

## Capitolo 1: Il Greggio

In questo Capitolo ci occuperemo della caratterizzazione della materia prima di una raffineria: il greggio.

### 2.1 Il greggio

Il greggio, com'è noto, è una miscela d'idrocarburi che si è formata, in alcune zone del globo dove, materiale organico derivante da animali marini o da vegetali, depositatosi in bacini impermeabili, contemporaneamente con la formazione di rocce sedimentarie che hanno parzialmente occupato il bacino nel corso d'ere geologiche, ha subito reazioni chimiche complesse sul decorso delle quali possono aver influito l'azione catalitica della roccia sedimentaria, eventuali radiazioni  $\gamma$ , e l'azione di batteri anaerobi.

Naturalmente, stanti le differenti condizioni genetiche, differente è anche la composizione della miscela d'idrocarburi risultante dalla trasformazione del materiale organico originario. Mediamente un greggio contiene l'84% di Carbonio, il 14% di Idrogeno, 1-3% di Zolfo, meno dell'1% di Azoto, Ossigeno, Metalli e Sali.

Pur se la composizione dei vari greggi è pressoché costante, la natura degli idrocarburi presenti può essere molto varia, perciò le proprietà dei vari greggi possono essere assai differenti. Nel greggio inoltre sono contenute tracce di diversi metalli, dei quali, i più comuni sono il sodio, il vanadio ed il nickel. L'ossigeno e l'azoto per lo più fanno parte di molecole organiche a struttura complessa, mentre lo zolfo può essere presente anche allo stato elementare. Il colore di un greggio può variare dal giallo paglierino al bruno intenso ed anche l'odore può variare entro una vasta gamma. Anche il suo peso specifico è estremamente variabile da giacimento a giacimento.

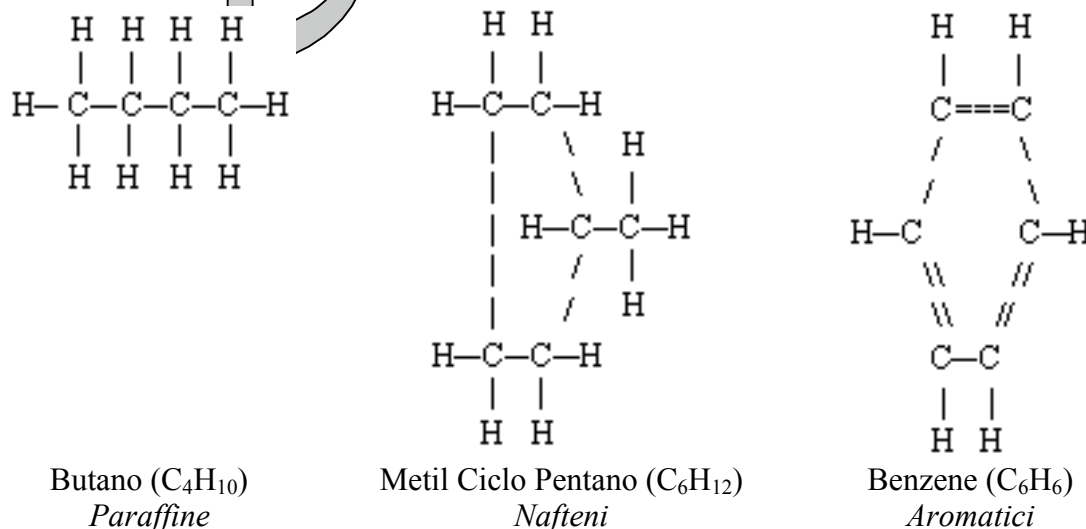


Figura 1.1: Composti del greggio

I composti più importanti individuati in un greggio sono: le paraffine, molecole sature a catena lineare o ramificata, si veda la Figura 1.1, i nafteni o ciclo-paraffine, molecole sature mono- e poli-cicliche con o senza catene laterali, gli aromatici, molecole insature mono-, o poli-cicliche anch'esse con o senza catene laterali, e gli asfalteni, molecole policicliche aromatico-nafteniche a struttura molto complessa. Accanto a questi sono stati individuati anche composti solforati lineari o ciclici, saturi ed insaturi (mercaptani, solfuri, tionafteni, tiofeni, e benzotiofeni), ed in alcuni greggi, anche composti azotati (piridina, chinolina, isochinolina, pirrolo, carbazolo, e porfirine).

Una suddivisione empirica dei differenti greggi, basata sulla percentuale di questi componenti contenuti è riportata in Tabella 1.1.

Tabella 1.1: Classificazioni dei greggi

Tipo di greggio	Paraffine	Nafteni	Aromatici	Asfaltati
Paraffinici	60-75	20-40	3-6	2
Naftenici	10-12	70-75	8-10	3
Paraffinico-naftenico	35-40	40-45	10-15	5-10
Aromatico-naftenico	8-10	35-45	25-50	12-15
Asfaltico	8-10	40-42	25-50	20-23

## 1.2 Paesi produttori

Tra i paesi produttori di greggio ricordiamo.

**Stati Uniti** - Gli Stati Uniti producono circa il 37.5% della produzione mondiale di greggio, articolata nelle seguenti regioni:

**Appalachi** - La Pennsylvania è l'area classica, e storicamente la prima dove è stato scoperto il Petrolio (Nel 1859 Edwin L. Drake trovò il Petrolio trivellando a 20 metri il suolo a Titusville, in questa regione), però se ne trova anche nella West Virginia, nello Stato di New York.

Le caratteristiche dei greggi di questa regione sono:

*Specific Gravity*: 0.80 □ 0.90; Rendimento alla distillazione: *Benzine*: 30 □ 40%; *Kerosene*: 15%; *Zolfo*: <0.25%; *Asfalto*: <5%.

**Michigan** - I ritrovamenti sono relativamente recenti. Le caratteristiche dei greggi di questa regione sono:

*Specific Gravity*: 0.781 □ 0.90; Rendimento alla distillazione: *Benzine*: 22 □ 41%; *Kerosene*: 18 □ 21%; *Zolfo*: 0.3 □ 1.0%; *Asfalto*: 2->25%.

**Mississippi** - Anche in questa regione i ritrovamenti sono relativamente recenti. Le caratteristiche dei greggi sono:

*Specific Gravity*: 0.80 □ 0.966; Rendimento alla distillazione: *Benzine*: 5 □ 40%; *Kerosene*: 5 □ 20%; *Zolfo*: 0.10 □ 3.0%; *Asfalto*: 5 □ 70%.

**Mid-Continent** - La produzione di questa regione incominciò ad essere importante nel 1910. Questa regione comprende l'Oklahoma, il Kansas, il Colorado orientale, il Texas e la Luisiana. Le caratteristiche dei greggi sono:

*Specific Gravity*: 0,80 □ 0,90; Rendimento alla distillazione: *Benzine*: 5 □ 45%; *Kerosene*: 5 □ 16%; *Zolfo* : 0.27 □ 0.77%; *Asfalto* : 6 □ 31%.

**Gulf Coast** - Quest'area si estende lungo le coste del Texas e della Luisiana. I greggi di questa regione hanno elevati pesi specifici, sono altamente naftenici e producono poca Benzina; le caratteristiche di questi sono:

*Specific Gravity*: 0.817-0.90; Rendimento alla distillazione: *Benzine*: 5 □ 32%; *Kerosene*: 8 □ 25%; *Zolfo*: 0.10 □ 0.25%; *Asfalto*: 0.5-<5%.

**West Texas** - I greggi di questa regione sono intermedi, elevata resa in Benzine, spesso nafteniche, ed un discreto tenore di asfaltati. Le loro caratteristiche sono:

*Specific Gravity*: 0.817 □ 0.90; Rendimento alla distillazione: *Benzine*: 27 □ 40%; *Kerosene*: 5 □ 15%; *Zolfo*: 0.16 □ 2.4%; *Asfalto*: 3 □ 25%.

**Rocky Mountains** - La prima produzione fu di greggi notevolmente asfaltici e solforati. Le caratteristiche di questi sono:

## Cap. 1: Il greggio

*Specific Gravity*: 0.81 □ 0.90; Rendimento alla distillazione: *Benzine*: 20 □ 36%; *Kerosene*: 5 □ 14%; *Zolfo*: <0.1 □ 2.7%; *Asfalto*: 5 □ 40%.

California - I greggi prodotti sono variati notevolmente col tempo, i greggi, originariamente erano pesanti, naftenici, e solforati con le seguenti caratteristiche:

*Specific Gravity*: 0.790 □ 0.957; Rendimento alla distillazione : *Benzine*: 5 □ 64%; *Kerosene*: 10 □ 16%; *Zolfo*: 0.33 □ 3.8%; *Asfalto*: 2 □ 65%.

**Canada.** I giacimenti petroliferi canadesi si trovano nel New Brunswick, ad Alberta, nel Saskatchewan, nello Yukon, nel Mackenzie, Manitoba, Ontario Quebec, Labrador e nella Colombia Britannica, i cui greggi hanno le seguenti caratteristiche:

*Specific Gravity*: 0.82 □ 0.98; Rendimento alla distillazione: *Benzine*: 30 □ 37%; *Kerosene*: 5 □ 20%; *Zolfo*: 0.27 □ 3.0%; *Asfalto*: 4 □ 53%.

**Messico.** I giacimenti del Messico si estendono da Tampico al sud, lungo la fascia costiera (Vera Cruz, Tabasco, Panuco). Le caratteristiche dei greggi sono:

*Specific Gravity* : 0.744 □ 0.98; Rendimento alla distillazione: *Benzine* : 3.5 □ 79%; *Kerosene* : 6.0 □ 30%; *Zolfo* : <0.10 □ 5.4%; *Asfalto* : Tracce-80%.

### Sud America

Venezuela - La produzione iniziò intorno al 1920 ed ora costituisce il 14% circa della produzione mondiale. I campi petroliferi sono intorno al lago di Maracaibo e nel bacino dell'Orinoco. Le caratteristiche dei greggi sono:

*Specific Gravity*: 0.84 □ 0.948; Rendimento alla distillazione: *Benzine*: 7 □ 35%; *Kerosene*: 5 □ 19%; *Zolfo*: 0.5 □ 2.2%; *Asfalto*: 12 □ 55%.

Trinidad - Quest'isola può esser considerata come un'estensione geologica del Venezuela. I suoi greggi, molto simili ai venezuelani e intermedi a quelli della California, hanno le seguenti caratteristiche:

*Specific gravity*: 0.80; Rendimento alla distillazione: *Benzine*: 30%; *Kerosene*: 25%; *Zolfo*: 0.3%; *Asfalto*: tracce.

Colombia - I greggi di questa regione sono asfaltici ed assomigliano ai greggi pesanti californiani; le loro caratteristiche sono:

*Specific Gravity*: 0.93; Rendimento alla distillazione: *Benzine* : 5 □ 12%; *Kerosene*: 10 □ 20%; *Zolfo*: 1.0%; *Asfalto*: 30 □ 40%.

Perù - Le caratteristiche di questi greggi sono:

*Specific gravity*: 0.83 □ 0.85; Rendimento alla distillazione: *Benzine*: 34 □ 38%; *Zolfo*: 0.1%; *Asfalto*: 6 □ 8%.

**Russia** - Fino al 1910 la produzione russa fu concorrente con quella americana. I primi pozzi russi furono quelli di Baku il cui sfruttamento iniziò intorno al 1870. I giacimenti più importanti russi si trovano nelle provincie degli Urali, sul mar Caspio, nel Caucaso, nel Turkmenistan, nell'Uzbekistan, nelle repubbliche dell'Asia Centrale e nei Carpazi Orientali. Le caratteristiche di questi greggi sono:

*Specific Gravity*: 0.84 □ 0.95; Rendimento alla distillazione: *Benzine*: 16 □ 32%; *Kerosene*: 0 □ 16; *Zolfo*: <0.1 □ 5.0; *Asfalto*: 3 □ 45%.

### Europa

Romania - I campi petroliferi si trovano a Orchiuri. Baicoi, Campina, Runcu-Mislea e Boldesti. I greggi sono prevalentemente aromatici con le seguenti caratteristiche:

*Specific Gravity* : 0.82 □ 0.867; Rendimento alla distillazione: *Benzine* : 15 □ 46%; *Kerosene* : 5 □ 20%; *Zolfo*: 0 □ 0.3; *Asfalto* : 7 □ 40%.

Polonia - I petroli polacchi sono molto simili a quelli rumeni; le caratteristiche sono:

*Specific Gravity*: 0.85 □ 0.87; Rendimento alla distillazione: *Benzine*: 19 □ 24%; *Kerosene*: 10%; *Zolfo*: 0.3 □ 0.4%; *Asfalto*: 10%.

Germania - I giacimenti petroliferi tedeschi si trovano nel nord-est ad est del Belgio e dell'Olanda. Le caratteristiche dei greggi tedeschi sono:

*Specific gravity*: 0.85 □ 0.91; Rendimento alla distillazione: *Benzine*: 10 □ 20%; *Kerosene*: 7 □ 10%; *Zolfo*: 0.6 □ 1.0; *Asfalto*: 5 □ 12%.

Francia - I giacimenti francesi sono recenti, si trovano in Aquitania, nello Staffelfelden, e nell'Alta Alsazia; i greggi hanno le seguenti caratteristiche:

*Specific Gravity*: 0.857 □ 0.923; Rendimento alla distillazione: *Benzine*: 9 □ 30%; *Kerosene*: 7 □ 20%; *Zolfo*: 0.4 □ 4.3%; *Asfalto*: 0 □ 42%.

Italia - I giacimenti italiani più importanti sono quelli di Ragusa, il cui greggio ha le seguenti caratteristiche:

*Specific Gravity*: 0.94; Rendimento alla distillazione: *Benzine*: 7%; *Kerosene*: 15%; *Zolfo*: 2.4%; *Asfalto*: 30%.

### Medio Oriente

E' l'area petrolifera più produttiva del mondo, e i greggi hanno caratteristiche omogenee. I primi giacimenti sfruttati in quest'area furono quelli iraniani di Masjid-i-Suleiman, nel 1908, seguiti da quelli di Naft-i-Shah, Haft Kel e Gach Saran, dopo il 1920, e da quelli di Naft Safid, Agha Jari, Pazanum, Lali, dopo il 1930, fino a quelli di Alborz nel 1956. Nell'Irak furono scoperti i giacimenti di Kirkouk (1927), Ain Zalah (1939), e successivamente quelli di Zubair e Nahr Umz (1949), di Roumaïa (1953), di Butmah (1952), di Bai Hassan (1953), di Jambur (1954). Nel 1932 furono sfruttati i giacimenti del Bahrein, e negli anni compresi tra il 1936 ed il 1958, quelli dell'Arabia Saudita e negli anni 1940-1957 quelli del Kuwait e del Qatar. Recentemente sono stati scoperti giacimenti petroliferi anche nel Sinai. I greggi del Medio Oriente hanno le seguenti caratteristiche:

*Specific gravity*: 0.823-0.921; Rendimento alla distillazione: *Benzine*: 8 □ 39%; *Kerosene*: 5 □ 22%; *Zolfo*: 1.3 □ 2.5%; *Asfalto*: 8 □ 53%.

I greggi del Kuwait e del Zubair presentano molto spesso *Specific Gravities* e tenori in zolfo differenti, per uno stesso pozzo, a seconda dell'orizzonte giacimentologico di provenienza.

### Estremo Oriente

I campi petroliferi di quest'area sono localizzati a Sumatra, nel Borneo, nell'Assam e nella Nuova Guinea. Le caratteristiche di questi greggi sono:

*Specific Gravity*: 0.80-0.94; Rendimento alla distillazione: *Benzine*: 0 □ 50%; *Kerosene*: 0 □ 40%; *Zolfo*: 0.1 □ 1.0; *Asfalto*: Tracce-30%.

Recentemente, anche in Cina sono entrati in produzione pozzi petroliferi situati a Szechuan e nelle regioni del Kansu e del Sinkiang.

I greggi più utilizzati in Italia sono quelli di Ras Tanura nell'Arabia Saudita, del Kuwait, di Tujmaza in Russia, di Zelten in Libia e di Hassi Messaoud in Algeria.

Il greggio di Ras Tanura è classificato a base mista con prevalenza paraffinica; il suo Peso Specifico (60° / 60° F) è 0.852, il tenore di zolfo è 1.6 □ 1.7%, il tenore in asfalteni è 1.32%; basso il tenore in sali. Da questo greggio si ricavano buoni carburanti per motori di aviazione a turbina, previo addolcimento o desolfurazione e, previa deparaffinazione, olii lubrificanti molto pregiati per l'elevato indice di viscosità.

Il greggio del Kuwait è paraffinico, il suo Peso Specifico (60 / 60 °F) è 0.869, il tenore in zolfo 1.4-1.5%, gli asfalteni sono l'1.4%. Per il suo tenore in aromatici il suo kerosene non può essere usato come petrolio illuminante, ma opportunamente desolfato, può essere usato come carburante per motori aerei a turbina. I distillati paraffinosi pesanti opportunamente raffinati danno dei buoni olii lubrificanti.

Il greggio di Tujmaza, è a base mista a prevalenza paraffinica; il suo Peso Specifico (60 / 60 °F) è 0.850-0.860, il tenore in zolfo 1.4 - 1.5%, il tenore in asfalteni è 1.4%. Il kerosene è adatto per la produzione di Jet Fuel, il gasolio invece è scadente, però le frazioni paraffinose pesanti sono adatte come carica per il cracking catalitico.

Il greggio libico di Zelden è prevalentemente paraffinico; il suo tenore in zolfo è 0.22%, quello in asfalteni 0.6%, ed il suo Peso Specifico (60 / 60 °F) 0.829. Le frazioni leggere possiedono un alto contenuto in nafteni, che le rende adatte come carica per il reforming catalitico. Le frazioni paraffiniche pesanti sono adatte come carica per il cracking catalitico.

Il greggio algerino di Messaoud è a base mista prevalentemente paraffinica; il suo Peso Specifico (60 / 60 °F) è 0.800, il suo tenore in zolfo, bassissimo è dello 0.15%; il tenore in asfalteni è 0.13%. Il kerosene è ottimo per la preparazione di Jet Fuels.

### 1.3 Caratterizzazione del greggio

La classificazione di un greggio è fatta determinando alcune sue proprietà fisiche come la Densità, la Viscosità, le Proprietà Ottiche, la Volatilità, e le Proprietà Termiche. Per una classificazione più precisa si può misurare anche la Rifrazione Molecolare e Specifica, determinarne lo spettro di Diffrazione, e gli spettri di Assorbimento ed Emissione dei Raggi X, lo spettro I.R., ed effettuare la Spettrofotometria di Massa, e la Gascromatografia.

Densità - Questo parametro è la massa dell'unità di volume (g/ml). La Densità relativa è il rapporto tra la massa di una sostanza a 15 °C e la massa di un uguale volume d'acqua a 4 °C. Il peso specifico relativo è il rapporto tra il peso di una sostanza ed il peso di un uguale volume d'acqua a 4 °C. Nei Paesi anglosassoni la temperatura è espressa in gradi Fahrenheit (°F).

Nell'industria petrolifera è comunemente usata la *Specific Gravity* che è il rapporto tra la massa di un olio a 60 °F (15.6 °C) e la massa di un uguale volume d'acqua anch'essa a 60 °F. In America viene anche usata la *A.P.I. Gravity* che è nel seguente rapporto con la *Specific Gravity* :

$$A.P.I. = 141.5 / \text{Specific Gravity} - 131.5$$

ed è nel seguente rapporto con la Densità espressa in gradi Baumé:

$$\text{Gradi Baumé} = 140 / \text{Specific Gravity (60/60 F)} - 130$$

Le *Specific Gravities* dei prodotti petroliferi variano da 0.6 per le benzine di testa, a poco sopra 1,0 per i composti naftenici pesanti, e quelle dei greggi fra 0.65 e 1.06.

Più è alta la gravità API più è leggero il greggio. Per esempio, un greggio con basso contenuto in Carbonio, alto contenuto di Idrogeno, alto valore di API è un greggio paraffinico (che tende a produrre più benzine e prodotti petroliferi leggeri); mentre greggi con alto contenuto di Carbonio, basso contenuto di Idrogeno e basso valore API sono generalmente ricchi in aromatici.

Viscosità - La Viscosità di un fluido è la misura della sua resistenza allo scorrimento. E' evidente l'importanza che questo parametro riveste nella movimentazione dei prodotti petroliferi, ed è superfluo sottolineare l'importanza della viscosità degli olii nella lubrificazione di qualsiasi organo in movimento.

