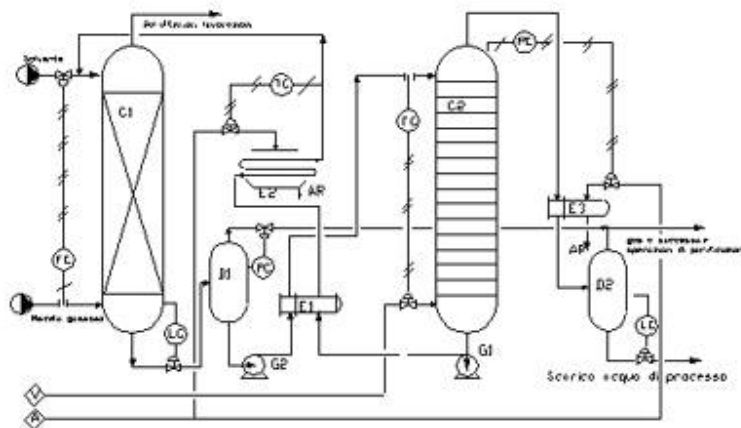


# ITI "G.C.FACCIO" VERCELLI

Dipartimento di Chimica



## TECNOLOGIE CHIMICHE E BIOTECNOLOGIE

Appunti per la classe 5

## PETROLIO E PETROLCHIMICA

## 1 Industria petrolifera

Il petrolio era già noto ai Greci e ai Persiani, in quanto in alcune zone del pianeta affiorava spontaneamente in superficie sotto forma di un denso e scuro olio minerale, utilizzato come combustibile per alimentare le lampade. La prima trivellazione di un pozzo petrolifero risale al 1859 in Pennsylvania (USA) ad opera di E. Drake; scoperte le grandi potenzialità del petrolio, furono realizzati numerosi pozzi sempre negli USA e nel 1870 nasce ad opera di J.D. Rockefeller la prima compagnia petrolifera, denominata Standard Oil (oggi Exxon).

A partire dal 1900 la diffusione degli autoveicoli richiedeva quantità sempre maggiori di benzine come combustibile, dal 1920 furono usati oli combustibili per alimentare centrali termoelettriche per la produzione di energia elettrica, dal 1930 i motori delle auto, sempre più evoluti e potenti, richiedevano benzine ad alto numero di ottano, nel 1950 cominciò la produzione di materie plastiche, fibre sintetiche, ecc. Dagli anni '50 del secondo dopoguerra cominciò lo studio di nuovi materiali polimerici (oggi sono noti circa 5000 materie plastiche) quasi tutte derivate dal petrolio. Tutto ciò per confermare l'enorme sviluppo dello sfruttamento e dell'uso di questa materia prima.

Il petrolio oggi è una essenziale materia prima di origine fossile (e quindi non rinnovabile) utilizzata in svariati campi:

- combustibili industriali
- carburanti per autotrazione
- prodotti di base e intermedi per la produzione di materiali vari (materie plastiche, fibre, gomme, ecc.)
- produzioni varie: fertilizzanti, coperture stradali, cere, solventi, ecc.

I **giacimenti petroliferi** sono concentrati in alcune aree del pianeta: golfo del Messico, golfo Persico, Borneo e Indonesia, Brasile e Argentina, sotto la calotta artica (il loro sfruttamento provocherebbe quasi certamente un disastro ambientale!). In Italia non vi sono grandi giacimenti (alcuni medio-piccoli in Adriatico, Basilicata, ecc.) ma sono presenti circa 20 grandi raffinerie, che conferiscono al Paese una grande capacità di lavorazione del petrolio. In Italia la gestione delle risorse petrolifere è affidata all'**ENI** (Ente Nazionale Idrocarburi), che ricerca giacimenti, stipula contratti con i produttori e fornisce tecnologie per l'estrazione e lavorazione del petrolio. Nel mondo l'estrazione del grezzo è controllata dall'**OPEC** (Organisation of the Petroleum Exporting Countries), che condiziona i prezzi di mercato regolando le quantità estratte.

Le riserve petrolifere mondiali sono ancora cospicue, specie considerando la futura estrazione da rocce dette scisti bituminosi, oggi poco redditizia ma in futuro, con tecnologie nuove, più competitiva. In ogni caso si tratta sempre di **materie prime fossili**, ovvero formate durante le ere geologiche in milioni di anni e quindi **non rinnovabili** in tempi brevi. Per dare un futuro al pianeta occorrerà sempre di più, specie nella produzione di energia, ricorrere a materie prime rinnovabili e sostenibili da un punto di vista ambientale (global warming, piogge acide, ecc.)

## 2 Origine del petrolio

Si sono succedute nel tempo due diverse teorie sulla formazione del petrolio: l'ipotesi abiogenetica e l'ipotesi biogenetica.

Nella **ipotesi abiogenetica**, più vecchia (Berthelot, Mendelejeff, Sabatier) si pensava che gli idrocarburi del petrolio si formassero per reazione di carburi metallici (alcalini e di vari metalli) con acqua o vapore, con formazione di acetilene sua successiva polimerizzazione e idrogenazione, arrivando in tal modo agli idrocarburi del petrolio. La teoria fu in seguito abbandonata perchè non riusciva a spiegare le seguenti osservazioni: il petrolio è molto diffuso in natura ma i carburi metallici non sono mai stati trovati; le reazioni di formazione dei carburi da anidride carbonica e metalli richiedono temperature e pressioni elevate, non presenti nelle zone dei giacimenti; in laboratorio è possibile formare pochi e semplici idrocarburi e non si spiega né la grande varietà di idrocarburi presenti nel petrolio né la presenza in tracce di molte altre sostanze organiche (proteine, grassi, clorofille, porfirine, ecc.).

Nella **ipotesi biogenetica** il petrolio deriva dalla decomposizione anaerobica di materiale organico di origine marina (plancton). A partire dal periodo Cambriano (da 540 milioni a 500 milioni di anni fa), hanno cominciato ad accumularsi sui fondali marini di oceani poco profondi e poco ossigenati grandi quantità di sedimenti (fitoplancton, zooplancton e animali più grandi), formando grandi depositi senza decomposizione degli organismi morti. Questi sono stati in seguito ricoperti da strati rocciosi, portata in profondità dal moto delle zolle continentali e quindi decomposti in modo anaerobico, grazie all'azione di batteri anaerobi e con il contributo catalitico di metalli presenti nelle rocce, in condizioni di temperatura e pressione non troppo elevate. Questa ipotesi spiega la grande varietà di idrocarburi presenti e le piccole quantità di sostanze organiche di origine vegetale e animale presente nei grezzi.

### 2.1 Genesi del petrolio

La teoria più completa sulla formazione del petrolio è stata proposta nel 1978 da **B.P. Tissot e D.H. Welte**. Sviluppa e amplia nei dettagli, anche sulla base di dati sperimentali e di analisi accurate della composizione di svariati grezzi, l'ipotesi biogenetica. Prevede la successione tra **varie fasi di trasformazione** dei materiali iniziali nei grezzi petroliferi:

1. accumulo di materiali organici
2. subsidenza e formazione del petrolio
3. formazione dei giacimenti

#### 2.1.1 Accumulo di materiali organici

L'accumulo di immense quantità di sedimenti organici marini nelle diverse ere geologiche, derivanti soprattutto dal plancton, è legata al **ciclo del carbonio**.

Sulla Terra sono presenti numerosi **cicli naturali** che coinvolgono diversi elementi chimici, mediante equilibri redox di ossidazione e riduzione, che provocano il trasferimento di tali elementi tra i diversi **ambienti del pianeta** (atmosfera, idrosfera, biosfera, litosfera):

1. ciclo dell'ossigeno:  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2$
2. ciclo dello zolfo:  $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}$
3. ciclo dell'azoto:  $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_3^-$
4. ciclo del carbonio:  $\text{C} \rightleftharpoons \text{CO}_2$

La formazione del petrolio è appunto legata al ciclo del carbonio. La terra contiene circa  $10^{23}$  g di C; la maggior parte ( $6,5 \cdot 10^{22}$  g) si trova nelle rocce sedimentarie e composti organici ( $1,6 \cdot 10^{22}$  g). Se non ci fosse la vita sulla Terra il C sarebbe inserito nel **ciclo geochimico** mostrato nella fig. (1) che coinvol-

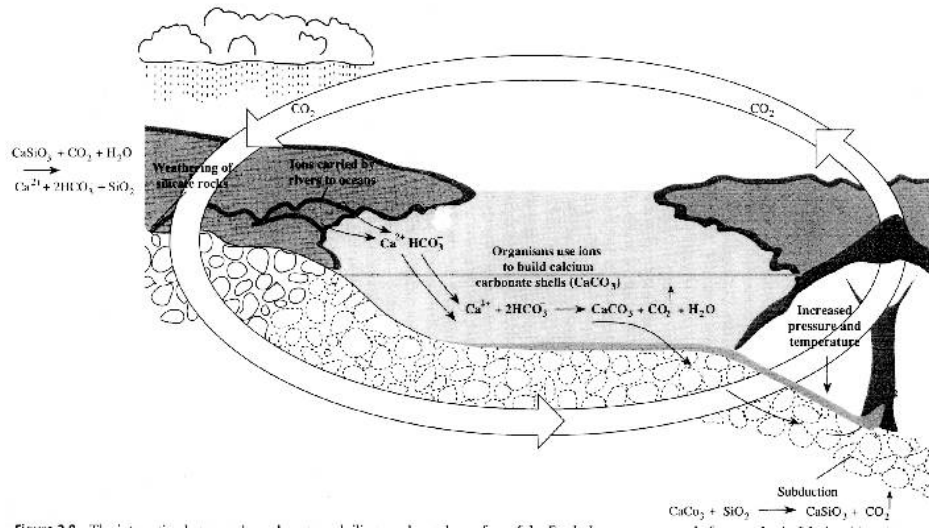
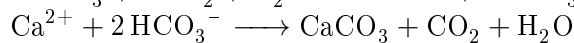
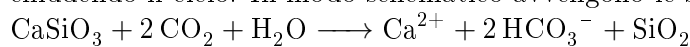


Figura 1: Ciclo geochimico del C

ge oceani e atmosfera: il carbonio verrebbe scambiato tra questi due ambienti mediante lenti processi di natura esclusivamente chimica. La  $\text{CO}_2$  atmosferica e l'acqua delle piogge attaccano chimicamente le rocce formate da silicati, producendo  $\text{SiO}_2$  e ioni  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{Ca}^{2+}$  solubili, dilavando i terreni e trasportando tali ioni negli oceani dove precipitano come  $\text{CaCO}_3$  insolubile, formando grandi depositi di rocce calcaree. La subduzione delle zolle continentali porta i carbonati in profondità della crosta terrestre dove, per effetto del calore, si decompongono nuovamente in  $\text{CO}_2$  che viene eruttata dai vulcani e reimpressa in atmosferam chiudendo il ciclo. In modo schematico avvengono le seguenti reazioni:



$\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$  Questo meccanismo mantiene basso il livello di anidride carbonica nell'atmosfera poichè quasi tutto il C è immagazzinato nei

fondali degli oceani, che fanno da serbatoio.

In realtà la vita sul pianeta influenza profondamente il ciclo geochimico mediante un secondo ciclo, che si sovrappone al precedente, detto **ciclo biochimico**, mostrato nella fig. (2). La presenza degli organismi fotosintetici della biosfera

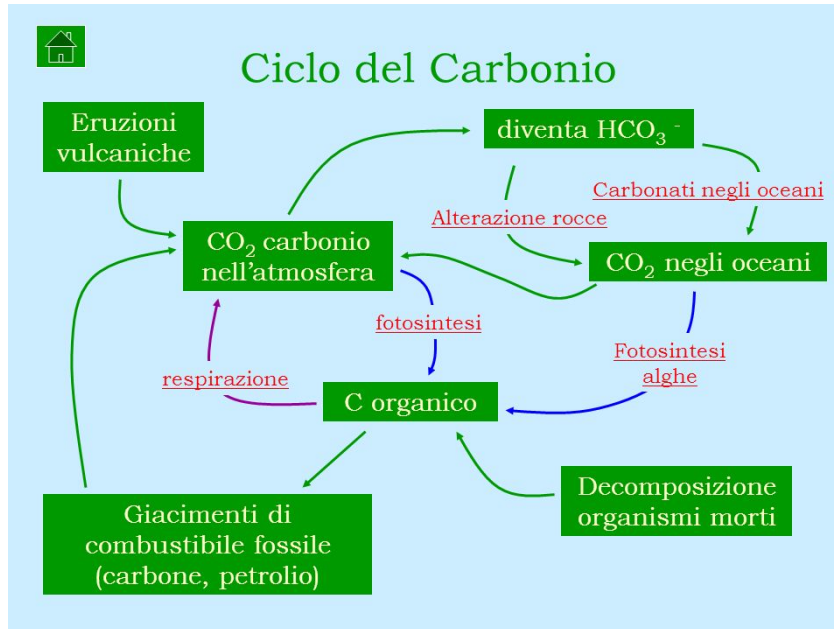


Figura 2: Ciclo biochimico del C

(piante sulla terra, alghe e fitoplancton negli oceani) produce mediante fotosintesi il C organico, che nel tempo si sottrae al ciclo globale del carbonio formando immensi giacimenti di combustibili fossili (carbone e petrolio).

**Il ciclo biochimico del C è alla base della teoria di Tissot e Welte.** Durante il periodo Precambriano (detto anche Archeozoico - da 4,6 miliardi di anni a 540 milioni di anni fa) la Terra completa la sua formazione, si formano precocemente mari ed oceani e, circa 3,5 miliardi di anni fa, compaiono i primi organismi unicellulari, che si evolvono poco nel periodo seguente. Con l'inizio del periodo Cambriano (da 540 a 500 milioni di anni fa) si ha una vera e propria esplosione della vita: compaiono e si diversificano moltissimi organismi pluricellulari. Avviene anche un passaggio chiave dell'evoluzione: compaiono i **cianobatteri** (alghe azzurre) che per primi attuano la fotosintesi, producendo C organico (zuccheri) a partire dalla CO<sub>2</sub> atmosferica e producendo O<sub>2</sub> come sottoprodotto. Negli strati superficiali degli oceani, fortemente illuminati dal sole, si ha lo sviluppo del fitoplancton e l'ossigeno prodotto si accumula nell'atmosfera, favorendo la comparsa degli organismi aerobi. Compaiono in seguito le diatomee (alghe con scheletro siliceo) che contribuiscono alla fotosintesi e compare anche lo zooplancton, animali microscopici che si nutrono del fitoplancton. Comincia a delinearsi la complessa catena alimentare alla base della vita anche ai giorni nostri.

