, dato che la reazione comporta un aumento del numero di moli, bassa pressione. Per evitare inoltre la decomposizione dell'acetilene in carbonio e idrogeno secondo la reazione  $\text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow 2\text{C} + \text{H}_2$  si ricorre ad una permanenza limitata ad alta temperatura con successiva brusca interruzione della reazione tramite acqua o altre sostanze (per esempio naftalina).

## **15.2.Acetilene da idrocarburi derivanti dal petrolio**

### 15.2.1.Processi all'arco elettrico

Si può operare sia con alimentazione liquida sia gassosa (in particolare metano); quest'ultima è prevalente. Qualora si utilizzi la "virgin naphta" si introduce anche dell'idrogeno per limitare la maggior formazione di fuliggine che si ha con questa alimentazione.

I vantaggi dell'arco elettrico sono i seguenti:

- fornendo energia concentrata, i tempi di permanenza ad alte temperatura sono molto ridotti;
- non si ha formazione di CO e di CO<sub>2</sub>;
- elevate concentrazioni di acetilene nel gas scisso (il gas di cracking che si ottiene dalla reazione).

L'interruzione della reazione può essere in un solo stadio con acqua, oppure in due stadi. In quest'ultimo caso, nella prima fase si esegue un prequench con idrocarburi freddi seguito da un quench con acqua nella seconda fase; così facendo si ottiene una maggior resa in acetilene e si ottengono anche, come "sottoprodotti", quantità rilevanti di etilene, dall'utilizzo appunto di idrocarburi freddi che nel prequench, arrivando a temperature elevate, vanno incontro al cracking termico.

Nel processo ad arco più utilizzato, il processo Huls, i parametri con cui opera il reattore sono notevoli: 850 Kg/ora di acetilene prodotto, corrente di 1200 A, potenza richiesta di 8500 kW.

Nel processo ad arco della Du Pont, si utilizzano archi in corrente continua rotanti a 8000 giri/min per uniformare la miscela e avere una maggior zona in cui operare.

### 15.2.2.Processi BASF

Tra i processi BASF per la produzione di acetilene, quello a combustione parziale della "virgin naphta" con quench a naftalina ha lo schema riportato in figura 15.2.



L'alimentazione passa nel bruciatore, al termine del quale la reazione viene bloccata abbassando notevolmente la temperatura tramite quench a naftalina. La miscela passa poi in una prima colonna di lavaggio ad acqua in cui avviene la separazione della naftalina, che viene recuperata, dai gas che vengono inviati ad un'altra colonna di lavaggio e di refrigerazione dove si ottiene il gas scisso.

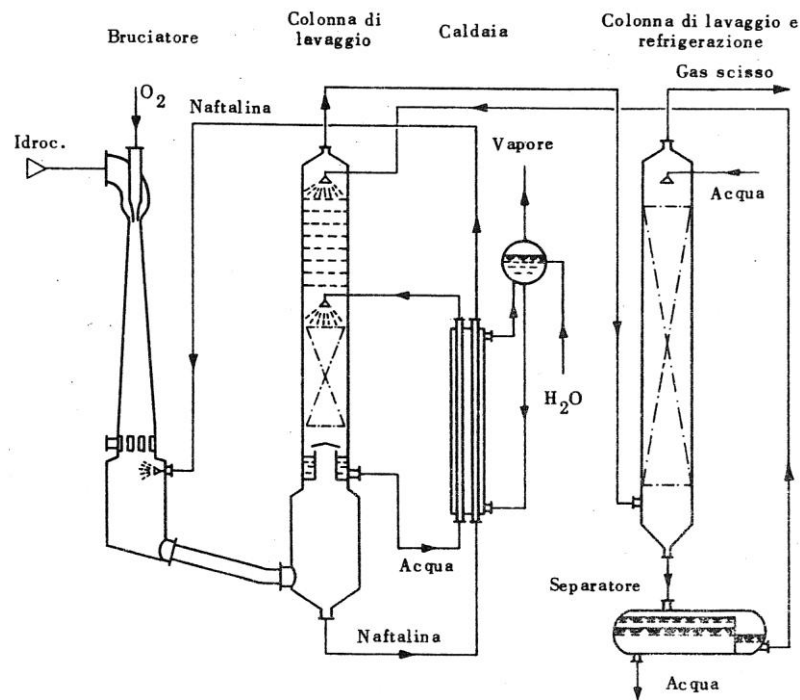


Fig. 15.2: Processo BASF di combustione parziale di virgin naphtha con quench a naftalina