Viscosity Index - Questo parametro che tiene conto della variazione della viscosità di un olio lubrificante con la temperatura, fu proposto da Dean e Davis nel 1929. Poiché è noto che gli olii naftenici mostrano un maggiore coefficiente Viscosità/ Temperatura rispetto a quelli paraffinici, pur per pari Viscosità e Temperature, Dean e Davis assegnarono il valore zero ad un olio della Costa del Golfo (naftenico) e 100 ad un tipico olio della Pennsylvania (paraffinico). Il Viscosity Index di un olio a comportamento medio tra i due di riferimento, potrà venire ricavato dalla formula:

$$\text{Viscosity Index} = (L - U) / (L - H) \times 100$$

in cui  $L$  e  $H$  sono le Viscosità degli olii di riferimento zero e 100 (aventi entrambi la stessa viscosità a 210° F), e  $U$  la viscosità dell'olio in esame, tutti a 100° F. In origine questo parametro veniva calcolato dalle Viscosità Saybolt, successivamente dalle Viscosità cinematiche. Essendosi evoluta la tecnologia degli olii lubrificanti con l'utilizzo dell'estrazione con solventi, e con altri metodi di raffinazione più sofisticati, questo parametro ha perso molta della sua importanza.

Tensione di Vapore - La Tensione di vapore di un composto puro è la pressione del vapore, per una data temperatura, in equilibrio con la fase liquida. A temperatura costante, se il vapore viene compresso, condensa nella fase liquida fino a scomparire. Al contrario, se il vapore viene espanso in condizioni isoterme, si ha la totale scomparsa del liquido. La Tensione di Vapore di un liquido viene espressa dall'equazione di Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

avendo indicato con:  $P$  la tensione di vapore,  $T$  la temperatura assoluta;  $\Delta H$  il calore latente di vaporizzazione e  $\Delta V$  la variazione di volume nel passaggio dallo stato liquido a quello di vapore alla temperatura  $T$ .

Il valore della tensione di vapore di una miscela è definito per ogni temperatura, ma se la miscela è evaporata in condizioni di equilibrio, la sua composizione cambierà in funzione della quantità vaporizzata.

La misura della tensione di vapore di prodotti volatili viene fatta secondo il metodo Reid .

Punto di Ebollizione (Boiling Point) - I punti di ebollizione dei prodotti petroliferi sono meno influenzati dalla simmetria molecolare dei punti di fusione, in quanto dipendono preferibilmente dal peso molecolare. In linea di massima, il peso molecolare limite per una distillazione a pressione atmosferica è 200, quello per una distillazione sotto vuoto convenzionale è 500, e quello per una distillazione molecolare è 1.200. Praticamente il limite della distillazione atmosferica è quello dove inizia il cracking termico.

Nella tecnologia del petrolio è molto usata la curva di distillazione: *TBP* (*True Boiling Point*), si veda la Figura 1.2. Poiché, vista l'impossibilità di caratterizzare il greggio in base ai suoi composti, se non in termini macroscopici, risulta necessario definire un metodo alternativo per poterlo caratterizzare meglio. Ciò viene realizzato utilizzando la *TBP*, ovvero la curva che rappresenta i punti di ebollizioni di composti praticamente puri. Questa analisi viene realizzata in un complesso apparato di distillazione *batch* con centinaia di piatti di equilibrio e con un alto rapporto di riflusso.

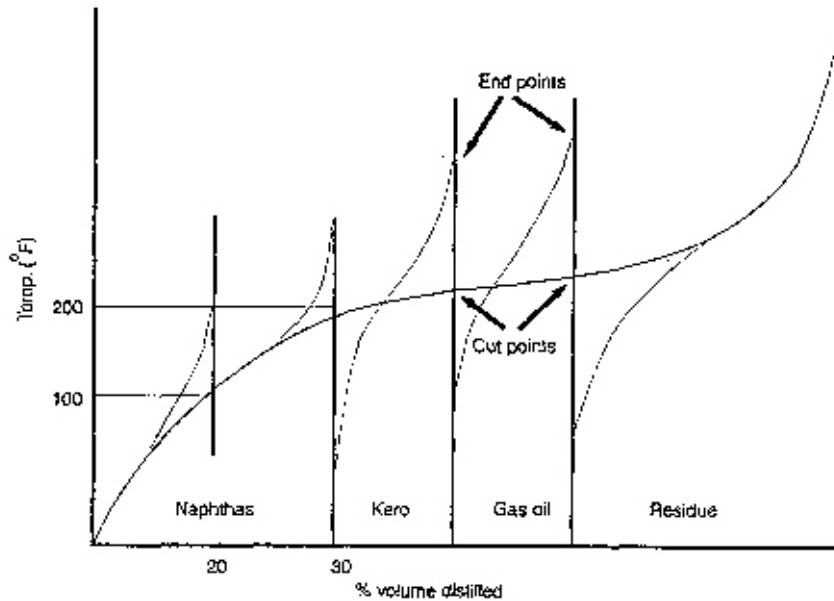


Figura 1.2: TBP

Dall'esame della Figura 1.2, possiamo individuare alcune grandezze:

Cut-point: è la temperatura, riferita alla TBP, che rappresenta il limite della frazione che si vuole produrre. Così, il range di ebollizione compreso tra i 100 e 200 °F rappresenta la frazione del 10% (30% - 20%) rispetto al totale.

End-point: è l'effettivo limite di temperatura della frazione prodotta. Infatti, se sottoponessimo la frazione considerata, ad ulteriore distillazione, la temperatura iniziale e finale sarebbero diverse da quelle definite dai suoi *cut-point*, in quanto è impossibile separare perfettamente i componenti di una singola frazione.

Talvolta può essere utile, soprattutto nel caso si volessero sviluppare modelli matematici del processo, definire dei *pseudo* componenti, in modo da associare ad ogni *pseudo* componente delle caratteristiche chimico fisiche. Per individuare questi *pseudo* componenti, si sceglie la temperatura media di una classe, si veda la Figura 1.3, e per definire la quantità di questo componente si traccia una linea orizzontale (con punto di partenza coincidente alla frazione del *pseudo* componente precedentemente individuato) e ci si ferma quando le aree tratteggiate siano uguali. Nel caso volessimo individuare il primo dei *pseudo* componenti, per prima cosa selezioniamo la temperatura, poi tracciamo un segmento orizzontale, passante per la temperatura selezionata e che parte da 0 (punto A in Figura 1.3) e continuiamo fino a che le due aree siano uguali. A questo punto abbiamo individuato la quantità del primo *pseudo* componente.

Un modo, alternativo e più semplice, è quello di dividere la nostra TBP in tante sezioni, ad ogni sezione corrisponde la quantità dello *pseudo* componente e la sua temperatura è data dalla temperatura media della sezione.

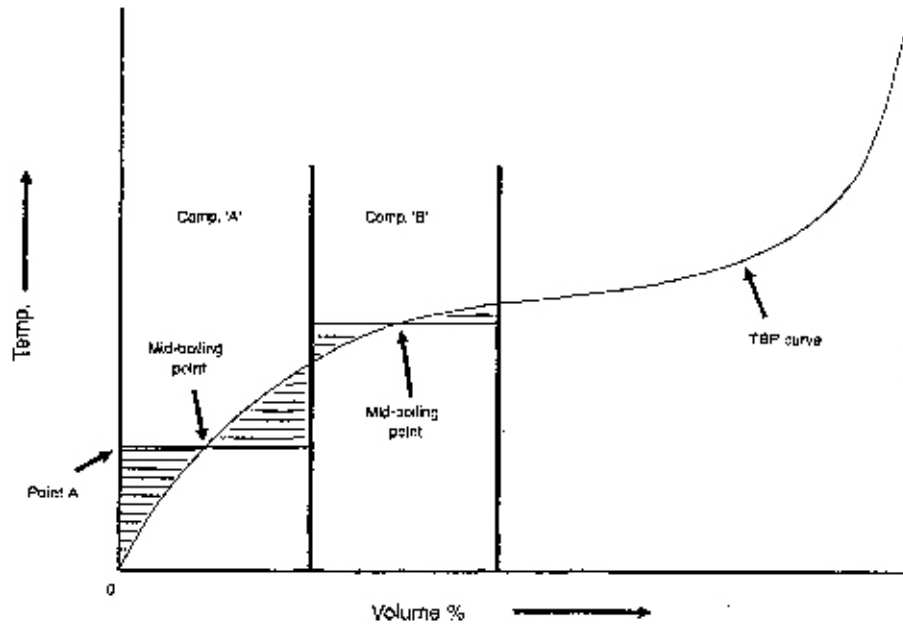


Figura 1.3: Definizione di temperatura media

Come già accennato, i singoli tagli della *TBP*, o i prodotti intermedi e finali di un qualunque processo nella raffineria, vengono distillati (*D86*: apparecchiatura più semplice) per poterli caratterizzare meglio. Particolare attenzione dovrà essere prestata per la frazione bollente a temperature superiori ai 350 °C. Infatti a questa temperatura iniziano a manifestarsi fenomeni di cracking termico (rottura di molecole con formazione di composti più leggeri) alterando così i risultati. Per questo motivo, la distillazione di composti altobollenti (temperature > 350 °C) vengono eseguite sotto vuoto (metodologia: *D1186*, che opera alla pressione di mm Hg), i risultati, poi, vengono estrapolati a temperatura ambiente, rendendo così possibile ottenere la *TBP* completa, si veda la Figura 1.2.

### Contenuto di Zolfo

Un altro modo di classificare il greggio è in base al suo contenuto in Zolfo (sia esso in forma di H<sub>2</sub>S o legato in altro modo):

- *Sour*: greggi con alto contenuto in zolfo;
- *Sweet*: greggi con basso contenuto in zolfo.

Dalla *TBP* e le successive distillazioni, e caratterizzazioni, dei vari tagli, vengono raccolte le seguenti informazioni:

- resa e composizione di idrocarburi fino al C<sub>5</sub>;
- resa e qualità della frazione di naphta: densità, % S, N.O. ecc.;
- resa e qualità della frazione di kerosene: densità, % S, % aromatici, *Freezing point*, ecc.;
- resa e qualità della frazione di gasolio: densità, % S, N.C., *Cloud*, *Pour point*, ecc.;
- resa e qualità della frazione di lubrificanti;
- resa e qualità della frazione del residuo: % S, residuo carbonico, ecc.

che costituiscono il *crude assay* del greggio, ovvero la sua carta di identità.

Consideriamo, ad esempio, un greggio proveniente dal Kuwait (API 31.3, 2.5 % S), dalla sua *TBP* otteniamo:

Taglio °C    Rese

C1/C2	Tracce
C3/C4	1.9
C5/170	16.6
170/235	9.4
235/343	16.3
343/371	4.2
371+	51.6

E dalla caratterizzazione dei singoli tagli:

Taglio	65/135	135/170	170/235	235/343	343/371	371+
Densità, D <sup>15</sup>	0.710	0.763	0.794	0.843	0.885	0.975
Paraffine	73.5	65				
Nafteni	19.5	18				
Aromatici	7	17	20			
RON	46	32				
Freezing			-44			
Smoke, mm			26			
N.C.						
Pour				54.5		
Ceneri, % w				-12		0.012

#### 1.4 Altri composti

Pur non essendo presenti nel greggio, altri composti che sono presenti nei suoi derivati sono:  
**Alcheni:** chiamati anche mono-olefine con formula bruta  $C_nH_{2n}$  con un solo doppio legame. Questi sono generalmente formati nei trattamenti termici e catalitici che subisce il greggio.  
**Alchini:** con formula bruta  $C_nH_{2n-2}$  con un solo triplo legame. Esempio tipico è l'acetilene.  
**Dieni:** chiamati anche di-olefine con formula bruta  $C_nH_{2n-2}$  con un due doppi legami. Entrambi i composti (Alchini e Dieni) provengono generalmente da cracking termico. In Figura 1.4, sono riportati, a titolo di esempio alcuni dei composti su citati.

Oltre ai composti organici, nel greggio e nei suoi prodotti, sono contenuti anche altri tipi di composti contenenti:

**Zolfo:** nel greggio è generalmente presente come  $H_2S$ , ma anche come mercaptani, sulfidi, disolfidi tiofeni ecc. o anche come zolfo metallico.

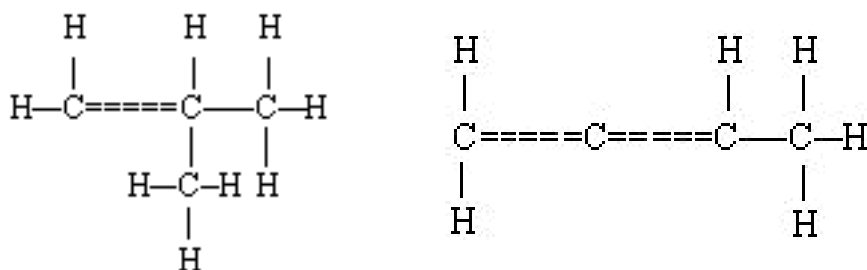
**Ossigeno:** in fenoli, chetoni, ecc.

**Azoto:** si trova nelle frazioni sia leggere che pesanti (in questo caso possono i composti azotati contenere anche metalli) del greggio.

**Metalli:** quali Vanadio, Ferro, Nichel presenti in tracce.

**Sali:** inorganici, cloruro di sodio, magnesio, calcio.

**Acidi:** alcuni greggi possono contenere anche acidi naftenici.



iso-Butene ( $C_4H_8$ )  
Figura 1.4: Olefine e di-olefine

1,2 Butadiene ( $C_4H_6$ )

Bozza

## Capitolo 2: Prodotti principali di una raffineria

In questo Capitolo ci occuperemo della caratterizzazione dei principali prodotti di una raffineria.

### 2.1 Gas di petrolio liquefatti (L.P.G.)

Il gas liquido usato nelle case è costituito prevalentemente da propano e butano, tuttavia può contenere anche piccole quantità di etano e di isopentano; qualora i gas provengano da operazioni di cracking possono anche contenere olefine. Di solito il gas imbottolito viene odorizzato mediante aggiunta, in dosi limitatissime, di composti solforati dotati di forte odore spiacevole, che denuncierebbero eventuali perdite di gas, limitando così il pericolo di esplosione delle miscele aria/gas. Il GPL viene usato anche per autotrazione; esso ha un alto N.O., e non produce residui carboniosi nelle camere di scoppio dei veicoli. Le caratteristiche dei GPL commerciali sono riportate in Tabella 2.1.

Tabella 2.1: Specifiche commerciali per LPG.

Proprietà	Unità	Limiti	
		Min	Max
N.O. (MON)		89.0	
Dieni totali	mole%		0.5
Zolfo totale	mg/kg		100
Corrosività	rating	Classe 1	
Residuo	mg/kg		100
Pressione di vapore a 40 °C	kPa		1550
Pressione di vapore min 150 kPa	°C		10
Acqua libera	Assente a 0 °C		

### 2.2 Benzina

La benzina è costituita da una miscela di idrocarburi da C4 a C12, che bollono nell'intervallo di temperatura compreso tra 40 e 200 °C; che, nelle normali temperature d'utilizzo, deve essere capace di "esplodere" nei motori a scoppio il cui rapporto di compressione (ovvero il rapporto tra il volume libero tra cilindro e pistone al punto morto inferiore ed il volume libero tra cilindro e pistone al punto morto superiore) che nel 1920 era dell'ordine di 4,25 ed ora è maggiore di 10. L'evoluzione del rapporto di compressione ha richiesto un affinamento nelle caratteristiche delle benzine, pertanto i parametri controllanti sono: Intervallo di distillazione; Tensione di vapore; Gomme potenziali, Zolfo; Corrosività; Contenuto in Aromatici e Numero di Ottano.

L'intervallo di temperatura di ebollizione viene effettuato, un tempo secondo la norma ASTM-D86 ora con l'EN ISO 3405, deve rispettare i valori riportati in Tabella 2.2.

La formazione di gomme, raccomandata secondo la norma ASTM-D381, non deve superare i 3 mg/100ml.

Lo zolfo presente, determinato secondo la norma ASTM-D90, bruciando il campione e determinando la quantità di anidride solforosa formatasi, non dovrebbe superare lo 0,05 - 0,06%.

Per la verifica della corrosività, secondo la norma ASTM-D129, la superficie di una lamina ben tersa di rame, tenuta immersa per tre ore nel campione di benzina riscaldato, non deve presentare alcuna variazione di colore.

Tabella 2.2: Classi di volatilità delle benzine

Proprietà	Unità	Limiti					
		A		C1		D	
		min	max	min	max	min	Max
Pressione di vaopre	kPa	45	60	50	80	60	90
% di evaporato a 70 °C	%(V/V)	20	48	22	50	22	50
% di evaporato a 100 °C	%(V/V)	46	71	46	71	46	71
% di evaporato a 150 °C	%(V/V)	75		75		75	
Temperatura finale	°C		210		210		210

Il Numero di Ottano, N.O. viene determinato con opportune apparecchiature (CFR engines) che, sotto differenti condizioni operative raffrontano il comportamento, alla detonazione, della benzina in esame con una miscela, a pari comportamento, di n-eptano e iso-ottano. E' qui da ricordare che per convenzione si è assegnato al n-eptano il valore di detonabilità 100 (antidettonabilità 0), ed all'iso-ottano il valore di detonabilità zero (antidettonabilità 100). Le condizioni operative per la verifica del N.O. Research e del N. O. Motor sono riportate in Tabella 2.3.

Tabella 2.3: CFR engines

	Research Method	Motor Method
Velocità motore	600 giri/min	900 giri/min
Temperatura aria	125 °F (52 °C)	100 °F (38 °C)
Temperatura camicia	212 °F (100 °C)	212 °F (100 °C)
Anticipo	13°	Automatico
Rapporto di miscela	Per massimo battimento	Per massimo battimento
Temperatura miscela	300 °F (149 °C)	-

Solo una piccola quantità di benzina commerciale deriva dalla distillazione primaria del petrolio, la maggior parte dei componenti, soprattutto quelli con elevati Numeri di Ottano, proviene dai successivi processi petroliferi quali cracking catalitico, reforming, alchilazione, e polimerizzazione. Per avere un'idea della complessità della composizione di una benzina, si pensi che è possibile la presenza di ben 661 paraffine e 3839 olefine con atomi di carbonio compresi tra 4 e 12, trascurando i 10 - 15 composti aromatici e gli 800 e più composti naftenici.

In una benzina commerciale, inoltre sono contenuti:

- il butano, che viene aggiunto per aumentarne la volatilità,
- l'isopentano che ne aumenta sia la volatilità che il Numero di Ottano,
- le frazioni di nafta leggera che agiscono da diluenti ottanici.

Questi componenti vengono miscelati in varie proporzioni in base alle caratteristiche della benzina che si vuole ottenere, e in base alle condizioni geo-climatiche del luogo dove viene impiegata.

L'analisi completa dei singoli idrocarburi presenti in una benzina non viene effettuata che in casi particolari. Di solito si preferisce determinare la percentuale di ogni classe di idrocarburi. Le tecniche più usate sono la spettroscopia UV, o IR, l'analisi cromatografica, oppure metodi che sfruttano il differente comportamento chimico e/o fisico degli idrocarburi appartenenti alle varie classi.

Per le analisi di composizione si può ricorrere ai seguenti metodi.

Le olefine ed i composti aromatici, in particolari condizioni reagiscono con l'acido solforico concentrato che li solubilizza, mentre le paraffine ed i nafteni rimangono inalterati. Trattando quindi con acido solforico una benzina contenente olefine ed aromatici, dalla diminuzione di volume dello strato idrocarburico si può ricavare la percentuale del componente olefinico-aromatico.

Le olefine reagiscono col bromo, mentre in generale le altre classi non reagiscono. la quantità di bromo che reagisce è quindi un indice della percentuale di olefine presenti nella benzina. Essa viene definita come "Numero di Bromo" e viene espressa come i grammi di bromo fissati da 100 g. di campione; Dal Numero di Bromo, se è noto il peso molecolare, in assenza di altri idrocarburi che possano interferire, è possibile calcolare la percentuale di olefina presente nella miscela.

Gli aromatici vengono adsorbiti dal gel di silice più degli altri idrocarburi; le olefine lo sono più dei nafteni e delle paraffine. Questa proprietà viene sfruttata facendo percolare una benzina in una colonna di adsorbimento contenente un particolare indicatore (Norma ASTM-D1319).

Azione antidetonante è esercitata anche dagli alcoli, il cui impiego, in miscela con la benzina, fu sperimentato anche in Italia fin dagli anni '30 nella Stazione Sperimentale dei Combustibili di Milano.

L'alcole etilico aumenta il N.O. della benzina con la quale è miscelato, più dello stesso benzene.

La tabella seguente riporta, per confronto i N.O. delle benzine additivate con le stesse quantità di alcole e di benzene:

Alcole%	N.O.	Benzene%	N.O.
0	65	0	65
5	68	5	66.5
10	72.5	10	68
15	77	15	69.5
		20	71.5
		30	76
		35	79

Presenta però l'inconveniente di miscelarsi con l'acqua, per cui in corrispondenza di un certo tenore d'acqua l'alcole acquoso si smiscela formando uno strato idroalcolico ed uno idrocarburico. Questo inconveniente può però venire ridotto aggiungendo, alla miscela alcole/benzina alcoli superiori quali l'alcole butilico e gli amilici, che permettono la presenza di piccole quantità d'acqua senza che si verifichi la smiscelazione. Questa si verifica quando la miscela benzina/alcole contenga:

% d'alcole	% d'acqua
3	0,02
10	0,30
25	1,12
50	1,42

Attualmente, dopo la legge che ha vietato l'uso dei piomboalchili, si è ricorsi agli eteri metilici degli alcoli terziari. I più noti sono il MBTE (terziario butil metil etere) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C- O-

CH<sub>3</sub>, ed il TAME (terziario amil metil etere) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C-O-CH<sub>3</sub>, i quali, però, perchè producano lo stesso effetto antidetonante dei piomboalchili, devono essere presenti nella benzina in percentuali dell'ordine del 10%.