In tal modo, negli oceani e nei mari poco profondi e poco ossigenati (**bacini euxinici**) cominciano a formarsi grandi quantità di sedimenti organici: il fi-

toplancton morto cade rapidamente verso il fondo, poco ossigenato, prima di essere decomposto in modo aerobico e lì si accumula, formando strati alti centinaia di metri, come mostrato in fig. (3), che, una volta compressi e compattati, costituiscono la **roccia madre**, nella quale avverrà la trasformazione dei residui organici in petrolio. Il C organico dei sedimenti si sottrae al ciclo biochimico

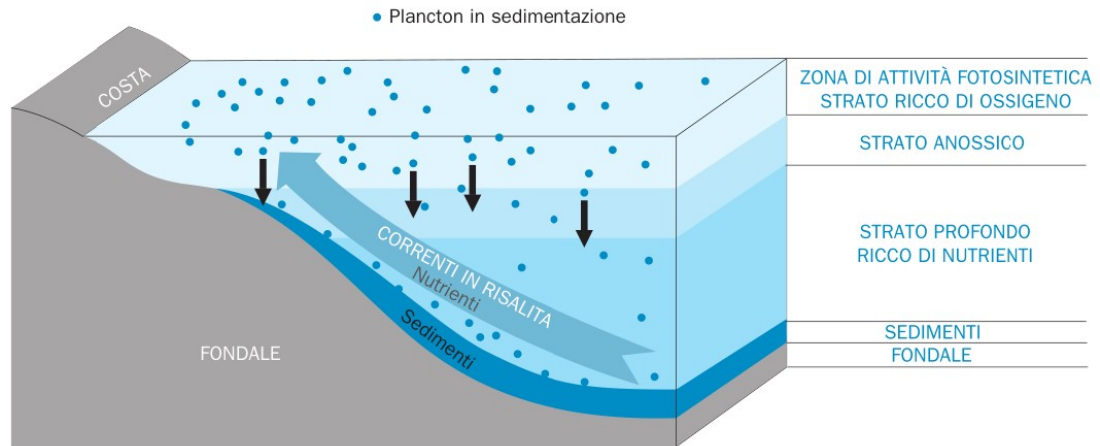


Figura 3: Formazione dei sedimenti organici

e contribuisce, insieme al ciclo geochimico, a controllare il livello di  $\text{CO}_2$  del pianeta, evitando un disastroso effetto serra, che impedirebbe la conservazione della vita. Si stima che una quantità di C tra lo 0,01 e lo 0,1 per cento sia uscito dal ciclo e si sia accumulato nella roccia madre. Il processo di accumulo continua anche oggi: sono bacini euxinici il Golfo di California, il Mar Nero, il Mare Adriatico.

Solo una piccola parte del C ( $4 \cdot 10^{18}$  g) è presente nei comparti a bassa residenza, cioè a rapido ricambio (atmosfera e organismi viventi sulle terre emerse e negli oceani) ma è in questi ambienti che si realizzano i processi biochimici che coinvolgono gli esseri viventi. La gran parte del C del pianeta è immobilizzato nei serbatoi naturali costituiti dalle rocce calcaree e dagli oceani.

### 2.1.2 Subsidenza e formazione del petrolio

Dopo il deposito sui fondali marini, la roccia madre contenente i residui organici non decomposti, costituita da proteine, carboidrati, lipidi e piccole quantità di altre sostanze organiche, si compatta per azione del suo stesso peso. Trasportata dal movimento dei fondali oceanici legati alla tettonica a zolle, comincia a sprofondare (**subsidenza**) nella crosta terrestre. Se la velocità di sprofondamento fosse troppo bassa i residui avrebbero tempo di degradarsi e quindi ritornare nelle acque; se la velocità di sprofondamento è sufficientemente elevata i residui non si decompongono immediatamente e vengono esposti a temperature e pressioni crescenti, che ne provocheranno la trasformazione in petrolio.

Questa trasformazione si articola in **3 fasi** successive, a seconda della temperatura e profondità raggiunte, come riassunto nella fig. (4):

1. diagenesi
2. catagenesi
3. metagenesi

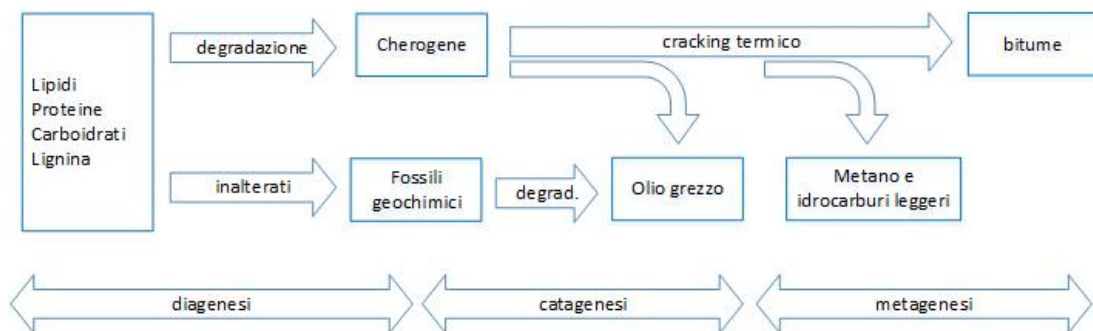


Figura 4: Genesi del petrolio

La **diagenesi** è la fase iniziale, che avviene nei primi 500 m di profondità e a temperature che non superano i 50°C; le trasformazioni avvengono direttamente nella roccia madre. Grazie all'azione di batteri anaerobi (che si trovano tutt'ora nel grezzo!), i carboidrati, le proteine e i lipidi vengono fermentati e si impoveriscono in N, S O e acqua, arricchendosi in sostanze organiche, ovvero in C e H. Si ottiene un materiale molto diverso da quello di partenza, detto **cherogene**, in presenza dei **fossili geochimici**, ancora molto simili ai materiali iniziali perchè ancora non trasformati.

In seguito inizia la **catagenesi**: prosegue lo sprofondamento del cherogene, aumenta la pressione e la temperatura. Le rocce madri scendono fino a circa 4000 m mentre la temperatura sale a valori compresi tra 60°C e 150°C. Il cherogene subisce la riduzione dei doppi legami per incorporazione di S e H, reazioni di cracking e di condensazione, anche grazie all'azione catalitica dei metalli presenti nelle rocce di contatto. Diminuisce il rapporto H/C, e una parte del cherogene produce gli idrocarburi che formeranno il grezzo. Il resto si trasforma in bitume, una frazione pesante ricca di idrocarburi policondensati ad alto peso molecolare (asfalteni) e infine si produce anche un residuo carbonioso, fatto da C elementare disperso in oli minerali.

Infine si ha la **metagenesi**: avendo raggiunto la massima profondità, il grezzo subisce una maturazione, nella quale si ha la formazione di CH<sub>4</sub> in seguito al lento cracking degli idrocarburi più pesanti. La fase prosegue per tutto l'invecchiamento del petrolio: quindi i grezzi più leggeri sono ricchi di metano perchè sono i più vecchi.

## 2.2 Formazione del giacimento

Per la formazione di un giacimento petrolifero dal quale sia conveniente l'estrazione del grezzo, devono verificarsi precise condizioni geologiche. Le rocce madri, scese in profondità nella crosta terrestre, si sono trasformate in rocce metamorfiche dette **scisti**, porose e a grana molto fine; all'interno dei pori è presente una emulsione di acqua salata e oli idrocarburici, con gas disciolti. A causa della pressione dei gas, gli scisti si fratturano nel tempo e gli oli idrocarburici sono soggetti a migrazione, sia laterale che verso l'alto. Si hanno due **tipi di migrazione**:

1. migrazione primaria: a contatto con rocce più porose come l'arenaria, gli oli e i gas migrano lateralmente verso la roccia più porosa, saturandola e formano una **roccia serbatoio**, in assenza di materiale organico non trasformato
2. migrazione secondaria: in seguito alla spinta dell'olio sottostante, l'olio immagazzinato in una roccia serbatoio può risalire verso l'alto fino a strati di terreno relativamente superficiali. Se incontra rocce di copertura impermeabili (argille) la risalita si arresta e si può formare una **trappola petrolifera**. Se l'accumulo è rilevante, tale da poter essere economicamente sfruttato, si ha la formazione del **giacimento**

Esistono vari **tipi di trappole petrolifere**, le più importanti sono le seguenti:

1. trappola ad anticlinale: le pieghe degli strati del terreno (anticlinale/sinclinale) e la presenza di rocce di copertura favoriscono la separazione del giacimento in 3 strati: in basso acqua salata, al centro le rocce serbatoio ricche di petrolio, in alto sacche di gas (metano e simili)
2. trappola a faglia: i movimenti degli strati producono la formazione di faglia, ovvero rottura di strati impermeabili che alla fine avvolgono le rocce serbatoio, impedendo la dispersione del grezzo. Si produce la stessa stratificazione descritta in precedenza.

La **ricerca dei giacimenti** si attua mediante prospezione sismica degli strati rocciosi: facendo esplodere cariche di esplosivo in superficie, si studia la propagazione delle onde sismiche prodotte, costruendo un profilo degli strati del terreno e ricavando quindi la tipologia delle rocce presenti. Se si hanno indizi favorevoli allora si procede a trivellazioni di prova e all'analisi delle carote estratte a varie profondità. Se infine gli indizi sono favorevoli si procede alle trivellazioni vere e proprie ed alla **coltivazione del giacimento**, con estrazione del grezzo.

## 3 Composizione e caratteristiche del grezzo

I grezzi petroliferi sono costituiti da miscele molto complesse di idrocarburi, diverse per età e provenienza. Si va da grezzi leggeri, quasi incolori o colorati in giallo pallido a grezzi rossi, bruni e neri, sempre più ricchi in idrocarburi pesanti;



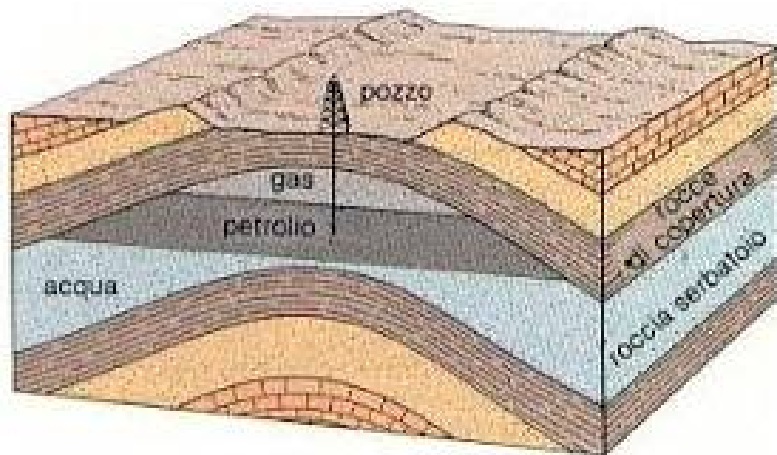


Figura 5: Trappola ad anticlinale

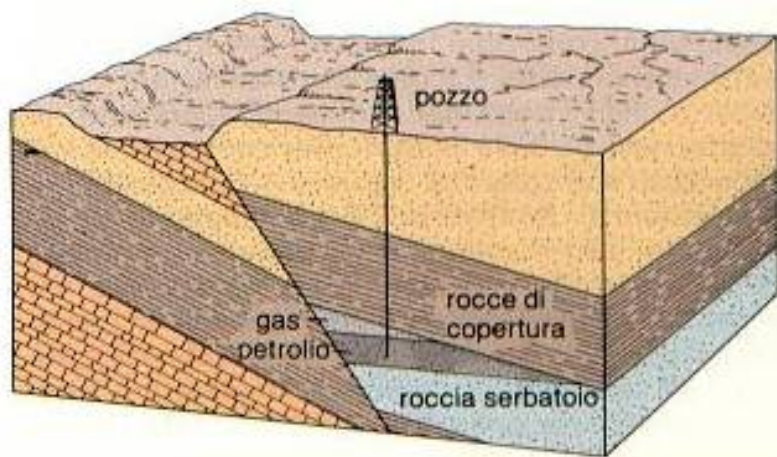


Figura 6: Trappola a faglia

alcuni grezzi sono perfino solidi.

La **composizione elementare** dei grezzi è al contrario abbastanza uniforme, mediamente: 83-87% di C, 11-15% di H, 0,05-8% di S, 0,05-3% di O, 0,05-1,3% di N, 0,0001-0,02% metalli vari. Nel dettaglio i grezzi contengono:

- **idrocarburi**: principalmente alcani (paraffine), cicloalcani (nafteni) e aromatici (benze, naftalene e derivati). Non sono presenti alcheni (olefine) a causa della loro reattività
- **composti solforati**: tioli (mercaptani) tioeteri (solfuri organici), tiofeni
- **composti azotati**: derivati della piridina e chinolina
- **composti ossigenati**: acidi carbossilici aromatici e cicloalifatici

Sui grezzi vengono effettuate diverse **analisi** per valutare le caratteristiche e la composizione media. In particolare:

- densità: mediante appositi densimetri si valuta la densità del grezzo; i petroli più pregiati, con elevata resa nei prodotti più leggeri, hanno basse densità
- tenore in S: i grezzi migliori hanno basso contenuto di zolfo; infatti in molti loro derivati lo zolfo deve essere assente
- contenuto in asfalteni: gli asfalteni sono i cicloalcani (nafteni) ad elevato peso molecolare, che si concentrano nelle frazioni petrolifere più pesanti (asfalti, bitumi)
- prova di distillazione: mediante appositi apparecchi normalizzati, con o senza riflusso, si distilla il grezzo in laboratorio per valutare la resa nelle diverse frazioni, più o meno leggere.

## 4 Derivati petroliferi

La prima lavorazione del petrolio è la **raffinazione**: si tratta di una o più distillazioni che separano la miscela molto complessa costituente il grezzo in miscele più semplici, dette **tagli petroliferi** o frazioni petrolifere, con caratteristiche ben precise (specifiche di accettazione) per poter essere commercializzate: questa lavorazione viene fatta dalle **raffinerie** di petrolio.

Su alcune frazioni petrolifere si effettuano particolari reazioni, allo scopo di produrre importanti "bulk chemicals" ovvero "prodotti chimici di massa", cioè di base: olefine leggere (etilene, propilene, butene e isobutene, benzene, toluene, xileni); da tali prodotti si parte per ottenere intermedi e prodotti finiti appartenenti a svariate famiglie: materie plastiche, fibre, gomme, detergenti, farmaceutici, ecc. Queste trasformazioni chimiche vengono effettuate nell'**industria petrolchimica**.

### 4.1 Frazioni petrolifere e loro caratteristiche

Il grezzo petrolifero, dopo alcuni trattamenti preliminari, viene sottoposto a distillazioni successive, con produzione di una serie di **frazioni petrolifere** (tagli) ancora miscele di idrocarburi, di peso molecolare medio crescente e volatilità decrescente, utilizzate in campi diversi:

1. GPL, benzine, gasolio → autotrazione
2. kerosene → trasporto aereo (carburante per motori a reazione)
3. gasoli da riscaldamento, oli combustibili leggeri e medi → riscaldamento
4. oli combustibili pesanti → energia (centrali termoelettriche)
5. oli lubrificanti leggeri e pesanti → lubrificanti

6. cere → carta cerata, candele
7. asfalti → coperture stradali
8. bitume → impermeabilizzazioni
9. coke petrolifero → elettrodi

Le frazioni petrolifere vengono caratterizzate mediante prove di laboratorio (infiammabilità, punto di accensione, punto di anilina, numero di ottano, numero di cetano, curva di distillazione, indice di viscosità ecc.) per verificarne le specifiche di accettazione, che ne garantiscono un corretto uso commerciale.