Un'altra soluzione della BASF è il processo di ossidazione parziale di alimentazioni liquide a fiamma sommersa. In tal caso il reattore è un cilindro ad asse orizzontale al cui interno è contenuta l'alimentazione (da virgin naphtha a gasolio intero). La fiamma viene fatta bruciare all'interno dell'alimentazione stessa, la quale alimentazione, essendo mantenuta a 200°C ca, fa da quench alla reazione. La fiamma inizialmente viene accesa somministrando idrogeno dall'esterno, oltre che ossigeno; per il suo mantenimento, invece, si ricorre alla parziale combustione dell'alimentazione, somministrando comunque l'ossigeno dall'esterno. Dal reattore si prelevano il gas scisso ma anche olefine, in particolare etilene, prodotto all'interfaccia fiamma-liquido. Uno tra i vantaggi di questa soluzione è che la fuliggine prodotta viene bruciata in seno alla massa fluida.

### **15.3.Estrazione e utilizzo dell'acetilene**

Il recupero dell'acetilene dal gas scisso avviene tramite l'utilizzo di solventi. Tuttavia la separazione non risulta molto agevole sia perchè il solvente si lega anche ad alchini superiori, sia per la facilità di detonazione dell'acetilene e degli alchini superiori. Occorre pertanto operare con la massima cautela comprimendo il gas fino a 10 atm e non oltre e diluendo il gas per avere una concentrazione di acetilene sotto il 20% del totale gas scisso (solitamente si utilizza come diluente l'etilene prodotto dalla reazione stessa).

Una volta estratto, problemi analoghi si hanno nell'utilizzo e nello stoccaggio, dove può avvenire anche il fenomeno di decomposizione: si deve sempre operare a valori bassi di temperatura e pressione, usare diluenti per controllare la concentrazione, eliminare impurità che portino alla decomposizione.

# CAPITOLO 16

## N-paraffine

### 16.1.Introduzione

Commercialmente si utilizza il termine n-paraffine per indicare i componenti della serie degli n-alcani da  $C_9$  a  $C_{20}$ .

Come alimentazione per la produzione di tali sostanze si utilizzano i distillati provenienti dalla colonna di distillazione atmosferica.

Su scala industriale viene poi eseguita una distinzione, in base al loro utilizzo, in n-paraffine "leggere", usate per produrre detergenti, additivi per lubrificanti e plastificanti, e n-paraffine "pesanti", destinate alla fermentazione (produzione di acido citrico, aminoacidi e proteine unicellulari). Quelle "leggere" si ottengono dai cheroseni distillati nell'intervallo di temperatura 150-250°C, quelle "pesanti" dai gasoli ottenuti nell'intervallo 225-350°C. Pertanto i termini leggeri e pesanti si riferiscono anche al tipo di molecola di alimentazione da cui vengono ottenute le n-paraffine.

### 16.2.Processi produttivi

La separazione delle n-paraffine dagli altri componenti della miscela di alimentazione avviene sfruttando la diversa geometria delle molecole: le n-paraffine presentano una molecola lineare con molecole del diametro di 4,9 Angstrom, diametro questo più piccolo delle molecole degli altri idrocarburi presenti in soluzione.

#### 16.2.1.Separazione con adsorbenti selettivi

In questo processo si utilizzano come setacci molecolari zeoliti aventi canali di 5 Å in cui rimangono intrappolate le molecole delle n-paraffine ma non quelle degli altri idrocarburi.