In Tabella 2.4 sono riportate le principali specifiche, Italiane, di una benzina commerciale.

Tabella 2.4: Specifiche commerciali per le benzine.

Proprietà	Unità	Limiti	
		Min	Max
N.O. (RON)		95.2	
N.O. (MON)		85.2	
Densità a 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	720	770
Zolfo totale	mg/kg		150
Corrosività	rating	Classe 1	
Stabilità all'ossidazione	minuti	360	
Contenuto di:	%(V/V)		
Olefine			18.0
Aromatici			40.0
Benzene	%(V/V)		1
Contenuto di ossigenati:	%(V/V)		
metanolo			3
etanolo			5
alcole iso-propilico			10
alcole iso-butilico			10
alcole tert-butilico			7
eteri (5 o + atomi di C)			15
altri ossigenati			10
Flash point	°C		21

### 2.3 Carburanti Diesel

Viene definita gasolio Diesel (Diesel Oil), la frazione idrocarburica che distilla tra 180° e 385° C. Il parametro più importante è la sua tendenza all'accensione, che è funzione della sua composizione idrocarburica. Se l'accensione non è rapida il carburante si accumula nella camera di scoppio, e quando si accende può causare irregolarità nella marcia del motore, depositi carboniosi nella camera di combustione, diminuzione dell'efficienza, ed emissione di incombusti dallo scappamento. Così come il N.O. è un parametro caratterizzante per le benzine, così il Numero di Cetano (N.C.) e l'indice di Cetano, caratterizzano i carburanti Diesel. Il N.C. è quella miscela di n-esadecano o cetano (al quale per convenzione è stato assegnato il valore di detonabilità Diesel di 100) e di  $\alpha$ -metil-naftalina (alla quale è stato assegnato il valore di detonabilità Diesel di zero), che in un motore Diesel standard, si comporta come il carburante in esame. L'Indice di Cetano, può essere calcolato dalla *API gravity* (API) e dal punto di ebollizione medio (PEM), con la formula 2.1 (UNI EN ISO 4264:1999):

$$IC = 97.833(\lg(PEM + 2.2088API) \quad (2.1)$$

Il calcolo dell'Indice di Cetano non è applicabile ai carburanti sintetici, agli idrocarburi puri, agli alchilati ed in genere ai carburanti Diesel additivati.

I carburanti Diesel con alto N.C. differiscono da quelli con basso N.C., per il breve intervallo tra l'iniezione e l'accensione; i primi si accendono prima perché necessitano di una temperatura inferiore. Tanto più alto sarà il N.C., tanto più bassa sarà la temperatura alla quale il motore potrà essere avviato, però per ogni tipo di motore esiste una temperatura al di sotto della quale il motore non può essere avviato anche se si aumenta il N.C.

In funzione dell'utilizzo si distinguono diversi tipi di carburante Diesel:

- Carburante 1 - D. Miscela di idrocarburi volatili compresi tra il kerosene e i distillati intermedi; usata nei motori ad alta velocità che operano con relativamente ampie variazioni sia di carico che di velocità anche in condizioni di temperatura abnormemente basse.
- Carburante 2 - D. Miscela di distillati a bassa volatilità usati nei motori che marciano a velocità uniforme e con carichi relativamente elevati.
- Carburante 4 - D. Miscela di distillati molto viscosi o miscele di olii residui, usata in motori a media ed a bassa velocità, a velocità sostanzialmente costante e con carichi sostenuti.
- Carburante DF - A (per climi artici), utilizzato in motori per autotrazione ad alta velocità, dove la temperatura ambiente è inferiore ai 25 °F e dove sia difficile stoccare carburanti ed olii combustibili. Questo carburante non può venire usato in motori stazionari a bassa velocità.
- Carburante DF - 1 (invernale), usato per autotrazione ad alta velocità dove la temperatura ambiente è inferiore a 25°F. Questo carburante può venire usato in motori stazionari a media velocità, dove non sia possibile preriscaldare il carburante.
- Carburante DF - 2 (normale), usato per tutti gli automezzi, a media ed alta velocità dove la temperatura sia superiore ai 20°F.
- Carburante DF - (pesante), usato per motori a velocità bassa e media.

Distillati pesanti e carburanti residui per grossi motori stazionari e per motori marini.

Le principali specifiche, per il mercato italiano, dei gasoli per autotrazione sono riportati in Tabella 2.5.

Di seguito, definiamo il *Cloud* e *Pour Point* (Punto di Intorbidamento e di Scorrimento). Questi indici empirici sono utili per specificare il comportamento di un gasolio alle basse temperature. La determinazione del *Cloud Point*, effettuata in una apparecchiatura standard consiste nella verifica della temperatura alla quale si verifica l'intorbidimento della massa oleosa per effetto della precipitazione, nel suo seno, di microcristalli di paraffina.

Il *Pour Point* è la temperatura alla quale, per effetto della solidificazione di parte della componente paraffinica, il gasolio assume consistenza pastosa, e come conseguenza della incrementata viscosità che può venire valutata dell'ordine di 5.000.000 di centistokes, non scorre più. Altro parametro che può essere utilizzato è il Punto di Anilina (*Aniline Point*). Questo rappresenta la temperatura minima alla quale una miscela di volumi uguali di gasolio e di anilina è totalmente miscibile. La miscela viene riscaldata sotto agitazione fino ad ottenere una soluzione omogenea, dopodiché si raffredda finché si verifica l'intorbidamento (*Cloud Point*). Questo test è basato sulla totale miscibilità tra la componente aromatica e/o naftenica di un prodotto petrolifero, e l'anilina, e la temperatura alla quale si verifica tale miscibilità dà un'indicazione del tenore in aromatici e/o nafteni nell'olio. Infine, il Punto di Infiammabilità (*Flash Point*). Un composto petrolifero, esposto all'aria, emetterà dei vapori che saranno, in funzione della propria Tensione di Vapore, in equilibrio col liquido a quella temperatura. Aumentando la temperatura, all'aperto, vaporizzerà una maggior quantità di composto, e quando il rapporto vapore/aria raggiungerà un valore sufficientemente alto, a contatto con una fiamma, si verificherà la combustione immediata della miscela gassosa. La temperatura più bassa alla quale una fiamma può innescare l'accensione di una miscela

gassosa costituita da aria e vapori di un prodotto petrolifero, viene detta Punto di Infiammabilità.

Tabella 2.5: Proprietà dei gasoli per autotrazione

Proprietà	Unità	Limiti	
		Min	Max
Numero di cetano		51.0	
Indice di Cetano		46.0	
Densità a 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	820	845
Zolfo totale	mg/kg		350
Flash point	°C	>55	
Ceneri	%(m/m)		0.01
Contenuto di aromatici policiclici	%(V/V)		11
Stabilità all'ossidazione	g/m <sup>3</sup>		20
Contenuto di acqua	mg/kg		200
Flash Point	°C	> 55	
Corrosività	rating	classe 1	
Distillazione:			
a 150 °C	%(V/V)		2
a 250 °C	%(V/V)		<65
a 350 °C	%(V/V)	85	
recupero 95% (V/V)	°C		360

	Unità	Winter		Summer	
		Min	Max	Min	Max
Cloud Point	°C			indicato	
Grade 1			0		
Grade 2			2		

#### 2.4 Carburanti per Jet

I motori aerei a turbina a gas producono lavoro per mezzo dell'aria riscaldata. L'aria atmosferica, compressa nel motore, viene riscaldata in una sezione di combustione, per effetto della combustione del combustibile, e quindi si espande in una turbina, dopodiché viene espulsa nell'atmosfera attraverso opportuni ugelli di scarico. Se l'energia della turbina viene utilizzata per muovere le eliche l'apparecchio è chiamato a Turboelica. Nei turbojet una certa energia della turbina viene utilizzata per comprimere l'aria atmosferica nella camera di combustione, mentre la maggior parte dei gas espulsi dal reattore serve a far muovere l'aeromobile. Il primo apparecchio a reazione fu un Caproni-Campini che nel 1942 compì il volo Milano-Roma, tuttavia questa invenzione non ebbe seguito.

Nei primi motori a turbina a gas si usò il kerosene, grazie alla sua bassa volatilità (T. eb. 150 □300 °C), al suo basso costo, ed alle sue caratteristiche sufficientemente costanti. Il primo Jet Fuel usato dall'Aviazione Militare fu il JP1, un kerosene con basso *Freezing Point* (Punto di Congelamento), successivamente è stato usato il JP3 che conteneva anche una certa quantità di benzina (Tensione di Vapore Reid = 5 □7), poi il JP4, ancor meno volatile che viene utilizzato tuttora negli aeronautica civile. L'Aeronautica Militare utilizza soprattutto per apparecchi supersonici, il JP5, che è un carburante le cui specifiche sono "classified", ossia segreto militare. Recentemente è stato formulato anche un JP6. I componenti per la preparazione dei carburanti per turboreattori provengono da tagli della distillazione primaria di greggi particolari. Mentre i turbo-fuels tipo kerosene sono, di solito composti da un solo

taglio, il JP4 è costituito da una miscela di kerosene e benzina le cui caratteristiche di volatilità e di *Freezing Point* devono essere rigorosamente controllate. Questi fuels non devono contenere olefine, non devono dar luogo, durante la combustione, a depositi carboniosi, non devono causare il “*vapor lock*”, e non devono lasciare scie di incombusti (lasciate da carburanti ad elevato tenore di aromatici) e, alle basse, non devono separare paraffine solide che potrebbero, alle condizioni estremamente critiche del volo a quote elevatissime, intasare gli ugelli della camera di combustione. Il tenore d’acqua deve essere bassissimo, per evitare che l’acqua anche in minime quantità possa, gelando, creare inconvenienti (“*icing*”) al carburante viene addizionato il monometil etere del glicol etilenico (Metilcellosolve) che, miscelandosi con l’acqua eventualmente presente, ne inibisce la cristallizzazione a ghiaccio a temperature ben al disotto dello zero Celsius. Le caratteristiche dei jet Fuels sono riportate nella tabella 11-19.

Gli intervalli di distillazione prescritti per i singoli jet Fuel sono: JP1 210 □300 °C; JP3 116 □243 °C; JP4 143 □243 °C; JP5 204 □288; JP6 138 □260 °C.

## 2.5 Olii combustibili

Gli olii per riscaldamento possono suddividersi in due categorie:

1. Distillati, preparati da tagli di gasolio leggero e di gasolio pesante.
2. Residui, preparati da frazioni pesanti residue dalla distillazione di prodotti del cracking e del visbreaking, miscelati con tagli leggeri per diminuirne la viscosità.

Quelli distillati possono essere:

1. Tipo kerosene costituiti da frazioni che distillano nell’intervallo di temperatura 170 □280 °C.
2. Tipo gasolio, costituiti da frazioni che distillano nell’intervallo di temperatura 175 □380 °C.

I combustibili liquidi presentano, rispetto a quelli solidi, un maggior potere calorifico per unità di peso, una efficienza chimica maggiore durante la combustione, ed infine il minor tasso di ceneri e di zolfo. Di solito l’olio combustibile viene immesso nebulizzato nella camera di combustione dove si accende sotto l’innesco di un arco elettrico. La combustione è una successione di reazioni radicaliche di ossidazione che procede attraverso la formazione di perossidi che, a loro volta collidendo con altre molecole idrocarburiche, formano radicali ossidati più piccoli che reagiscono ulteriormente, con reazione esotermica con l’ossigeno dell’aria, fino alla formazione di acqua e anidride carbonica. La fiamma azzurra, in mancanza di elementi inorganici che possano influire sulla colorazione della fiamma, è indice di una combustione completa del combustibile, mentre una fiamma luminosa, a parità di condizioni è indice di una combustione incompleta, in quanto la colorazione data dalle particelle di carbone incombuste incandescenti. Di solito alla fiamma luminosa è associata anche la formazione di nerofumo, il che risulta in un minor rendimento termico del combustibile. Il preriscaldamento dell’aria comburente facilita i fenomeni ossidativi della combustione e promuovono una più completa combustione del combustibile. I combustibili pesanti, nei quali il tenore in carbonio prevale sull’idrogeno, di solito bruciano con fiamma luminosa e con formazione di particelle carboniose, in quanto, nelle condizioni di combustione la quantità di ossigeno a disposizione non è sufficiente ad ossidare tutto il carbonio presente, per cui il calore svolto può provocare reazioni di grafitizzazione di parte degli idrocarburi pesanti presenti nella miscela. per evitare ciò si adottano dei postcombustori. le proprietà di combustione di un olio combustibile possono venire saggiate con lo “*smoke point*”; una fiamma fuliginosa, indice della presenza di aromatici o di composti ciclici complessi, è un indice che può preannunciare una cattiva combustione.

Le specifiche per gli olii combustibili dipendono dalla destinazione d'uso; di solito questi vengono classificati in base alla loro viscosità, che in Italia è espressa in gradi Engler a 50 °C., mentre nei Paesi anglosassoni viene espressa in secondi Redwood a 100 °F, oppure in centistokes o in secondi Saybolt Furol. Altri parametri che influenzano le caratteristiche di un olio combustibile sono il suo punto di scorrimento (*Pour Point*), il tenore in zolfo, il residuo carbonioso, il punto di infiammabilità, il tenore in acqua, il tenore in sostanze in sospensione, e in sostanze sedimentabili, e il tenore in ceneri.

Le Dogane Italiane classificano, empiricamente solo a fini fiscali, gli olii combustibili destinati al mercato italiano, in quattro categorie:

- a** Olii fluidissimi (viscosità a 50 °C sino a 3 °E)
- b** Olii fluidi (viscosità a 50° C = 3-5 °E)
- c** Olii semifluidi (viscosità a 50 °C = 5 □7 °E)
- d** Olii densi (viscosità a 50 °C di 7 °E)

Le specifiche di questi sono riportate in Tabella 2.6.:

Tabella 2.5: Specifiche per oli combustibili

	Semifluido	Denso	Denso
Densità a 15 °C	0.945	0.960	0.980
Viscosità a 50 °C	7.1-7.5	15-20	45-50
Pour Point °C	0 max.	+ 15 max.	+ 20 max.
S tot.%	3 max.	3.7 max.	3.5-4.0
Ceneri %	0.05 max.	0.1 max.	0.1 max.
H <sub>2</sub> O%	0.5 max.	1 max.	1 max.
Sost. sedim.%	0.1 max.	0.1 max.	0.1 max.
P. cal. sup. Kcal/Kg	10.200 min.	10.000 min.	9.500 min.
P. infiamm. °C	65 min.	65 min.	65 min.
Res. carb.%	7.0 max.	12 max.	14 max.

Il vanadio contenuto, anche in quantità notevole, in alcuni olii combustibili, durante la combustione, in particolare a temperature superiori a 540 °C, può attaccare il rivestimento refrattario delle caldaie danneggiandolo, e a temperature superiori a 650 °C, negli impianti a turbina a gas, può attaccare le pale delle turbine corrodendole. L'anidride solforosa, formata per ossidazione dello zolfo contenuto nel combustibile, oltre a creare problemi di inquinamento atmosferico, può creare, a temperature inferiori al punto di rugiada, corrosioni nei fasci tubieri delle caldaie. Qualora nell'olio combustibile, contenente asfalti, la viscosità sia stata ridotta con aggiunta di distillati medi ad azione solvente, può verificarsi la separazione degli asfalti che sedimentando in seno all'olio creano inconvenienti.

### Capitolo 3: La Raffineria

In questo capitolo ci occuperemo della struttura di una raffineria.

Prima di iniziare la descrizione, facciamo una breve cronistoria dell'evoluzione dei processi che costituiscono la raffineria stessa. In Tabella 3.1, sono riportate alcune tappe di questa evoluzione.

Tabella 3.1: Cronistoria

Anno	Processo	Prodotto	By-products
1862	Distillazione atmosferica	Kerosene	Bezina, tar, ecc.
1870	Distillazione sotto vuoto	Lubrificanti (dal 1930 carica Cracking)	Asfalto
1913	Cracking termico	Benzine	Olio combustibile
1916	Addolcimento	Riduzione zolfo	zolfo
1930	Reforming termico	Aumento n. di ottano	residuo
1937	Cracking catalitico	Aumento n. di ottano	aromatici
1940	Alchilazione	Aumento benzine e N. di O.	Benzine avio
1942	FCC	Aumento benzine e N. di O.	Petrolchimica
1952	Reforming catalitico	Benzine	aromatici

Dall'esame della Tabella 3.1 è possibile notare come l'evoluzione dei processi di una raffineria abbia seguito le richieste del mercato. Infatti, all'inizio la produzione era focalizzata all'ottenimento di kerosene, utilizzato per l'illuminazione ed in un secondo tempo per l'ottenimento di lubrificanti. Con l'avvento dei motori a combustione interna, è sorta la necessità di disporre carburanti in quantità e qualità sempre crescenti e quindi l'introduzione di processi che permettessero il soddisfacimento di dette richieste.

L'evoluzione negli ultimi anni è stata ancora più marcata e finalizzata sempre più al soddisfacimento delle richieste del mercato (maggiori quantità e qualità sempre migliori) e sociali (problema dell'eliminazione dai prodotti delle sostanze inquinanti).

Lo schema generale di una raffineria è mostrato in Figura 3.1. Da detta figura è possibile notare come il greggio, dopo un pre-trattamento iniziale, venga separato, nell'impianto di distillazione atmosferica, nei suoi prodotti principali (naphta, kerosene, gasolio e residuo atmosferico) e come questi, seguano strade diverse con lo scopo finale di ottenere prodotti che soddisfino le specifiche commerciali.

I principali processi che riguardano il trattamento del greggio per l'ottenimento dei prodotti finali si possono dividere in:

**Frazionamento:** o distillazione (atmosferiche e/o sotto vuoto): separazione del greggio o dei prodotti intermedi in composti con differenti punti di ebollizione (trasformazioni fisiche).

**Conversione:** in questo caso si operano trasformazioni chimiche che possono essere:

**Decomposizione:** rottura delle molecole con l'ottenimento di più molecole con un numero di atomi di carbonio inferiore a quello di partenza (nel cracking termico o catalitico).

**Unificazione:** combinazioni di molecole con l'ottenimento di molecole con un numero di atomi di carbonio più elevato rispetto a quelle di partenza (alchilazione o polimerizzazione).

**Alterazione:** ricombinazione delle molecole, non si altera il numero di atomi di carbonio (isomerizzazione e reforming).

**Trattamenti:** processi con lo scopo di preparare i vari tagli per le ulteriori lavorazioni o preparare i prodotti finali. Questi possono essere sia fisici che chimici.

**Blending:** mescolamento di prodotti e/o additivi per l'ottenimento di prodotti commerciali.

**Altre:** in questa categoria vengono raggruppate tutte le altre operazioni che non ricadono tra le prime quattro, senza per questo voler dire che queste siano meno importanti. Tra le Altre ricordiamo: servizi ausiliari (produzione vapore ed energia elettrica, distribuzione idrogeno, rete fuel-gas, ecc.), impianti di trattamento acque di scarico, recupero zolfo, movimentazione e stoccaggio prodotti.