#### 4.1.1 Prodotti gassosi

Nella parte superiore di molti giacimenti petroliferi si accumulano le frazioni gassose più leggere, dette **gas naturale**, costituite da metano e in piccola quantità da etano. Esistono anche vasti giacimenti di solo gas naturale, non sempre associabile alla genesi del petrolio. Il gas è solubile nelle frazioni liquide leggere e durante le lavorazioni in raffineria viene separato. Inoltre il  $\text{CH}_4$  si ottiene da processi di raffineria come il cracking. Dalla distillazione del grezzo si ottengono anche notevoli quantità di GPL (Gas di Petrolio Liquefatti) costituiti da propano, butano e isobutano, commercializzati come liquidi in bombole sotto pressione. Trovano applicazioni come combustibili per autotrazione e domestici.

#### 4.1.2 Distillati leggeri

I distillati leggeri sono costituiti da idrocarburi con pesi molecolari relativamente bassi e volatilità medio-elevata. Appartengono a questo gruppo: benzine, nafte, kerosene.

Le **benzine** sono frazioni  $\text{C}_5\text{-C}_{10}$  utilizzate come carburanti per autotrazione; devono possedere un elevato numero di ottano. Le **nafte** sono delle benzine non adatte all'uso come carburante (basso numero di ottano) e quindi possono essere usate come solventi (vernici, insetticidi, ecc.), come l'etere di petrolio e la ragia minerale; la virgin naphta è una particolare benzina lineare utilizzata nei processi di steam cracking nell'industria petrolchimica per la produzione di olefine leggere. Il **kerosene** è una frazione  $\text{C}_{10}\text{-C}_{15}$  utilizzata come combustibile domestico o come carburante per aerei; un particolare taglio di kerosene, detto jet fuel, è utilizzato come carburante per motori a reazione.

#### 4.1.3 Distillati medi

Sono costituiti dai gasoli, sia da riscaldamento che da autotrazione (motori Diesel). Mediamente sono costituiti da una frazione  $\text{C}_{15}\text{-C}_{25}$ ; i gasoli da riscaldamento devono possedere una adeguata fluidità per facilitare il pompaggio nei bruciatori e devono avere un basso tenore di S. I gasoli per autotrazione devono avere un elevato numero di cetano, ovvero possedere la capacità di detonare spontaneamente per compressione; infatti nei motori Diesel non vi sono candele ma iniettori e la miscela aria-carburante deve autoaccendersi per compressione.

#### 4.1.4 Distillati pesanti

Sono costituiti da oli combustibili, lubrificanti e bitumi; si tratta di idrocarburi con catene di lunghezza superiore a  $C_{25}$  di varia natura.

Gli **oli combustibili** vengono utilizzati come combustibili industriali, ad esempio nelle centrali termoelettriche. Devono avere una viscosità non troppo elevata e un ridotto contenuto di S. Gli **oli lubrificanti** sono costituiti da paraffine lineari ed hanno la funzione di ridurre l'attrito tra parti metalliche in movimento; devono possedere una buona viscosità che vari poco con la temperatura. I **bitumi** sono costituiti da idrocarburi ad alto peso molecolare (asfalteni), ciclici e policiclici, nei quali è disperso del carbonio elementare; vengono utilizzati per le impermeabilizzazioni e coperture stradali (catrame, pece).

## 5 Lavorazioni del petrolio

Il petrolio grezzo viene sottoposto ad un **ciclo di lavorazione** molto complesso, che può variare da uno stabilimento all'altro. Esistono due tipologie di impianti, che possono anche coesistere in uno stesso sito:

1. **raffinerie**: distillano il grezzo (topping e vacuum) e producono i tagli petroliferi, che lavorano ulteriormente per aumentare la resa in determinati prodotti o migliorarne le caratteristiche
2. **industrie petrolchimiche**: utilizzano alcuni tagli petroliferi per produrre olefine leggere e prodotti di base (bulk chemicals) per la produzione di polimeri, fibre, gomme, materiali sintetici

Gli stabilimenti sono in genere molto grandi perchè solo elevate produzioni sono compatibili con gli alti costi necessari per la costruzione ed il mantenimento degli impianti; anche per questo motivo le raffinerie e gli impianti petrolchimici hanno un forte impatto ambientale e richiedono accurati trattamenti di depurazione dei reflui, soprattutto acque. In tali impianti si operano le seguenti trasformazioni dal grezzo al prodotto commerciale:

1. **frazionamento**: mediante varie operazioni di distillazione si separano le diverse frazioni petrolifere, caratterizzate da diversa volatilità
2. **conversione**: sono processi in cui una frazione meno pregiata viene trasformata in una più pregiata, oppure si migliorano le caratteristiche della frazione stessa
3. **raffinazione**: si eliminano componenti nocivi, come ad esempio zolfo, resine, metalli pesanti, ecc. per rendere il prodotto adatto al suo impiego

Nella fig. (7) è riassunto in modo semplificato il ciclo di lavorazione del petrolio:

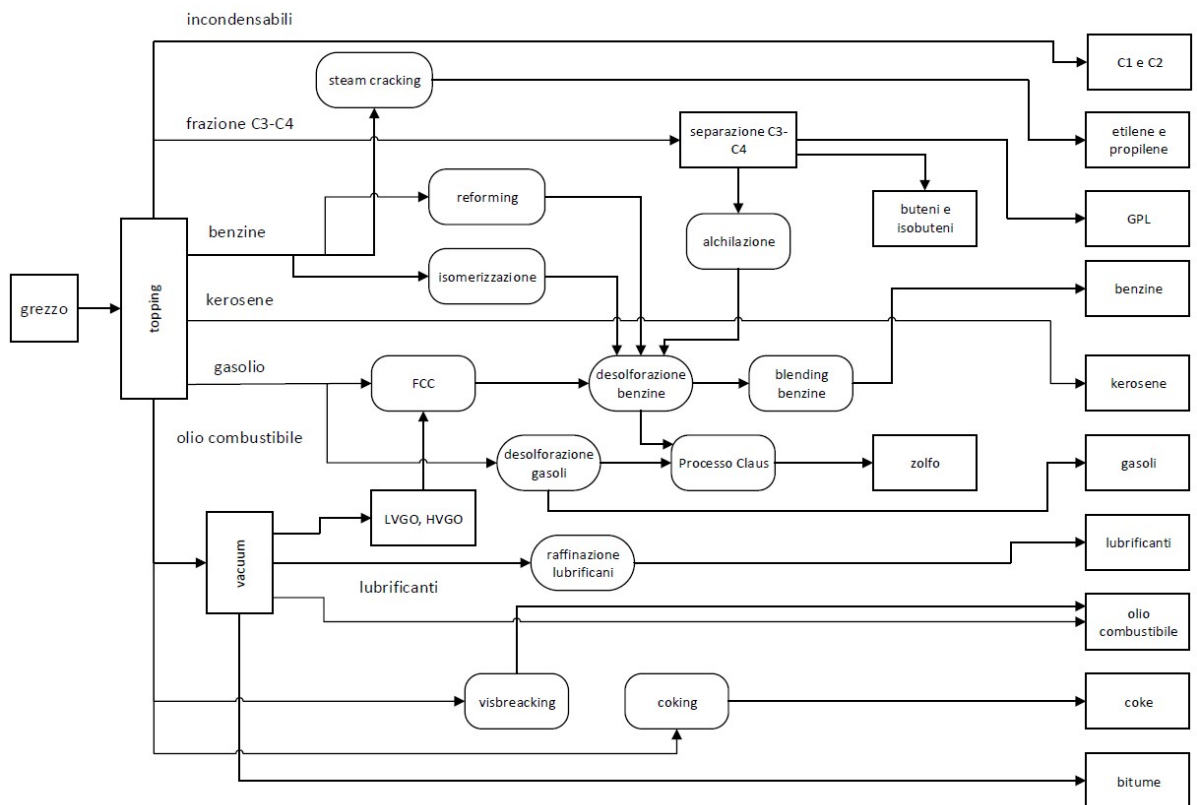


Figura 7: Lavorazioni del petrolio

## 5.1 Trattamenti preliminari

Il petrolio viene estratto dal giacimento mediante torri di perforazione (torri Derrick), quindi sottoposto ad alcuni trattamenti detti **a bocca di pozzo**. In particolare si lascia decantare il grezzo per un certo tempo; i gas disciolti, pericolosi perchè infiammabili, si sviluppano (stabilizzazione) e contemporaneamente sedimentano i fanghi e l'acqua salata trascinata in superficie (dissalazione). Oggi il petrolio viene estratto anche da giacimenti marini (off-shore) utilizzando enormi piattaforme di trivellazione con le quali si utilizzano le stesse tecniche di estrazione previste per i giacimenti sulla terra ferma.

Il **trasporto del grezzo** dai giacimenti alle raffinerie avviene in genere mediante oleodotti; meno usato oggi è il sistema delle navi cisterna, data la loro mole e la loro pericolosità ecologica, insieme agli elevatissimi costi di gestione.

Arrivato in raffineria, il grezzo viene stoccato in grandi parchi serbatoi, dotati di tutte le misure di sicurezza e quindi sottoposto a **dissalazione**, per eliminare i sali presenti nell'acqua emulsionata al grezzo. I sali presenti potrebbero provocare incrostazioni e corrosione nelle apparecchiature utilizzate nei processi petroliferi. La dissalazione (desalting) viene effettuata miscelando il grezzo sotto pressione a circa 12 bar e preriscaldato a 150°C per diminuire la viscosità con additivi disemulsionanti (acidi o basi a seconda del grezzo) e acqua; il passaggio attraverso una valvola ne facilita la completa miscelazione. Quindi

la miscela passa nel desalter vero e proprio, dove un campo elettrico di 15.000-30.000 Volt provoca l'aggregazione delle goccioline di acqua salata emulsionate (coalescenza), che decantano sul fondo mentre il grezzo dissalato esce dall'alto.

## 5.2 Topping

E' l'operazione principale della raffineria: è la **distillazione a pressione atmosferica** del grezzo. Si tratta di una distillazione multicomponente, che produce una serie di frazioni (tagli) petroliferi, di composizione complessa e caratteristiche specifiche. Il processo di topping è schematizzato nella fig. (8).

Il grezzo sotto pressione (circa 20 bar) inizialmente attraversa il **treno di preriscaldamento**, una serie di scambiatori dove recupera calore dalle frazioni calde uscenti dalla colonna di topping (prima da quelle più leggere di testa, poi da quelle più pesanti di coda), quindi entra nel **forno di topping** (pipe-still), un forno tubolare dove vengono bruciati in una fiamma oli combustibili. Attraversa la zona convettiva e quindi la zona radiante, dove è esposto alla fiamma diretta, riscaldandosi a circa 360°C, vaporizzando parzialmente e diminuendo la pressione a circa 2 bar, per effetto delle perdite di carico e dell'aumento del diametro della tubazione di trasporto.

In seguito viene introdotto nella **colonna di topping**, nella zona di flash, dove subisce una ulteriore riduzione di pressione a 1,2 bar e vaporizza ulteriormente. Nella zona di flash viene introdotto anche vapor d'acqua, per abbassare la pressione parziale dei vapori di idrocarburi e quindi favorire la quasi totale vaporizzazione del grezzo, che sale nella parte superiore della colonna, detta **zona di rettifica**. Questa zona è costituita da una serie di sezioni con piatti a campanelle, che condensano il vapore e fanno bollire il liquido presente su ogni piatto. Da ogni sezione si estrae una frazione che viene purificata in una colonna di stripping laterale (stripper tower) mediante stripping con vapor d'acqua, rimandando in colonna le componenti più leggere della frazione. Dall'alto della colonna escono le frazioni più leggere che vengono condensate e separate dal vapor d'acqua condensato a sua volta.

Da notare che la colonna di topping non prevede un ribollitore di fondo. La temperatura della colonna varia da circa 315°C sul fondo a circa 110°C in testa, così come la pressione che varia da circa 1,4 bar sul fondo a circa 1 bar in testa, in modo da garantire un flusso di vapori verso l'alto della colonna e vincere le perdite di carico interne.

Più volte al giorno le frazioni uscenti ai vari livelli della colonna di topping vengono analizzate in laboratorio, costruendo con distillatori standard la relativa curva di distillazione e analizzando nel dettaglio la miscela con tecniche gascromatografiche, anche mediante analizzatori continui in linea. I controlli hanno lo scopo di garantire che le frazioni prodotte possiedano le specifiche richieste per quel taglio.

La frazione economicamente più redditizia è costituita dalle **benzine**; prima di andare al blending per uniformarne le caratteristiche, vengono sottoposte a due processi:

- **stabilizzazione**: le benzine primarie di topping vengono introdotte in una colonna a piatti, dove il ribollitore di fondo, facendo bollire la benzina,

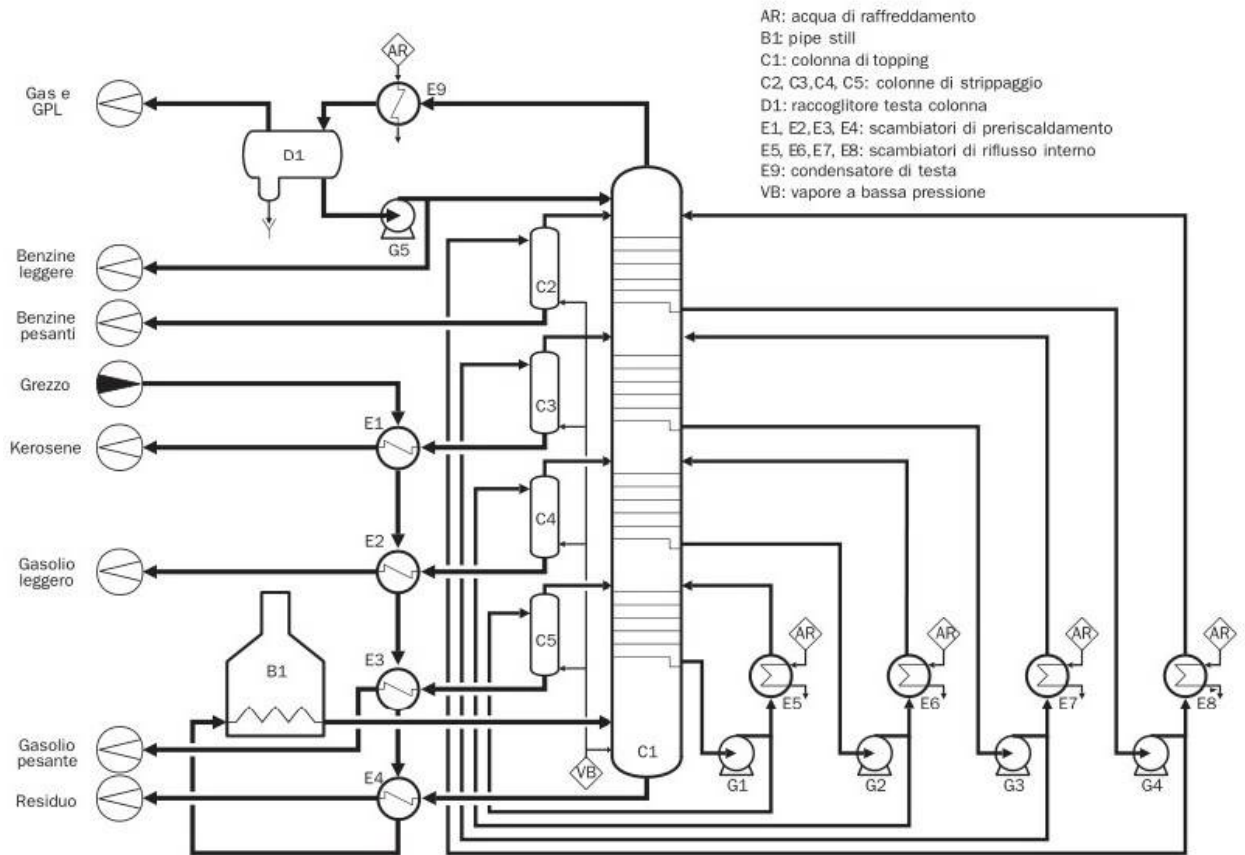


Figura 8: Schema del topping

origina una corrente di vapori che producono lo stripping della benzina in ingresso, eliminando le frazioni gassose più volatili  $C_3$ - $C_4$ , pericolose se conservate nel serbatoio delle auto; dall'alto vengono recuperati tali gas, avviati alla produzione di GPL, dal basso della colonna viene recuperata la benzina stabilizzata