Se il processo avviene mantenendo l'alimentazione in fase di vapore, il processo di adsorbimento con zeoliti e quello di desorbimento con un idrocarburo leggero (come l'n-

pentano e l'n-esano, o ammoniaca) sono separati l'uno dall'altro; essendo poi il processo ciclico sono necessari più reattori in cui far avvenire alternativamente l'adsorbimento e il desorbimento se si vuole avere una produzione continua.

Se si opera invece con l'alimentazione allo stato liquido, adsorbimento e desorbimento avvengono in un unico rettore a letto mobile. Come desorbente si usano in questo caso n-paraffine  $C_7-C_8$ .

Il prodotto grezzo viene poi desolfurato, separato dagli aromatici con  $SO_3$  neutralizzato ed inviato al frazionamento.

#### 16.2.2.Separazione con formazione di addotti n-paraffine-urea

In questo processo la conformazione geometrica delle n-paraffine viene sfruttata introducendo urea: questa reagisce con le n-paraffine per dare un solido cristallino avente un reticolo a prisma esagonale avente n-paraffine intrappolate in canalicoli di 5 Angstrom. Il composto di inclusione formato prende il nome di addotto.

Il processo si ottiene utilizzando urea solida, olio deparaffinato come diluente e una modesta quantità di solvente attivatore (tipicamente il metanolo-benzene).

Una volta estratte le n-paraffine, l'urea può essere riutilizzata.

Anche in questo caso segue la desolforazione, l'estrazione degli aromatici e il frazionamento (va detto che il contenuto di impurezze è limitato, per cui desolforazione e separazione degli aromatici vengono eseguite in pochi casi).

## CAPITOLO 17

### Nerofumo

#### 17.1. Struttura e composizione del nerofumo

Il nerofumo è un particolare tipo di carbone utilizzato sia come agente rinforzante della gomma sia come pigmento per inchiostri, materie plastiche, ecc...

La peculiarità di tale carbone sta nelle forma e nelle dimensioni delle particelle di cui esso è costituito: si tratta di particelle quasi sferiche aventi dimensioni comprese tra  $10^2$  e  $5 \cdot 10^3$  Angstrom costituite da una sovrapposizione non orientata di strati a maglia esagonale similmente alla struttura grafitea. Tali molecole sferoidali sono poi unite tra di loro per dare una struttura a grappolo; tanto più la struttura a grappolo è articolata, tanto più si dice che il nerofumo ha "struttura".

Altra caratteristica che differenzia il nerofumo dagli altri tipi di carbone è il ridotto contenuto di ceneri e di idrogeno. La composizione del nerofumo dipende principalmente dal tipo di alimentazione e di processo con cui è stato ottenuto, ma mediamente si ha:

- 88-99% di carbonio;
- 0,3-0,8 di idrogeno;
- 0,4-11% di ossigeno;
- tracce di zolfo;
- poche ppm di ceneri.

Dato che l'ossigeno, a differenza degli altri costituenti, non è presente nell'alimentazione ma deriva da fenomeni di ossidazione, questo è presente in quantità maggiore se il nerofumo viene prodotto per combustione parziale anzichè per pirolisi.

#### 17.2. Formazione del nerofumo da idrocarburi e impianti produttivi

Ulteriore caratteristica che rende il nerofumo un carbone particolare sta nei tempi brevissimi (da qualche millesimo a qualche centesimo di secondo) in cui esso si forma a partire dalle molecole idrocarburiche iniziali.

I meccanismi di formazione del nerofumo non sono ancora del tutto chiari; in particolare non si riesce a trovare una spiegazione soddisfacente al fatto che la formazione avvenga in tempi così brevi. L'ipotesi più accreditata considera come intermedi del nerofumo grandi molecole di aromatici policiclici, ottenuti sottoponendo l'alimentazione o a combustione parziale o a pirolisi (in quest'ultima situazione un altro intermedio è costituito dai vapori carboniosi che si generano per deidrogenazione dell'alimentazione). In entrambe le procedure adottate, in seguito all'unione degli aromatici con la formazione dei vari strati e alla perdita di idrogeno tramite processi di deidrogenazione pirolitica, si formano le particelle solide di nerofumo.