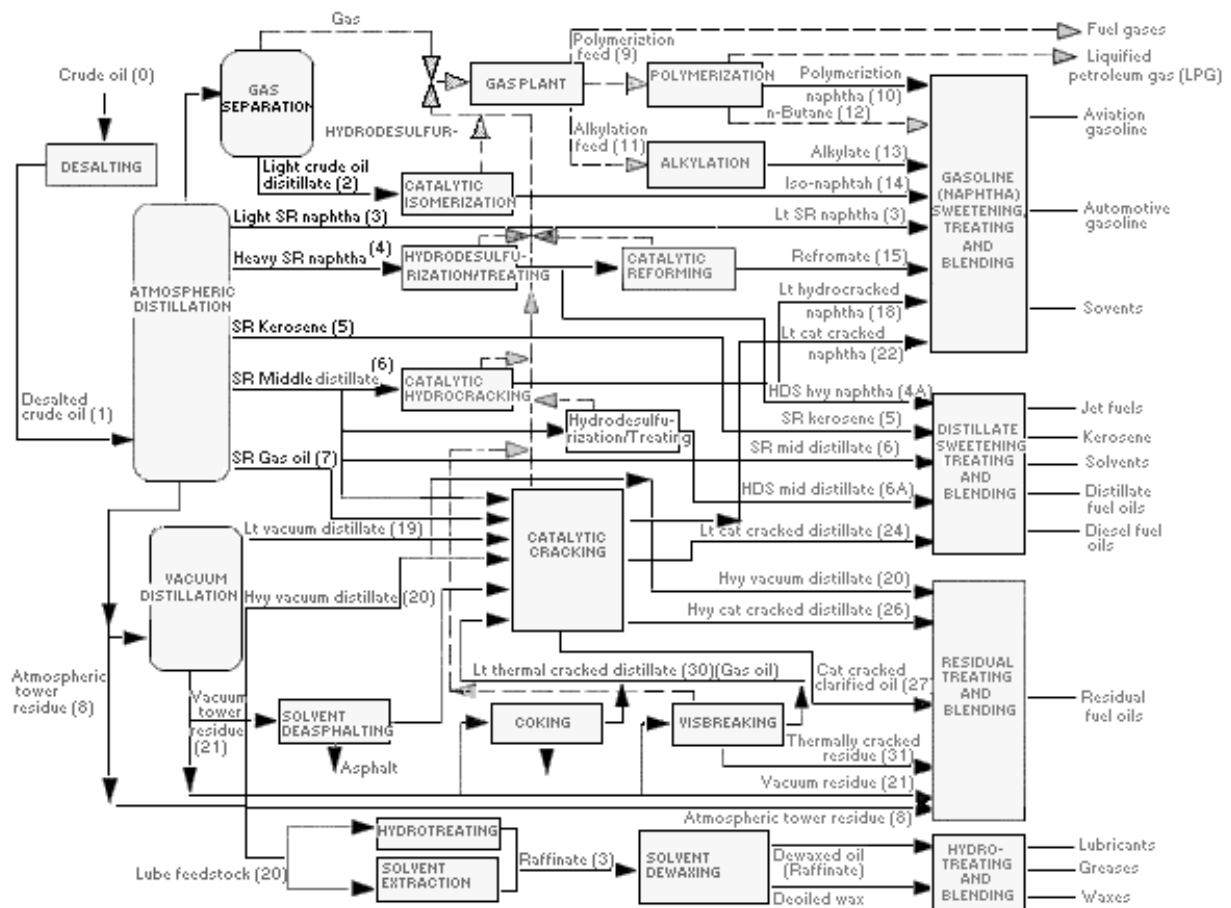


Figura 3.1: La raffineria

Nei Capitoli seguenti ci occuperemo dei singoli processi.

#### Capitolo 4: Distillazione Atmosferica (Topping) e Sotto Vuoto (Vacuum)

In questo Capitolo ci occuperemo del primo processo a cui è sottoposto il greggio: il *Topping* e del trattamento a cui è sottoposto il residuo della distillazione primaria: *Vacuum*.

In realtà, il primo processo è un pre-trattamento con lo scopo di eliminare i sali, l'acqua e i metalli generalmente presenti nel greggio.

##### 4.1 Pre-trattamenti (Desalter)

Come, precedentemente accennato, il greggio prima di iniziare il ciclo di lavorazione vero e proprio subisce un pre-trattamento con lo scopo di eliminare i sali, l'acqua e i metalli la cui presenza potrebbe causare problemi a valle.

I processi di pre-trattamento si possono dividere in:

- trattamento chimico;
- trattamento elettrostatico.

Di seguito ci occuperemo solo dell'ultimo, si veda la Figura 4.1 per uno schema semplificato del processo..

Il greggio, riscaldato tra i 60 e 180 °C (il limite di temperatura è dato dalla tensione di vapore) al fine di diminuire la viscosità ed avere densità paragonabili con l'acqua, viene miscelato con l'acqua, tipicamente 3 – 10% in volume d'acqua (dipende dalla densità del greggio).

I sali presenti passano nell'acqua che viene poi separata dal greggio, così purificato, con un processo elettrostatico (che può utilizzare corrente continua o alternata) mediante applicazioni di un potenziale compreso tra i 16 e 35 kV.

L'efficienza tipica di questo tipo di processo è intorno al 90%.

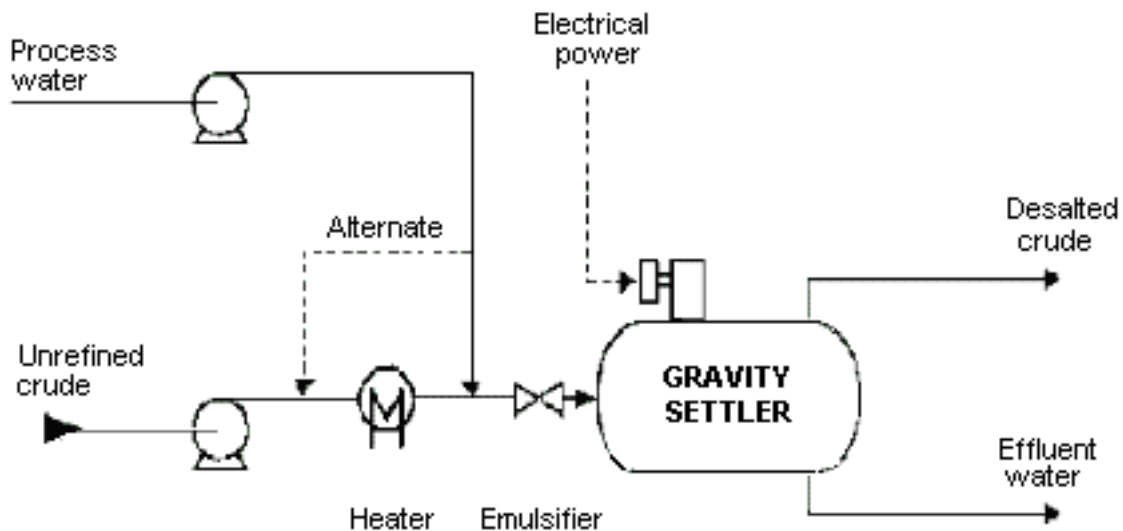


Figura 4.1: Schema semplificato di un processo di pre-trattamento elettrostatico.

Il pH, la densità, la viscosità del greggio, la qualità del greggio ed il rapporto acqua/greggio influenzano la separazione e l'efficienza del processo. Ad esempio, greggi naftenici pesanti tendono a formare emulsioni stabili per cui la successiva separazione, dell'acqua dal greggio, è ostacolata. L'acidità (o basicità) dell'acqua influenza la disidratazione e l'ottimale è utilizzare un'acqua a pH 6 (acidificata mediante l'aggiunta di acidi). Tipicamente, il pH è compreso tra 6 ed 8.

Se è possibile, si preferisce utilizzare acqua proveniente dai condensatori barometrici dei *Vacuum* perché contiene fenoli, che essendo più solubile nel greggio riducono il carico inquinante delle acque di lavaggio.

La presenza di solidi è responsabile della diminuzione dell'efficienza di separazione e, per ovviare a questo tipo di inconveniente, vengono aggiunti additivi per aumentare la bagnabilità dei solidi.

#### 4.2 Topping

Occupiamo ci ora dell'impianto di distillazione atmosferica: il *Topping*, il cui schema semplificato è riportato in Figura 4.2.

Il greggio, dopo essere stato pre-trattato nei *desalter* viene pre-riscaldato in un treno di scambiatori di calore ed infine inviato al forno, che lo scalda fino ad una temperatura compresa tra i 340 e 370 °C, prima di essere inviato in colonna (nella *flash zone*).

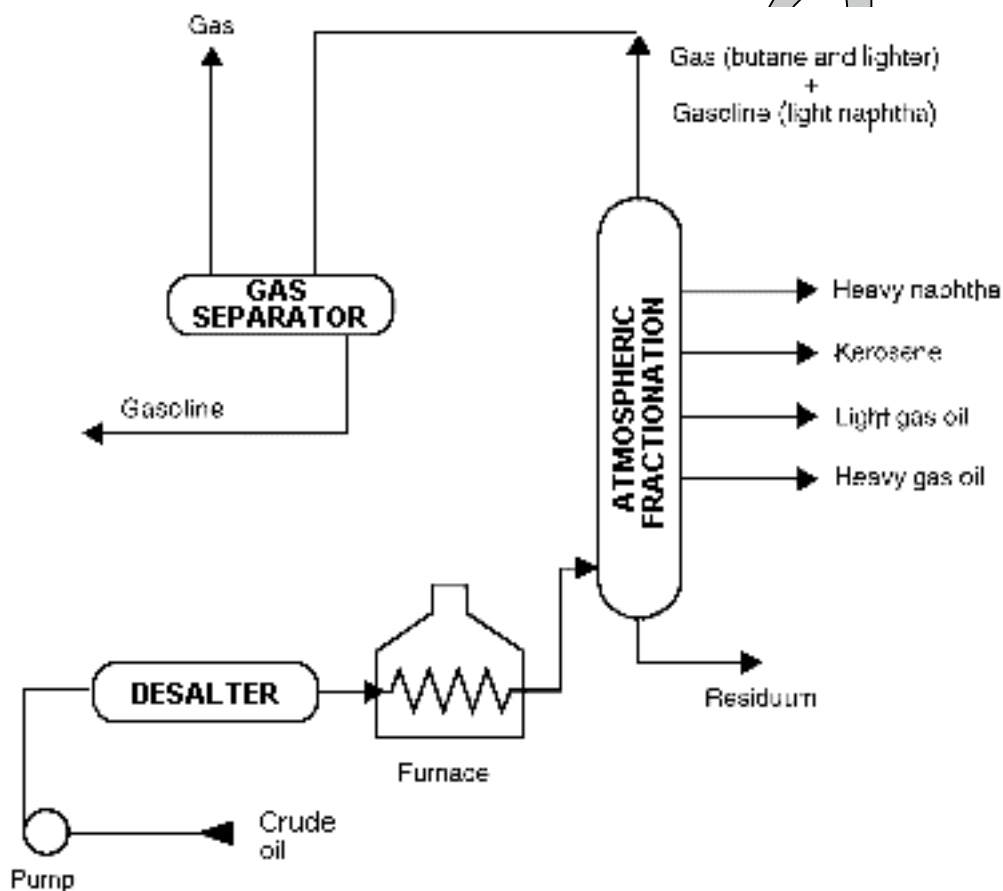


Figura 4.2: schema semplificato di un impianto di Topping

La temperatura della carica è tale da permettere la quasi totale vaporizzazione della carica, senza però causare il cracking termico, che inizia a presentarsi a temperature superiori ai 350 °C. Per questo motivo il residuo atmosferico (RA) costituisce la frazione più importante dei prodotti, si veda anche il Capitolo 1. Il riflusso in colonna è garantito dalla frazione di liquido ottenuto dalla condensazione dei vapori di testa. Il prelievo dei vari tagli laterali, comporta una diminuzione di liquido presente in colonna, per cui la colonna dovrebbe presentare un diametro più grande in testa di quello del fondo (cono rovesciato). Al fine di garantire una portata costante di liquido in colonna e permettere di avere un diametro costante, si utilizzano

i *pump around* (Figura 4.3). Questi non sono altro che prelievi laterali di liquido, che una volta raffreddato, viene immesso di nuovo in colonna. Il contatto tra il liquido freddo e il vapore che sale dal fondo provoca una parziale condensazione del vapore ripristinando così la quantità di liquido in colonna.

La presenza dei *pump around* aumenta anche l'efficienza di separazione (diminuendo la differenza tra i *cut point* e i *final points*). I tagli laterali, prima di essere inviati a stoccaggio o a successive lavorazioni possono essere strippati con vapore, migliorando anche in questo caso l'efficienza di taglio (Figura 4.3). Il vapore e gli idrocarburi più leggeri vengono poi inviati in colonna a qualche piatto sopra il prelievo.

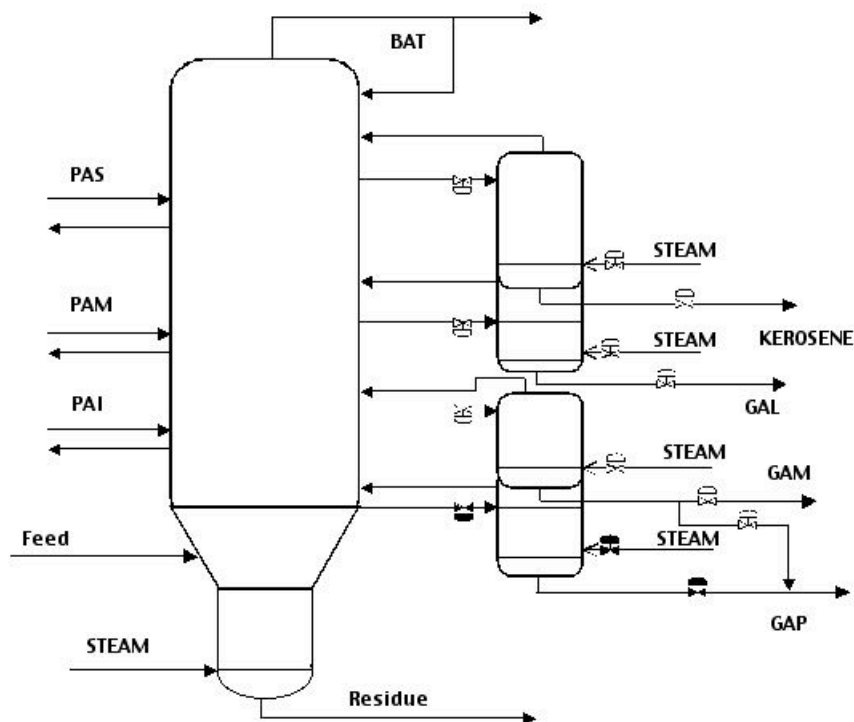


Figura 4.3: Particolare di una colonna di Topping.

Sul fondo colonna viene immesso vapore per migliorare il frazionamento, infatti la presenza di vapore diminuisce la pressione parziale degli idrocarburi diminuendone così la temperatura di ebollizione.

Tipicamente, una colonna di distillazione atmosferica contiene tra i 30 e 50 piatti, questo poiché la separazione della miscela di idrocarburi che forma il greggio è relativamente semplice. I prelievi laterali sono intervallati da un numero di piatti che varia da 5 ad 8.

Il prodotto di testa, benzina leggera (*BAT*), viene inviato ad una sezione di stabilizzazione per la separazione dei composti idrocarburi con un numero di atomi di carbonio inferiore ai 4, dai composti più alto bollenti che vengono inviati a stoccaggio.

In Tabella 4.1, sono riportati i prodotti dell'impianto di *Topping*.

Tabella 4.2: Carica e Prodotti

Carica	Prodotto	Range °C
Greggio	Residuo Atmosferico, RA	> 360
	Gasoli leggeri (GAL), medi (GAM) e pesanti (GAP)	240 - 360
	Kerosene	160 - 240
	Naphta o Benzine leggere (BAT) e pesanti (BAP)	< 160
	GPL	

### 4.3 Distillazione Sotto Vuoto (Vacuum)

Il residuo atmosferico (RA) proveniente dall'impianto di *Topping* viene distillato sotto vuoto nell'impianto di *Vacuum*, il cui schema semplificato è mostrato in Figura 4.4, al fine di evitare fenomeni di cracking (rottura di molecole con produzione di molecole con numero più basso di atomi di carbonio e formazione di coke). Lo scopo di questo processo è quello di estrarre dal RA alcuni componenti idrocarburici pesanti, che contribuiranno alla formazione della carica all'impianto di cracking catalitico o termico.

La differenza sostanziale rispetto all'impianto di *Topping* è la pressione di esercizio, che in questo caso risulta essere inferiore a quella atmosferica (tipicamente, con pressioni comprese tra i 25 e 40 mm Hg nella zona di alimentazione, fondo colonna).

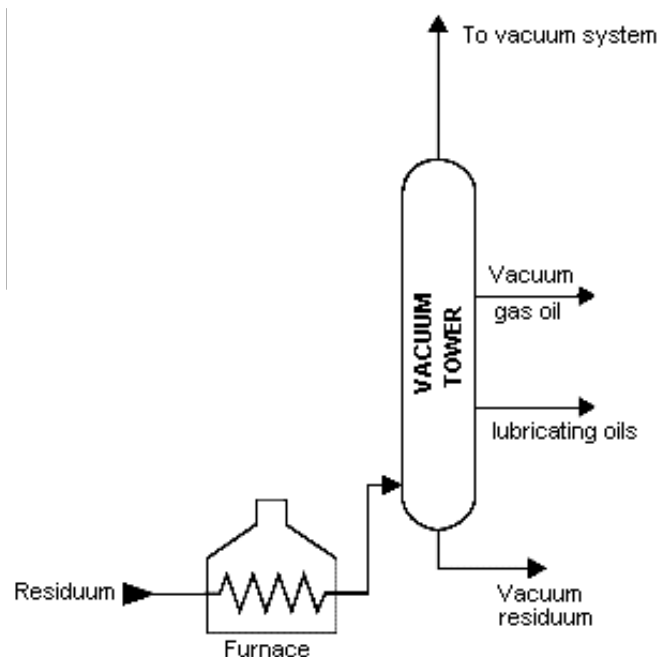


Figura 4.4: Schema di un impianto di distillazione sotto vuoto (Vacuum)

La carica, RA, viene riscaldata, dopo previo pre-riscaldamento in scambiatori di calore, in un forno fino alla temperatura di 370 – 460 °C e, successivamente inviata al fondo della colonna di distillazione (zona di flash). Dalla colonna vengono estratti 2/3 frazioni laterali, un prodotto pesante dal fondo ed uno gassificato dalla testa. Quest'ultimo viene aspirato dagli eiettori a vapore, creando così la depressione necessaria. Il prodotto di fondo, residuo da *Vacuum*, viene inviato, previo raffreddamento, a stoccaggio o a successive lavorazioni.

Il primo prodotto, dal fondo, che viene estratto lateralmente è un distillato pesante che può essere inviato a successive lavorazioni, per l'ottenimento di oli lubrificanti, o riciclato sul prodotto di fondo. Il secondo prodotto estratto lateralmente (*HVGO*: Heavy Vacuum Gas Oil)

è anch'esso un distillato pesante che può subire ulteriori lavorazioni (cracking) o costituire un prodotto finito. Il terzo prodotto estratto lateralmente (LVGO: Light Vacuum Gas Oil) può essere inviato a successive lavorazioni, cracking, o, opportunamente rettificato, a costituire il gasolio commerciale.

Prima che la carica entri nel forno viene iniettato vapore con lo scopo diminuire i tempi di residenza all'interno del forno diminuendo così i fenomeni di cracking. In alcuni impianti di *Vacuum*, vapore, poi, può essere inviato nel fondo colonna per diminuire la pressione parziale degli idrocarburi (è come se lavorassimo a pressioni inferiori ai 10 mm di Hg).

La pressione parziale del residuo atmosferico nella zona di flash determina la quantità di vapore, una volta fissata la temperatura di uscita forno. Più bassa è la pressione, migliori saranno i risultati economici (migliore estrazione) ma maggiori saranno anche i diametri della colonna.

Normalmente, queste colonne non usano piatti, ma riempimenti, sia strutturati che non e sono, anch'esse dotate di *pump around*, non mostrati in Figura 4.7, con il medesimo obiettivo visto nella colonna di *Topping*. Una frazione di liquido del *pump around* viene utilizzata per il lavaggio dei riempimenti.

In Tabella 4.2, sono riportati i prodotti dell'impianto di *Vacuum*.

Tabella 4.2: Carica e Prodotti

Carica	Prodotto
Residuo atmosferico, RA	Residuo da Vuoto
	Distillati pesanti
	HVGO
	LVGO
	Prodotti leggeri

## Capitolo 5: Estrazione con Solvente e Dewaxing

In questo Capitolo ci occuperemo dei processi a cui può venire sottoposto il residuo da *Vacuum* per la raffinazione (principalmente) di oli lubrificanti. Nota che processi simili possono essere utilizzati per la raffinazione di altri prodotti (benzina, kerosene e distillati).

Poiché i processi di distillazione producono miscele caratterizzate da diversi punti di ebollizione, le impurità presenti nel greggio rimangono nei tagli e, a maggior ragione, nel residuo. Queste impurità sono composti organici contenenti S, N e O<sub>2</sub>, sali organici e metalli. Greggi, particolarmente adatti alla produzione di oli lubrificanti possono contenere anche cere che devono essere eliminate.

### 5.1 Estrazione con solvente

Il compito di questo processo, il cui schema semplificato è mostrato in Figura 5.1, è quello di eliminare i composti insaturi (un leggero cracking è sempre presente sia nella distillazione atmosferica che in quella sotto vuoto) ed aromatici nelle miscele per ottenere oli lubrificanti. Gli aromatici, i nafteni e le impurità vengono rimosse per dissoluzione in solventi e successiva precipitazione.

La carica, disidratata, viene posta in contatto con il solvente in controcorrente. I solventi più utilizzati sono il fenolo e il furfurolo, ma esistono anche processi che utilizzano nitrobenzene ed eteri. La scelta del solvente dipende dal tipo di carica e dai prodotti che si vogliono ottenere.