- **splitting**: se necessario una benzina può essere ulteriormente distillata in apposite colonne a piatti, separando due frazioni, una benzina più leggera e una più pesante, che possono essere utili nelle operazioni di blending, per ottenere le specifiche più opportune

### 5.3 Vacuum

Il residuo del topping è costituito da olio combustibile pesante, di modesto valore economico. Se questa frazione contiene particolari idrocarburi lineari a catena lunga, che si possono utilizzare come lubrificanti, allora si sottopone a una distillazione sotto vuoto, detta **vacuum**. Si lavora sotto vuoto a una pressione di circa 40 Torr, per consentire la distillazione a una temperatura di circa 400°C; se si distillasse a pressione atmosferica si dovrebbe lavorare a tempera-

ture più elevate, alle quali diventerebbero prevalenti reazioni di cracking, che prococherebbero la rottura delle catene idrocarburiche. La carica da distillare, dopo l'iniziale preriscaldamento mediante recupero di calore dalle frazioni uscenti dalla colonna, viene riscaldata in un pipe-still e quindi introdotta nella colonna di distillazione, che funziona come quella di topping. Nella colonna si lavora in depressione grazie ad un sistema di eiettori collegato alla testa della colonna. A diverse altezze si estraggono delle miscele, purificate in colonne di stripping laterale; si introduce vapor d'acqua anche nella colonna principale per favorire la vaporizzazione dei componenti pesanti. Dalla colonna si estraggono vari tipi di gasoli da vacuum (LVGO: Light Vacuum Gas Oil, HVGO: Heavy Vacuum Gas Oil), utilizzabili come cariche per il cracking catalitico (FCC) e, se presenti, gli oli lubrificanti. Dal fondo della colonna principale si ottiene come residuo il bitume.

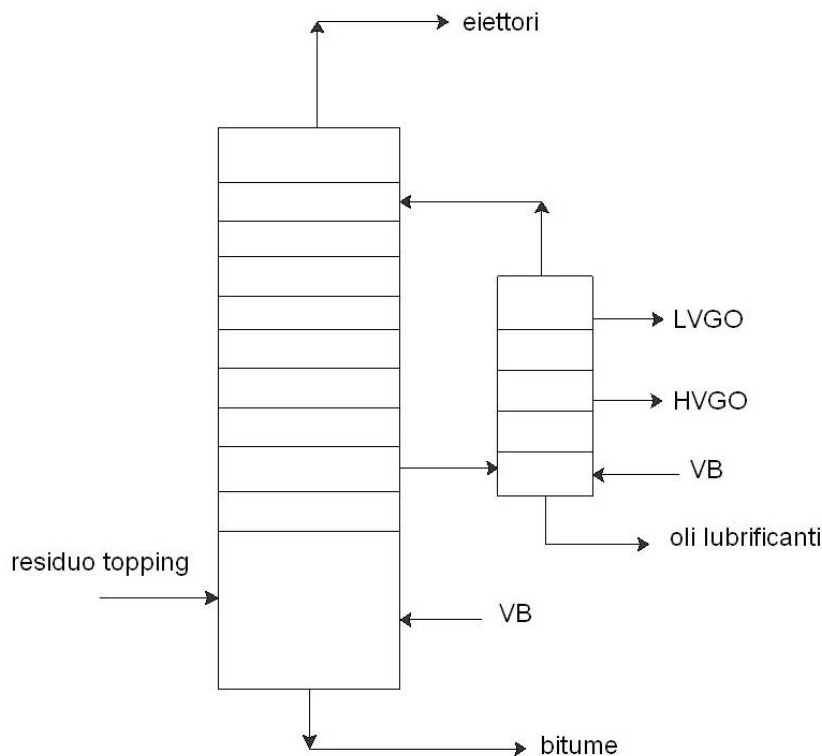


Figura 9: Schema del vacuum

#### 5.4 Benzine

Poichè le benzine sono la frazione più pregiata dal punto di vista economico, vengono di seguito descritte alcune delle loro specifiche di accettazione, ovvero caratteristiche che devono possedere per essere commercializzate. Si tratta di una frazione  $C_5$ - $C_{10}$  ottenuta in parte dal topping e in parte prodotta con processi di raffineria (reforming, isomerizzazione, alchilazione); l'operazione di blending tra le diverse benzine permette di ottenere il prodotto commerciale. Il



processo produttivo delle benzine è molto complesso ed è schematizzato nella fig. (10). Le **specifiche** più importanti sono le seguenti:

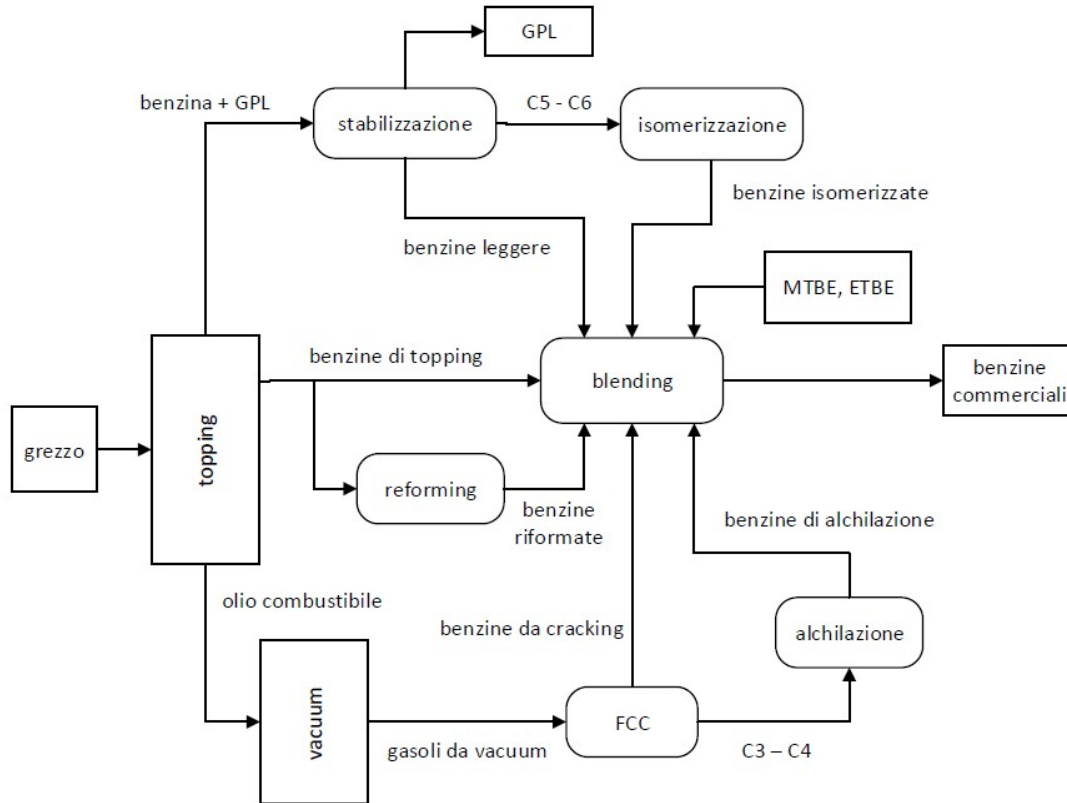


Figura 10: Produzione delle benzine

1. **numero ottano (NO)**: esprime la capacità della benzina di non detonare, ovvero di non esplodere spontaneamente per compressione. E' un parametro importante per un carburante utilizzato nelle autovetture, il cui motore a combustione interna funziona in base al ciclo Otto a 4 tempi (aspirazione, compressione, scoppio, scarico). La miscela aria/benzina prodotta nel carburatore deve esplodere solo quando scocca la scintilla nella candela, nel momento in cui il pistone raggiunge il PMS (punto morto superiore) e si ha la massima compressione; se esplodesse prima spontaneamente si avrebbe il "battito in testa" che provocherebbe vibrazioni tali da danneggiare il motore. Paraffine lineari tendono a detonare spontaneamente, paraffine ramificate (o aromatici) non esplodono spontaneamente per compressione.

Il NO è espresso da una scala da 0 a 100: il valore 0 è assegnato al n-eptano, il valore 100 è assegnato ad un particolare iso-ottano (il 2,2,4-trimetilpentano); il NO viene determinato provando la benzina in un motore standard a rapporto di compressione variabile, per confronto con miscele dei 2 idrocarburi campione, fino a trovare la miscela che si comporta come la benzina in esame. Per cui una benzina con NO pari a 90 si com-

porta come se contenesse il 90% di isottano e il 10% di n-eptano, anche se magari i due idrocaburi sono assenti.

2. **sensibilità:** il NO si può determinare secondo 2 diversi metodi: il Research Method (RON) con il motore di prova che funziona a 600 giri/min e il Motor Method (MON) con lo stesso motore che funziona a 900 giri/min; la differenza tra i valori è detta sensibilità della benzina; in genere il RON è superiore di circa 10 punti al MON e ciò esprime il comportamento della benzina su strada. La sensibilità dovrebbe essere la più bassa possibile; gli aromatici hanno elevati NO ma aumentano la sensibilità per cui non devono essere troppo abbondanti nelle benzine.

Per aumentare il NO nelle benzine prodotte in raffineria, in Italia fissato per legge nel valore non inferiore a 95,0 (RON), è necessario aggiungere degli **antidettonanti**. Prima dell'avvento delle marmitte catalitiche si utilizzava il Pb tetraetile, fortemente inquinante; oggi si utilizzano l'MTBE (metil terzbutil etere) e l'ETBE (etil terzbutil etere) in quanto i composti ossigenati (eteri, alcoli) evidenziano un elevato NO. Questi additivi vengono prodotti nella stessa raffineria, per reazione dell'isobutene ottenuto dalla separazione della frazione C<sub>4</sub> con metanolo, ottenuto dal gas di sintesi CO + H<sub>2</sub>, ottenibile da processi di raffineria denominati steam reforming.

## 5.5 Cracking

Vi sono vari **tipi di cracking**:

- cracking di raffineria: viene attuato su frazioni pesanti come i gasoli LVGO e HVGO prodotti dal vacuum ed ha lo scopo di produrre benzine, una frazione C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> ramificata in modo da avere un alto NO, da utilizzare come carburante per autotrazione
- cracking petrolchimico (steam cracking): viene attuato su benzine lineari di topping (non adatte all'uso come carburanti dato il basso NO) ed ha lo scopo di produrre olefine leggere da utilizzare per ulteriori sintesi chimiche

In raffineria si utilizza il **cracking catalitico a letto fluido** (FCC - Fluid Catalytic Cracking), un processo in cui si sfrutta una catalisi eterogenea con catalizzatore acido, che provoca un meccanismo di rottura dei legami di tipo carbocationico. A causa del meccanismo di reazione si ottengono benzine ramificate e quindi ad alto NO; significativa è anche la resa in C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> (propano, propene, butano, isobutano, buteni, isobutene) che vengono in seguito fatti reagire tra loro nel processo di alchilazione, per produrre ulteriori quantità di benzine ad alto NO. Pertanto il cracking è l'operazione più importante della raffineria; lo stesso vacuum è utilizzato soprattutto per produrre cariche prive di veleni per i catalizzatori di cracking.

### 5.5.1 Diagramma di Francis

È un diagramma termodinamico che permette di capire le condizioni ottimali per i diversi tipi di cracking (di raffineria, petrolchimico). Evidenzia la **stabilità termica degli idrocarburi** in funzione della temperatura: permette quindi di vedere quando un idrocarburo è stabile, quando subisce il cracking e che tipo di prodotti si ottengono.

Nel diagramma si riporta come varia l'energia libera di formazione per atomo di C dei vari idrocarburi  $\frac{\Delta G_f^0}{n}$  (dove n è il numero di atomi di C) in funzione della temperatura; per rendere confrontabili idrocarburi con diversa lunghezza di catena, si divide per n.

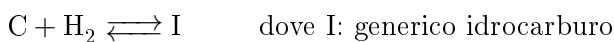
Ponendosi a condizioni standard, si può scrivere per l'equilibrio:  $R \rightleftharpoons P$  dove R: reagenti e P: prodotti

$$\Delta G^0 = \sum G_{f,P}^0 - \sum G_{f,R}^0$$

dove i valori di  $G_f^0$  per R e P sono tabellati. Il calcolo della  $\Delta G$  di reazione permette di capire lo spostamento spontaneo dell'equilibrio. Infatti si ha che:

- se  $\Delta G < 0$  l'equilibrio dovrebbe spostarsi spontaneamente nel senso in cui è scritto, cioè verso i prodotti. Si dice "dovrebbe" perchè si tratta di informazioni termodinamiche, non cinetiche, cioè la velocità di reazione potrebbe essere troppo bassa e quindi l'equilibrio non si sposterebbe effettivamente senza un catalizzatore
- se  $\Delta G > 0$  l'equilibrio dovrebbe spostarsi spontaneamente nel senso opposto a quello in cui è scritto, quindi retrocedere verso i reagenti
- se  $\Delta G = 0$  si è all'equilibrio termodinamico

Il diagramma di Francis utilizza questi concetti per le **reazioni di formazione dei diversi idrocarburi**. Si consideri la reazione di formazione di un generico idrocarburo a partire dagli elementi puri  $C + H_2$  a condizioni standard; si ha che:

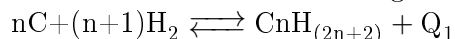


$$\Delta G^0 = \Delta G_f^0 = G_{f,I}^0 - (G_{f,C}^0 - G_{f,H_2}^0)$$

Dato che si tratta di una reazione di formazione (elementi  $\longrightarrow$  molecola) si ha che il  $\Delta G^0$  di tale reazione è un  $\Delta G_f^0$ ; poichè agli elementi puri viene attribuito un  $G_f^0$  uguale a 0, il  $\Delta G_f^0$  della reazione coincide con il  $G_f^0$  di formazione dell'idrocarburo, per cui nel diagramma di Francis si può indifferentemente utilizzare il termine  $\Delta G_f^0$  oppure  $G_f^0$ .

Se ad una certa temperatura il  $G_f^0$  dell'idrocarburo è  $< 0$ , significa che il composto è stabile a quella temperatura, se è  $> 0$  significa che è instabile e dovrebbe subire il cracking negli elementi puri. La variazione di  $G_f^0$  in funzione della temperatura è espressa nel diagramma di Francis da una serie di curve che si possono approssimare a delle **rette**, di diversa inclinazione. Verrà ora esaminata la situazione delle diverse classi di idrocarburi.