Dato che nella combustione parziale si liberano anche ioni, secondo alcune ipotesi anche questi potrebbero costituire dei centri di nucleazione per il nerofumo.

Gli impianti produttivi del nerofumo si distinguono pertanto a seconda del processo utilizzato. L'alimentazione migliore è costituita dal gas metano, anche se si possono utilizzare gli oli di riciclo del cracking catalitico e le frazioni liquide del cracking a olefine. Nel caso in cui si utilizzino gli oli di riciclo, la soluzione adottata è quella del processo al forno, in cui si sottopone l'alimentazione, preriscaldata a 200°C, alla fiamma ottenuta per combustione parziale del gas di raffineria in quantità stechiometrica. Il processo al forno, con le opportune varianti, viene utilizzato anche con il gas metano come alimentazione.

Altri processi che utilizzano il gas metano, e che pertanto esulano dalla trattazione svolta, sono il processo al canale e il processo termico.

## Conclusioni

Ciò che si nota maggiormente dalla trattazione svolta è la notevole varietà di sostanze che si riesce ad ottenere dal petrolio grezzo di partenza.

Un altro aspetto che si può scorgere è il continuo tentativo di massimizzare la produzione adottando impianti sempre più evoluti dal punto di vista tecnologico e dal punto di vista delle reazioni chimiche utilizzate, reazioni chimiche che son diventate sempre più selettive e che hanno permesso così di avere sia condizioni di esercizio meno gravose per gli impianti stessi sia una riduzione delle variabili operative su cui intervenire, nonchè un controllo meno rigoroso dei valori da queste assunti. Il miglioramento delle unità produttive ha inoltre consentito di aumentare o le rese o la qualità (come si è visto, se si vuole aumentare la resa solitamente la qualità diminuisce e viceversa) di alcuni prodotti aventi una maggior richiesta sul mercato a scapito di altri meno richiesti. Sempre per sfruttare al meglio ciò di cui si dispone, i prodotti meno pregiati e gli scarti di un dato processo produttivo nella maggior parte dei casi vengono poi utilizzati come alimentazioni o come additivi per altri, creando pertanto una fitta rete di interconnessioni tra i vari reparti; tale situazione ha per di più permesso di ridurre la quantità di sostanze nocive introdotte nell'ambiente, in particolare ha permesso di ridurre significativamente le emissioni in atmosfera.

Dalle considerazioni svolte, appare evidente come l'obiettivo di tale elaborato, ossia quello di dimostrare l'importanza tuttora assunta dal petrolio, sia stato pienamente raggiunto.

## Bibliografia

Alberto Cavallini, Lino Mattarolo, "Termodinamica applicata", Cleup, Padova, 1992

Appunti del corso di istituzioni di tecnologie alimentari, parte 16° distillazione  
(<http://www.giuseppezeppa.it>)  
consultazione 29/08/2012

C. Giavarini, A. Girelli, "Petrochimica"

C. Giavarini, A. Girelli, "Tecnologia del petrolio"

Coking ([http://www.treccani.it/enciclopedia/enciclopedia-degli-idrocarburi\\_\(altro\)](http://www.treccani.it/enciclopedia/enciclopedia-degli-idrocarburi_(altro)) )  
consultazione 30/08/2012

Deasphalting ([http://www.treccani.it/enciclopedia/enciclopedia-degli-idrocarburi\\_\(altro\)](http://www.treccani.it/enciclopedia/enciclopedia-degli-idrocarburi_(altro)) )  
consultazione 29/08/2012

Distillazione atmosferica del greggio ([http://www.treccani.it/enciclopedia/enciclopedia-degli-idrocarburi\\_\(altro\)](http://www.treccani.it/enciclopedia/enciclopedia-degli-idrocarburi_(altro)) )  
consultazione 26/08/2012

Enrico Bernardo, Giovanni Scarinci, "Lezioni del corso di Scienze e Tecnologia dei Materiali per ingegneria meccanica e mecatronica", Padova, 2010