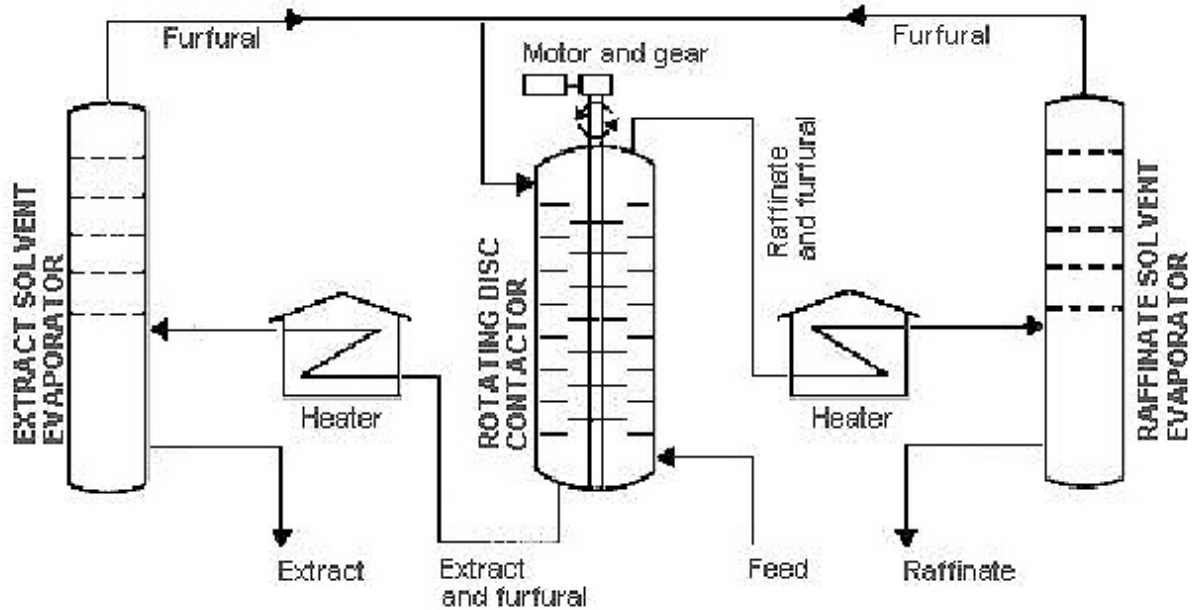


Figura 5.1: Estrazione con solvente: schema semplificato

Il solvente, ricco in estratto, viene inviato ad una colonna per la separazione del solvente, che viene poi riciclato, ed dell'estratto. Mentre, la miscela di idrocarburi e solvente viene inviata ad un'altra colonna per la separazione del solvente, che viene poi riciclato, ed il prodotto raffinato.

### 5.2 Dewaxing

Questo processo è utilizzato per la rimozione delle cere. Commercialmente esistono diversi processi ma, tutti riconducibili allo stesso schema di funzionamento.

Dalla Figura 5.2, che rappresenta uno schema semplificato del processo di *Dewaxing*, vediamo che la carica viene mescolata con il solvente e, successivamente raffreddata (per provocare la precipitazione delle cere) ed inviata ad un separatore (filtro rotante). A questo punto, le cere ed il solvente vengono inviati ad un sistema di recupero del solvente ottenendo, contemporaneamente, le cere. La parte idrocarburica, viene inviata ad un sistema di recupero del solvente, poi riciclato, con l'ottenimento del prodotto raffinato (olio privo di cere).

Due sono i tipi di solvente più utilizzati: il toluene ed il metil etil ketone (MEK), ma possono essere utilizzati vari altri tipi di solvente., tra questi ricordiamo: il benzene, il propano, napthe, metil isobutil ketone, ecc.

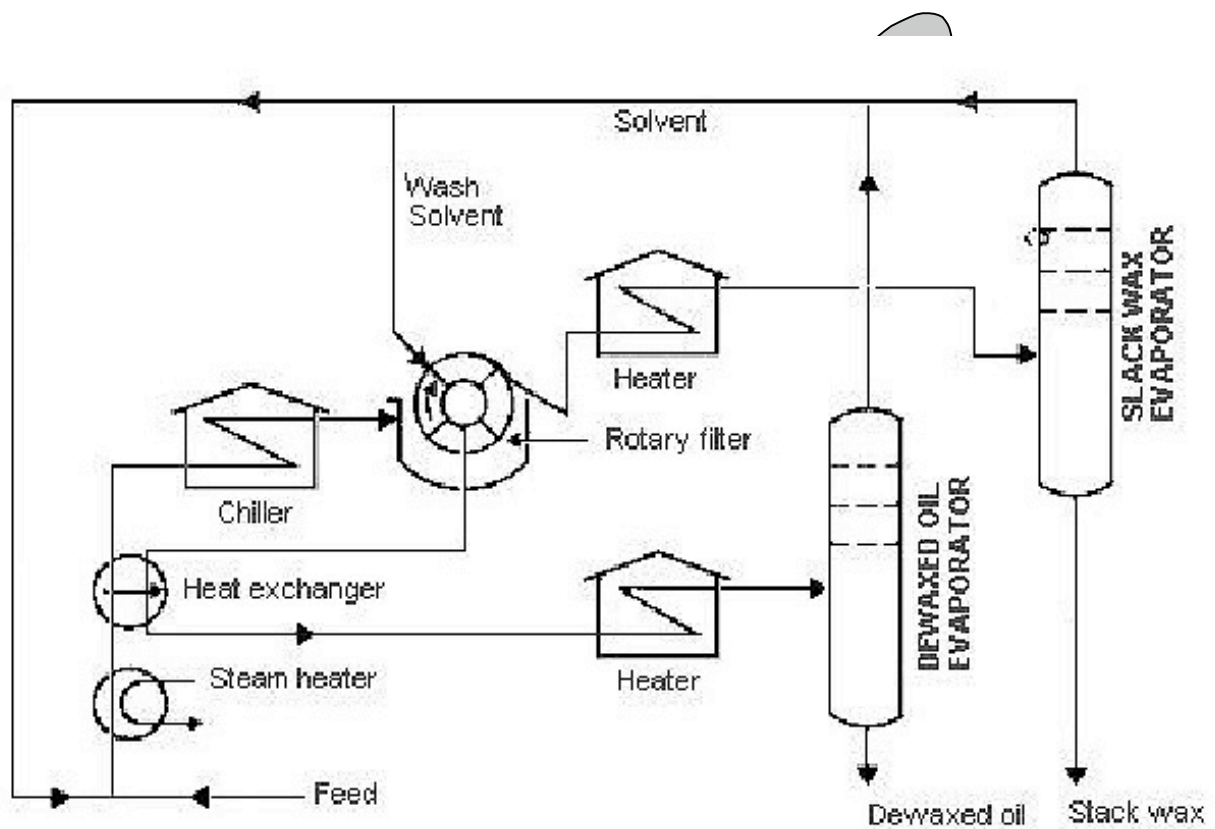


Figura 5.2: Dewaxing

## Capitolo 6: Cracking Termico

In questo Capitolo ci occuperemo dei processi di Cracking Termico.

Poiché abbiamo raggiunto i limiti per ottenere prodotti da semplice distillazione, passeremo ora ad esaminare quei processi che alterano la struttura delle molecole idrocarburiche. Il primo processo di questo tipo risale al 1913 ed è il cracking termico. Il processo di cracking termico rompe (cracks) le molecole più pesanti, ovvero con punti di ebollizione più elevati, in composti più leggeri che hanno un maggior valore commerciale. La rottura avviene per effetto della temperatura e della pressione. La carica, costituita da residuo da vuoto o atmosferico, viene riscaldata e mantenuta in recipienti ad alta pressione fino ad ottenere composti leggeri e coke.

I principali processi di cracking termico sono:

- *Visbreaking*
- *Steam Cracking*
- *Coking*, che a sua volta è suddiviso in:
  - *Delayed Coking*
  - *Continuous Coking*

Il processo di *Coking* è un processo severo di cracking termico utilizzato per ottenere composti leggeri (gas, naphtha da coke e gasoli) e coke. Il processo riduce completamente l'idrogeno nei composti più pesanti producendo coke.

Vediamone alcuni di questi.

### 5.1 Delayed Coking

Uno schema di processo semplificato è mostrato in Figura 6.1.

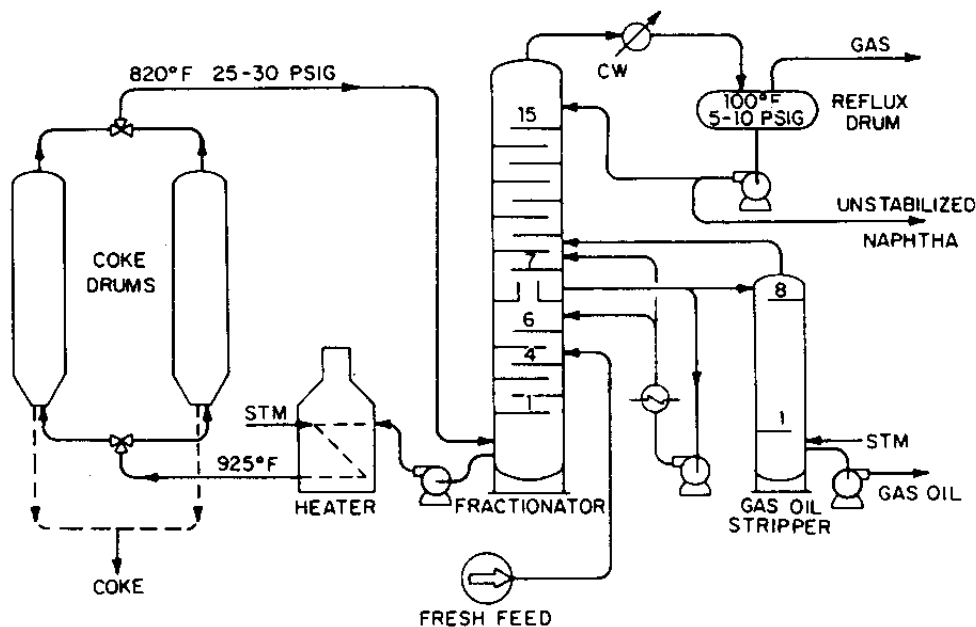


Figura 6.1: Delayed Coking

La carica, tipicamente residuo da distillazione atmosferica o da vuoto, riscaldata viene inviata ad una colonna di distillazione (a qualche piatto, 2 – 4, dal fondo colonna). Il residuo, viene inviato ad un forno (previa iniezione di vapore per diminuire i fenomeni di cracking all'interno dello stesso) dove viene riscaldata a temperature comprese tra i 480 e i 510 °C e ad una pressione intorno ai 25 – 30 psi, poi ad un serbatoio, dove per effetto della temperatura e



Tabella 6.2: Carica e Prodotti del Continuous Coking.

Carica	Prodotti
Residuo atmosferico e da vuoto	Gas
	Naphta
	Gasolio
	Coke

### 6.3 Visbreaking

Il *Visbreaking* è un mild cracking termico utilizzato per ridurre la viscosità ed il *pour point* dei residue da *Vacuum*. L'utilizzo del *Visbreaking* permette una riduzione della produzione di oli combustibili e può essere utilizzato per aumentare la carica all'FCC.

Le catene lunghe paraffiniche attaccate ad anelli aromatici sono la principale causa dell'elevatissima viscosità ed alti valori di *pour point* dei residui atmosferici di greggi paraffinici. Il processo di *Visbreaking* è ottimizzato per rompere queste catene, con successivo cracking, producendo un prodotto meno viscoso. La quantità di cracking è limitata perché se fosse troppo spinto, il prodotto risultante, prodotto di polimerizzazione, sarebbe instabile. Quindi l'obiettivo è quello di diminuire al massimo la viscosità senza rendere il prodotto instabile. Ciò comporta una produzione di circa il 10% in fuel (composti più leggeri) per la maggior parte delle cariche.

La severità del *Visbreaking* è indicata, in Europa, come la percentuale in peso di gas più benzina (temperature di ebollizione inferiori ai 165 °C).

Le principali reazioni che avvengono sono:

- cracking delle catene attaccate agli anelli aromatici e cicloparaffine, sia attraverso la rottura in prossimità dell'anello o accorciandole (gruppi metilici o etilici);
- cracking delle resine a composti più leggeri, principalmente olefinici, e composti che si trasformano in asfalten;
- a temperature superiori a 480 °C possiamo avere cracking di gruppi naftenici.

Esistono due tipi di *Visbreaking*:

- 1 *Coil and Furnace Cracking*
- 2 *Soaker Cracking*

Come in tutti i processi di cracking, la reazione è funzione della temperatura e del tempo, in Tabella 6.3, è riportata la temperatura, tipica, ed il tempo per i due processi commerciali.

Tabella 6.3: Condizioni operative

	<i>Coil and Furnace Cracking</i>	<i>Soaker Cracking</i>
Temperatura, °C	470 - 500	425 - 445
Tempo	1- 3 minuti	tempi lunghi

I prodotti nei due casi sono simili, ma il processo *Soaker*, con le sue temperature inferiori, è più economico (minori consumi energetici e tempi di esercizio più lunghi: 6 – 18 mesi contro i 3- 6 mesi per il *Coil and Furnace*).

Esaminiamo il processo *Soaker*, il cui schema è mostrato in Figura 6.3.

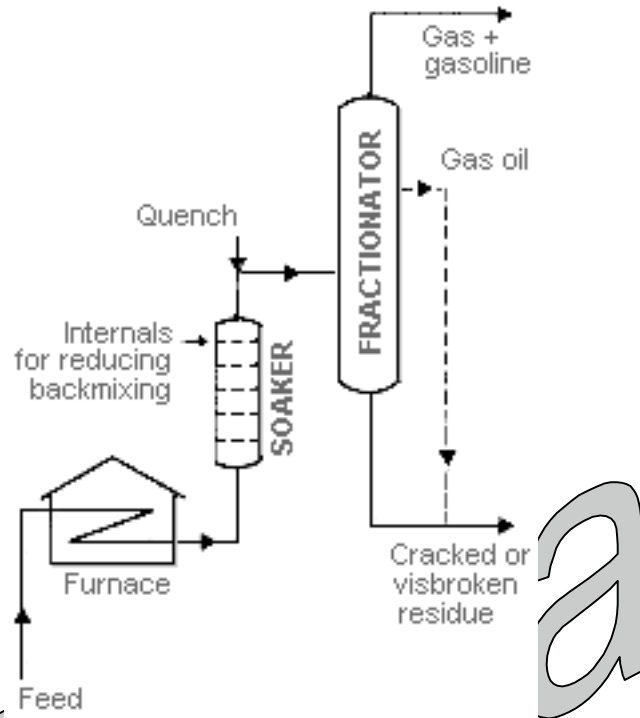


Figura 6.3: Schema semplificato di un Soaker Cracking

La carica riscaldata in un forno, temperature compresa tra i 450 e 510 °C, viene inviata al *soaker*, un recipiente, con diaframmi per evitare il backmixing, che ha lo scopo di aumentare il tempo di permanenza della carica a temperature elevate, dove viene mantenuto ad una pressione fino a 750 psig se il fluido è allo stato liquido e tra i 100 e 300 psig se il fluido è allo stato di vapore. Il prodotto uscente dal *soaker* viene inviato, poi, ad una colonna di distillazione, previo quenching per la terminazione delle reazioni di cracking, dove vengono separati i prodotti: gas, naphta, gasolio e residuo da *Visbreacking*. Parte del gasolio può essere miscelato al residuo da *Visbreacking* per migliorarne le caratteristiche. Il tempo di residenza nel *soaker* varia a seconda del processo e della temperatura di uscita forno. Ad esempio, in Tabella 6.4 è riportato la temperatura ed il tempo di permanenza necessario per ottenere la stessa conversione.

Tabella 6.4: Temperatura e tempi di permanenza a parità di conversione

Tempo, min	Temperatura, °C
1	485
2	470
4	455
8	440

La qualità dei prodotti, si veda la Tabella 6.5, dipendono sia dalle condizioni operative che dal tipo di carica (greggio di partenza).

Tabella 6.5: Carica e Prodotti del *Visbreacking*.

Carica	Prodotti
Residuo atmosferico e da vuoto	Gas
	Naphta
	Gasolio

	Olio combustibile
--	-------------------

Bozza

## Capitolo 7: Cracking Catalitico

In questo Capitolo ci occuperemo dei processi di Cracking Catalitico ed in particolare del *Fluid Catalytic Cracking (FCC)*.

I processi di cracking catalitico possono essere classificati in: a letto mobile ed a letto fluido. Le differenze tra i vari impianti, poi, dipendono dal licenziatario, ovvero la società costruttrice dell'impianto, Il *Thermostat Catalytic Cracking (TCC)* può essere rappresentativo della classe a letto mobile, mentre il *Fluid Catalytic Cracking (FCC)* di quelli a letto fluido. A sua volta l'*FCC* può essere classificato, in base a dove avviene la reazione, in: a *bed* o *riser*.

### 7.1 FCC

L'*FCC* può essere considerato il cuore di una moderna raffineria per la produzione di distillati leggeri, principalmente benzine. Ciò è dovuto all'introduzione, nei primi anni del 1960, di due sviluppi del processo:

- utilizzo di catalizzatori molto attivi (zeoliti);
- introduzione del *riser*.

Con l'avvento dell'*FCC*, i processi di cracking termico hanno ridotto la loro importanza perché con l'*FCC* è possibile produrre più benzine e con una qualità migliore, maggiori contenuti di olefine.

Il processo consiste, come si può notare dalla Figura 7.1, di un reattore e di un rigeneratore tra di loro interconnessi.

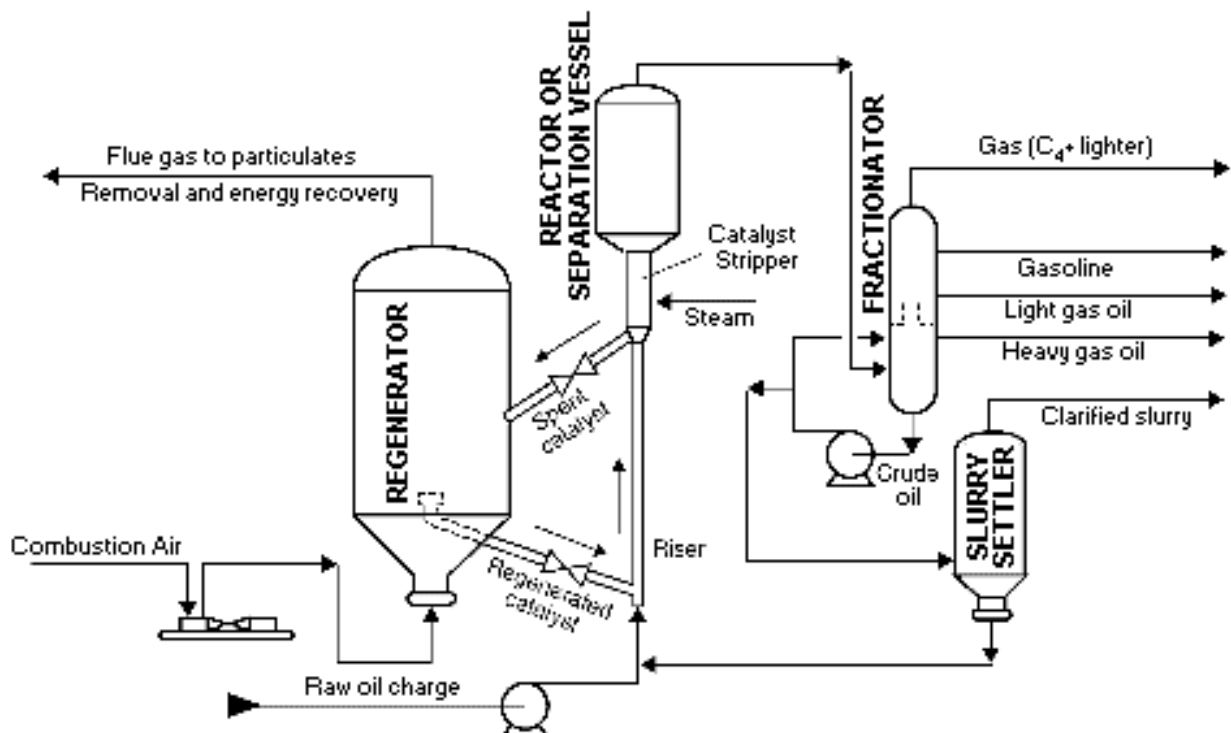


Figura 7.1: Schema dell'FCC

La carica, tipicamente gasolio da vuoto: *HVGO*, è immessa nella parte inferiore del *riser* e qui intimamente miscelata al rigeneratore caldo proveniente dal rigeneratore. La carica ed il catalizzatore devono essere miscelati intimamente per garantire la vaporizzazione istantanea

dell'olio. Il vapore può essere aggiunto per migliorare la fluidità del catalizzatore. La reazione di cracking avviene principalmente nel *riser*. I prodotti di reazione, in fase vapore, vengono convogliati nella parte alte del riser, dove il catalizzatore viene separato dai vapori idrocarburici meccanicamente, mentre, tramite strippaggio con vapore, gli idrocarburi adsorbiti al catalizzatore vengono rimossi prima che il catalizzatore venga inviato al rigeneratore. I prodotti idrocarburici vengono poi inviati ad una sezione di recupero, dove per frazionamento vengono separati per poi subire ulteriori trattamenti. Il prodotto di fondo della sezione di recupero viene poi riciclato al reattore.