Gli **alcani** si formano dalla seguente reazione esotermica:



dato che la formazione degli alcani è esotermica, saranno composti chimici stabili a basse temperature. Gli alcani sono rappresentati da un fascio di rette parallele, via via più vicine, con inclinazione simile, perchè l'inclinazione della retta è il calore di reazione, all'incirca costante per i vari termini della serie omologa; infatti reazioni di formazione esotermiche producono rette con inclinazione positiva.

Dal diagramma di Francis di fig. (11) si vede che la retta rappresentativa del

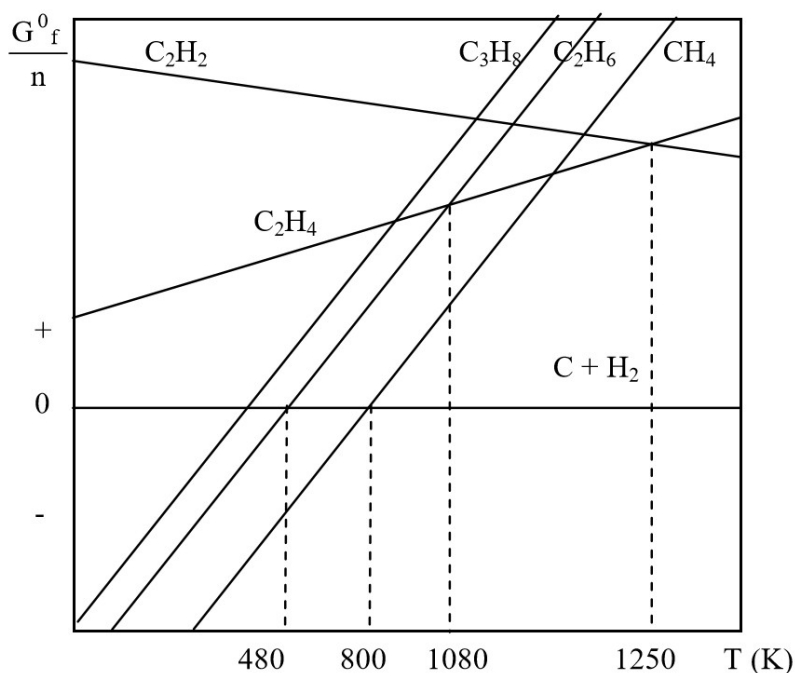
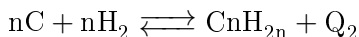


Figura 11: Diagramma di Francis

metano  $\text{CH}_4$  interseca quella degli elementi puri a circa 800 K; prima di tale temperatura è più stabile il metano (retta più bassa e con valori negativi di energia libera), dopo il metano dovrebbe subire il cracking negli elementi puri. Pertanto si può dire che il  $\text{CH}_4$  è stabile termicamente fino a 800 K.

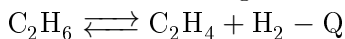
Considerando l'etano  $\text{C}_2\text{H}_6$  la sua retta interseca quella degli elementi puri a circa 480 K, dopo tenderà a subire il cracking; pertanto si può dire che l'etano è meno stabile del metano, dato che subisce la rottura dei suoi legami ad una temperatura inferiore. Si tratta di un risultato generale: al crescere della lunghezza di catena, l'idrocarburo è sempre meno stabile e quindi subirà il cracking a temperature via via più basse.

Si consideri ora la reazione di formazione degli **alcheni**:



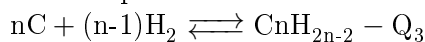
Si tratta sempre di una reazione esotermica ma meno esotermica della formazione degli alcani, dato che  $Q_2 < Q_1$ . Gli alcheni saranno rappresentati da un secondo fascio di rette, come gli alcani, ma con pendenza inferiore, che si

intersecheranno con quelle degli alcani. Ad esempio la retta dell'etilene  $C_2H_4$  interseca quella dell'etano a circa 1080 K; prima di tale temperatura sarà più stabile l'etano, dopo diventerà più stabile l'etilene. Il risultato è generalizzabile nel confronto alcani-alcheni. Quindi è possibile utilizzare il diagramma di Francis per confronti di **stabilità termica relativa** tra idrocarburi diversi; infatti considerando la seguente reazione:



il diagramma di Francis permette di dedurre che l'etano dovrebbe deidrogenarsi in etilene a temperature superiori a 1080 K (ovviamente la reazione non avverrà in pratica senza l'ausilio di un catalizzatore); da notare che quella temperatura sono nettamente più stabili (retta più bassa) gli elementi puri, il che significa che potrà avvenire non solo la reazione principale suddetta, ma anche il cracking in  $C + H_2$ .

Infine si può considerare la formazione degli **alchini**:



In questo caso la formazione degli alchini è endotermica (composti stabili ad alte temperature), con rette di formazione con pendenza negativa e intersezione tra etilene e acetilene  $C_2H_2$  a circa 1250 K, anche in questo caso risultato generalizzabile per alchini-alcheni. Si ha intersezione con la retta del metano a 1250 K: infatti l'acetilene viene oggi prodotta per deidrogenazione del  $CH_4$  a temperature superiori a 1000°C.

Confrontando infine gli **idrocarburi alifatici** tra loro (alcani-alcheni-alchini) si ha la situazione rappresentata nella fig. (12), dove ogni fascio di rette parallele che rappresentano la tipologia di idrocarburo è rappresentata con una singola retta:

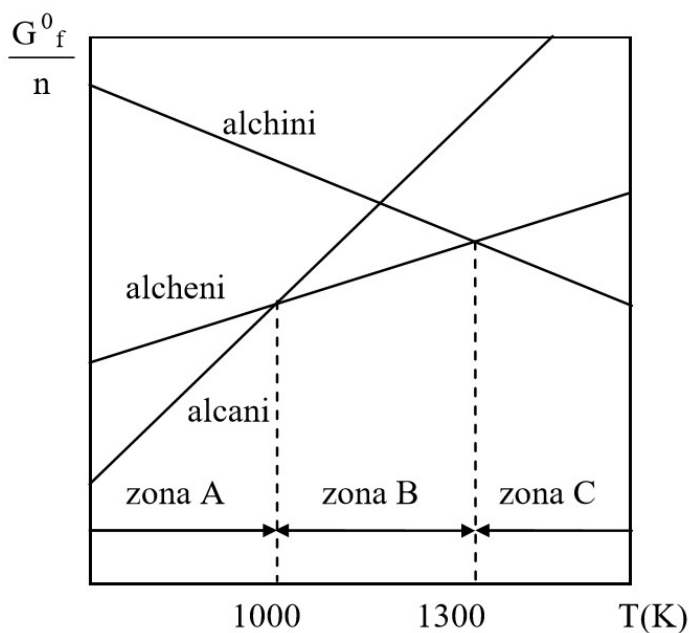


Figura 12: Stabilità idrocarburi

La zona A, fino a circa 1000 K è la zona di stabilità degli alcani, che hanno le rette più basse in questo campo di temperature; nella zona B tra circa 1000 K e circa 1300 K le rette più basse sono quelle degli alcheni, che sono gli idrocarburi più stabili in questo intervallo; infine nella zona C a temperatura superiori a circa 1300 K diventano più stabili gli alchini.

**Riassumendo** quindi le indicazioni del diagramma di Francis, si può dire:

1. gli idrocarburi a catena lunga sono meno stabili di quelli a catena più corta; pertanto mediante riscaldamento è possibile produrre il cracking delle catene lunghe in frammenti più corti
2. la tipologia dei frammenti ottenuti dipende dalla temperatura di lavoro:
  - (a) a temperature inferiori a circa 1000 K si formano frammenti più corti saturi (alcani), pertanto questo è il campo del cracking di raffineria (si lavora infatti a 400-500°C), dove si vogliono produrre benzine per autotrazione
  - (b) a temperature superiori a circa 1000 K si ottengono frammenti più corti insaturi (alcheni), pertanto questo è il campo del cracking petrolchimico (si lavora infatti a circa 900°C), che ha lo scopo di produrre olefine a basso peso molecolare

### 5.5.2 Schema della reazioni del FCC

Lo schema di fig. (13) illustra le complesse reazioni che si producono nel FCC utilizzato come cracking di raffineria e giustifica la composizione dei prodotti ottenuti: Partendo dai distillati del vacuum LVGO e HVGO, gasoli costituiti

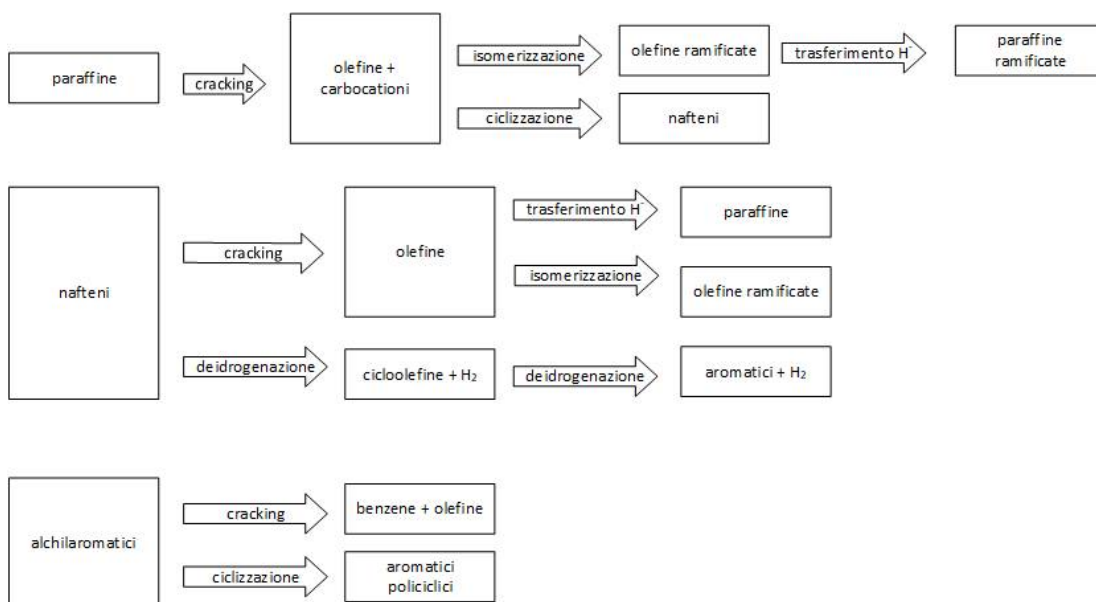


Figura 13: Reazioni del FCC

da paraffine, nafteni e alchilaromatici, si ottengono benzine ad elevato NO, costituite da isoparaffine e aromatici di vario genere.

### 5.5.3 Catalizzatori di cracking

Nel processo FCC si utilizzano **catalizzatori acidi**:

1. acidi di Lewis: accettori di doppietti elettronici
2. acidi di Bronsted: donatori di  $H^+$

Si utilizzano le **zeoliti sintetiche**, prodotte a somiglianza delle zeoliti naturali, dei silico-alluminati di sodio, variamente idrati (con molecole di acqua all'interno del reticolo cristallino), con una particolare struttura porosa, dette anche setacci molecolari perchè presentano una microporosità controllata, con tutti i pori delle stesse dimensioni. L'Al presente nel reticolo ha le caratteristiche di acidità descritte in precedenza. Le zeoliti hanno una **struttura tridimensionale**

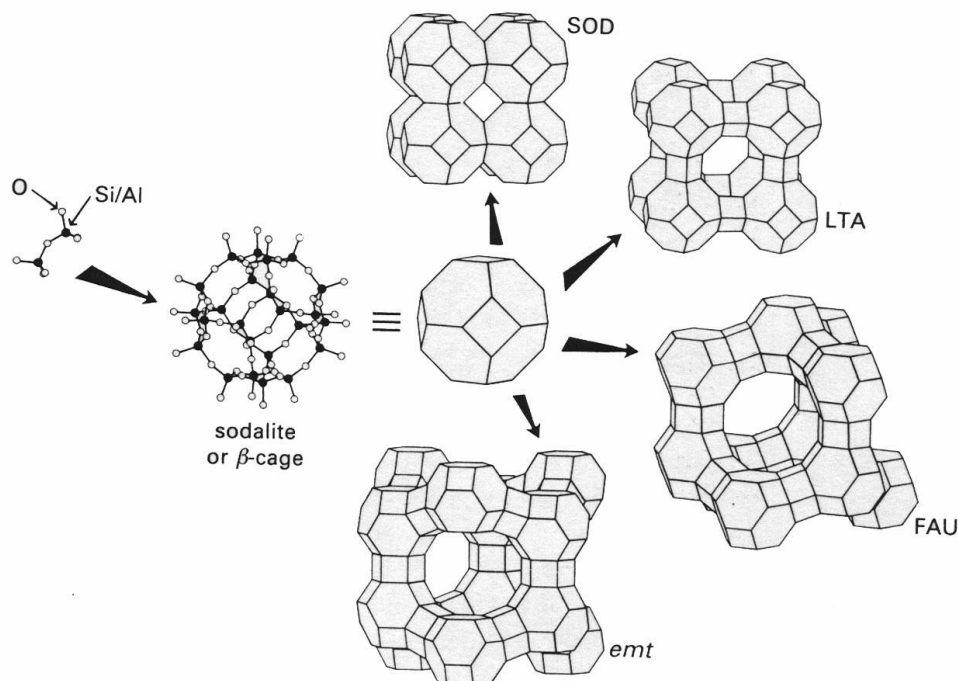


Figura 14: Struttura delle zeoliti

nales organizzata secondo 3 diversi livelli di complessità, rappresentati nella fig. (14):

1. 1° livello: tetraedri con al centro Si/Al e ai vertici gli atomi di O
2. 2° livello: i diversi tetraedri si uniscono per formare un ottaedro tronco, con ai vertici gli atomi di Si/Al e lungo i lati gli O; questa struttura è chiamata **sodalite**
3. 3° livello: gli ottaedri si uniscono insieme per formare un cristallo tridimensionale, secondo vari possibili modi; uno di questi è detto **faujasite** (FAU) ed è caratterizzata da una porosità regolare, con cavità di circa 7

Angstrom che si adattano perfettamente alle molecole di idrocarburo, che verranno adsorbite all'interno e qui fatte reagire nel processo FCC

Il **meccanismo delle reazioni del FCC** è legato alla catalisi acida, che provoca rottura eterolitica dei legami e formazione di carbocationi. Il meccanismo è molto complesso; verrà di seguito illustrato quello che coinvolge le paraffine, dato che reazioni simili avvengono negli altri idrocarburi presenti nell'alimentazione del FCC.