Evaporazione concentrazione (<http://www.webalice.it/claudio.casalino>)  
consultazione 29/08/2012

Giuseppe Ventrone, "Macchine", Libreria Cortina, Padova, 2006

La piattaforma petrolifera Vega ([www.edison.it](http://www.edison.it))  
consultazione 27/08/2012

Le fonti di energia /Il petrolio (<http://www.bcp-energia.it/Fonti-energetiche-tradizionali>)  
consultazione 7/09/2012

Lezioni di impianti chimici II, "Progettazione di apparecchiature di scambio di calore e di materia (<http://people.unica.it/giuseppetola>)  
consultazione 28/08/2012

Paolo Pistarà, "Corso di chimica", ATLAS, Bergamo, 2000

Visbreaking ([http://www.treccani.it/enciclopedia/enciclopedia-degli-idrocarburi\\_\(altro\)](http://www.treccani.it/enciclopedia/enciclopedia-degli-idrocarburi_(altro)) )  
29/08/2012



# APPENDICE A

## Nozioni generali

- Densità °API

Viene definita nel seguente modo:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{Sp.gr.}60/60^{\circ}\text{F}} - 131,5$$

in cui sp. gr.60/60°F indica il rapporto tra il peso specifico misurato a 60°F e il peso specifico dell'acqua sempre a 60°F.

- Numero di ottano

Il numero di ottano, N.O., esprime la tendenza a non autoaccendersi di una miscela, e pertanto è un parametro utilizzato per caratterizzare la qualità delle benzine.

Esso viene ricavato tramite un motore CFR (Combustion Fuel Research), ossia un motore monocilindrico quattro tempi avente rapporto di compressione variabile, nel seguente modo:

- si introduce la miscela da testare nel motore e si registra il valore del rapporto di compressione,  $r^*$ , per cui avviene la detonazione;

- mantenendo lo stesso valore  $r^*$ , si testano miscele aventi composizioni diverse in iso-ottano (2,2,4-trimetilpentano), avente bassa tendenza ad autoaccendersi, e di n-epatno ( $C_7H_{14}$ ), avente elevata tendenza ad autoaccendersi, finchè si trova il giusto rapporto tra iso-ottano e n-epatno per cui si ha la detonazione per lo stesso valore  $r^*$  della miscela da testare;

- assegnando N.O.= 100 per una miscela avente il 100% di iso-ottano e N.O.=0 per miscele aventi lo 0% di iso-ottano, il N.O. della miscela da testare è la percentuale di iso-ottano della miscela equivalente iso-ottano/n-pentano che detona al medesimo valore del rapporto di compressione  $r^*$ .

Le diverse tipologie di prove per la misurazione del N.O. si differenziano per la severità con cui vengono condotte, ottenendo così il R.O.N. (Research Octane Number, nella versione italiana N.O. Research), ottenuto con la procedura suddetta e con il "motore freddo", e il M.O.N.(Motor Octane number, nella versione italiana N.O. Motor) condotto sempre con la procedura suddetta ma con un carico maggiore e ad un numero di giri più elevato.

Se poi la miscela non contiene sostanze antidetonanti (come il piombo tetraetile,  $PbEt_4$ ), il numero di ottano viene indicato come "chiaro".

- Numero di Cetano

Il numero di cetano, N.C., esprime la tendenza all'accendibilità di una miscela, e pertanto è un parametro che viene utilizzato per caratterizzare i diversi tipi di gasoli.

Viene ricavato utilizzando un motore CFR ed un miscela di confronto formata da cetano ( $C_{16}H_{34}$ ), avente elevata accendibilità, e di iso-cetano, avente bassa accendibilità, valutando il tempo di ritardo nell'accensione. Assegnando N.C.=100 al cetano e N.C.=15 all'iso-ottano, il numero di cetano della miscela da testare è definito nel seguente modo:

$$N.C. = \%cetano + 0,15 \%iso-cetano$$

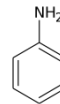
- Indice diesel

L'indice diesel, I.D., è definito come segue:

$$I.D. = \frac{^{\circ}Api \times \text{punto di anilina}(^{\circ}F)}{100}$$

in cui il punto di anilina corrisponde alla minima temperatura, espressa in gradi °F, alla quale un dato volume di gasolio è perfettamente miscibile con un ugual volume di anilina

L'anilina è un aromatico con la seguente struttura:



Più alto è il valore dell'I.D. più il gasolio è pregiato.