Il catalizzatore viene continuamente trasferito dal rigeneratore al reattore e viceversa. Il coke, inevitabilmente formatosi, rimane sul catalizzatore diminuendone l'attività e quindi deve essere rimosso. Nel rigeneratore, il catalizzatore (esausto) viene mantenuto fluido dall'aria comburente immessa sul fondo del rigeneratore. Il coke viene rimosso così per combustione e convertito in una miscela di CO e/o CO<sub>2</sub>. La reazione, fortemente esotermica, riscalda il catalizzatore che verrà poi riimmesso nel *riser* e fornirà il calore necessario al cracking della carica. Una particolare attenzione deve essere prestata per non innalzare troppo la temperatura del catalizzatore per evitare fenomeni di disattivazione del catalizzatore stesso. Il controllo della temperatura nel rigeneratore è effettuata controllando il rapporto CO/CO<sub>2</sub> in uscita.

Il catalizzatore utilizzato nell'*FCC* è in forma di particelle fini (~ 70  $\mu$ m) ed è, generalmente, di tipo zeolitico, ovvero silice allumina in forma cristallina, ma possiamo avere anche catalizzatori a base di allumino silicati e silice allumina amorfa.

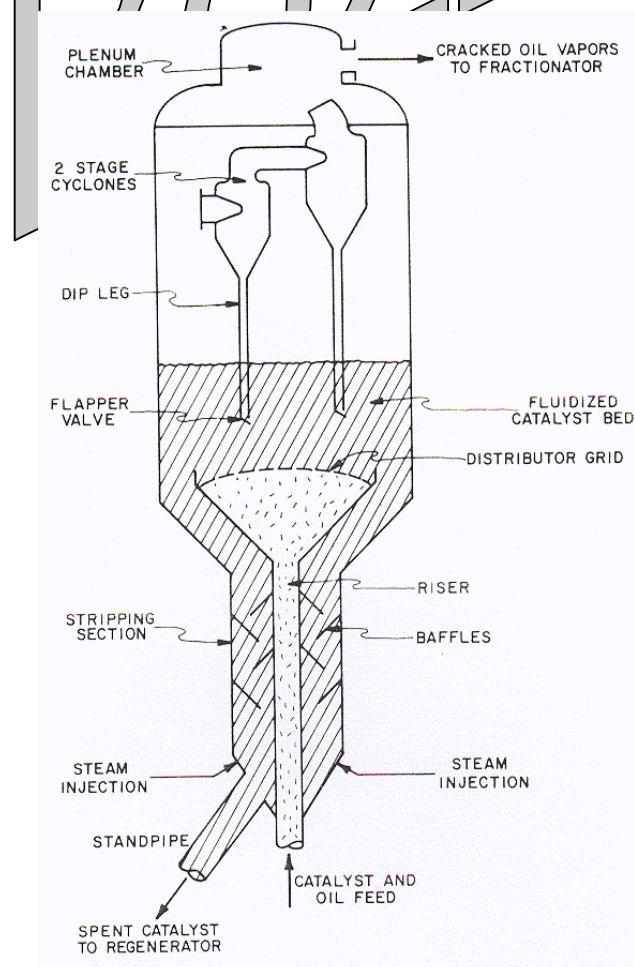


Figura 7.2: Particolare del reattore e del riser.



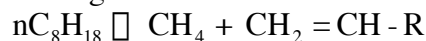
## 7.2 Reazioni

I prodotti formati nel cracking catalitico sono il risultato di una reazione primaria, rottura della molecola, ed una secondaria, ri-arrangiamento della molecola. Vediamo in dettaglio le reazioni di cracking catalitico raggruppandole per classi di reagenti.

### 7.2.1 Cracking di paraffine

Il cracking della componente paraffinica è caratterizzato da un'elevata produzione di leggeri, per lo più C3 e C4. La velocità di reazione ed i prodotti che si formano sono influenzati dalla dimensione, numero di atomi di carbonio, e dalla struttura della molecola paraffinica.

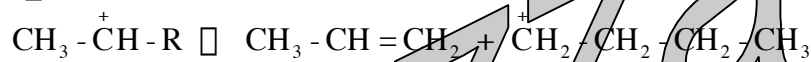
Lo schema di reazione è riportato di seguito. Consideriamo una normal paraffina con 8 atomi di carbonio, il primo step è il cracking:



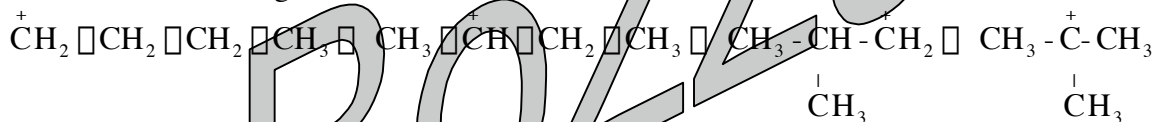
al quale segue lo shift del protone:



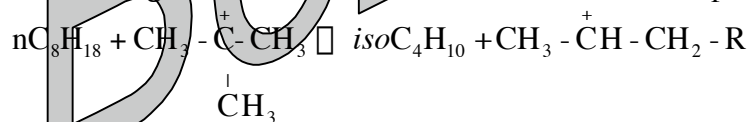
ed una scissione  $\rightarrow$ :



con successivo ri-arrangiamento:



ricordando che la stabilità degli ioni carbonio è: terziario > secondario > primario. Ed infine:



e il ciclo si ripete.

### 7.2.2 Cracking delle olefine

Il cracking delle olefine è più facile rispetto a quello delle paraffine e le velocità di reazione sono più elevate. Le principali reazioni sono:

- rottura del legame C-C;
- isomerizzazione;
- polimerizzazione;
- saturazione, aromatizzazione e formazione di coke.

L'isomerizzazione delle olefine, seguita poi dalla saturazione ed aromatizzazione è la causa degli elevati numeri di ottano.

### 7.2.3 Cracking degli aromatici

Il cracking degli aromatici, inteso come apertura dell'anello, è assente. Mentre si ha cracking delle eventuali catene paraffiniche attaccate agli anelli aromatici.

## 7.3 Variabili di processo

Le principali variabili di processo sono: temperatura di reazione, rapporto catalizzatore carica, attività del catalizzatore, tempo di contatto e velocità spaziale. In particolare per un aumento della:

Cap. 7: Cracking Catalitico

- temperatura di reazione
- rapporto catalizzatore carica
- attività del catalizzatore
- tempo di contatto

producono un aumento della conversione, mentre, una diminuzione della velocità spaziale produce un aumento della conversione.

Nota che un aumentare la conversione non necessariamente implica un aumento della resa in benzine

---

---

---

In Tabella 7.1 sono riportati i prodotti del processo di cracking catalitico.

Tabella 7.1: *Prodotti del cracking catalitico.*

<i>Carica</i>	<i>Prodotti</i>
<i>HVGO, RA</i>	Gas
	Naptha ( <i>LCN</i> )
	Gasolio ( <i>HCN</i> )

BOZZA

## Capitolo 8: Hydrocracking

In questo Capitolo ci occuperemo dei processi di *HydroCracking*. Sebbene il processo di idrogenazione sia uno dei processi più vecchi utilizzati in raffineria (venne sviluppato nel 1927 per convertire la lignite in benzina e, in raffineria, alcuni anni dopo, per l'upgrading di cariche e prodotti), solamente negli ultimi anni il processo di *HydroCracking* è diventato importante. Ciò è dovuto a diversi fattori tra i quali: accresciuta richiesta di prodotti di qualità più leggeri, la disponibilità, a basso costo, dell'idrogeno proveniente dai *Refoming Catalitici* e lo sviluppo di nuovi catalizzatori che hanno permesso di diminuire la severità delle condizioni operative.

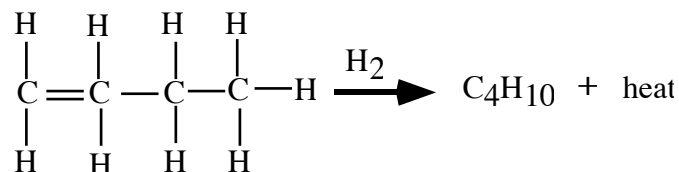
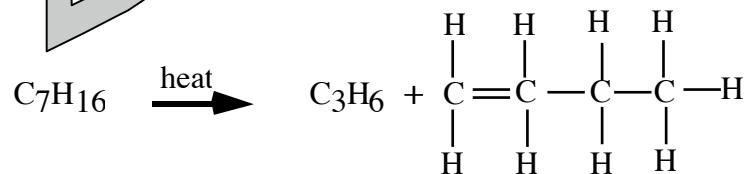
I vantaggi dell'utilizzo dell'*HydroCracking* sono:

- maggiori produzione di benzine;
- aumento della qualità (numero di ottano) delle benzine;
- produzione di iso e norma butano;
- upgrading di prodotti pesanti.

Nelle moderne raffinerie il Cracking Catalitico e *HydroCracking* lavorano in tandem. Infatti, il primo può lavorare gasoli medio pesanti da distillazione atmosferica e da vuoto, il secondo lavora, preferibilmente, gasoli pesanti aromatici e prodotti da coker.

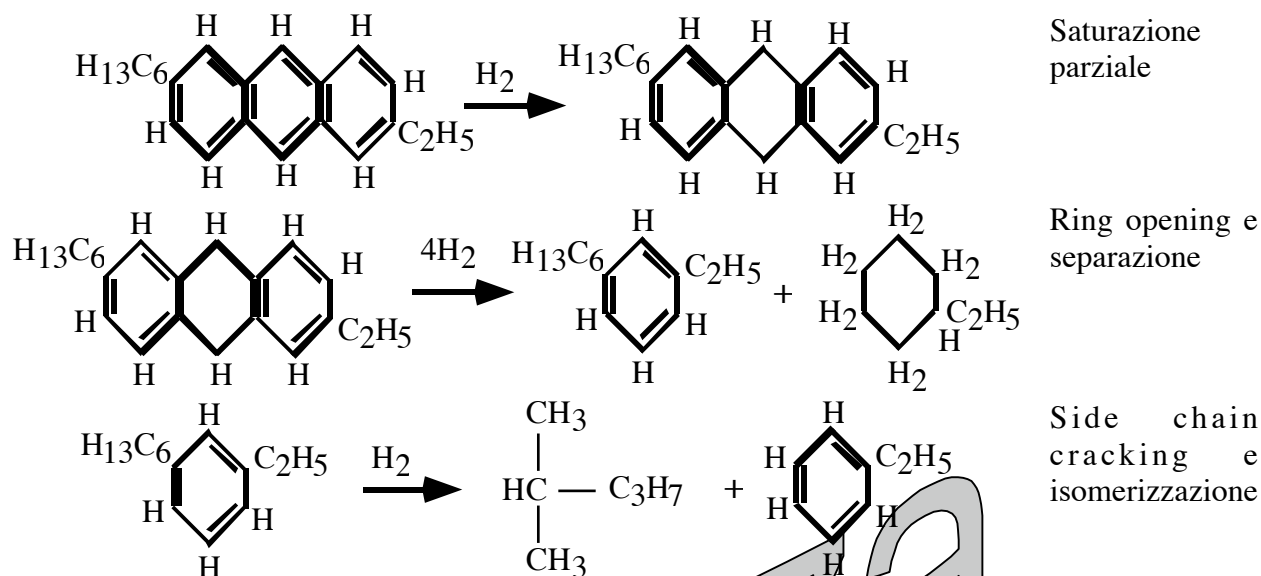
### 8.1 Reazioni

Il numero di reazioni che avvengono simultaneamente è elevato, ma, in generale, il meccanismo di reazione considerato è dato da un cracking catalitico seguito da idrogenazione. Intendendo per cracking catalitico una rottura del legame carbonio carbonio e per idrogenazione l'aggiunta di idrogeno ad un doppio legame carbonio carbonio. Ad esempio:



Da cui vediamo la complementarità dei due processi: il cracking fornisce olefine per la successiva idrogenazione. Da un punto di vista energetico, il cracking è endotermico e l'idrogenazione è esotermica, mentre complessivamente la reazione è esotermica, in quanto la quantità di calore rinascita dai processi di idrogenazione è più elevata di quella consumata nei processi di cracking. Ciò provoca un aumento della temperatura all'interno del reattore con conseguente aumento delle velocità di reazione. Al fine di mantenere un profilo termico il più costante possibile (costanza della velocità di reazione) si inietta idrogeno freddo lungo il reattore (*quanching*).

Una ulteriore reazione che può avvenire è l'idrogenazione iniziale di un composto aromatico condensato ad una ciclo paraffina che, a sua volta, creckizza più facilmente permettendo la conversione a prodotti più leggeri. Ad esempio:



L'isomerizzazione è un'altra reazione che avviene dopo il cracking. I composti olefinici formati, vengono rapidamente idrogenati con formazione di isoparaffine. Un aspetto interessante è la bassa formazione di propano e composti più leggeri rispetto al cracking catalitico, dovuto alla presenza di un ambiente ricco di idrogeno.

Tipicamente, le reazioni di *hydrocracking* sono condotte a temperature comprese tra i 280 e 400 °C e con pressioni comprese tra le 60 e 140 atmosfere.

La presenza dell'idrogeno limita la formazione di coke sul catalizzatore con conseguente possibilità di poter operare l'impianto per tempi lunghi prima di dover rigenerare il catalizzatore.

Per salvaguardare il catalizzatore, evitare la disattivazione, la carica deve essere pre-trattata per eliminare i veleni: metalli, composti solforati e azotati. Questo avviene normalmente nel primo letto di catalizzatore. In particolare, i metalli vengono rimossi per adsorbimento su catalizzatori di demetallazione presenti nel primo tratto del primo letto. Lo zolfo viene rimosso convertendolo in  $H_2S$  e l'azoto in  $NH_3$  utilizzando catalizzatori *ad hoc*. Un altro veleno che deve essere rimosso è l'acqua che, nelle condizioni operative, è sotto forma di vapore, che causa il collassamento della struttura cristallina del catalizzatore. L'eliminazione dell'acqua, che deve essere inferiore a 25 ppm, è effettuata attraverso l'utilizzo di *gel di silice* o *setacci molecolari*.

## 8.2 Il Processo

Esistono diversi tipi di *HydroCracking*, ovvero diversi licenziatari, ma la maggior parte utilizzano uno o più reattori a letto fisso con assetto *down-flow*, il liquido scorre dall'alto verso il fondo del reattore. Il numero di reattori varia a seconda della qualità della carica e dal licenziatario. Ogni reattore contiene diversi strati di catalizzatore separati tra di loro dove avviene l'iniezione di idrogeno freddo per controllare il profilo di temperatura nel letto.

La carica, si veda la Figura 8.1, miscelata con l'idrogeno, sia fresco che riciclato, viene inviata al primo reattore. Le condizioni operative sono tali da produrre un prodotto, 40 – 50 % in volume, che abbia temperatura di ebollizione inferiore ai 200 °C. Il prodotto, raffreddato, viene inviato ad un separatore ad alta pressione dove il gas, ricco in idrogeno, viene separato e riciclato. Il liquido viene inviato a una colonna di distillazione dove la

benzina, il kerosene e i gasoli vengono recuperati dalla testa e il fondo viene inviato al secondo reattore previo miscelamento con idrogeno e riscaldamento. In questo reattore la temperatura è mantenuta tale da permettere una conversione del 50 – 70% in volume per passaggio. L'uscita del secondo reattore, viene miscelata all'uscita del primo reattore prima di essere inviata al separatore ad alta pressione ed alla colonna di distillazione.

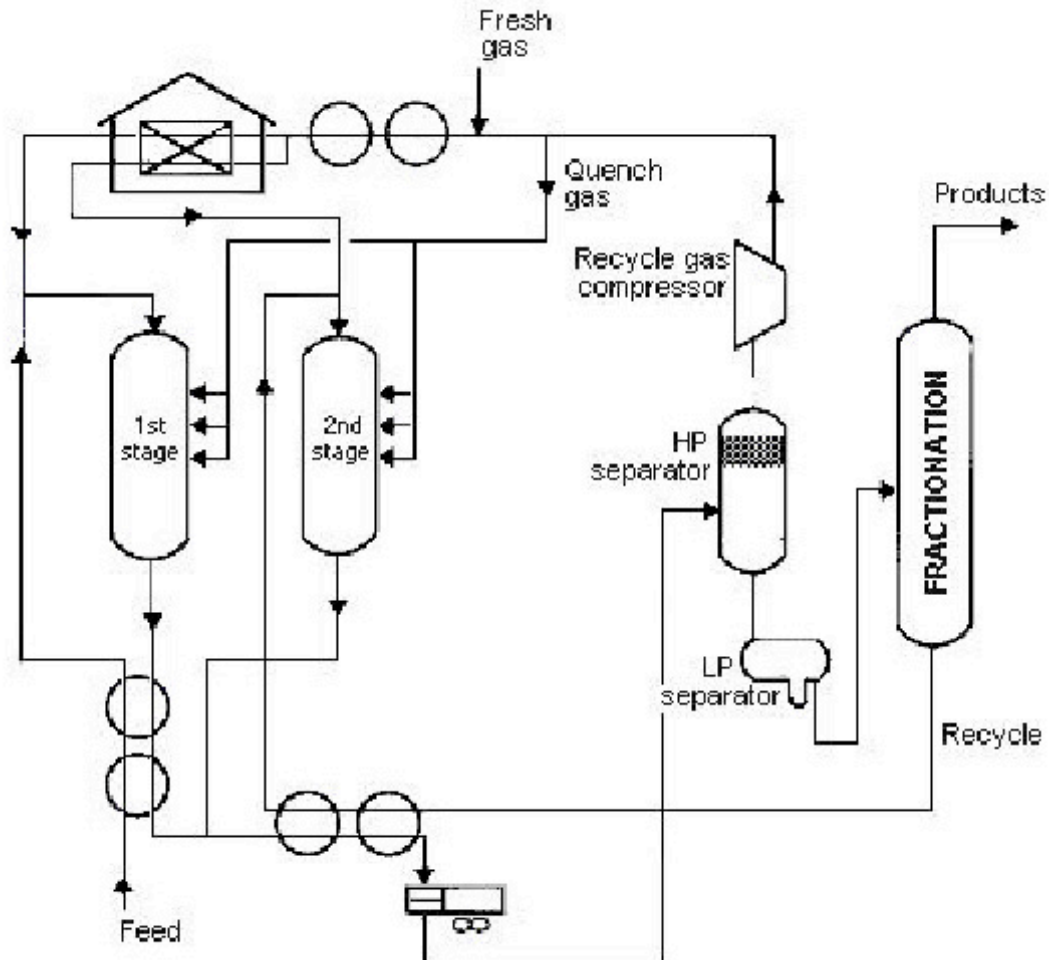


Figura 8.1: Schema dell' HydroCracking.

I catalizzatori utilizzati dipendono dal processo, dalla carica e dai prodotti desiderati. Molti di questi catalizzatori sono costituiti da miscele cristalline di silice-allumina con piccole quantità di terre rare (platino, palladio, nickel e tungsteno). La porzione di silice-allumina favorisce il cracking, mentre le terre rare favoriscono il processo di idrogenazione.

L'attività del catalizzatore diminuisce con l'aumentare della temperatura e con il tempo di esercizio, Quindi la temperatura viene aumentata nel tempo per poter mantenere le rese.

### 8.3 Parametri operativi

I parametri operativi più importanti sono: la temperatura, la pressione e la velocità spaziale. Vediamoli singolarmente.

Temperatura Un aumento di 10 °C, rispetto alla condizioni operative, raddoppia la velocità di reazione, mentre la conversione rimane pressoché costante in quanto la reazione coinvolge prodotti con temperature di ebollizione inferiore a quelle desiderate. Come precedentemente

accennato, la temperatura deve essere aumentata costantemente per sopperire la perdita di attività, 0.05 °C/giorno.

**Pressione** L'effetto primario della pressione è quello di aumentare la pressione parziale dell'idrogeno ma, anche, dell'ammoniaca. Un aumento della pressione parziale dell'idrogeno comporta un aumento della conversione, mentre un aumento della pressione parziale dell'ammoniaca ne provoca una diminuzione. Ma, l'effetto dell'idrogeno è più marcato rispetto a quello dell'ammoniaca, per cui un aumento della pressione comporta un aumento della conversione.

**Velocità spaziale** Intesa come rapporto tra la portata di liquido,  $m^3 h^{-1}$ , ed il volume di catalizzatore. Ora, essendo la quantità di catalizzatore costante, un aumento della velocità spaziale diminuisce il tempo di contatto, con conseguente diminuzione della conversione. Quindi, per aumentare la carica è necessario aumentare anche la temperatura di reazione per poter mantenere la resa.

Il Tabella 8.1 sono riportati i prodotti dell'HydroCracking.

Tabella 8.1 Carica e prodotti dell'HydroCracking.

Carica	Prodotti
Gasoli pesanti da <i>Topping</i> e <i>Vacuum</i>	Benzina
	Kerosene
	Gasolio

#### 8.4 Hydroprocessing

Con il termine di *Hydroprocessing* intendiamo quei processi utilizzati per ridurre il punto di ebollizione della carica e/o rimuovere le impurità, quali: metalli, zolfo, azoto e composti idrocarburici complessi. In questi processi, la conversione è inferiore a quelle dell'HydroCracking, ed è compresa tra il 25 e 60%.

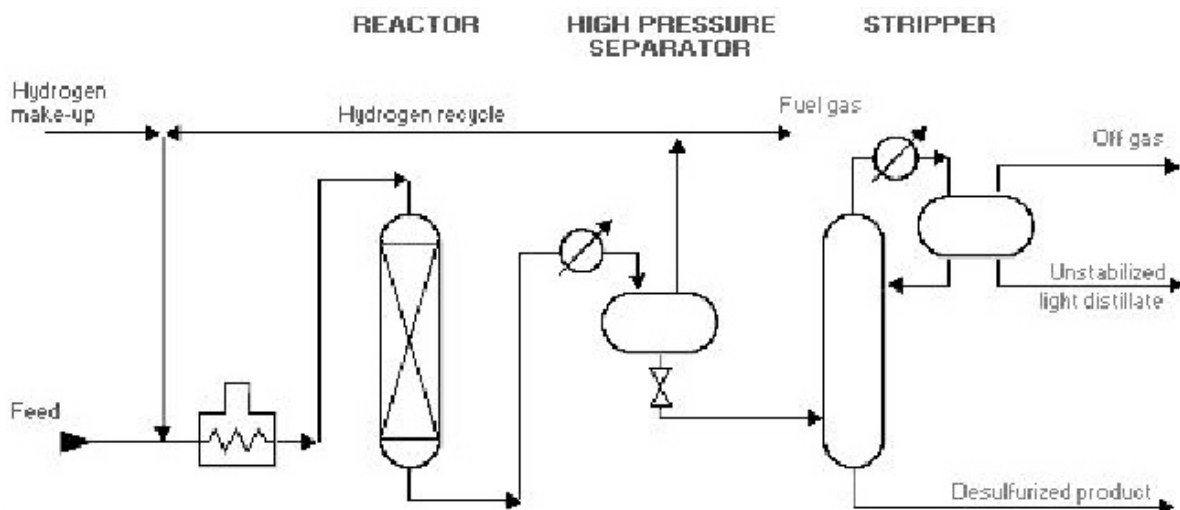


Figura 8.2: impianto di desolforazione.

L'Hydroprocessing è utilizzato sia per la preparazione della carica, gasoli pesanti da *Vacuum* o *Topping*, al cracking o al *Reforming*, naptha da *Topping*. Ovviamente, a seconda del tipo di

carica, variano le condizioni operative, più severe all'aumentare della pesantezza, composti con punti di ebollizione più elevati, della carica. Se la carica è costituita da gasoli atmosferici, l'*Hydroprocessing* produce gasoli con un numero di cetano più elevato e con riduzione del contenuto di aromatici superiori e zolfo. Mentre se si lavorano gasoli da *Vacuum*, il prodotto può essere utilizzato come carica all'*FCC*.

I reattori utilizzati sono a letto fisso e possono operare fino a pressioni superiori alle 130 atmosfere, dipende dal tipo di carica e dal prodotto che si vuole ottenere, con basse velocità spaziali. I Figura 8.2, è mostrato uno schema del processo per la desolforazione.

In Tabella 8.2 sono riportati i prodotti dell'*Hydroprocessing*.

Tabella 8.2: Carica e Prodotti dell'*Hydroprocessing*.

<i>Carica</i>	<i>Prodotti</i>
Gasolio pesante da <i>Vacuum</i> , <i>HVGO</i>	Carica FCC
Gasolio da <i>Topping</i> e/o <i>Vacuum</i>	Gasolio
Naptha da <i>Topping</i> o <i>Cracking</i>	Carica a Reforming

BOZZA

## Capitolo 9: Reforming Catalitico

La richiesta di benzine ad alto numero di ottano e le restrizioni, per problemi ambientali, all'utilizzo di additivi contenenti piombo, ha promosso lo sviluppo di processi per il loro ottenimento: *Reforming Catalitico*.

Nel processo di *Reforming Catalitico* non c'è, in pratica, variazione del range di temperature di ebollizione della carica, non avvengono processi di cracking, se non in quantità trascurabili, ma quello che avviene è un ri-arrangiamento delle molecole: produzione di aromatici con elevato numero di ottano. Per questa ragione il *Reforming Catalitico* non aumenta la produzione in benzina ma, aumenta la qualità della benzina.

La carica, al *Reforming Catalitico*, è costituita da una naphtha da Topping con punto di ebollizione compreso tra gli 80 e 190 °C contenente principalmente paraffine, olefine, nafteni ed aromatici (PONA). In Tabella 9.1 è riportata la composizione di una carica (assumendo che non sia stata pre-processata in un impianto di ) e di un prodotto tipico.

Tabella 9.1: Composizione della carica e del prodotto.

Composto	% in volume	
	Carica	Prodotto
Paraffine	45 – 55	30 – 50
Olefine	0 – 2	0
Nafteni	30 – 40	5 – 10
Aromatici	5 – 10	45 – 60

### 9.1 Reazioni

Le paraffine e i nafteni reagiscono per produrre composti ad elevato numero di ottano attraverso reazioni di ciclizzazione ed isomerizzazione. Queste reazioni hanno più probabilità di avvenire più è grande il numero di atomi di carbonio della molecola. Per questo motivo solo le naphte pesanti vengono processate. Infatti, quelle leggere (iC5 – 80 °C) essendo composte da molecole a basso numero di atomi di carbonio, tenderebbero a crackizzare a butano e composti più leggeri, per cui, non sarebbe economico processarle nel *Reforming Catalitico*.

Le reazioni che avvengono nel *Reforming Catalitico* producono prodotti sia desiderati che non, per cui le condizioni operative vengono scelte in modo tale da minimizzare le reazioni indesiderate. Le reazioni desiderate sono quelle che producono aromatici e isoparaffine e sono:

- isomerizzazione delle paraffine con formazione di nafteni che a loro volta reagiscono per formare aromatici;
- saturazione delle olefine a paraffine con produzione di isoparaffine ed aromatici;
- conversione dei nafteni ad aromatici.

Gli aromatici non subiscono trasformazioni.

Tra le reazioni indesiderate ricordiamo:

- delachilazione delle catene laterali nei nafteni ed aromatici con produzione di butano e prodotti più leggeri;
- cracking delle paraffine e nafteni con formazione di butano e prodotti più leggeri.

Le principali reazioni che avvengono nel *Reforming Catalitico* sono:

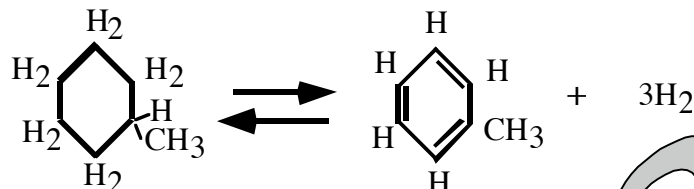
- 1 deidrogenazione dei nafteni ad aromatici;
- 2 deidrociclizzazione delle paraffine ad aromatici;
- 3 isomerizzazione;

4 hydrocracking.

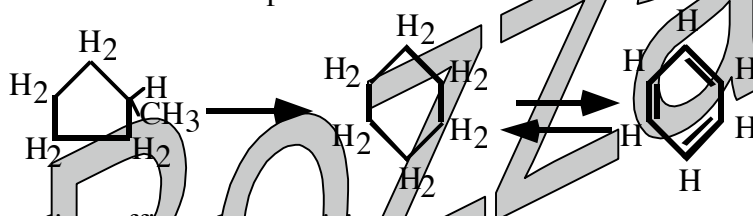
Esaminiamole singolarmente, anche se le reazioni 1 e 2 verranno trattate contemporaneamente poiché includono un processo di deidrogenazione.

9.1.1 Reazioni di deidrogenazione

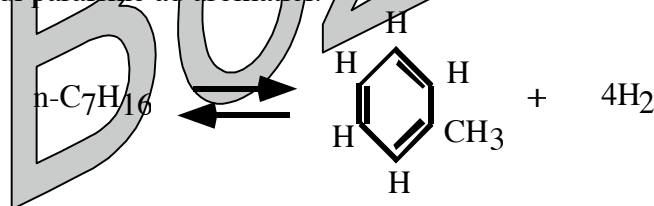
Le reazioni di deidrogenazione sono altamente endotermiche e sono quelle che presentano la velocità di reazione più elevata. Le principali sono:  
deidrogenazione di alchil-ciclo-esani ad aromatici:



deidro-isomerizzazione di alchil-ciclopentani ad aromatici:



deidrociclicizzazione di paraffine ad aromatici:



La reazione di deidrogenazione del ciclo-esano derivato è molto più veloce della deidro-isomerizzazione degli alchil-ciclopentani o della deidro-ciclicizzazione delle paraffine. La conversione di paraffine e nafteni a aromatici aumenta la densità dei prodotti ed il loro punto di ebollizione (la temperatura di ebollizione di un composto aromatico è più elevata del corrispondente composto paraffinico).

La produzione degli aromatici è favorita da:

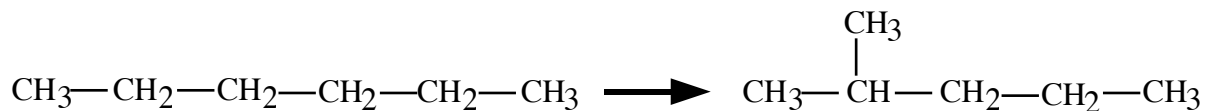
- un aumento della temperatura (innalzamento della reazione ma sposta l'equilibrio);
- bassa pressione (spostamento dell'equilibrio a destra);
- bassa velocità spaziale (ci si avvicina all'equilibrio);
- basso rapporto idrogeno/idrocarburi (sposta l'equilibrio a destra anche se una certa pressione parziale di idrogeno deve essere mantenuta per evitare il cracking).

9.1.2 Reazioni di isomerizzazione

L'isomerizzazione di paraffine e ciclo-pentani produce, generalmente, prodotti con un numero di ottano inferiore a quello degli aromatici corrispondenti ma, comunque risulta in un aumento rispetto ai non isomeri.

Le reazioni di isomerizzazione hanno velocità di reazioni rapide e con piccoli calori di reazione.

Isomerizzazione delle normal-paraffine:

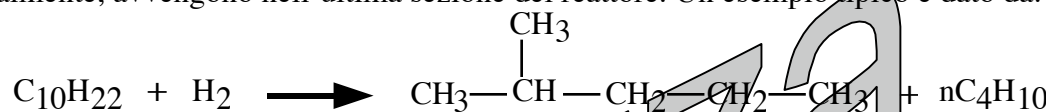


I prodotti dell'isomerizzazione sono favoriti da:

- alta temperatura (aumenta la velocità di reazione);
- bassa velocità spaziale;
- bassa pressione.

### 9.1.3 Reazioni di Hydrocracking

Le reazioni di hydrocracking sono esotermiche e portano all'ottenimento di prodotti liquidi più leggeri e gas. Queste reazioni sono più lente rispetto a quelle viste in precedenza e, normalmente, avvengono nell'ultima sezione del reattore. Un esempio tipico è dato da:



La concentrazione delle paraffine nella carica determina la quantità di hydrocracking, ma la frazione di isomeri prodotta in ogni gruppo a parità di atomi di carbonio è indipendente.

Le reazioni di hydrocracking sono favorite da:

- alta temperatura;
- alta pressione;
- bassa velocità spaziale.

- o -

Al fine di ottenere prodotti di qualità e rese è necessario controllare l'hydrocracking e le reazioni di aromatizzazione, ciò è ottenuto controllando la temperatura a cui avvengono le reazioni. Anche la pressione deve essere controllata e generalmente sono utilizzate basse pressioni per produrre aromatici.

Per una carica tipo si hanno le seguenti rese:

Una mole di nafteni è convertita fino al 98% producendo:

metil-ciclopentano	<input type="checkbox"/>	benzene	
cicloesano	<input type="checkbox"/>	benzene	
dimetil-ciclopentano	<input type="checkbox"/>	toluene	
dimetil-cicloesano	<input type="checkbox"/>	xylene	
cicloeptano	<input type="checkbox"/>	toluene	
metil-cicloeptano	<input type="checkbox"/>	xylene	

Per le paraffine, sempre in base molare:

Parafina	Conversione	Aromatico
P6	0.05	A6
P7	0.10	A7
P8	0.25	A8
P9	0.45	A9
P10	0.45	A10

### 9.2 Preparazione della carica.

Poiché il catalizzatore utilizzato nel processo di *Reforming Catalitico* contiene metalli nobili (ad esempio: platino o palladio) i composti idrocarburici contenenti metalli, zolfo ed azoto possono disattivare il catalizzatore per cui è necessario rimuoverli dalla carica all'impianto. Normalmente questa operazione è condotta negli impianti di *Hydrotreating*.

### 9.3 Processo

Esistono diversi processi commerciali di *Reforming Catalitico* e tra questi ricordiamo: Platforming (UOP); Powerforming (Exxon); Ultrforming (Std. Oil); Catalytic Reforming (Engelhard); R-heniforming (Chevron).

I processi di *Reforming Catalitico* possono essere classificati in continui, ciclici o semirigenerativi a seconda della frequenza di rigenerazione del catalizzatore. Nei processi continui, il catalizzatore viene rimosso e rigenerato continuamente durante il periodo di operazione dell'impianto. Questo permette di avere sempre un catalizzatore fresco (rigenerato) e quindi con elevata attività, di contro, i costi iniziali (costruzione dell'impianto) sono elevati. In quelli semirigenerativi, la rigenerazione avviene durante la fermata (tempo di operazione compreso tra i 3 e 24 mesi). In questo caso vengono utilizzate alte pressioni ed alto riciclo di idrogeno per minimizzare la disattivazione (deposizione di coke), di contro presentano bassi costi iniziali. In quelli ciclici, compromesso tra i due precedenti, c'è un reattore (*swing reactor*) dove avviene la rigenerazione del catalizzatore durante la marcia dell'impianto. Quando l'attività del catalizzatore presente in uno dei reattori, diminuisce sotto un livello minimo, il reattore viene isolato e rimpiazzato dallo *swing reactor*. A questo punto si procede alla rigenerazione del catalizzatore (combustione del coke) ed il reattore, così rigenerato diventa lo *swing reactor*.

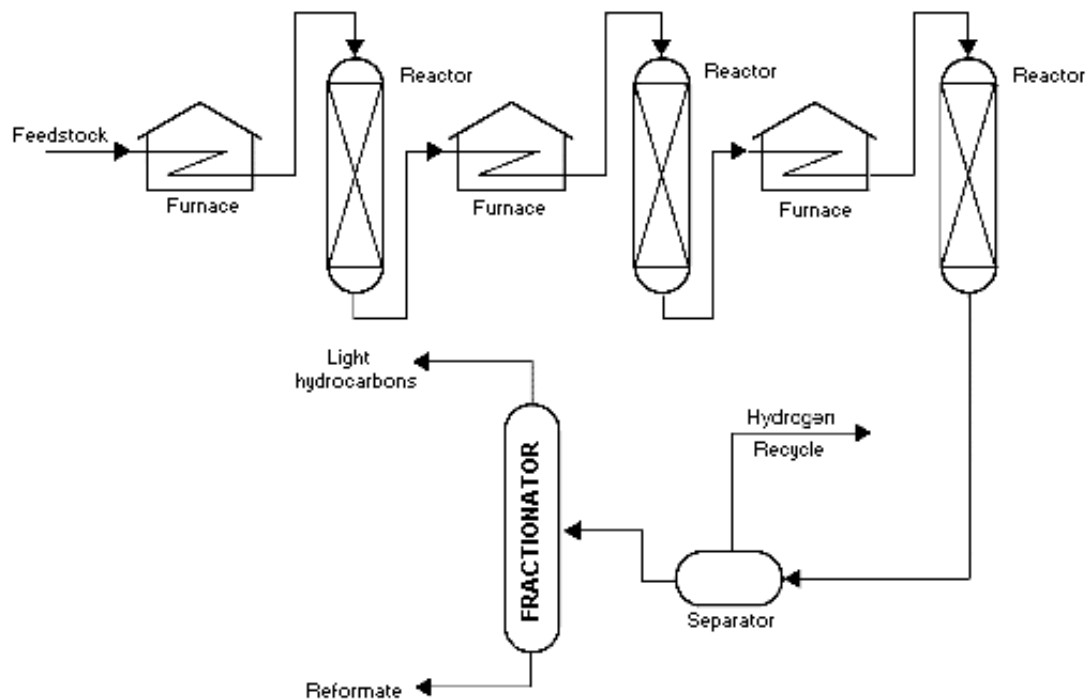


Figura 9.1: Schema di un Reforming Catalitico

Vediamo ora lo schema del processo, mostrato in Figura 9.1. La carica miscelata all'idrogeno viene riscaldata (temperature intorno ai 500 °C) ed inviata al primo reattore. In questo primo reattore la principale reazione è la deidrogenazione dei naftaleni ad aromatici che, essendo endotermica, comporta un abbassamento della temperatura. Per cui lo stream di uscita, prima di essere inviato al secondo reattore, deve essere preventivamente riscaldato. La conversione, passando dal primo ai successivi reattori, diminuisce, per cui la quantità di calore da fornire diventa via via decrescente. Normalmente, tre reattori sono sufficienti per l'ottenimento delle rese volute. All'uscita dell'ultimo reattore, l'idrogeno formato, viene separato dai prodotti idrocarburici ed, in gran parte, inviato alla rete idrogeno della raffineria. Il prodotto viene poi inviato alla sezione di separazione dove, i composti leggeri (< C4) vengono estratti.

Le pressioni di esercizio sono comprese tra le 7 e 24 atmosfere.

---

---

In Tabella 9.1 sono riportati i prodotti del *Reforming Catalitico*.

Tabella 9.1: Carica e prodotti del *Reforming Catalitico*.

Carica	Prodotti
Naphta da Topping.	Prodotti leggeri (< C4)
	Benzina riformata

### Capitolo 10: Alchilazione

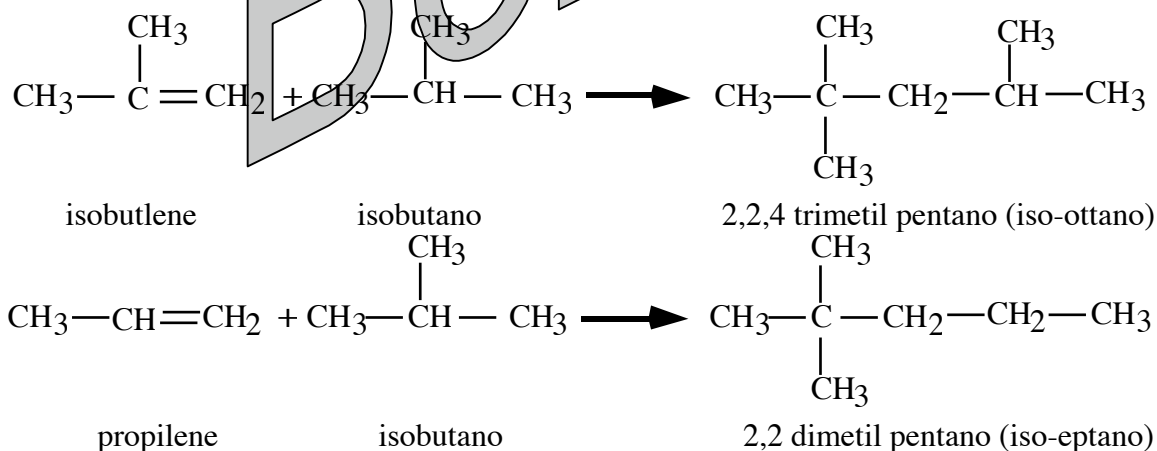
Con il termine di alchilazione si intende l'aggiunta di un gruppo alchilico ad un generico composto ma, nella raffinazione, con questo termine si indica la reazione che porta alla formazione di una isoparaffina dalla combinazione di un olefina con un isoparaffina: in pratica la reazione inversa di un cracking. Detto processo fu inventato nel 1935 per poter produrre benzine con elevato numero di ottano per uso aeronautico.

Sebbene i processi di Alchilazione possano avvenire ad elevata pressione e temperatura, l'utilizzo di catalizzatori permette la conduzione del processo a bassa pressione e temperatura. Il catalizzatore utilizzato è l'acido solforico o fluoridrico. In entrambi i casi, utilizzo dell'acido solforico o fluoridrico, le reazioni che avvengono sono complesse e portano alla produzione di composti caratterizzati da diversi punti di ebollizione. Operando opportunamente è possibile ottenere un prodotto con temperature di ebollizione tipiche di una benzina (C5+ - 200 °C) e con un elevato numero di ottano: 99 – 94 *MON* e 94 – 99 *RON*.

#### 10.1 Reazioni

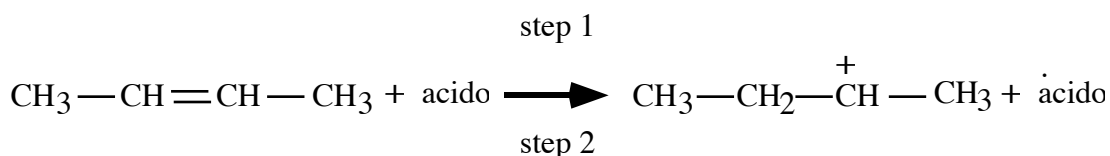
Nei processi di Alchilazione, sia che usino acido solforico o fluoridrico, solo le isoparaffine con atomi di carbonio terziario (quali l'isobutano e l'isopentano) reagiscono con le olefine. In pratica si utilizza solo l'isobutano in quanto l'isopentano ha un numero di ottano sufficientemente alto ed una bassa tensione di vapore, per cui viene utilizzato direttamente nel pool benzine.

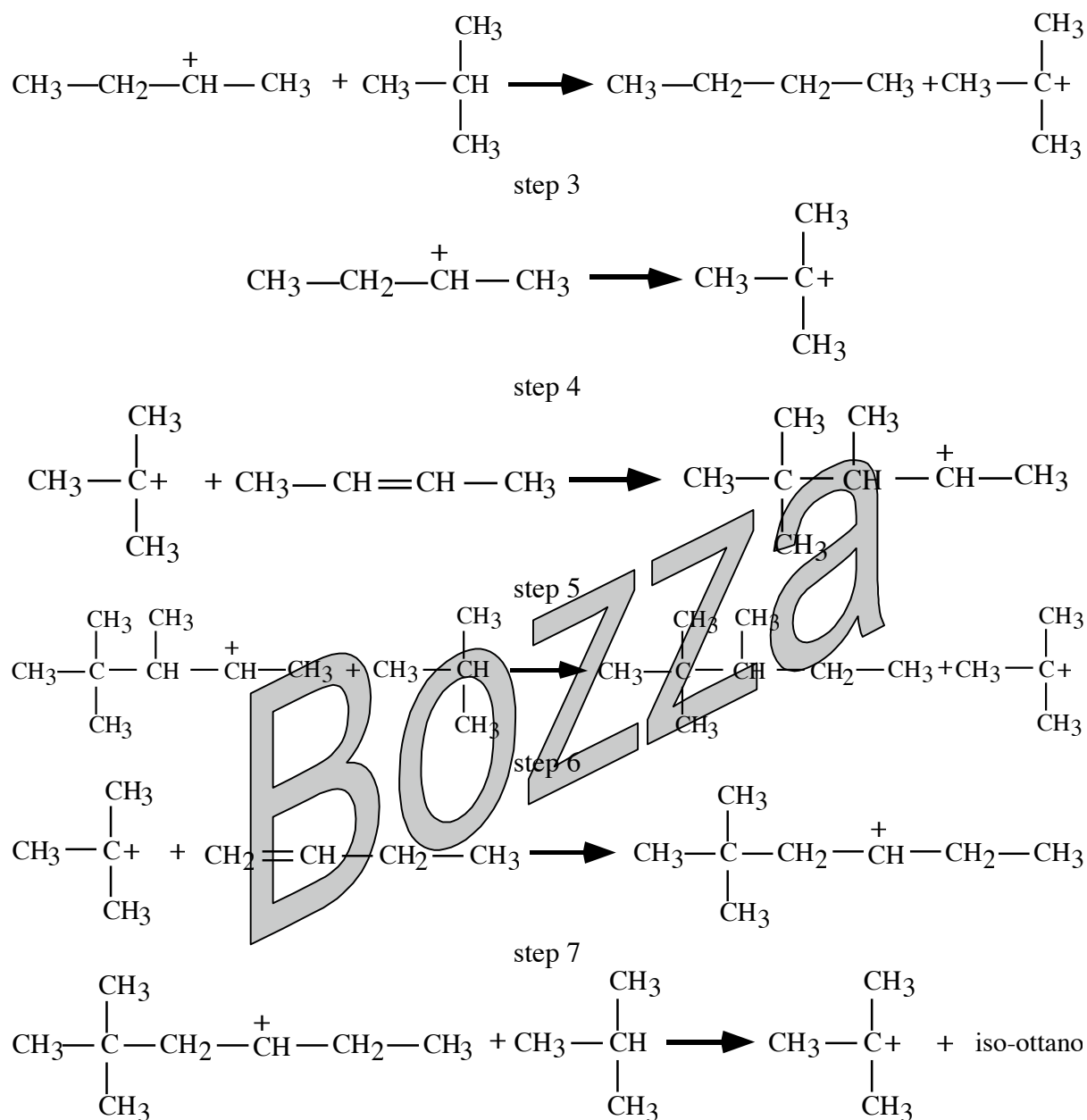
Le principali reazioni, combinazione di isoparaffine con olefine, sono:



Esistono numerose teorie per spiegare il meccanismo di reazione, quella più accettata comporta la formazione di cationi attraverso il trasferimento di un protone dall'acido alla molecola di olefina (step 1) seguita dalla combinazione con l'isobutano con formazione di un butil catione terziario (step 2). Quest'ultimo reagendo con un 2-butene forma cationi C8 (step 4), cationi C8 che reagendo con l'isobutano formano isoparaffine C8 e butil cationi terziari (step 5). I cationi formati reagiscono con i 2-buteni e la catena si ripete.

Gli steps dall'uno al tre possono essere considerati come iniziazione, mentre i rimanenti sono la reazione vera e propria. Di seguito è riportato il meccanismo di reazione.





La reazione di alchilazione è fortemente esotermica.

Oltre alle reazioni precedentemente descritte, avvengono anche reazioni di polimerizzazione delle olefine (tipicamente lo 0.1% di olefine polimerizza) con produzione di un composto idrocarburo, chiamato *tar*, denso e scuro composto da una miscela di ciclo pentadieni con catene laterali.

### 10.2 Parametri operativi

Le principali variabili che influenzano il processo sono: la temperatura, la concentrazione dell'acido, la concentrazione dell'isobutano e la velocità spaziale. Esaminiamole una ad una.

**Temperatura.** La temperatura di reazione è più importante nei processi che utilizzano acido solforico (< 20 °C) rispetto a quelli in cui si utilizza acido fluoridrico (< 40 °C). In entrambi i casi, basse temperature comportano l'ottenimento di prodotti più pregiati (con un numero di ottano più elevato). Nel caso si utilizzi l'acido solforico, un aumento della temperatura da -4 a 13 °C, a parità di efficienza di mescolamento acido idrocarburi, il numero di ottano scende

di 3 punti. Mentre, nei processi ad acido fluoridrico, per avere la stessa diminuzione del numero di ottano, la temperatura deve essere portata da 15 a 52 °C. Nei processi ad acido solforico, a causa delle basse temperature, si ha un aumento della viscosità dell'acido che comporta una diminuzione dell'efficienza di mescolamento ed una separazione tra l'acido e gli idrocarburi. Mentre, a temperature superiori ai 20 °C, diventa importante la polimerizzazione delle olefine con conseguente diminuzione delle rese. Per questi motivi la temperatura di esercizio deve essere compresa tra i 4 e 10 °C. Nel caso si utilizzi l'acido fluoridrico, la temperatura di esercizio è compresa tra i 20 e 35 °C.

Forza dell'acido. La forza dell'acido ha diversi effetti sulla qualità del prodotto (chiamato alchilato o benzina alchilata). Nei processi ad acido solforico, le migliori rese sono ottenute con forza di 93 ÷ 95% in peso di acido, 1 ÷ 2% di acqua ed il rimanente di idrocarburi diluiti. Il contenuto in acqua diminuisce le capacità catalitiche più del contenuto in idrocarburi. Ad esempio, un 88% di acido con il 5% di acqua è meno efficace di un acido con la stessa forza ma con un contenuto di acqua inferiore. In ogni caso, minore è l'efficienza di mescolamento acido/idrocarburi, maggiore deve essere la forza dell'acido. Un aumento dal 89 al 93% in peso di acido comporta un aumento di uno o due punti del numero di ottano nell'alchilato. Nei processi ad acido fluoridrico, la miglior qualità dell'alchilato è raggiunta con 86 ÷ 92% in peso di acido. Comunemente, la concentrazione varia tra l'83 e il 92% in peso di acido fluoridrico e l'1% in acqua.

La solubilità dell'isobutano nei due acidi è molto bassa (0,1% in peso nell'acido solforico e 3% in peso nell'acido fluoridrico), mentre le olefine sono più solubili.

Concentrazione di isobutano. La concentrazione di isobutano è normalmente espressa come rapporto tra isobutano ed olefine. Un rapporto elevato migliora la qualità dei prodotti (numeri di ottano più elevati), aumenta la resa diminuendo la quantità di composti altobollenti (indesiderati) e riduce il consumo di acido. Nei processi industriali il rapporto è compreso tra 5:1 e 15:1.

Velocità spaziale. La velocità spaziale è riferita alle olefine ed è definita come il rapporto tra la portata volumetrica di olefine ed il volume di acido. Diminuendo la velocità spaziale, aumenta il numero di ottano, diminuisce il consumo di acido e riduce la quantità di composti altobollenti. Un'alternativa all'utilizzo della velocità spaziale è il tempo di contatto (il suo reciproco) ovvero il tempo di permanenza. Il tempo di contatto nei processi ad acido fluoridrico è compreso tra i 5 e 25 minuti, mentre in quelli ad acido solforico tra i 5 e 40 minuti.

### 10.3 Il processo

Esistono due processi commerciali che utilizzano acido fluoridrico (Phillips Petroleum Company e UOP) ed altrettanti che utilizzano acido solforico (Kellogg Company e Stratford Engineering Company). In Figura 10.1 è riportato uno schema semplificato di un processo ad acido fluoridrico.

La carica, costituita da isobutano (proveniente dai *Topping, Reforming Catalitico, Hydrocracking*) ed olefine (proveniente principalmente da *Cracking Catalitico*) viene inviata al reattore e qui miscelata all'acido. I prodotti di reazione e l'acido vengono inviati poi, ad un separatore, dove l'acido, previa purificazione e make-up, viene inviato nel reattore, mentre la miscela di idrocarburi viene inviata al frazionamento. La sezione di frazionamento comprende due colonne di distillazione: la prima dove avviene la separazione dell'alchilato, inviato poi a stoccaggio, dai composti leggeri; la seconda dove avviene la separazione dell'isobutano, che viene poi riciclato, dai composti più leggeri.

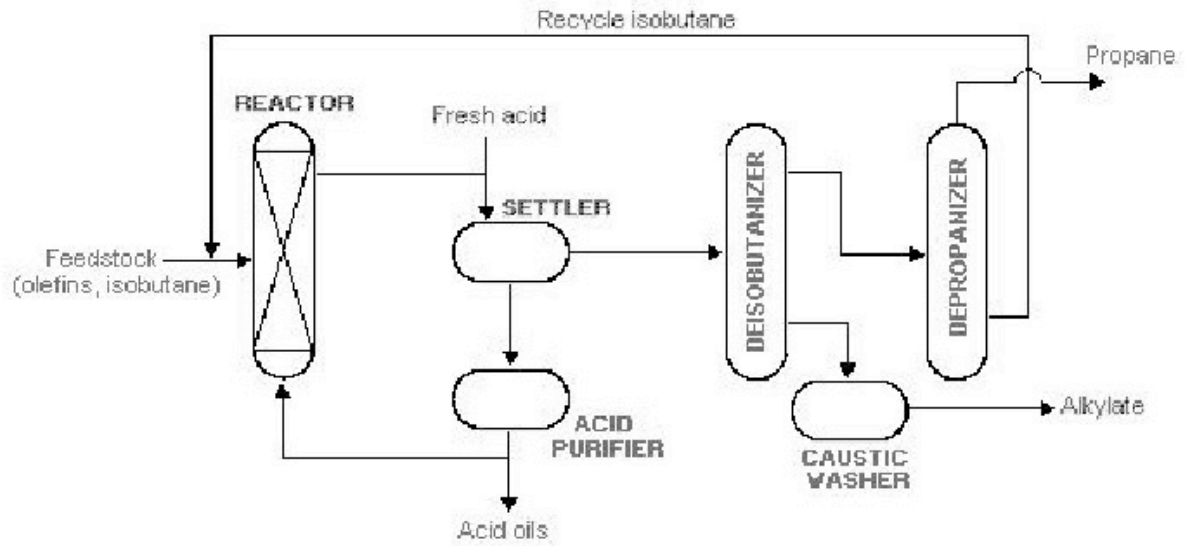


Figura 10.1: Schema di un processo di Alchilazione ad acido fluoridrico.

In Tabella 10.1 sono riportati i prodotti dell'Alchilazione.

Tabella 10.1: Carica e Prodotti dell'Alchilazione

Carica	Prodotti
Isobutano ed Olefine	Benzina Alchilata

## Capitolo 11: Processi Ausiliari

Abbiamo visto nel Capitolo 3 come in una raffineria siano presenti altri processi che sono stati raggruppati nella categoria *Altri*. In questa categoria ricordiamo: servizi ausiliari (produzione vapore ed energia elettrica, distribuzione idrogeno, rete fuel-gas, ecc.), impianti di trattamento acque di scarico, recupero zolfo, movimentazione e stoccaggio prodotti.

In questo Capitolo ci occuperemo della rete idrogeno e della rete *fuel-gas*.

### 11.1 Rete idrogeno

Abbiamo visto nei Capitoli precedenti che l'idrogeno costituisce un sotto prodotto di alcuni processi (*Reforming Catalitico*) ma anche un elemento essenziale per la trasformazione di tagli idrocarburici a più alto valore commerciale (*Hydrocracking e/o Hydrotreatment*).

La disponibilità di idrogeno a basso costo è senza dubbio uno dei fattori limitanti per lo sviluppo di una moderna raffineria.

In Figura 11.1 è riportato uno schema semplificato di una rete idrogeno. L'idrogeno prodotto, ad esempio dal *Reforming Catalitico*, viene inviato in rete attraverso una serie di compressori, non riportati nello schema, da dove i vari consumatori possono prelevare il loro fabbisogno. Risulta quindi evidente come la disponibilità di idrogeno limiti la possibilità di particolari lavorazioni.

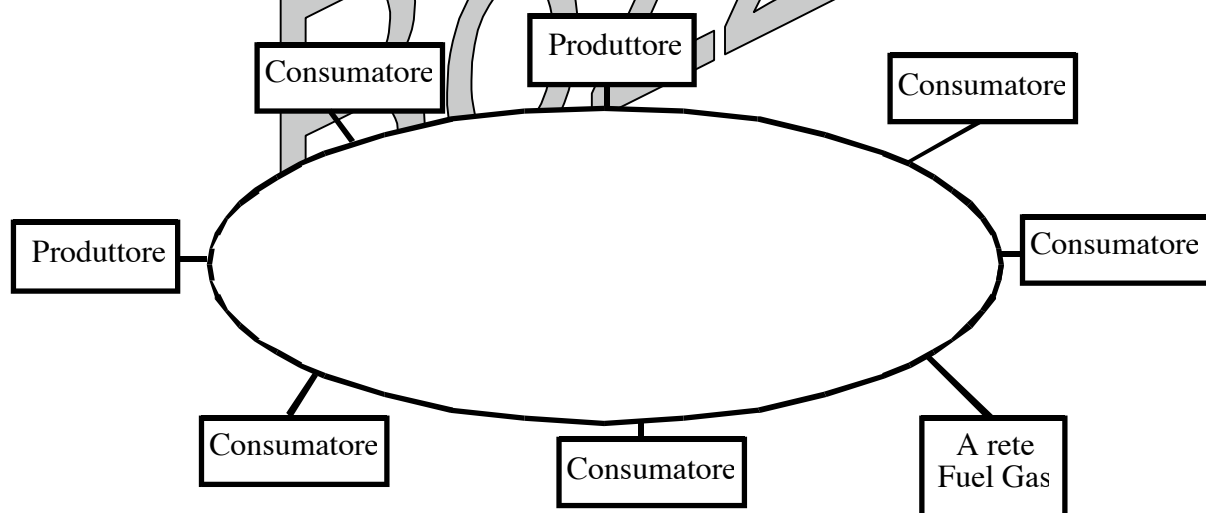


Figura 11.1: Schema semplificato di una rete idrogeno

Tutto l'idrogeno non consumato, non potendo essere immagazzinato, viene inviato alla rete *fuel-gas* dove, degradandolo, viene utilizzato come combustibile.

### 11.2 Rete fuel-gas

Al fine di limitare i consumi di combustibili liquidi che rappresentano, tra l'altro, un prodotto commerciale della raffineria e non potendo immagazzinare composti idrocarburici a basso peso molecolare (principalmente metano ed etano), quest'ultimi vengono utilizzati come combustibile nei forni.

In Figura 10.2 è riportato uno schema semplificato della rete *fuel-gas*. Analogamente alla rete idrogeno, anche qui esistono sia i produttori, la maggior parte dei processi della raffineria, che i consumatori ed un sistema, non riportato nello schema, di pompaggio. La rete *fuel-gas* è connessa alla rete *blow-down*, che può essere considerata una rete di sicurezza, dove

l'eccesso di *fuel-gas* viene inviato per poi essere bruciato in torcia. La rete è connessa anche ad un serbatoio di *GPL* per sopperire, qualora fosse necessario, il combustibile ai consumatori. La corretta gestione della rete *fuel-gas*, ovvero riuscire ad utilizzare come combustibile tutto e solo il *fuel-gas* prodotto, permette notevoli risparmi

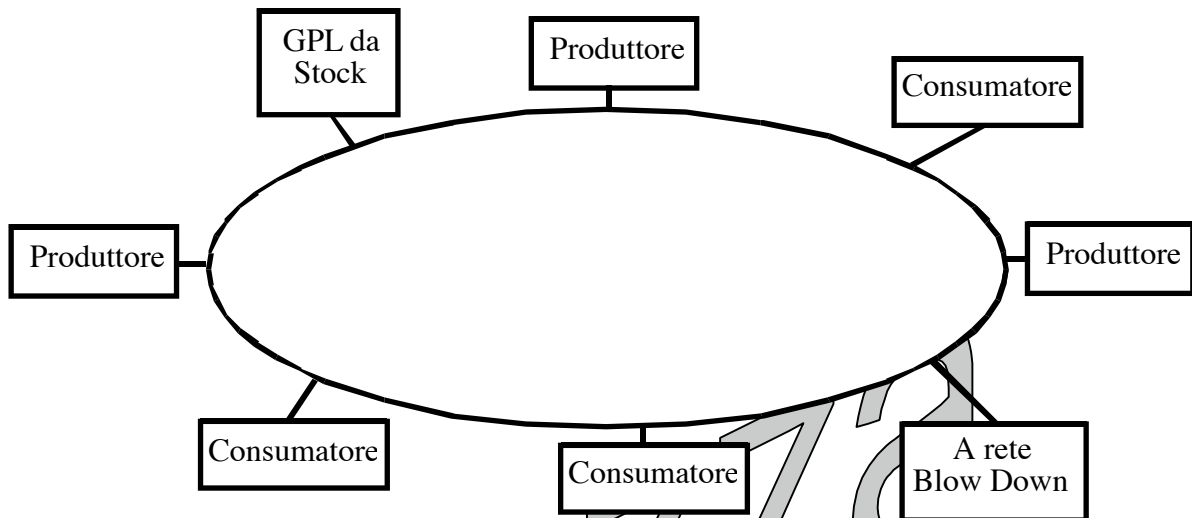


Figura 11.2: Schema semplificato di una rete *fuel-gas*

La gestione di questa rete è fatta determinando il numero di bruciatori, nei vari forni, che utilizzano come combustibile il *fuel-gas*. Per cui un eccessivo numero di bruciatori funzionanti a *fuel-gas* comporta un prelievo di *GPL* da stock con aumento dei costi di esercizio. Mentre con un consumo di *fuel-gas* inferiore alla sua produzione comporta uno scarico a *blow-down* e quindi ad un aumento dei costi di esercizio: si brucia un prodotto che può essere venduto. È evidente che in questo modo, non potendo essere automatizzata la gestione, non è possibile garantire, in ogni istante, la parità tra consumi e produzione.