In una prima fase l'acidità del catalizzatore produce i carbocationi iniziali, per sottrazione di uno ione idruro  $H^-$  a una paraffina o per protonazione di una olefina (presente in piccole quantità nella carica), con  $H^+$  provenienti dalla dissociazione dell'acqua di cristallizzazione della faujasite. In seguito i carbocationi

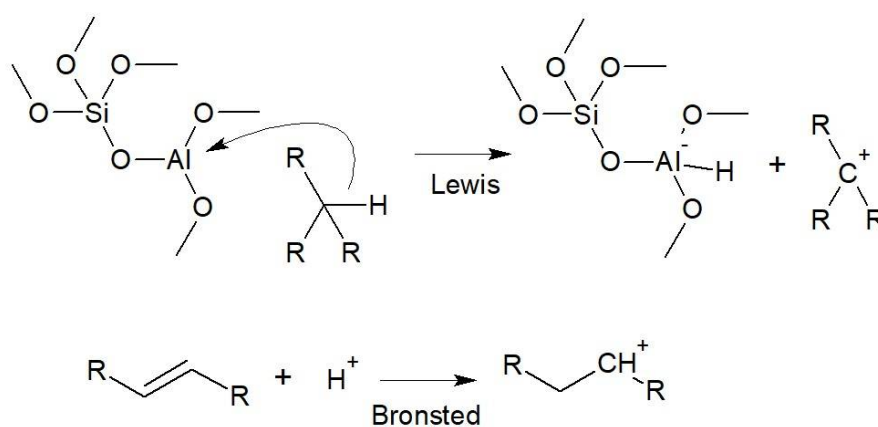


Figura 15: Formazione dei carbocationi

subiscono diverse reazioni:  $\beta$ -rottura e accorciamento di catena, isomerizzazione dei carbocationi con formazione di carbocationi più stabili.

1.  $\beta$ -rottura: rottura eterolitica del legame C-C in  $\beta$  rispetto alla carica, con formazione di una olefina e un carbocatione più corti; l'olefina verrà a sua volta protonata per formare un nuovo carbocatione, che si frammenterà, ecc.:

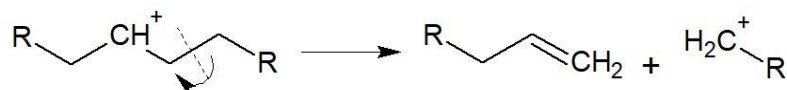


Figura 16:  $\beta$ -rottura dei carbocationi

2. isomerizzazione dei carbocationi: come mostrato nella fig. (17) i carbocationi si riarrangiano (isomerizzazione) in modo da passare da carbocationi primari a secondari, fino a terziari, sempre più stabili.

Dato che nel FCC che si lavora a 400-500°C il catalizzatore è sottoposto a notevole stress termico; per impedire la sua fusione superficiale (sinterizzazione)



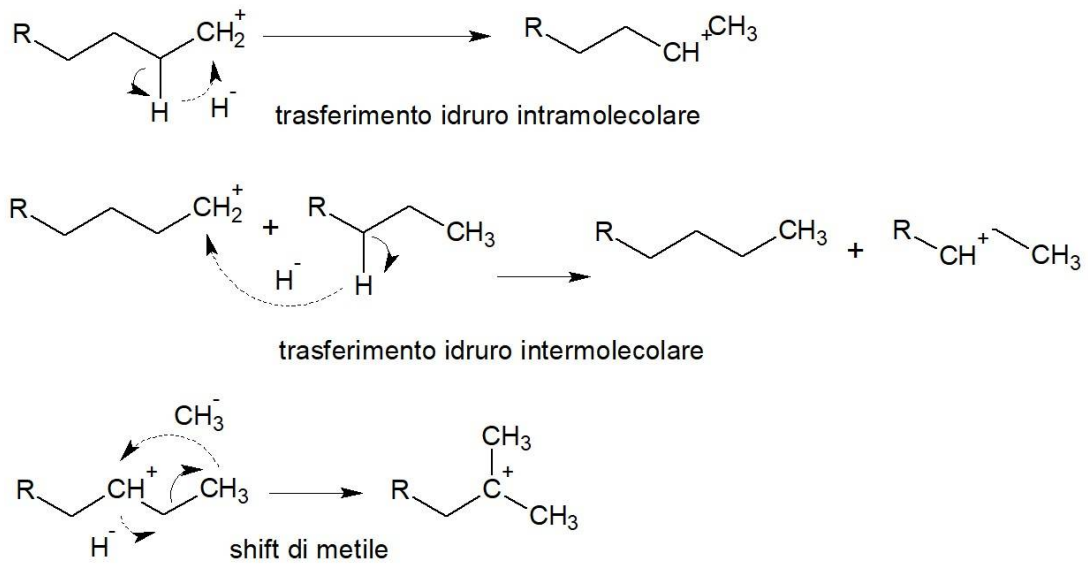


Figura 17: Isomerizzazione dei carbocationi

che ridurrebbe la superficie utile di catalisi, i piccoli granuli di faujasite sono incapsulati in una matrice amorfa protettiva di silice-allumina. Tuttavia, anche a causa del processo di rigenerazione del catalizzatore, l'attività catalitica diminuisce nel tempo; pertanto nel reattore si procede a continue aggiunte di catalizzatore fresco.

Quando i carbocationi in frammentazione hanno raggiunto una lunghezza di catena compatibile con la temperatura (in media  $C_5-C_{10}$ ) si stabilizzano sottraendo ioni idruro  $H^-$  a paraffine che devono ancora reagire e si trasformano nel corrispondente alcano. E' evidente, visto il meccanismo di reazione, che si ottengono prodotti molto più ramificati delle cariche iniziali, con un buon NO.

#### 5.5.4 Impianto FCC

Nell'impianto FCC si utilizza un **reattore a letto fluido**, in cui l'alimentazione vaporizzata entra in pressione e solleva il catalizzatore finemente polverizzato (particelle con diametro di 60-70 micron), rendendolo simile ad un fluido. In questo modo si realizza una grande superficie di contatto, che rende questa catalisi eterogenea molto efficiente. L'alimentazione preriscaldata a  $220^\circ C$  entra alla base del reattore (riser) dove incontra il catalizzatore caldo rigenerato, lo solleva e reagisce, ad una temperatura di  $450-500^\circ C$ ; il calore necessario alle reazioni di deidrogenazione, endotermiche, viene fornito dal catalizzatore stesso. Nella parte alta della camera una serie di separatori a ciclone abbattano le particelle di catalizzatore che, dopo stripping con vapore, vengono avviate al rigeneratore, mentre i prodotti gassosi del cracking escono dall'alto e vanno all'impianto di separazione.

Il catalizzatore si ricopre di coke (C elementare) a causa del parziale cracking ad elementi puri e quindi si inattiva; viene inviato al rigeneratore dove una corrente di aria compressa brucia il coke arrivando a  $700^\circ C$ ; una serie di ciclone

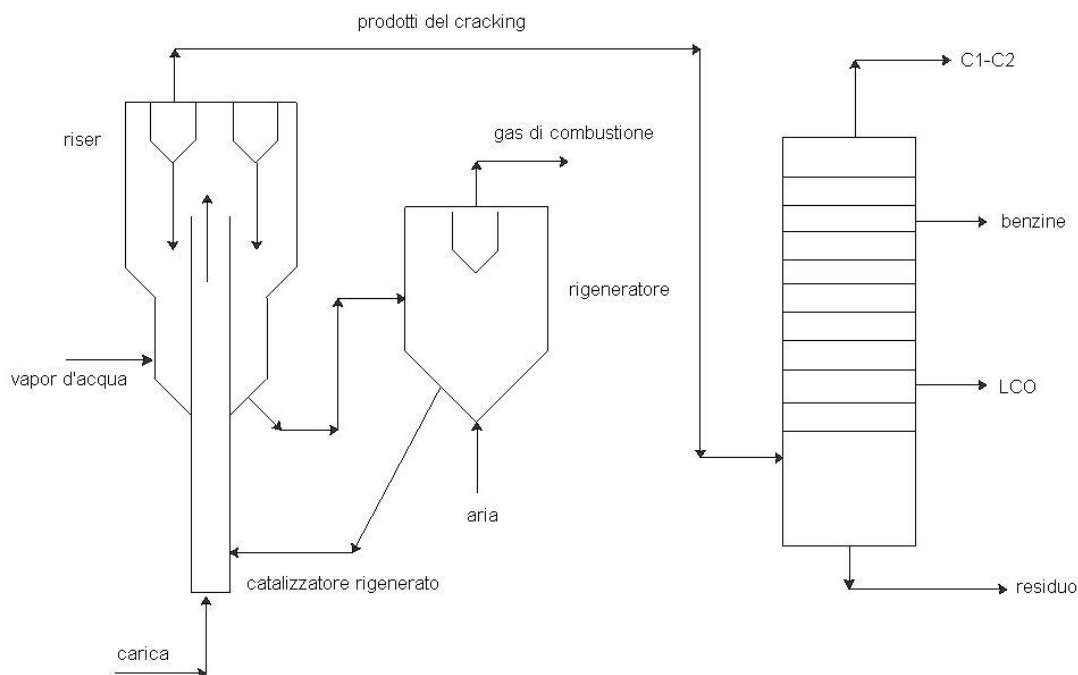


Figura 18: Impianto FCC

recupera il catalizzatore rigenerato, che ritorna al riser mentre i fumi di combustione vanno alla depurazione e al recupero di calore.

I gas del cracking vengono introdotti in una colonna di frazionamento a piatti; si recuperano varie frazioni: gas  $C_1-C_2$  e benzine dalla testa; una frazione di olio combustibile detta LCO (Light Cycle Oil) lateralmente e un residuo pesante dal basso, da cui si recupera per decantazione il catalizzatore sfuggito ai cicloni e quindi viene riciclato al reattore.

### 5.5.5 Hydrocracking

E' una variante del FCC. In questo caso si parte da cariche molto pesanti, anche ricche di S o altri elementi che danneggerebbero il catalizzatore del FCC. Si lavora nelle stesse condizioni di temperatura ma in presenza di  $H_2$ , che durante il cracking idrogena le olefine formate ed elimina lo S come  $H_2S$  effettuando quindi anche la desolforazione; vengono inoltre eliminati i composti contenenti N e O. Dall'hydrocracking si ottengono GPL, benzine, kerosene, gasoli e cariche per il cracking catalitico vero e proprio.

Si utilizzano catalizzatori bifunzionali: le zeoliti come catalizzatori acidi del cracking, miscele di ossidi di Ni, Co o Mo supportati su allumina  $Al_2O_3$  come catalizzatori per le reazioni di idrogenazione/deidrogenazione caratteristiche di questo processo.

## 5.6 Reforming

In raffineria si utilizza il processo di **reforming catalitico**, finalizzato a:

- aumentare il NO delle benzine di topping
- produrre aromatici (benzene, tolueni, xileni), che costituiscono importanti bulk chemicals, ovvero prodotti di base per ulteriori sintesi chimiche.

Si sottopongono a reforming le frazioni pesanti e lineari delle benzine di topping, oppure cariche più leggere se si vogliono produrre aromatici.

### 5.6.1 Aspetti termodinamici e cinetici

Nel reforming catalitico avvengono prevalentemente **reazioni di deidrogenazione** (endotermiche, con aumento di volume), con produzione di composti aromatici aventi elevati NO (anche maggiore di 100); in misura minore avvengono anche reazione di isomerizzazione, di deidrocicizzazione, di idrocracking. Nella fig. (19) sono riportate alcune reazioni di esempio. Come si vede, alcune

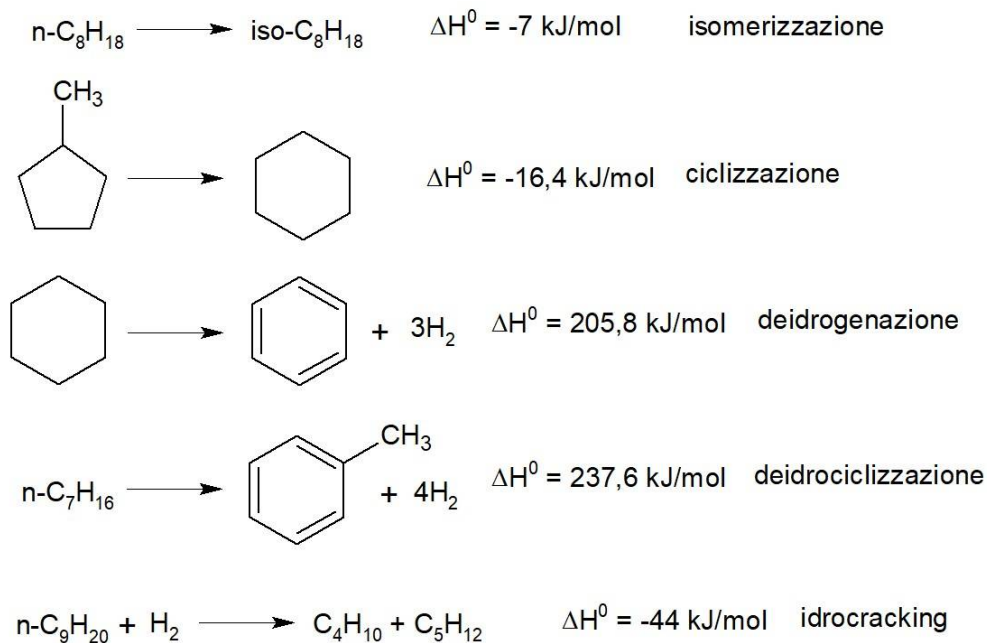


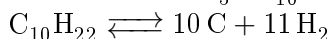
Figura 19: Reazioni del reforming

reazioni sono esotermiche, altre endotermiche; il processo nel suo insieme è endotermico e produce grandi quantità di  $\text{H}_2$  come sottoprodotto. Da ricordare che  $-\Delta H = +Q$  - reazioni esotermiche, mentre  $+\Delta H = -Q$  - reazioni endotermiche.

Si utilizzano catalizzatori bifunzionali: di tipo acido ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) per catalizzare le reazioni di isomerizzazione delle paraffine, di tipo deidrogenante a base di metalli di transizione, come il Pt. La presenza del Pt è caratteristica, tanto che il processo è spesso chiamato **platforming**. Un tipico catalizzatore di reforming è costituito da Pt supportato su allumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; il Pt ha una attività catalitica molto elevata ma è più sensibile ai veleni (composti solforati, ecc.); in alternativa si possono utilizzare ossidi di Cr e Mo, meno attivi ma anche meno sensibili

ai veleni.

Si lavora ad una **temperatura** di 450-500°C, simile al cracking, che risulta quindi una reazione secondaria indesiderata. Per limitare il cracking si lavora **in presenza di idrogeno** che, se da un lato sfavorisce la resa della reazioni principali di deidrogenazione, dall'altro limita il cracking totale delle cariche utilizzate. Si parte infatti da una frazione benzine, che in media sono costituite da idrocarburi C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>:

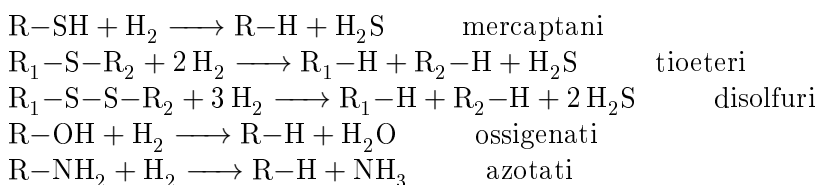


come si vede il cracking totale della carica produce un gran numero di moli di H<sub>2</sub> e quindi lavorare il presenza di tale gas sfavorisce soprattutto gli equilibri di cracking. Inoltre nel reforming, dove si hanno catene idrocarburiche più corte rispetto al FCC, si ha una minore formazione di coke, che comunque richiede una **rigenerazione** periodica del catalizzatore.

### 5.6.2 Impianto di reforming

Prima di essere avviata al reforming la carica deve essere sottoposta a **idrodesolforazione catalitica** per eliminare i veleni del catalizzatore. Si utilizza questo processo sia per produrre cariche prive di veleni per i diversi processi catalitici, sia per desolfurare frazioni petrolifere prima della loro commercializzazione (kerosene, gasoli, jet fuel, ecc) in modo da soddisfare le specifiche di accettazione relative al massimo contenuto di S.

Nella idrodesolforazione si lavora a temperature di 200-400°C a seconda delle cariche trattate, in presenza di H<sub>2</sub> (recuperato dai gas di reforming) e utilizzando reattori a letto fisso con catalizzatori a base di ossidi o solfuri di Mo, supportati su allumina. I composti indesiderati vengono eliminati mediante le seguenti reazioni:



Inoltre vengono saturate eventuali olefine e diolefine.

Si utilizzano **reattori a letto fisso**, anche per limitare le perdite di Pt che si avrebbero con reattori a letto fluido simili a quelli utilizzati per l'FCC, visto il costo del catalizzatore.

Nella fig. (20) è rappresentato un **impianto di reforming** con reattori a letto fisso. Vi sono 3 reattori (R1, R2 e R3), alternati ad altrettanti pipe still (B1, B2 e B3) che forniscono il calore di reazione al processo fortemente endotermico; l'impianto funziona in modo che dei 3 reattori uno è sempre in fase di rigenerazione del catalizzatore, gli altri sono invece operativi. I prodotti gassosi uscenti dall'ultimo reattore vengono raffreddati, condensati, si recupera l'H<sub>2</sub> residuo e si ricicla al primo reattore ed infine vengono separati in una colonna di frazionamento, separando i prodotti di testa (gas, GPL e pentani) dalla benzina riformata, che viene avviata alle operazione di blending.

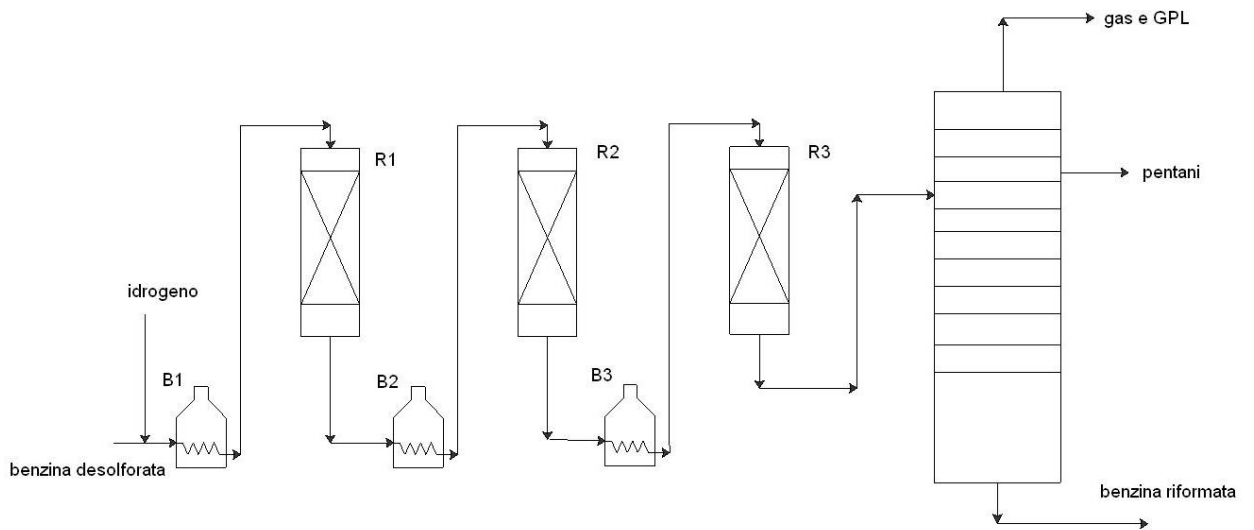


Figura 20: Impianto di reforming

## 5.7 Alchilazione

È un processo di raffineria che ha lo scopo di produrre benzine (le cosiddette **benzine di alchilazione**) per reazione della frazione  $C_3-C_4$  saturata e insatura (propano, butano, isobutano, propene, butene, isobutene) proveniente dal cracking e dal reforming. In pratica si provoca l'aggiunta delle paraffine sulle olefine, contenute in queste frazioni di recupero. A causa del meccanismo di reazione, si ottengono isoparaffine fortemente ramificate, con elevato NO e bassa sensibilità (al contrario degli aromatici); le benzine di alchilazione sono dunque molto pregiate nelle operazioni di blending.

L'alimentazione dell'alchilazione deriva principalmente dal cracking e in misura minore dal reforming; è essenziale che sia ricca in isobutano perché è l'aggiunta di questa paraffina che produce i prodotti ramificati desiderati. Nella fig. (21) sono rappresentate alcune delle **reazioni** tipiche dell'alchilazione. Le reazioni di alchilazione sono esotermiche, si effettuano in fase liquida a  $40^\circ C$  alla pressione di 10-12 bar per avere la carica liquida, raffreddando il reattore mediante acqua industriale per eliminare il calore di reazione. Si lavora in presenza di un catalizzatore acido; nel processo Phillips, largamente diffuso, si utilizza come catalizzatore HF (meno diffuso è l'uso di  $H_2SO_4$ ); l'uso di HF, molto pericoloso e corrosivo, richiede particolari misure di sicurezza negli impianti.

Il **meccanismo di reazione** è carbocationico come mostrato nella fig. (22): l'acidità del catalizzatore protona le olefine con formazione di carbocationi, che si addizionano ad altre molecole di olefine con allungamento di catena; i carbocationi si completano sottraendo uno ione idruro  $H^-$  ad una paraffina (in genere isobutano, che forma carbocationi terziari più stabili) e formando un nuovo carbocatione, che prosegue la catena di reazioni. Ovviamente avvengono anche altre reazioni, che producono una miscela di composti.

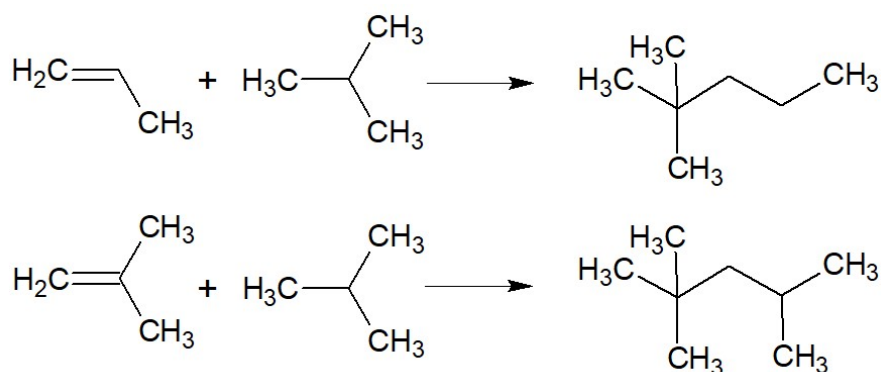


Figura 21: Reazioni di alchilazione

Nel processo Phillips la carica, costituita da isobutano e olefine C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> liquida viene disidratata, quindi miscelata con HF: viene avviata al reattore, dove si forma un'emulsione (fase acida nella quale si scioglie l'isobutene e fase idrocarburica, in cui sono sciolte le paraffine), all'interfaccia della quale avviene la reazione. I prodotti di reazione vanno in un decantatore dove si separa la fase acida mentre i prodotti idrocarburici vengono separati mediante una colonna di distillazione, che permette il recupero dei prodotti di alchilazione e il riciclo del HF.

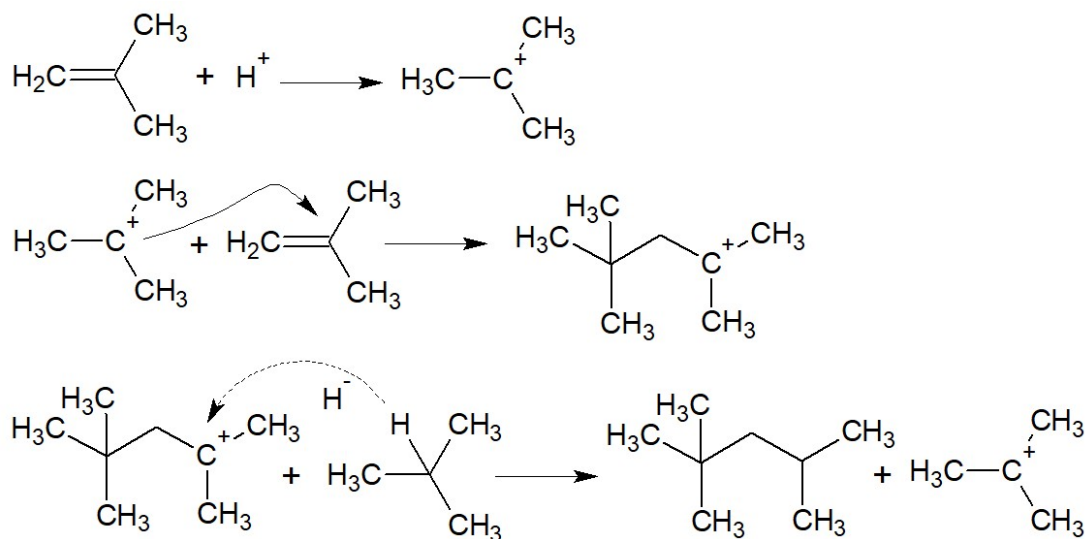


Figura 22: Meccanismo dell'alchilazione

## 5.8 Isomerizzazione

E' un processo di raffineria che ha lo scopo di trasformare le n-paraffine contenute nelle benzine di topping in isoparaffine, con aumento del NO; le benzine

a basso NO possono anche provenire dai recuperi del reforming o dell'idrocracking. L'operazione può anche essere utilizzata per trasformare il n-butano in isobutano per alimentare i processi di alchilazione.

Le reazioni di isomerizzazione sono leggermente esotermiche, richiedono un **catalizzatore** bifunzionale, che contenga una parte deidrogenante/idrogenante e una parte acida; dato che le reazioni sono simili al reforming, si utilizza lo stesso catalizzatore, costituito da Pt supportato da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oppure catalizzatori a base di  $\text{AlCl}_3$ .

Un possibile **meccanismo di reazione** mostrato nella fig. (23). Inizialmente il

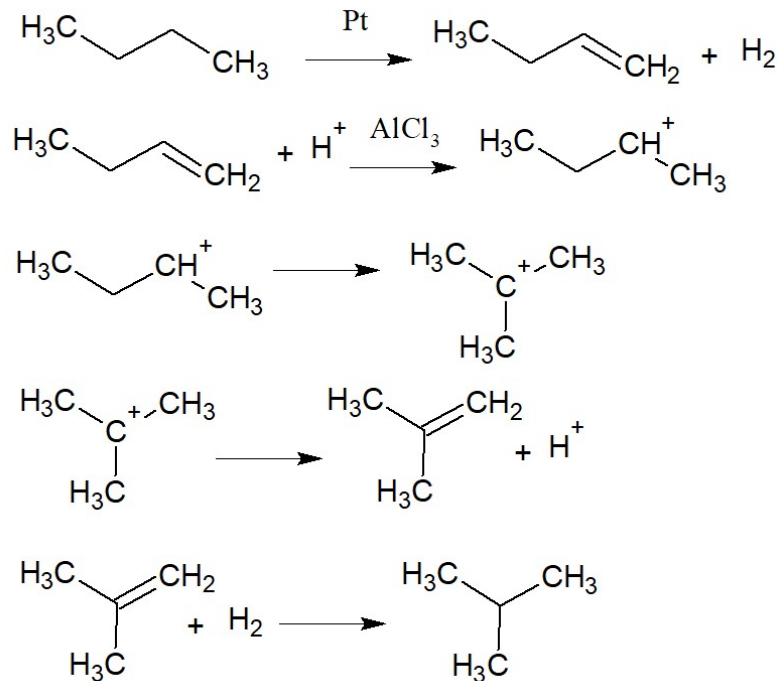


Figura 23: Meccanismo dell'isomerizzazione

Pt catalizza la deidrogenazione delle paraffine, con formazione di olefine e di  $\text{H}_2$ ; quindi il catalizzatore acido protona le olefine con formazione di carbocationi, che isomerizzano mediante riarrangiamenti interni per arrivare ad una maggiore stabilità; infine i carbocationi si stabilizzano espellendo un  $\text{H}^+$  (che ritorna alla sua azione catalitica), formando olefine che vengono idrogenate a isoparaffine. Per evitare reazioni di cracking e la formazione di coke si lavora in presenza di  $\text{H}_2$ .

## 5.9 Processi di raffinazione

Si tratta di processi di raffineria effettuati su varie frazioni petrolifere allo scopo di migliorare particolari caratteristiche. Il più importante processo di raffinazione è la **desolfurazione** (detto anche addolcimento), avente lo scopo di ridurre il contenuto di zolfo. Un eccessivo contenuto di prodotti solforati causa nella combustione emissione di ossidi di zolfo  $\text{SO}_x$  di natura acida (fenomeno

delle piogge acide); i prodotti solforati sono inoltre corrosivi e maleodoranti. L'eliminazione dello S dai derivati petroliferi può essere effettuata con diversi metodi, a seconda della frazione petrolifera da trattare:

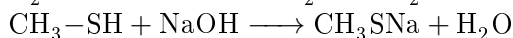
1. processi chimici
2. processi estrattivi
3. processi catalitici

### 5.9.1 Desolforazione di gas e benzine

I **gas incondensabili**  $C_1-C_2$  prodotti in raffineria vengono in genere utilizzati come combustibile all'interno dell'impianto e quindi non vengono sottoposti a desolforazione.

Il **gas naturale**, composto principalmente da metano  $CH_4$  associato o meno ai giacimenti petroliferi, viene desolfurato mediante assorbimento chimico con monoetanolamina (MEA) e dietanolamina (DEA), che sono basiche e quindi trattengono i derivati solforati, in genere acidi.

I **GPL** contengono sia  $H_2S$  che mercaptani  $R-SH$  leggeri con 1 o 2 atomi di carbonio, entrambi acidi. Vengono desolfurati per lavaggio con soluzioni basiche di  $NaOH$ , ottenendo solfuri e mercapturi che vengono trattenuti nella fase acquosa:



Per la desolforazione delle **benzine** e dei  $C_4$  sia alcani che alcheni, derivanti dai vari processi di raffineria, si utilizza il **processo MEROX** (MERcaptans OXidation). Nella desolforazione delle benzine il processo è articolato nelle seguenti fasi:

1. estrazione L-L con soluzione diluita di  $NaOH$  per salificare l'acido solfidrico e i mercaptani superiori; la fase acquosa più densa si raccoglie dal basso delle colonne di estrazione
 
$$R-SH + NaOH \longrightarrow R-SNa + H_2O$$
2. successiva estrazione L-L con soluzione di  $NaOH$  concentrata per eliminare totalmente i mercaptani e completare la desolforazione
3. ossidazione in colonna della soluzione acquosa di solfuri e mercapturi con aria, dopo preriscaldamento e miscelazione con catalizzatori a base di complessi di Co:
 
$$4 R-SNa + O_2 + 2 H_2O \longrightarrow 2 R-S-S-R + 4 NaOH$$
 Si rigenera la soluzione basica e si producono disolfuri, strippati dall'eccesso di aria, che vengono poi smaltiti
4. riciclo della soluzione di  $NaOH$  rigenerata e reintegro con soluzione fresca

La desolforazione di **kerosene, gasolio e distillati medi** viene fatta mediante **idrodesolforazione catalitica**, già trattata in precedenza (vedere reforming).



## 5.10 Processi di conversione

Hanno lo scopo di aumentare la resa nelle frazioni più leggere, più pregiate, convertendo frazioni più pesanti. In questo senso l'operazione di conversione più importanti è l'FCC insieme al reforming, che migliora la qualità delle benzine prodotte. Vi sono comunque altre operazioni di conversione, quali visbreaking e coking.

### 5.10.1 Visbreaking

Il visbreaking (Viscosity breaking) si applica ai residui del vacuum, troppo pesanti e viscosi per essere utilizzati come combustibili. Nell'operazione si produce un cracking termico, con meccanismo radicalico, che produce gas, benzine e gasoli, mentre il residuo ha una viscosità inferiore alla carica iniziale. Si lavora in forni di cracking a 450°C e 15 bar, con reazioni che avvengono in fase liquida. Si utilizzano dei tempi di riscaldamento brevi per evitare un cracking eccessivo e la formazine di coke, raffreddando immediatamente con gasolio (quenching) all'uscita dal forno. Le varie frazioni vengono separate mediante rettifica oppure mediante distillazione flash, con separazione delle frazioni più leggere.

### 5.10.2 Coking

Si tratta di un'operazione di cracking termico, applicata ai residui del topping e del vacuum, per la produzione di gas, benzine, gasoli e soprattutto coke, cio carbonio elementare. Il coke prodotto viene utilizzato come combustibile o per la produzione di elettrodi. La carica passa in un forno tubolare dove viene rapidamente riscaldata a temperature elevate (per evitare la formazione di coke nei tubi del forno) e quindi lasciata per qualche tempo in camere di coking, dove si completeranno le reazioni di cracking e si avrà la formazione del coke, che si depositerà sul fondo mentre i prodotti più leggeri usciranno dall'alto e andranno al frazionamento.

## 6 Petrolchimica

Una gran parte dei derivati del petrolio viene utilizzata come **combustibile** per varie destinazioni (energia, autotrazione, avio, riscaldamento); una parte altrettanto consistente viene utilizzata nell'**industria petrolchimica** per la produzione di molecole di base (bulk chemicals), soprattutto olefine leggere C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> (etilene, propene, buteni, isobutene) e aromatici. Da tali molecole si ottengono ulteriori prodotti intermedi fino ad arrivare a migliaia di prodotti commerciali, sotto forma di svariati materiali, quali quelli esemplificati nei successivi schemi. Ad esempio nello schema di fig. (24) sono riassunti alcuni dei bulk chemicals ottenibili dall'**etilene** ottenuta dai processi petrolchimici. Schemi analoghi illustrano la filiera del propene, buteni e isobutene, butadiene dai quali si ottengono molti altri prodotti di grande importanza industriale.

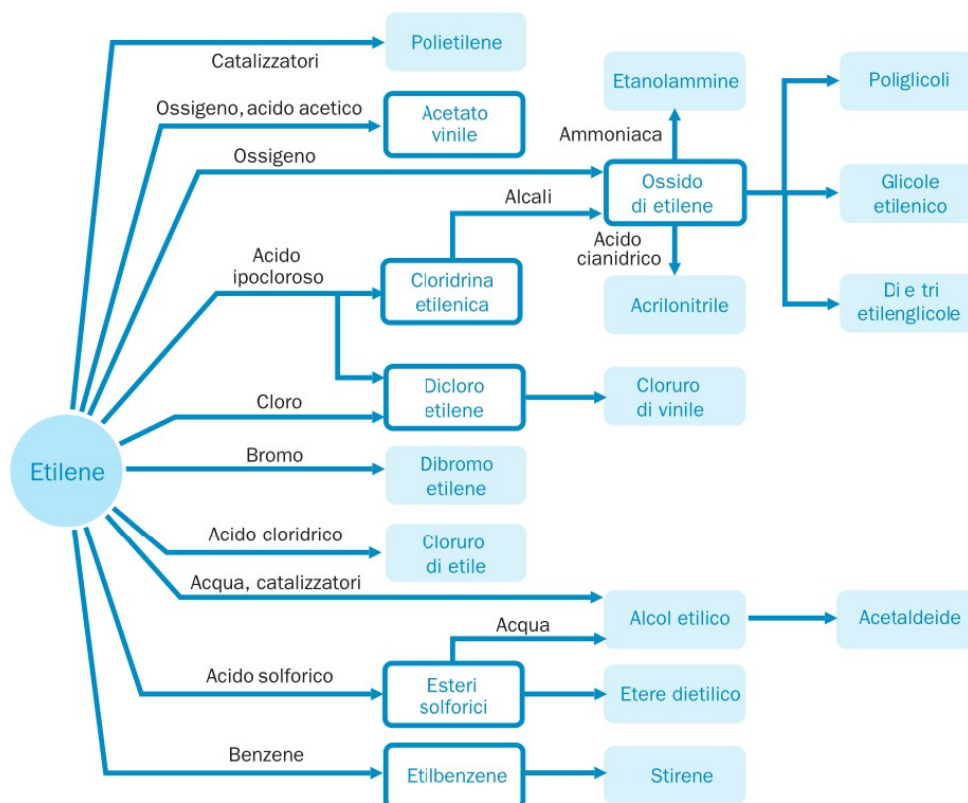


Figura 24: Filiera dell'etilene

## 6.1 Produzione di olefine

Le olefine (alcheni) non sono presenti nel grezzo perchè reattive e quindi reagirebbero durante il lento processo di maturazione del grezzo; alcuni processi di raffineria (FCC, coking, visbreaking, hydrocracking) producono discrete quantità di tali idrocarburi, che spesso vengono reimpiegati in altri processi di raffineria, come l'alchilazione.

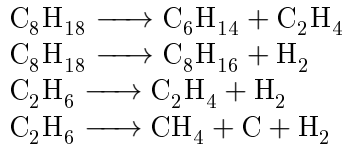
Per la produzione di massa di olefine leggere  $C_2-C_4$  l'industria petrolchimica utilizza un cracking specifico, detto **cracking petrolchimico**, o **steam cracking** perchè condotto in presenza di vapor d'acqua. Si parte dalla **virgin naphtha**, una benzina pesante e lineare di topping, a basso NO e quindi inadatta all'uso come carburante.

### 6.1.1 Aspetti termodinamici e cinetici

Lo steam cracking è un cracking termico (senza catalizzatore) che decorre con meccanismo radicalico, a temperature superiori a 1000 K, in pratica a circa 900°C; come previsto dal diagramma di Francis a tale temperature le catene idrocarburiche della virgin naphtha subiscono il cracking e si formano prevalentemente catene più corte insature (zona di stabilità degli alcheni). Si tratta di reazioni endotermiche, vista la necessità di rompere legami molto stabili come

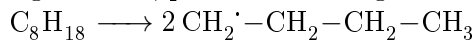
C-C e C-H.

Si possono esemplificare alcune reazioni:

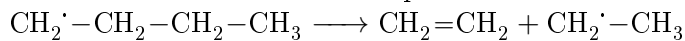


Dato il **meccanismo radicalico**, si avrà una serie di reazioni a catena: inizio, propagazione, terminazione.

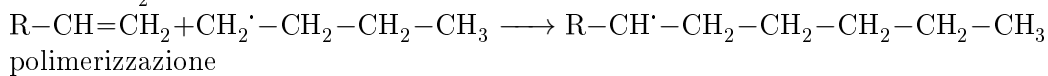
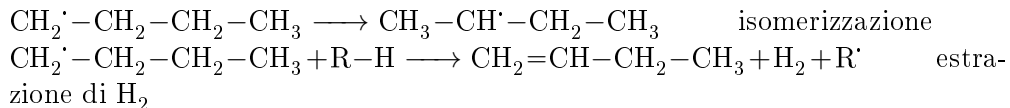
Nella fase di **inizio**, l'elevata temperatura produce la rottura omolitica di alcuni legami C-C, più deboli del legame C-H;



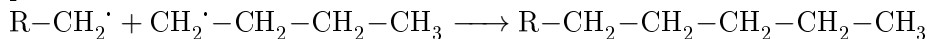
Nella fase di **propagazione** i radicali formati subiscono  $\beta$ -rottura omolitica, con formazione di olefine e di nuovi radicali a catena più corta e quindi la reazione procede a catena, con accorciamento progressivo delle catene radicaliche e formazione di olefine a basso peso molecolare:



Nella fase di propagazione si possono avere ulteriori reazioni:



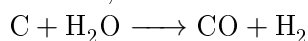
Infine si ha la **terminazione** quando due radicali si accoppiano, formando una paraffina:



Analoghe reazioni di formazione di radicali possono interessare i legami C-H, con formazione di radicali H'. L'insieme di queste reazioni produce etilene, notevoli quantità di olefine C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> grazie alle reazioni di estrazione di H<sub>2</sub> e di isomerizzazione, piccole quantità di idrocarburi di massa non inferiore alla carica grazie alle reazioni di polimerizzazione.

Le reazioni di cracking sono molto veloci alla temperatura di lavoro; il riscaldamento va attentamente controllato per evitare il cracking completo degli idrocarburi, termodinamicamente molto favorito a 900°C (diagramma di Francis); pertanto all'uscita del reattore di cracking i gas vengono immediatamente raffreddati.

Poichè le reazioni avvengono con aumento di volume, si lavora in presenza di **vapor d'acqua**, che abbassa le pressioni parziali degli idrocarburi, simulando il vuoto; inoltre controlla la formazione del coke mediante la reazione:



### 6.1.2 Impianto di steam cracking

Esistono vari tipi di impianto; quello più comune tratta la **virgin naphtha da topping**. La carica viene preriscaldata, miscelata con vapor d'acqua e quindi introdotta in un pipe still, dove viene rapidamente riscaldata, per evitare

la formazione del coke. All'uscita i prodotti di reazione vengono raffreddati di colpo mediante miscelazione con gasolio (**quenching**), per bloccare il cracking e ridurre la formazione di coke e quindi vanno al frazionamento, molto complesso, che separa le varie componenti. La **separazione** viene effettuata con tecniche diverse: rettifica, distillazione estrattiva, estrazione con solvente, ecc.

Dal cracking petrolchimico si ottengono infatti diversi prodotti:  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2-C_4$  insaturi e piccole quantità di analoghi saturi, aromatici.

### 6.1.3 Separazione degli aromatici

Gli idrocarburi aromatici (benzene, toluene, xilene, etilbenzene) sono molto preziosi perchè da essi si possono ottenere, per sintesi chimica, svariati prodotti e materiali in diverse industrie (materie plastiche, coloranti, detergenti, ecc.), come mostrato nello schema di fig. (25). Gli aromatici provengono soprattutto

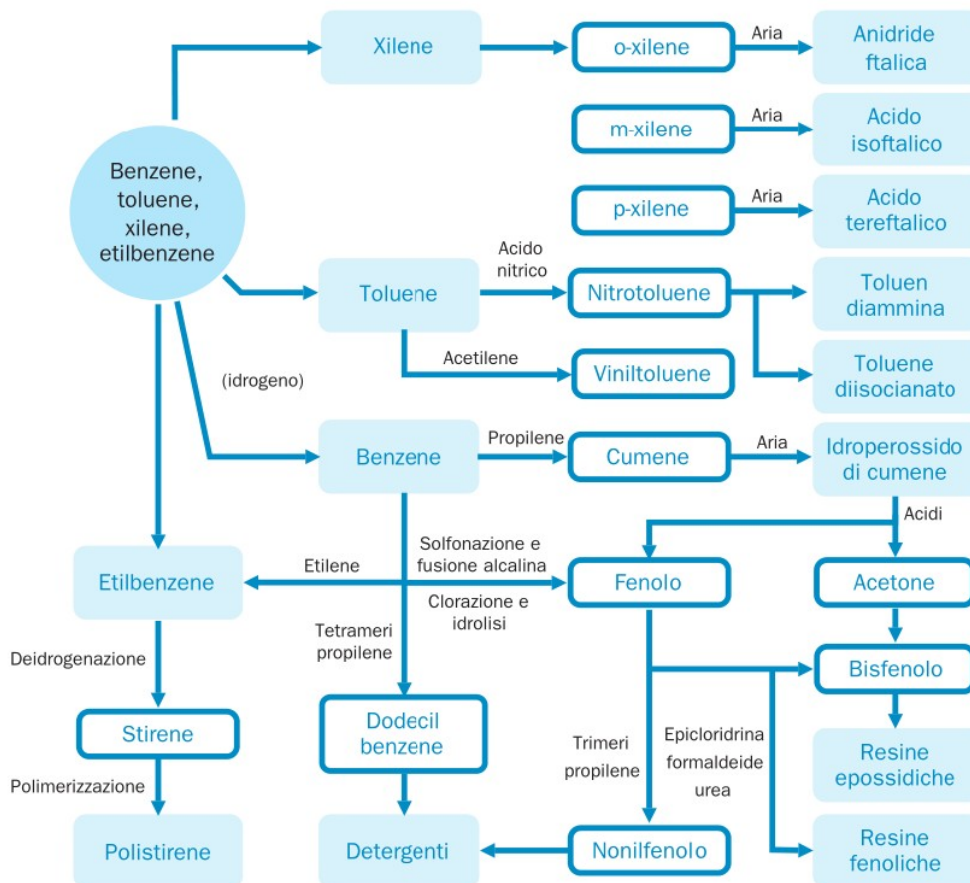


Figura 25: Filiera degli aromatici

dal reforming (che può essere finalizzato proprio alla loro produzione e non all'aumento del NO delle benzine) e, in misura minore, dallo steam cracking. Per recuperare gli aromatici e separarli dagli altri idrocarburi si ricorre in genere

all'estrazione L-L con solvente selettivo (ad esempio glicole etilenico), in grado di sciogliere gli aromatici e non le paraffine.

## 6.2 Trattamento reflui liquidi

Le raffinerie e gli impianti petrolchimici hanno un notevole impatto ambientale e producono grandi quantità di **acque reflue** da trattare per eliminare le sostanze inquinanti. Si possono distinguere:

1. acque di processo: utilizzate nei trattamenti di dissalazione e le condense ottenute dal vapor d'acqua utilizzato nelle diverse operazioni; contengono idrocarburi emulsionati
2. acque di lavaggio piazzali: provengono dal lavaggio delle aree in cui sono installate le apparecchiature dei diversi processi; contengono idrocarburi
3. acque di zavorra: sono utilizzate dalle petroliere che trasportano il grezzo alle raffinerie per stabilizzare la nave; il loro scarico deve essere effettuato nelle raffinerie di arrivo perchè richiedono vari trattamenti di depurazione
4. acque di raffreddamento: sono utilizzate nei condensatori di testa delle colonne di distillazione e nei refrigeranti; in genere non contengono oli e quindi non devono essere depurate

In quasi tutte le acque sono presenti oli idrocarburici emulsionati, che devono essere eliminati prima della reimmissione delle acque nell'ambiente. Pertanto si attua un processo di **disoleatura**, in appositi apparecchi, nei quali si aggiungono flocculanti e latte di calce (sospensione di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) che provoca la sedimentazione dei solidi colloidali e l'aggregazione (coalescenza) delle goccioline di idrocarburo, che si raccolgono in alto e vengono eliminati dall'acqua depurata. Gli oli recuperati vengono in seguito sottoposti a vari trattamenti biologici per la loro demolizione.