Anzichè ricavare il N.C. direttamente col motore CFR, risulta più agevole ottenerlo dall'I.D. utilizzando il diagramma in figura A.1

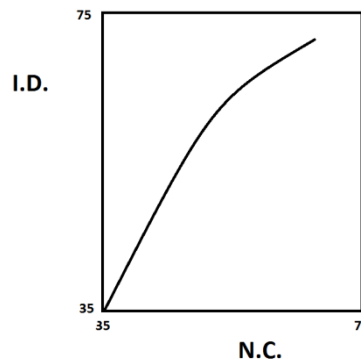


Fig. A.1: correlazione tra I.D. e N.C.

- Indice di viscosità

L'indice di viscosità, I.V., esprime la variazione della viscosità al variare della temperatura. Bassi valori di I.V. esprimono forti variazioni con la temperatura.

## APPENDICE B

### Colonne a piatti e a corpi di riempimento

#### B.1.Colonne a piatti

In questo tipo di colonne, le più usate, la superficie di contatto liquido vapore viene assicurata dai piatti di frazionamento. I piatti più usati sono quelli a valvola, forati e a campanella.

##### B.1.1.Piatti a valvola

Un'immagine di tale soluzione è riportata in figura B.1. Con l'aumentare della portata il galleggiante si alza permettendo al vapore di attraversare la valvola. In alcuni casi al 20-30% del carico la valvola inizia ad aprirsi, mentre già al 50-70% risulta completamente aperta. Garantiscono pertanto una notevole flessibilità nel carico. Non lavorano bene, invece, sotto vuoto (se ci sono variazioni di pressione possono aderire al piano su cui si trovano) e con fluidi che possono dare incrostazioni, corrosione e residui carboniosi.

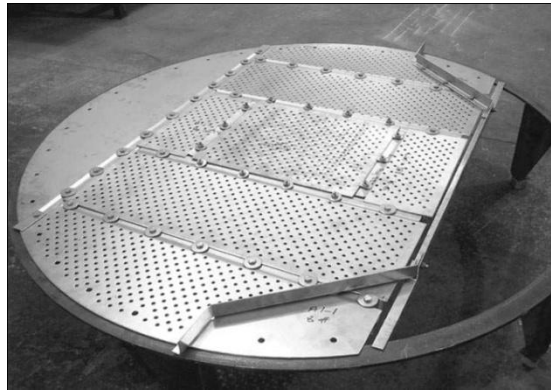


*Fig. B.1: piatti a valvola*

##### B.1.2.Piatti forati

Si riporta un'immagine in fig. B2. Hanno un basso costo, ottima efficienza con i carichi di progetto e buona efficienza per carichi superiori a quelli di progetto anche più dei piatti a valvola. Possono essere usati in numerose condizioni d'esercizio, anche con liquidi sporcanti purchè il diametro dei fori sia di almeno 20 mm. I principali svantaggi dei piatti forati sono la scarsa flessibilità e il fatto che a velocità di vapore basse tendono a perdere il liquido, facendo

venir meno un adeguato battente liquido e dando problemi di weeping. Si risolve tale problema adottando un ribollitore apposito.



*Fig. B.2: piatti forati*

### B.1.3. Piatti a campanella

Si riporta un'immagine in fig. B.3. Garantiscono un'ottima flessibilità e possono essere usati con liquidi che danno incrostazioni e depositi carboniosi. Il costo, però, è notevole.



*Fig. B.3: piatti a campanella*

## **B.2. Colonne a corpi di riempimento**

In questo tipo di colonne la superficie di contatto liquido vapore viene offerta in due possibili modi: riempimento in modo casuale e riempimento per pacchi strutturati. Va detto che questi sistemi sono meno adatti a lavorare con grandi volumi di vapore e di liquido, al contrario dei piatti.

### B.2.1. Riempimento in modo casuale

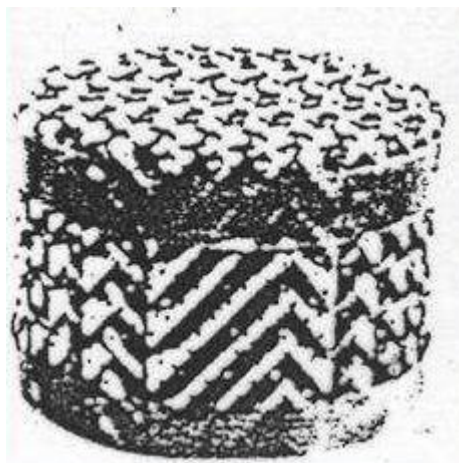
E' la procedura più antica. Come prima scelta è da orientarsi verso gli anelli Pall in acciaio, resistenti all'usura e con una flessibilità maggiore rispetto agli altri sistemi di impaccamento. Una limitazione sta nella possibilità di formazione di cammini preferenziali delle correnti di liquido e di vapore creando delle zone "inattive", compromettendo così l'efficienza della colonna.



*Fig. B.4: anelli Rashing, anelli Pall e selle Berl*

### B.2.2. Riempimento per pacchi strutturati

Una possibile soluzione, una cui rappresentazione si ha in fig. B.5, consta in una serie di lamelle ondulate su due griglie di sostegno. I pacchi strutturati sono migliori rispetto ai piatti poiché hanno perdite di carico minori ed offrono una superficie di scambio maggiore a causa delle lamelle.



*Fig. B.5: sistema ad impaccamento*

## APPENDICE C

### Formule chimiche dei principali composti citati

Si riportano le formule chimiche ridotte o di struttura dei principali composti citati:

#### 1) Olefine

- Metano:  $CH_4$
- Etano:  $CH_3CH_3$
- Propano:  $CH_3CH_2CH_3$
- N-butano:  $CH_3(CH_2)_2CH_3$
- Iso-butano (2-metilpropano):  
$$\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$
- N-pentano:  $CH_3(CH_2)_3CH_3$
- Iso -pentano (2-metilbutano):  
$$\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_2 - CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$
- N-esano:  $CH_3(CH_2)_4CH_3$
- Iso-esano (2-metilpentano):  
$$\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

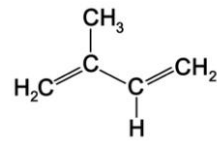
#### 2) Olefine

- Etilene (o etene):  $CH_2 = CH_2$
- Propilene (o propene):  $CH_2 = CH - CH_3$
- 1-butene:  $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$
- 

#### 3) Diolefine

- Butadiene-1,3:  
$$\begin{array}{c} H & & H \\ | & & | \\ H - C & = & C - C & = & C - H \\ & & | & & | \\ & & H & & H \end{array}$$
- Butadiene-1,2:  
$$\begin{array}{c} H_3C \\ \diagdown \\ C = C = CH_2 \\ \diagup \\ H \end{array}$$

- Isoprene (2-metilbutadiene-1,3):



#### 4) Alchini

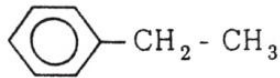
- Acetilene (o etino):  $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$
- Metilacetilene (o propino):  $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$

#### 5) Aromatici

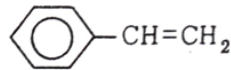
- Benzene:



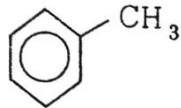
- Etilbenzene:



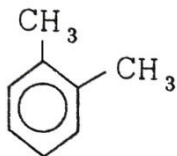
- Stirene (etenilbenzene):



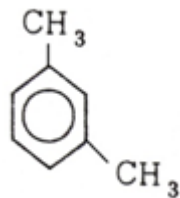
- Toluene:



- Orto-xilene:



- Meta-xilene:



- Para-xilene:

