



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 625

DATA: 10/09/2013

A P P U N T I

STUDENTE: Vacca

MATERIA: Chimica Industriale parte 1 - Gruppo 1

Prof. Gozzellino

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

04-10-2012

GREGGIO ⇒ Origine: evoluzione di materiale biologico, che in certe condizioni e in tempi molto lunghi ha portato da un prodotto solido o semi-solido con una struttura chimica molto complessa, ad una struttura finale rigida essenzialmente costituita da idrocarburi.

Aspetti che confermano l'origine:

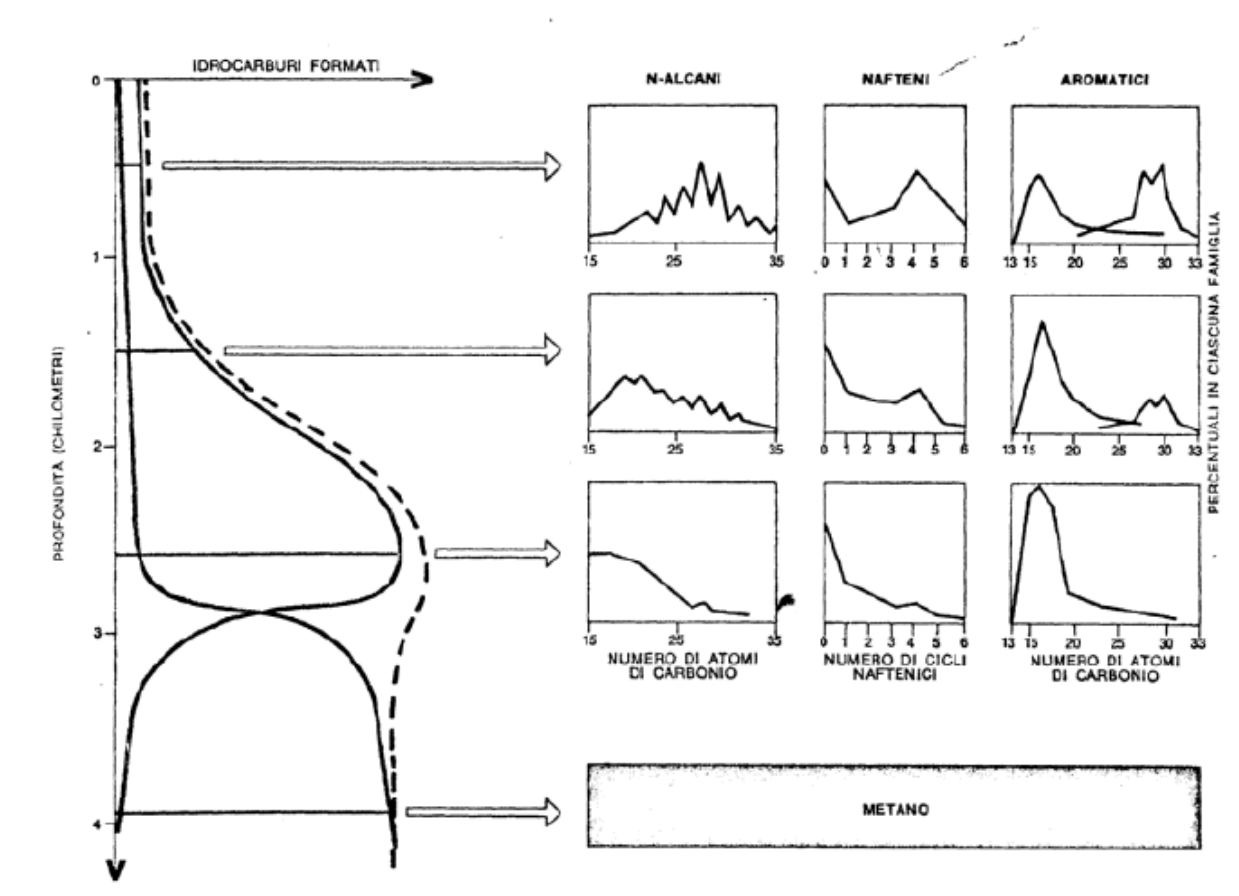
La composizione del greggio è complessa con aggregati di idrocarburi e non, che non sono in equilibrio termodinamico tra loro, perché il materiale liquido idrocarburico nella sua storia non è mai stato a temperatura così alta da favorire le cinetiche di reazione fino all'equilibrio; le cinetiche a T basse sono lente e ciò ha impedito il raggiungimento dell'equilibrio ⇒ si è partiti da molecole di idrocarburi più grandi che per decomposizione (rottura dei legami chimici) hanno generato via via prodotti idrocarburici più semplici. Quindi questi idrocarburi sono il risultato di una degradazione di materiale biologico. Non sono presenti olefine negli idrocarburi, cioè gli idrocarburi nella loro evoluzione non sono mai stati a contatto con l'ossigeno.

I greggi sono generalmente otticamente attivi ⇒ C chirale; se la reazione di formazione di idrocarburi partisse "dal basso", cioè da atomi di C e H, non ci sarebbe motivo per formarsi preferibilmente una miscela R o S, ma si formerebbe una miscela racemica. Invece il C presenta una geometria D o L e questo è caratteristico dei composti biologici ⇒ il materiale organico viene sintetizzato a partire da micro organismi ed enzimi.

L'attività ottica massima è intorno al PM di 400, e 400 corrisponde al PM di sostanze organiche che sono note come steroli e terpenoidi, e sono prodotti diffusi nella costituzione delle molecole biologiche. I terpenoidi sono sostanze naturali che spesso costituiscono le catene alchiliche e impropriamente si considerano dei derivati dell'isoprene.

Ci sono tanti composti nel greggio che hanno origine prettamente biologica:

Complessi porfirinici (struttura con 4 anelli di pirrolo che sono collegati tra loro ad anello, e nella zona centrale possono coordinare un metallo; la struttura porfirinica è un complesso instabile, a T di circa 250°C si decompone, questo vuol dire che nel tragitto di evoluzione non si sono mai raggiunte tali T, altrimenti tali composti non sarebbero presenti; Idrocarburi isoprenoidi che si trovano nella clorofilla e che si generano per decomposizione di particolari idrocarburi.



Alcani: il loro andamento compositivo scendendo nel sottosuolo: nella prima quota abbiamo gli alcani che hanno un PM medio di 30 e scendendo in profondità si ha una variazione di distribuzione, portando il PM attorno a valori più bassi (20-10) ⇒ idrocarburi più leggeri dovuti alla rottura di legami a T maggiori.

Il frazionamento degli idrocarburi ha una certa oscillazione, legata al fatto che dei costituenti principali delle cellule sono i grassi e gli oli; questi grassi o oli hanno tutti una struttura con atomi di C pari (acidi grassi).

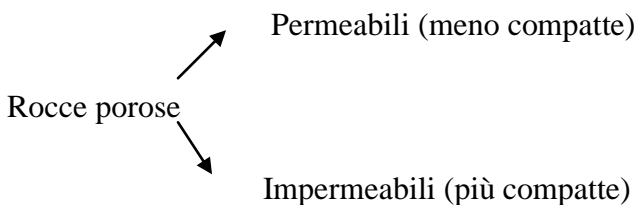
Gli acidi grassi si ottengono facilmente in ambiente debolmente acido o basico e si possono considerare degli intermedi del petrolio; questi acidi possono subire una decarbossilazione (perdono C e O) e si formano gli idrocarburi e il gruppo alchilico che rimane ha un numero di C minore (dispari); se invece avviene un processo di conversione/riduzione a OH⁻ il numero di C rimane lo stesso ed è pari.

EVOLUZIONE GEOLOGICA

(cisp_a, pag.9)

Il materiale originariamente è inglobato nelle rocce sedimentarie ed è semi-solido; man mano diventa liquido e le differenze di pressioni del sottosuolo, più i movimenti di esso, spostano questo liquido, permeando attraverso rocce.

Il petrolio migra verso il sottosuolo, anche con le spinte dinamiche dell'acqua, ed essendo più leggero dell'acqua galleggerà su di essa per spinta idrostatica; salendo verso l'alto tenderà ad essere intrappolato da uno strato impermeabile → giacimenti



Strati in origine alternati, ma i movimenti tellurici rompono/inclinano questi strati.

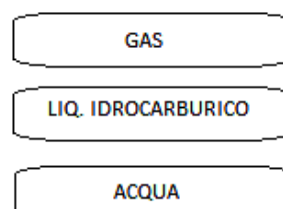
Se nella roccia che è stata frantumata era presente del greggio, questo tende a salire in uno strato permeabile, fino a quando non incontra uno strato impermeabile ⇒ giacimento (TRAPPOLA STRATIGRAFICA). Nella zona della crosta terrestre dove questi fenomeni si sono sviluppati, i giacimenti li trovo tutti più o meno alla stessa profondità, ma uno affianco all'altro.

Un'altra situazione che si può creare in seguito a movimenti tellurici è che l'insieme permeabile/impermeabile si inclini e si spezzi (si creano sacche di impermeabilità). I giacimenti di questo tipo li trovo uno sotto l'altro ⇒ A FAGLIA

Quando questo liquido idrocarburico si muove genera del gas, che però si trova ad una profondità in cui sarà sicuramente sottopressione ⇒ 1 atm ogni 11m di profondità.

La P agisce sulla miscela gassosa-liquida e se aumenta la P più gas sarà disciolto nel liquido.

L'acqua si muoverà insieme al petrolio →



Questo fango viene introdotto nell'asta dalla testa di iniezione, caratterizzata da un sistema ad anello per permettere all'asta di essere sollevata ed abbassata da un sistema di tralicci utilizzato negli impianti Derrick, che continuamente solleva e abbassa quest'asta per permetterle di allungarsi.

L'asta cava è a sezione circolare, ma per un certo tratto di una decina di metri è a sezione quadrata; quest'ultima sezione si incastra in un rotore che è situato alla base del pozzo di trivellazione e la mette in rotazione \Rightarrow l'asta a sezione quadra è inizialmente l'asta motrice, a cui viene agganciato sulla testa lo scalpello di perforazione.

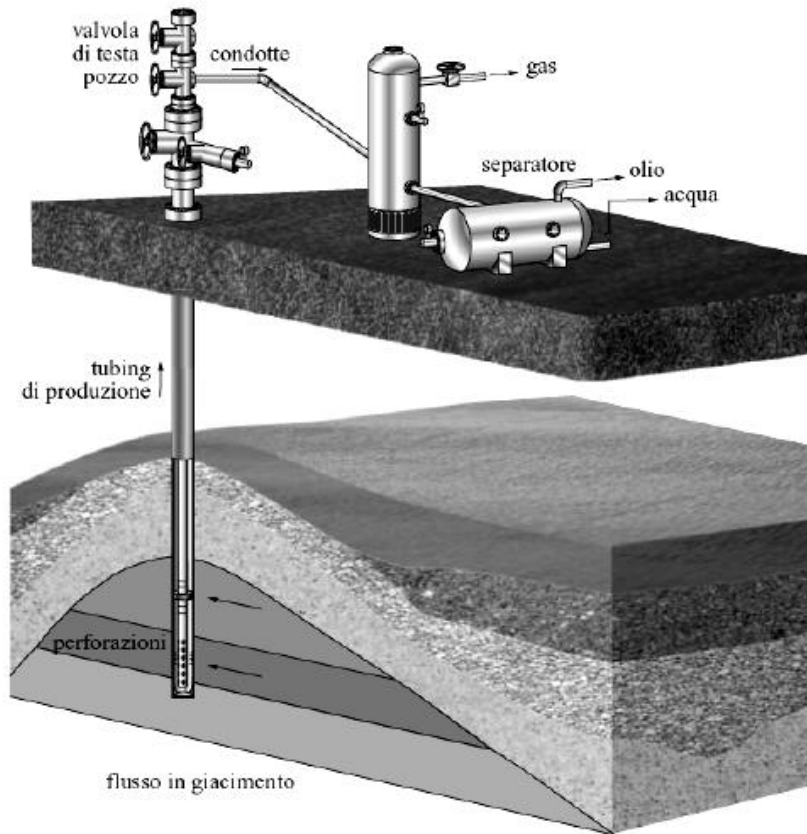
Lo scalpello di perforazione ha una dimensione del diametro maggiore di quella dell'asta stessa, perché deve fare un foro più grande in modo che nell'intercapedine tra asta e foro possa circolare il fango di perforazione. Questo scalpello è removibile e viene montato inizialmente sulla testa quadra dell'asta, dopodiché questa asta viene abbassata dalla posizione iniziale fino al livello del suolo e affonda leggermente per circa 10m; dopo viene sollevata, smontato lo scalpello, montata l'asta a sezione circolare, rimontato lo scalpello e fatto riscendere nel terreno \Rightarrow serie di giunti che uniscono n-aste montate di volta in volta per allungare in foro.

La trivellazione ha dei costi elevati e non necessariamente ha successo, nel senso che quando si fa un rilevamento del giacimento si può valutare grossomodo qual è la sua dimensione, ma non si sa assolutamente qual è il rapporto acqua/olio.

Il secondo aspetto è che quando si arriva a trivellare la testa del giacimento bisogna iniziare con la fase di produzione \Rightarrow è necessario togliere il treno d'aste e introdurre i tubi di produzione che sono costituiti da un tubo esterno che va a poggiare sulle pareti che sono state trivellate, e un tubo interno che permette di avere un flusso di materiale (liquido + gas).

Il caso classico di perforazione e produzione è usando un pompaggio meccanico (pag.12) \Rightarrow si chiamano a "testa di cavallo": con il loro movimento muovono uno stantuffo che è collegato ad una pompa a pistoncini, la quale è immersa nel fondo del pozzo (il pozzo deve essere superficiale, circa 10-100m). Per profondità superiori si usano pompe elettriche.

Tra l'operazione di trivellazione e di produzione bisogna togliere il fango di perforazione e con questa operazione il fluido sottostante, che è in pressione, tornerebbe a P ambiente e verrebbe liberato; quindi quando la perforazione del giacimento è terminata, il tetto del giacimento è cementato (tappato) e solo quando tutto il sistema è pronto per la produzione si fa esplodere il tappo per riaprire il pozzo.



Nei separatori verticali normalmente c'è una decompressione in modo graduale ($P_{\text{giacimento}} > P_{\text{atm}}$) per evitare la formazione di nebbie dovute ad una rapida decompressione, nebbie di idrocarburi e acqua, difficilmente abbattibili.

In questi separatori verticali, il greggio normalmente entra tangenzialmente alla superficie interna in modo da esporre la massima superficie di contatto tra liquido ed aria, scende verso il basso e il gas che si libera sale verso l'alto; il liquido viene inviato ad una seconda serie di separatori, dove viene separato dall'acqua (più densa, quindi si separa dal fondo). La separazione dell'acqua (pag.13) è abbastanza delicata perché l'acqua in parte è semplicemente sospesa nell'olio (che è in genere molto viscoso), e quindi viene separata per decantazione, ma rimane lo stesso tutta quell'acqua che ha particelle piccole non sedimentabili con il tempo di separazione disponibile; allora bisogna applicare un altro metodo per eliminare anche queste particelle, perché le specifiche dell'oleodotto richiedono che l'acqua con gli idrocarburi (seppure immiscibili) ha la capacità di formare degli idrati, cioè dei composti in cui l'acqua fa da "gabbia" e all'interno della quale ci sono gli idrocarburi; gli idrati hanno la caratteristica di formarsi alla T congelamento dell'acqua e una volta formati non fondono più a 0°C , ma a T ben superiore \Rightarrow questo vuol dire che se in inverno le tubature sono fredde, si formano degli idrati, e non basta che la T aumenti di qualche grado per farli sciogliere \Rightarrow questi fanno da veri e propri tappi nelle condotte.

greggio e l'acqua proveniente dal II stadio sarà meno povera di sali \Rightarrow si può riciclare invece di usare acqua fresca.

(cisp_a, pag.15)

Dispersione naturale di idrocarburi:

da materiale protoplasmatico, da decomposizione organica anaerobica, da depositi di greggio.



Gli idrocarburi che fuoriescono vanno in superficie, si espandono, si riscaldano irraggiati dal sole, il riscaldamento provoca la perdita dei componenti più leggeri, il film di greggio aumenta di densità, va sul fondo del mare e viene metabolizzato dagli organismi

(cisp_a, pag.16)

Velocità di bio-ossidazione di idrocarburi liquidi:

$n C_4-C_{10} > n C_{11}-C_{20} > \text{isoparaffine monociclici} > \text{policiclici}$

Condizioni che favoriscono cinetica di degradazione:

- O_2 disciolto (necessari 3-4 mg/mg di idrocarburo
 - Temperatura: 20 – 35 °C (aumenta la T, aumenta la velocità di degradazione)
 - Dispersione fisica o chimica dell'olio in acqua
 - Condizioni di turbolenza (favorisce il ricambio di ossigeno)
- Presenza di altro materiale organico (nutrimento batterico)
- Assenza di protozoi o altri invertebrati (possono consumare fino a 10^5 batteri/giorno)
 - Presenza di composti di N e P. (N e P fungono da integratori)

Il film di olio deve essere solubilizzato in acqua per favorire la migliore biodegradazione (uso di tensioattivi e turbolenza)

11-10-2012

GREGGIO E IL SUO FRAZIONAMENTO IN RAFFINERIA

Distinguiamo nella lavorazione degli idrocarburi 2 unità che coinvolgono l'ingegnere chimico: la raffineria e il petrolchimico.

Raffineria: complesso di impianti chimici il cui obiettivo è trasformare il petrolio originario in una miscela di prodotti \Rightarrow scopo della miscela puramente tecnologico, le caratteristiche fondamentali non sono quelle della composizione chimica, ma delle sue proprietà.

Petrolchimico: prende idrocarburi o altre sostanze di origine naturale e le trasforma in un prodotto specifico.

Raffineria: Processo

Si usano diversi processi, ma che tutti hanno alla base un processo di distillazione, dove la miscela idrocarburica compresa nel petrolio viene frazionata, quindi io distinguo frazioni di petrolio in diverse sezioni, ciascuna delle quali caratterizzata dal fatto che ognuna ha una certa temperatura iniziale e finale di ebollizione.

Questa distillazione che mi genera le frazioni deve poi rispondere ad una esigenza di mercato \Rightarrow dopo la distillazione, la singola frazione è modificata nella sua composizione attraverso additivazioni o alterazioni della loro composizione in modo da rispondere alle esigenze di mercato.

Distillazione + Additivazione (o purificazione) \Rightarrow operazioni fondamentali della raffineria

DISTILLAZIONE: si sviluppa normalmente su 2 colonne

Un tempo (tecnologia ormai inesistente per ragioni economiche), si operava la distillazione su tutta la colonna, cioè con il cosiddetto "residuo lungo" \Rightarrow invio greggio alla colonna, ottengo dei tagli, in testa alla colonna otterrò i gas, poi ottengo come frazione laterale dei liquidi che hanno PM e T_{eb} maggiore scendendo verso il basso e poi alla fine otterremo la componente pesante; questa componente pesante, operando a P_{atm} è una parte rilevante (fino al 60%). Operare quindi con una colonna a P atmosferica significa ridurre il valore aggiunto che hanno le frazioni petrolifere, perché le frazioni che io uso sono quelle che distillo, il residuo è qualcosa che viene usato invece per applicazioni di bassissimo valore aggiunto (bitume) \Rightarrow perdita netta di prodotto

sul fondo della colonna, o anche ai diversi livelli di altezza tramite dei tubi \Rightarrow flessibilità di riscaldare in modo diverso le parti della colonna

Svantaggio: vapore sale e mi condensa in testa e in tutti i tagli \Rightarrow necessità di separare idrocarburi e acqua

Questo riscaldamento vale per entrambe le colonne.

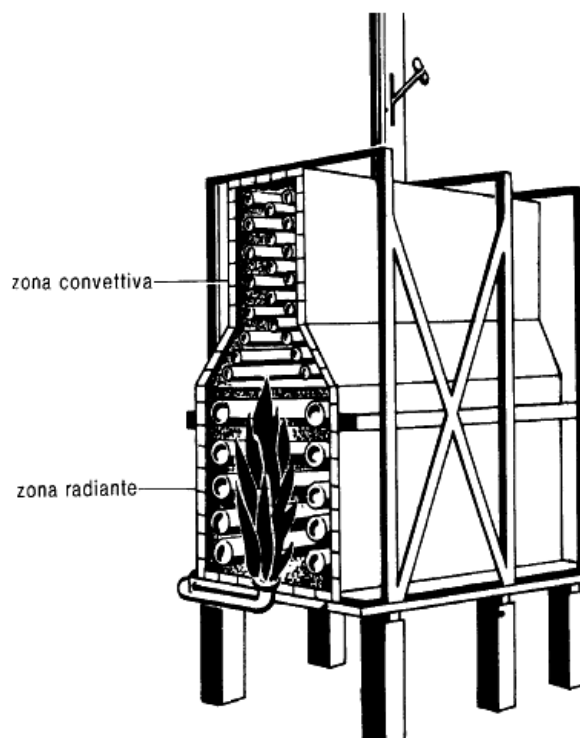
Il greggio prima di essere inviato alla colonna è a T ambiente, quindi deve essere riscaldato; prima però il greggio è sottoposto ad un recupero termico raccogliendo il calore sensibile che hanno i prodotti in uscita dalla colonna.

Il greggio passa attraverso un treno di scambiatori che prevede di usare prima gli scambiatori a bassa temperatura e via via crescendo. Dopodiché il greggio viene inviato in un preriscaldatore in modo che quando il greggio arriva in colonna si divide in due frazioni: liquida e gassosa.

T greggio: 350°C per avere la portata in ingresso di 50% liquido e 50% gas

Il greggio deve percorrere uno scambiatore in cui la T finale è quella di fiamma, ma il tempo di contatto con la fiamma dello scambiatore è così basso che il greggio non fa in tempo a degradarsi \Rightarrow la decomposizione è impedita per effetto cinetico

Questo obiettivo lo si raggiunge utilizzando un pipe steel, un sistema raffigurato in cisp_b pag.3:



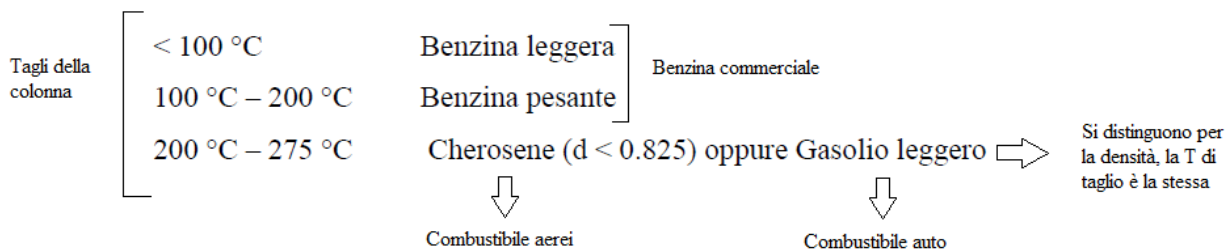
⇒ Le linee indicano la percentuale di vapore presente nel sistema idrocarburico

Quando si entra in colonna avviene un flash, e abbiamo quindi una prima separazione che verrà raffinata attraverso i piatti. Il prodotto che si ottiene normalmente dalla colonna è la nafta (virgin-nafta).

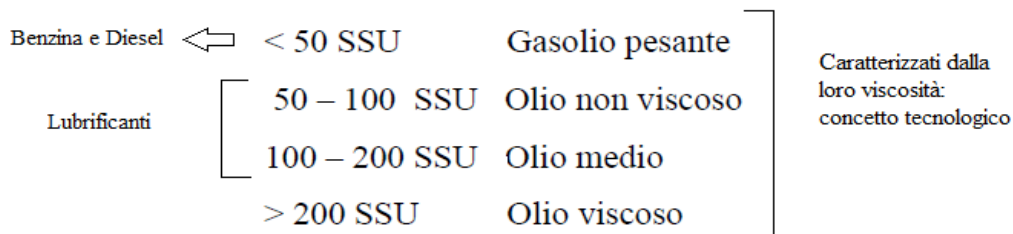
Il punto dove si preleva il taglio petrolifero può essere cambiato a seconda delle esigenze per poter raggiungere le caratteristiche richieste dal mercato.

Resa in distillati dalla distillazione del greggio

a pressione atmosferica:



sotto vuoto (40 mm Hg):



SSU: Second Saybolt Universal; sono i secondi che un certo volume di liquido emesso in un imbuto standard impiega per passare nell'orifizio (indice della viscosità).

Dopo il prelievo, il liquido subisce un processo di stabilizzazione ⇒ cioè l'invio del liquido uscente che va controcorrente al vapore, in una colonnina adiacente, in modo da strappare al liquido le

17-10-2012

Le caratteristiche dei prodotti petroliferi sono standardizzate nelle loro proprietà; queste caratteristiche variano, nel quanto alcune di esse sono legate alla stagionalità, all'evoluzione geologica e sensibilità ambientale.

⇒ Valutazione delle proprietà idrocarburiche in funzione delle composizione (Tabella cisp_b, pag.6)

Si fanno delle valutazioni che danno una definizione semi-quantitativa delle componenti principali idrocarburiche presenti in termini di normal-paraffine, isoparaffine, cicloalcani e aromatici.

Come variano queste proprietà: consideriamo i principali prodotti del frazionamento (pag.7):

CLASSI IDROCARBURICHE E PRESTAZIONE DEI DISTILLATI

PRODOTTO	PROPRIETA'		N- PARAFFINE	ISO- PARAFFINE	NAFTENI	AROMATICI
Benzina	N° ottano	↑	-	+	+	++
Solventi	P.to anilina	↓	-	-	+	++
Cherosene	P.to fumo	↑	++	++	+	-
Cherosene	P.to congelamento	↓	-	+	++	++
Gasolio	N° cetano	↑	++	-	+	-
Lubrificanti	Indice viscosità	↑	-	++	+	-
Paraffina	P.to fusione	↑	++	-	-	-
Combustibili	Potere calorifico	↑				

Benzina: la proprietà principale della benzina è il numero di ottani (aumenta il numero di ottani, aumenta la qualità della benzina ⇒ aumentati gli aromatici).

Si è visto poi che gli aromatici sono estremamente dannosi per l'ambiente e l'uomo, è stata limitata la loro quantità nelle benzine e i processi nuovi sviluppati aumentano la quantità di iso-paraffine, e anche loro aumentano il numero di ottani, ma in modo minore. Se si tolgono gran parte degli aromatici e si sostituiscono paraffine non si riesce ad arrivare al numero di ottani richiesto dal mercato, e quindi bisogna avere un additivo, o meglio un componente di sintesi, che è il Metil-t-Butil-etero (MTBE); non è un additivo perché un additivo è qualcosa che è presente nella miscela ben al di sotto del 1%, mentre MTBE è del <15% in benzina.

Punto di fumo: è il momento nel quale la combustione dell'idrocarburo diventa "cattiva" ⇒ fumo: si genera del carbonio; è un'altezza espressa in mm, si aggiunge cherosene ad una fiamma e si vede la sua altezza prima che inizi a fare fumo; aumento della fiamma, migliore combustione.

Punto di congelamento: è fondamentale per il combustibile aereo.

Gasolio: il numero di cetano ⇒ tanto più è alto il numero di cetano, tanto più la reazione di combustione è veloce (opposto alla relazione del numero di ottani ⇒ se è veloce la candela detona).

Perché le n-paraffine giocano un ruolo positivo nell'accelerare la reazione di ossidazione, e perché le iso-paraffine giocano un ruolo negativo ⇒ se la molecola è lineare, tutti gli atomi costituenti la molecola sono disponibili per la reazione immediata con l'ossigeno, se la molecola invece è isoparaffinica, quindi alcuni atomi di carbonio sono schermati rispetto ad altri, è necessario che prima reagiscano i gusci esterni, e quindi la reazione si rallenta perché avviene a stadi (SN1); lo stesso dicasi per gli aromatici, che sono molto stabili.

Lubrificanti: gran parte dei prodotti pesanti ottenuti per distillazione sottovuoto, hanno un impiego nel campo della lubrificazione, così come sono o integrati con additivi. È importante che il lubrificante funzioni bene ad alte o basse temperature, possibilmente cambiando poco la viscosità.

Paraffina: il materiale deve essere solido e deve mantenere la solidità il più possibile ⇒ punto di fusione

Combustibile: potere calorifico

È importante che quando si determina una specifica, questa deve essere misurata secondo una metodica prettamente rigorosa; per questo motivo si fa riferimento a delle normative internazionali ⇒ normativa ASTM, che è un insieme di normative internazionali che riguardano le analisi chimiche ad alto raggio, e aggiornate anno per anno. Ogni metodica è caratterizzata da un valore numerico o un intervallo e il ragionamento ⇒ specificazione rigorosissima di tutti i passaggi e tutte le misure che si devono fare per avere un risultato conforme. Inoltre esistono normative diverse (es.: ISO, UNI e ATA) che per la stessa grandezza possono indicare valori e metodiche di misurazioni differenti.

Indice di viscosità: parametro dei lubrificanti ⇒ tanto più è alto, tanto più mi dice che la viscosità è meno variabile con la temperatura, è espresso con un numero compreso tra 1 e 100.

18-10-2012

SULLA INFIAMMABILITA' DELLE MISCELE IDROCARBURICHE (file cisp_b pag 11)

Questioni sulla sicurezza: esplosività ed infiammabilità.

Possibilità che la reazione di combustione evolva con una velocità sufficiente da raggiungere quelle che sono chiamati "limiti di esplosività", cioè la fiamma ossia la reazione tra ossigeno e idrocarburo può avvenire talmente velocemente che nella sua propagazione può avere effetti devastanti sull'esterno.

- Fiamma: una certa porzione di idrocarburo reagisce, sviluppa calore nell'ambito di minuti.
- Deflagrazione: libera tutta l'energia nell'ordine di qualche decina di secondi.
- Detonazione: libera l'energia in una frazione di secondi.

→ Generano tutte un'onda d'urto, ma con diversa pressione e raggio di propagazione.

Limiti d'infiammabilità: sono essenzialmente le concentrazioni in fase gassosa, minime o massime, all'interno del quale può esserci infiammabilità. Generalmente non è prevedibile se in certe condizioni la reazione di ossidazione dia una fiamma o una detonazione.

Consideriamo i limiti d'infiammabilità dell'esano: 1,2 -7,4%. All'interno di questo intervallo se c'è un punto in questo sistema gassoso, in cui si inneschi la reazione essa si propaga all'interno del volume; è la velocità di propagazione che definisce se si tratta di una fiamma o di un'esplosione.

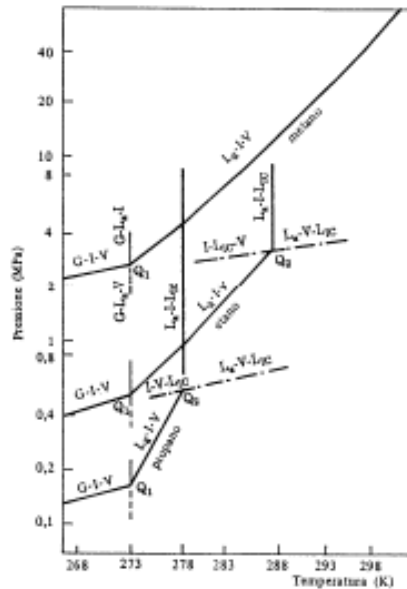
La cosa migliore quando si parla di sicurezza è essere al di fuori di questi limiti in quanto anche se c'è l'innesto nel sistema questo è stabile ed non reagisce. I limiti vengono tabulati in condizioni standard, naturalmente cambiando le condizioni cambieranno i limiti.

L'innesto di una reazione di ossidazione, non è solo il classico fiammifero, ma può essere anche una zona che si scalda localmente o una scintilla elettrica. In alcuni casi, i sistemi reagiscono in presenza di catalizzatori. Per l'acetilene (limite 2,5-100%) ha un'esplosività di ampio campo, anche quando non c'è più aria; l'acetilene (C_2H_2) è un composto endotermico, quindi se la reazione si "rovescia" diventa esotermica. Ecco allora che in presenza di innesto l'acetilene può decomporsi e dare una reazione esotermica pericolosa.

Se la miscela si trova all'interno dei limiti di infiammabilità e la temperatura è maggiore dei limiti di autoaccensione non è necessario l'innesto. Se invece di avere aria/idrocarburo avessi ossigeno/idrocarburo questi limiti si amplierebbero moltissimo.

GAS NATURALE (cisp_b pag 12)

Estratto insieme al petrolio, può avere una composizione estremamente variabile. Quando si ha a che fare con il gas e il suo trasporto un aspetto molto importante è la sua disidratazione e la formazione di clatrati o idrati di idrocarburi.



Campi di esistenza degli idrati solidi degli idrocarburi leggeri

G: ghiaccio I: idrati V: vapore L_a: fase acquosa L_{IC}: fase idrocarburica

Nel grafico sono rappresentate le curve di equilibrio tra ghiaccio, idrati, acqua limpida, vapore e idrocarburi, nel caso di 3 idrocarburi propano, etano e metano.

CLASSIFICAZIONE E VALUTAZIONE DEL GRAGGIO E DEI DISTILLATI (cisp_c pag 1)

Valore del greggio → i petroli sono diversi, ma c'è un petrolio di riferimento per stabilirne il prezzo: greggio Brent, è una miscela di 15 greggi del mare del Nord (API 38, s = 0,37%). Questa miscela di idrocarburi viene valutata ogni giorno ed è definita come Benchmark, cioè il sistema di riferimento ecologico per fare una valutazione.

Il valore del greggio dipende dalle sue componenti, essenzialmente da quelle che sono le componenti idrocarburiche più leggere (sono quelle che valgono di più).

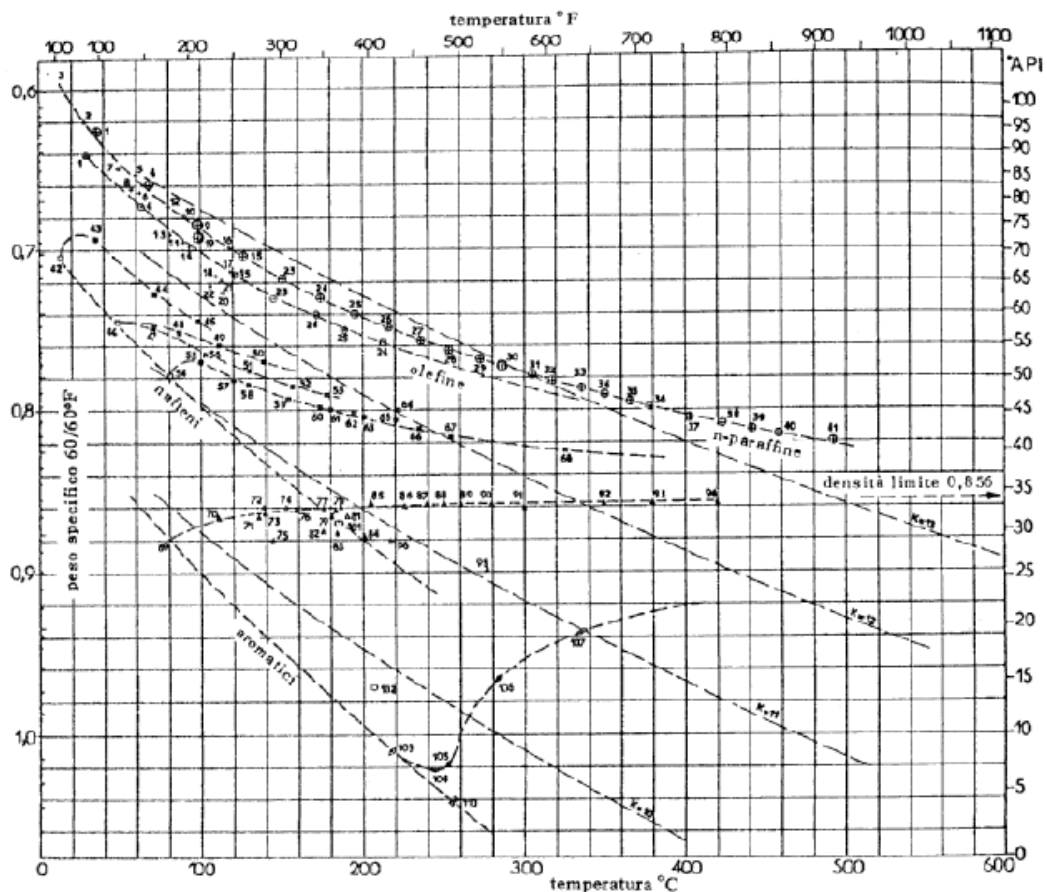
Valutazione del greggio e delle sue frazioni → si fanno delle analisi molto semplici, ma che danno immediatamente un'informazione di quelle che sono le applicazioni possibili.

densità e una delle metodologie per fare questa classificazione è il sistema delle **frazione chiave** in cui si prende la 10ima frazione delle resa in distillati tra 200-275 °C e la 15esima della colonna che distilla sottovuoto e misurano la densità di queste due frazioni.

Oltre alla densità, per stabilire la classe di idrocarburi, bisogna avere un altro parametro cioè la T di ebollizione.

PER DISTILLATI CON INTERVALLO DI DISTILLAZIONE LIMITATO (20-50 °C)

- Fattore di caratterizzazione UOP o indice di correlazione che danno una valutazione della miscela idrocarburica e la valuta in base ad un fattore dipendente da T e ρ . Questo tipo di valutazione trae origine da una base statistica.

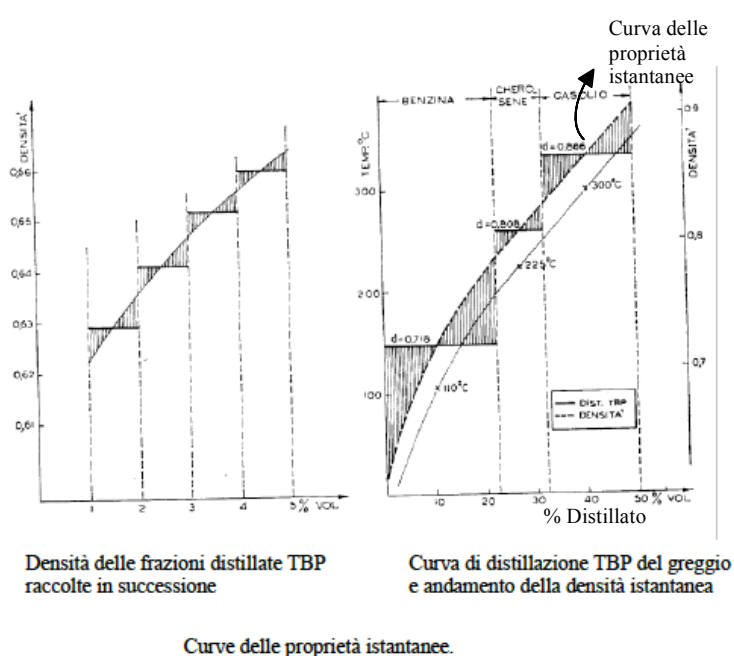


Se io valuto la T di ebollizione in ascissa e la ρ in ordinata e vado a diagrammare gli idrocarburi, vedo che seguono un certo andamento a seconda del fattore di caratterizzazione, si allineano lungo il loro fattore.

Valutazione petrolio (pag. 8)

L'ottimizzazione del taglio si fa utilizzando le curve che definiscono la proprietà in questione del distillato, considerando variazioni piccole in modo da costruire curve, ad esempio, delle proprietà istantanee.

Ciò significa distillare il greggio e trovare nel distillato una frazione piccola (circa 1/100 del totale) e su questa misurare la proprietà; quindi si riporta questa proprietà come proprietà istantanea. Immaginiamo di riportare la densità:

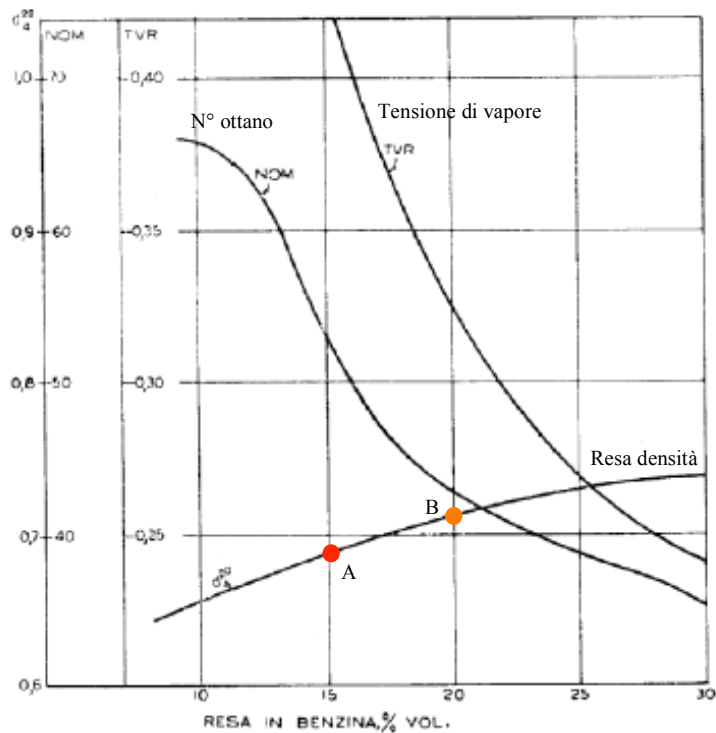


Fissata la densità trovo l'intervallo di temperatura; da una frazione di distillato voglio ricavare benzina, cherosene e gasolio.

Se voglio aumentare l'intervallo di temperatura del cherosene verso sinistra posso farlo, ma a scapito del gasolio e della benzina, a parità di P.

Ciascun punto rappresenta un infinitesimo di distillato e mi porta a ricavare la curva delle densità istantanee → posso trovare T_{in} e T_f del taglio per avere una certa densità.

Si raccolgono delle frazioni in volume di distillato (1%) misurandone poi, in laboratorio, il valore di densità. Costruisco così l'istogramma riportato in alto che mi definisce quelle che sono le proprietà in quell'intervallo di 1/100 di distillato che dovranno poi essere utilizzate per la modellazione del dato. Questo istogramma è costituito da una curva continua; l'integrale della curva è uguale all'integrale dell'istogramma, considerando che l'area sottesa è il prodotto densità per volume (cioè una massa): la curva tracciata permette di fare in modo che la parte che viene tagliata sia uguale a quella che viene inclusa, ottenendo così l'area sottesa all'istogramma.



Curva resa-proprietà per benzina di prima distillazione.

Applicabile per proprietà non additive in volume.

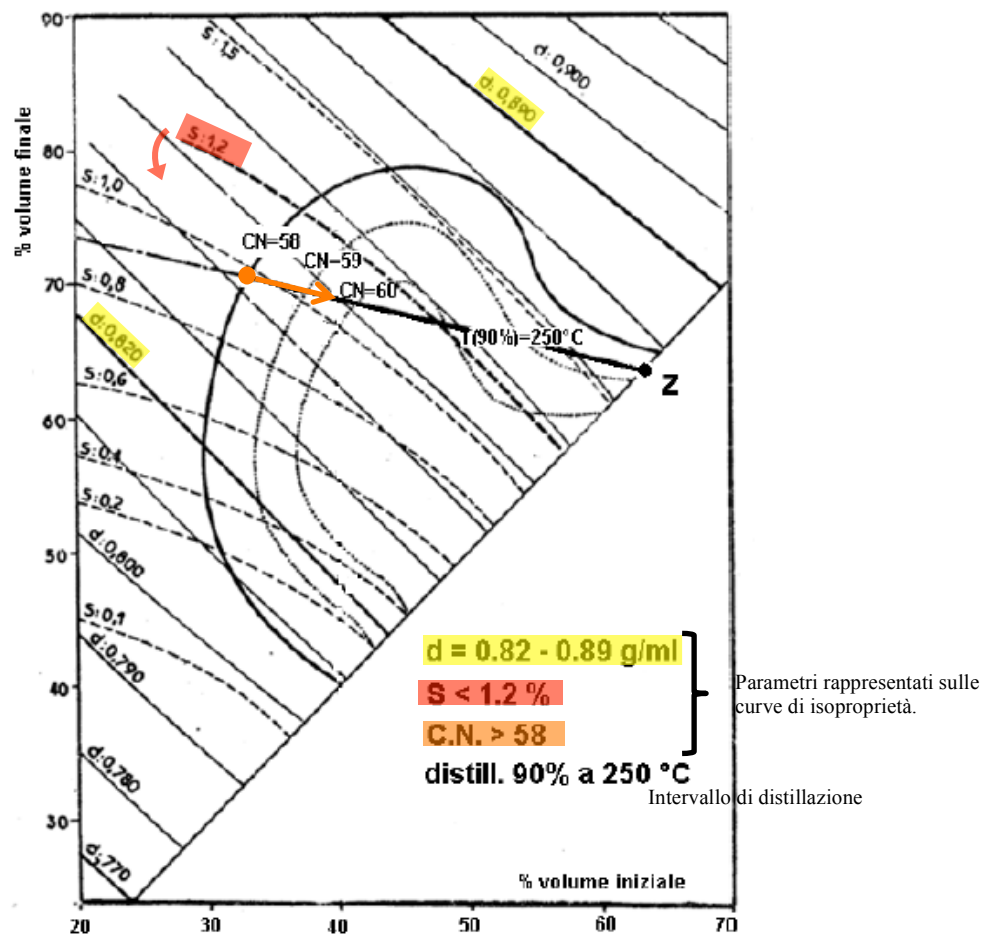
La curva della resa densità, in questo caso, mi dice che se raccolgo tutto il distillato fino al 15%, avrò un valore di densità corrispondente a un certo punto della curva (punto A), se lo raccolgo fino al 20% avrò un valore diverso (punto B), e così via...

L'andamento delle curve che rappresentano proprietà non additive in volume è diverso da quello della curva resa densità, che ha un andamento quasi lineare.

Questo diagramma “triangolare” mi dice, in corrispondenza di ogni frazione di distillato, qual è il valore della proprietà.

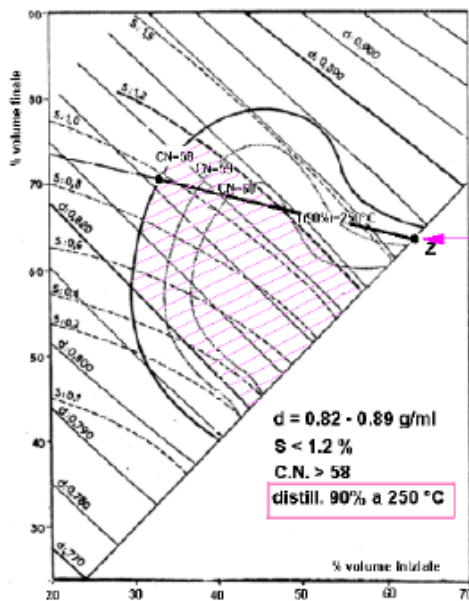
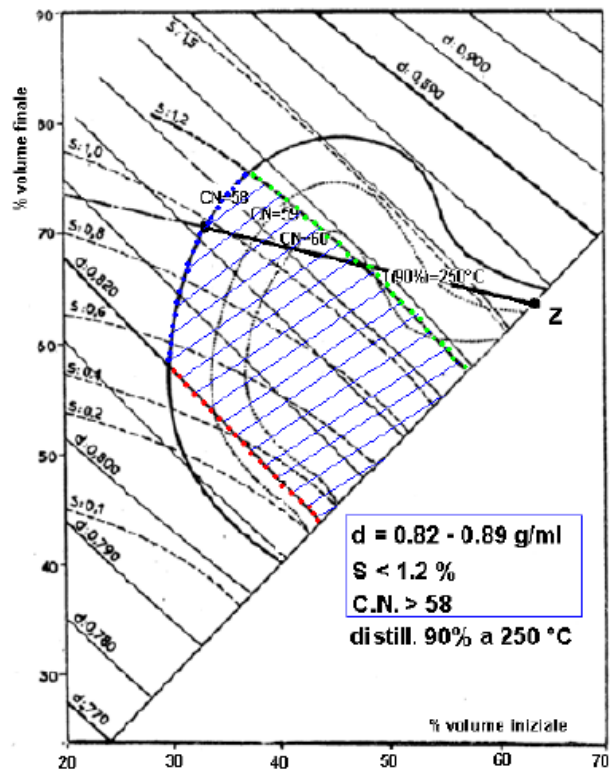
C’è una corrispondenza biunivoca tra la curva di distillazione e la proprietà che leggo. Queste curve sono necessarie per progettare i tagli di un certo greggio; vengono generate per greggi di cui si ha una fornitura garantita per anni.

Consideriamo una rappresentazione parziale del diagramma totale, tagliato a 70 e 20:



Curve di isoproprietà di una mix idrocarburi per numero di cetano (NC), densità (d) , % S

- Densità → Andamento lineare (segmenti paralleli con inclinazione negativa).
- Percentuale di zolfo → (linea tratteggiata) le linee possono essere interpolate.
- Numero di cetano → andamento non monotono e regolare, ma piuttosto casuale e continuo nella distribuzione dei punti.



Trovato questo Z lo riporto sull'altro grafico entrando con la % di distillato.

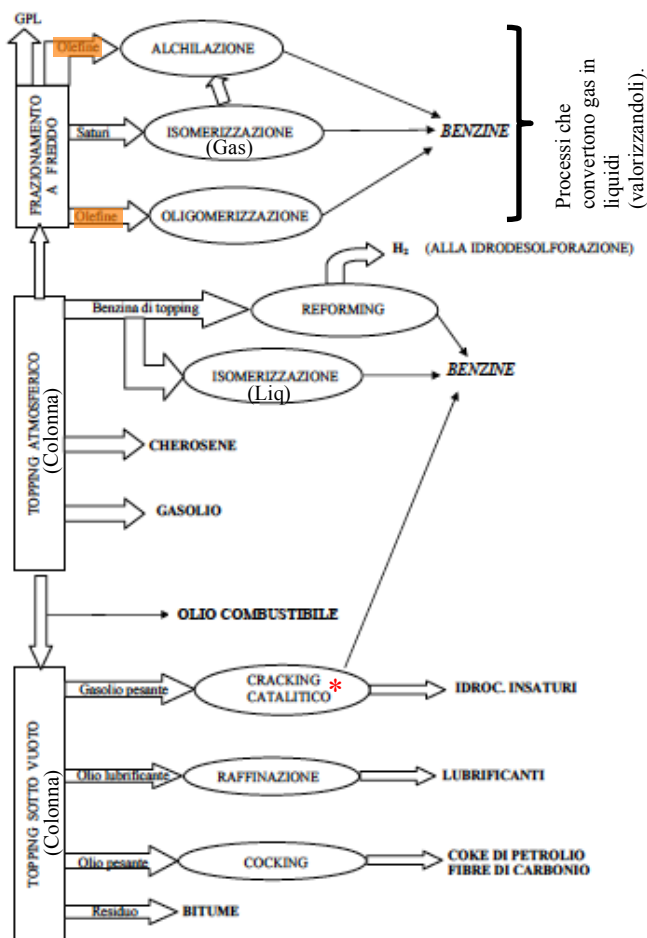
Non dimentichiamo che nel momento in cui ottimizzo una proprietà per un taglio, definisco il mio punto iniziale e finale per il cherosene (ad esempio), e modifico le proprietà dei tagli che si trovano a fianco, quindi il problema dell'ottimizzazione è molto complesso.

Operazioni raffineria (pag. 1)

Tutti i tagli vengono lavorati nella raffineria al fine di avere le proprietà dei tagli corrispondenti a quanto richiesto dal mercato e di avere anche le quantità di prodotto sufficienti a soddisfare le richieste di mercato senza spreco di materiale.

Ad esempio, se d'inverno c'è maggiore richiesta di gasolio rispetto alla benzina (per via del riscaldamento) il greggio che lavora la raffineria è sempre lo stesso, quindi dovrò fare in modo di modificare le lavorazioni in atto in modo che nella stagione invernale ci sia maggior produzione di gasolio e minor produzione di benzina (viceversa d'estate).

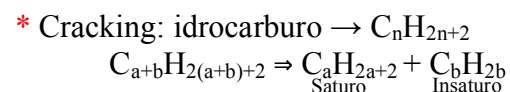
Inoltre un prodotto come la benzina ha proprietà diverse in inverno e in estate, quindi dovrà avere una composizione diversa.



I tagli, e il rapporto tra i tagli, devono essere modificati nel tempo; non trascuriamo poi il fatto che possa cambiare anche il greggio di alimentazione della raffineria → cambiano i rapporti tra le frazioni ed è necessario ricalibrare l'uscita in modo da soddisfare le richieste del mercato. Questa operazione di ottimizzazione di quantità e qualità dei prodotti è fatta attraverso una serie di processi di raffinazione ⇒ schema delle operazioni di raffinaria.

Topping atmosferico → ottengo liquidi e componenti che hanno T di ebollizione inferiori a quella ambiente (quindi dei gas) → idrocarburi con n° carboni < 4.

Topping sotto vuoto → oltre a un frazionamento di liquidi ha un residuo finale, il bitume.



Processo meno in voga è l'oligomerizzazione, perché richiede necessariamente solo olefine, che polimerizzano l'una con l'altra.

Un processo che usa solo olefine non è competitivo col processo che usa olefine e paraffine, come il processo di alchilazione: uso una olefina e un'isoparaffina che reagendo mi danno una benzina. Poiché le olefine sono il materiale meno disponibile in raffineria, l'oligomerizzazione si usa sempre meno.

“Reforming” → in raffineria le benzine di prima distillazione (nafte) vengono aromatizzate: la struttura satura, o parzialmente insatura, viene convertita in una struttura prevalentemente aromatica.

Per passare da un idrocarburo saturo a uno aromatico devo togliere un idrogeno ⇒ il reforming fornisce benzine a più alto n° di ottani e in più genera idrogeno, che è estremamente prezioso in raffineria, poiché con esso si toglie lo zolfo dalle miscele idrocarburiche.

Lo scopo della raffineria è quello di utilizzare tutto ciò che proviene dal petrolio al fine di ottimizzare e massimizzare la produzione, in particolare della benzina.

La benzina può essere migliorata da un punto di vista:

- Quantitativo:
 - Oligomerizzazione
 - Isomerizzazione
 - Alchilazione
 - Cracking

- Qualitativo:
 - Reforming

Esempio frazionamento greggio Tra i più usati in raffineria.

°C	Frazione	Greggio arabo	Greggio libico
< 40	GPL	1.0	1.1
40 – 100	Benzina leggera	6.7	7.4
100 – 150	Benzina pesante	7.3	10.5
150 – 250	Cherosene	17.8	20.7
250 – 360	Gasolio	20.5	23.2
360 – 400	Gasolio pesante	7.0	6.8
> 400	Residuo	39.7	30.3

A seconda del greggio con cui ho a che fare le frazioni variano notevolmente.

Rapporti diversi da quelli richiesti dal mercato → processi di miglioramento qualitativo o quantitativo.

Operazioni raffineria (pag. 2)

Acidità dei sistemi catalitici

I processi di raffineria si sviluppano tutti con catalizzatori acidi, sia quelli che migliorano l'aspetto qualitativo delle miscele idrocarburiche, sia quelli che li interconvergono.

Quando parliamo di "acidi" consideriamo qualcosa che reagendo con una base trasferisce ad essa un protone e si trasforma esso stesso in una base coniugata, mentre la base in acido coniugato.

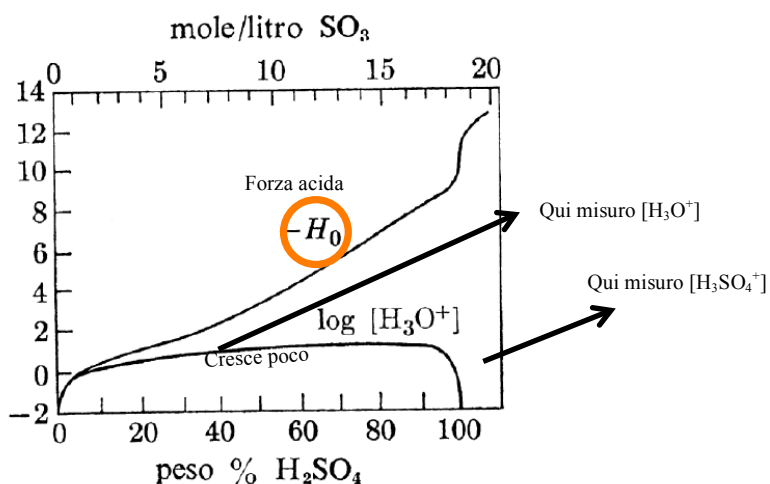
Siamo soliti riferire tutto questo all'acqua, definendo l'acidità attraverso il pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Esso fornisce il concetto di acidità di una soluzione; tanto più è acida, tanto più basso sarà il pH.

Questo concetto non funziona per quanto riguarda l'attività di un catalizzatore che può esplicarsi come sostanza acida nei confronti, ad esempio, della catalisi.

Se prendo una soluzione di acido solforico in H₂O e aumento la sua concentrazione, il pH tenderà a zero; se però aumento la concentrazione di H₂SO₄ in H₂O, e misuro sempre il pH, vedo che oltre una certa concentrazione di acido (97 ÷ 98%) il pH varia in senso inverso. Non è concepibile che H₂SO₄ concentrato sia meno acido di una soluzione al 50%, ad esempio.



Questo grafico non rappresenta l'acidità, mi dice solo qual è il pH, il che è diverso.

H₀ come concetto è identica al pH, però gli ioni H⁺ sono ricavati attraverso una misura spettrofotometrica

In questo momento intendiamo "più acido" o "meno acido" come la tendenza a fornire protoni di acido solforico → non è possibile che la tendenza a fornire protoni di H₂SO₄ al 100% sia inferiore a

Conosco l'indicatore con cui ho a che fare, posso valutare la sua costante acida (dell'equilibrio acido – base), lo metto nell'acido solforico e misuro con un colorimetro i due colori presenti in soluzione; attraverso una curva di taratura ricavo le due concentrazioni → note le concentrazioni e la costante acida posso calcolare la concentrazione di ioni H^+ .

Se l'indicatore è di natura basica si protona tutto.

Noi non abbiamo a che fare con acqua, quindi ci servono indicatori adatti anche a solventi organici, che non avendo una spiccata tendenza acido – basica sono i solventi ideali per misure di questo tipo.

Se voglio misurare la funzione acida di alcuni acidi, distinguo nettamente gli acidi forti da quelli deboli:



L' $HClO_4$ è il più efficace dal punto di vista catalitico (reazione accelerata dai protoni).

I catalizzatori industriali usati nei processi chimici sono per lo più solidi (letto fisso), che forniscono nel reattore una superficie attiva e che poi rimane lì; se uso un catalizzatore liquido ho un sistema bifasico, devo mescolare e poi separare i liquidi, è più complicato.

L'acidità nel solido si ricava comunque tramite due indicatori; sarà un acido più forte dell'indicatore che non è riuscito a protonarlo e più debole dell'altro. Sito catalitico → acidità intermedia rispetto agli indicatori usati.

Metodo semi-quantitativo per valutare l'acidità di una superficie. Se l'effetto è visivo, io vedo un colore o l'altro quando c'è un ordine di grandezza tra le due specie: vedo un colore quando il rapporto è pari a 10, ne vedo un altro quando è 0,1. La nettezza del colore non è così immediata, i colori si mischiano; per vederne nettamente uno deve esserci una grossa differenza di concentrazione → metodo piuttosto qualitativo.

Ci sono poi altre metodologie; ad esempio si inviano delle sostanze che hanno una certa basicità o acidità sulla superficie, e poi con un metodo spettrofotometrico si misura l'interazione che hanno sulla superficie.

Esempio: se ho una superficie che ha dei protoni (e che è in grado di cederli) e su questa superficie invio dell'ammoniaca, l' NH_3 , essendo basica, tende a dare NH_4^+ . Così facendo la struttura elettronica dell'ammoniaca cambia, da NH_3 , in cui ha il doppietto a disposizione, a NH_4^+ , in cui il doppietto è condiviso con l' H^+ → questo cambia lo spettro del componente (NH_3) nell'infrarosso.

Se ho HF e SbF_5 il 1° equilibrio si sposta verso destra nella protonazione della base, e poi l'equilibrio di F^- si sposta nella formazione del complesso → il 2° equilibrio sposta verso destra il 1° e l'acido si dissocia al 100% in tutte le condizioni.

In alcuni casi, nel momento in cui si forma questo complesso, sarà carico, ed è l'anione che neutralizza il catione (H^+); la carica negativa è delocalizzata su tutto l'anione, il protone neutralizza la carica, ma non ha una posizione fissa in cui stare, è delocalizzato anch'esso su tutta la superficie dell'anione → mobilità estremamente elevata.

Elevata mobilità e spostamento degli equilibri → “super acidi”

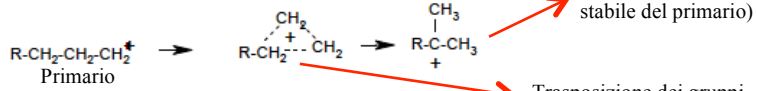
È importante che gli acidi siano in condizioni equimolecolari; se uno dei due è in eccesso diventa neutralizzante nell'eccesso di carica.

Ad esempio: se H_2O e BF_3 sono in condizioni equimolecolari si forma il BF_3H^+ e OH^- , ma se c'è H_2O in eccesso, l' H^+ va a finire sull'acqua e si neutralizza l'effetto del super acido.

Nelle trasformazioni di raffineria si usano dei catalizzatori acidi solidi, acidi minerali o super acidi. Il meccanismo di interazione con gli idrocarburi è estremamente complesso e mi da tutta una serie di reazioni sfruttate nei processi di raffineria.

Quando c'è un acido sufficientemente forte in presenza di un idrocarburo, sono contemporaneamente presenti diverse reazioni; una di queste però è favorita rispetto a tutte le altre dal punto di vista cinetico (è più veloce) per effetto di quel particolare catalizzatore, che indirizza la reazione in un certo modo, pur favorendo tutto il complesso di reazioni.

Isomerizzazione strutturale (esotermica, molto veloce)



Scissione in β (endotermica)

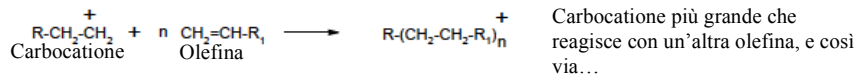
Si rompe il legame C-C in β rispetto al carbonio che porta la carica



A causa della reazione di isomerizzazione, molto veloce, la β-scissione non porta a formazione di etilene come nel caso del meccanismo radicalico

Polimerizzazione (esotermica)

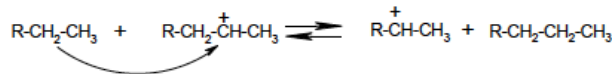
Richiede un substrato insaturo (olefine)



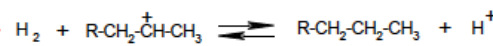
Cracking catalitico ≠ Cracking radicalico:

- Cracking catalitico → Produce idrocarburi mediamente pesanti perché c'è prima l'isomerizzazione
- Cracking radicalico → Produce prevalentemente etilene perché la velocità della β-scissione è paragonabile all'isomerizzazione

Trasferimento idruro (molto veloce con metilciclopentano o con idrogeno)

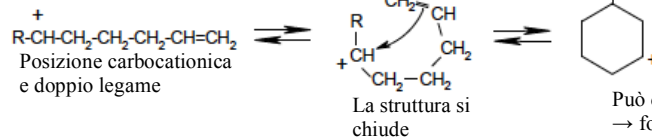


Satura il carbocatione

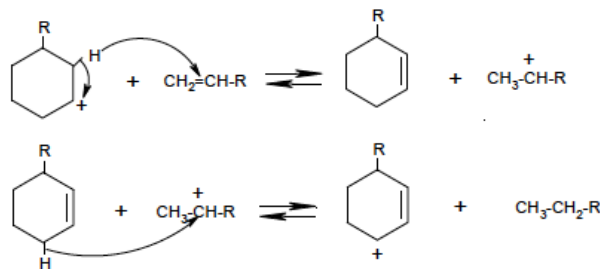


Se c'è tanto idrogeno blocca il carbocatione → diventa un controllore della velocità e dell'andamento delle reazioni.

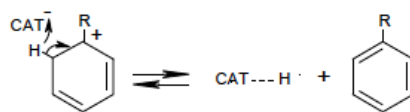
Cicclizzazione



Aromatizzazione (deidrogenazione)



Terminazione (per trasferimento protonico)



Posso solfonare il benzene (facendolo reagire con l'acido solforico); faccio reagire l'acido solfonato con l'NaOH e ottengo l' SO_3^-Na^+ (non ancora tensioattivo, deve avere una lunga catena idrofoba).

Il gruppo aromatico serve da ponte tra un gruppo alchilico e un gruppo che genera l'azione tensioattiva (SO_3) in quanto si può alchilare il benzene facendolo reagire con un'olefina a catena alchilica lunga.

Una struttura di questo genere è molto simile a un sapone, ma lo ottengo a partire da benzene, una catena alchilica, zolfo, non da olio d'oliva, olio di cocco, etc. (alti prezzi e basse rese); è un prodotto con le stesse funzioni ma che costa molto di meno ed è producibile su scale maggiori.

Per fare questa struttura serve: benzene (da petrolio), zolfo (da miniera o industria chimica) e una catena C_{12} (parto dal propilene, lo faccio oligomerizzare e ottengo un'olefina C_{12}).

A un certo punto si è bloccata la produzione di questo sapone sintetico, perché i microrganismi si nutrono di idrocarburi lineari, non digeriscono la struttura ramificata che viene a crearsi, quindi questo tensioattivo non è biodegradabile (si deve usare il polietilene invece del polipropilene).

Diisobutilene: si parte dall'isobutene, con catalisi acida lo si dimerizza e si formano due composti che si differenziano per dove è localizzato il doppio legame (due isomeri). Se la reazione porta alla formazione di una specie stabile, perché un protone se ne va e si forma un doppio legame (va via uno ione idruro e il suo legame serve a formare il doppio legame con il carbonio), su un totale di 8 atomi di idrogeno, 2 genereranno il doppio legame in posizione 2, e 6 lo genereranno nella posizione terminale (tutti equivalenti); si formeranno 6/8 parti di un composto e 2/8 parti dell'altro:

- 75% dell'isomero 1-ottene
- 25% dell'isomero 2-ottene

L'isobutene è la miscela di questi due composti, in queste proporzioni.

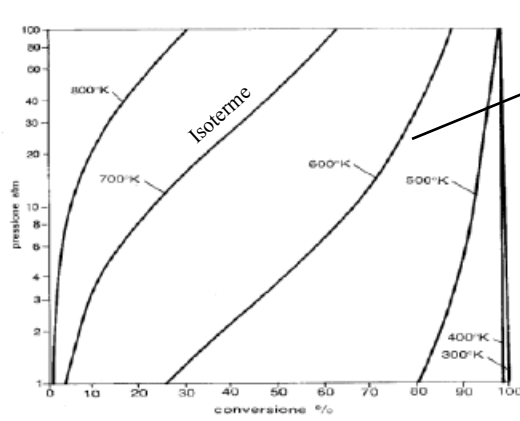
Analisi termodinamica → in quali condizioni NON devo mettermi.

Dall'energia libera ricavo le costanti di equilibrio, e da queste le concentrazioni di equilibrio.

Aspetti termodinamici

reazione con $\Sigma \nu_i < 0$ (favorita da P), esotermica (favorita a bassa T)

Es. dimerizzazione del propilene



Curve che indicano la conversione

400 K → andamento che mi dà quasi il 100% di conversione, con il valore di pressione praticamente ininfluente; in realtà però raggiungerei queste condizioni solo in un tempo infinito. I processi industriali devono invece essere realizzati in un tempo finito. Gli aspetti cinetici evidenziano che la temperatura di reazione non può essere al di sotto di un certo valore (350 ÷ 400 K). L'analisi cinetica risulta quindi essere molto importante.

Catalizzatore: H_3PO_4 (acido fosforico, il migliore per questo tipo di reazione)

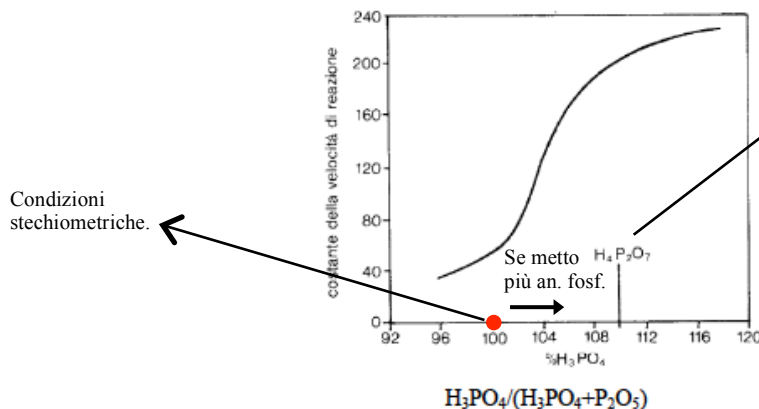
Aspetti cinetici

Catalizzatore: H_3PO_4 (consumo acido ≈ 0.8 g/l di prodotto)

- Cat. liquido: film acido supportato su quarzo non poroso (50-80 g H_3PO_4 / litro cat.)
- Cat. solido: acido impregnante supporto poroso

Reattività olefine: isotubene ($T < 150$ °C), buteni ($T < 180$ °C), tutte le olefine ($190 < T < 250$ °C)

Elevata attività catalitica e minimo di coke con H_3PO_4 disidratato al 106%



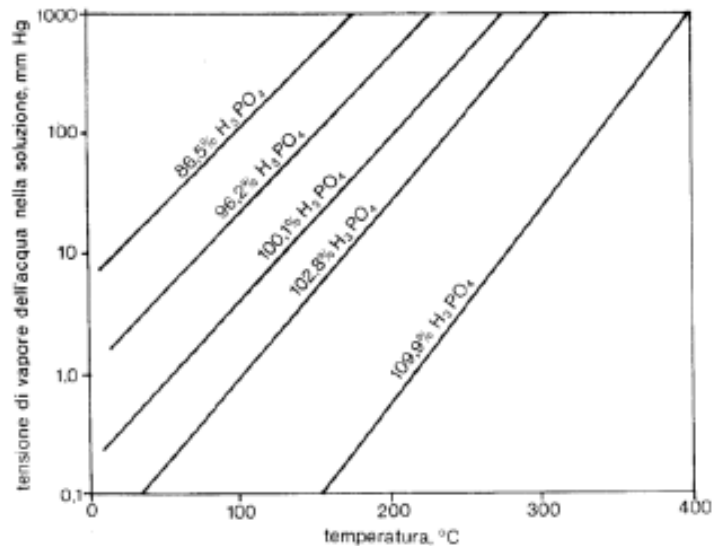
L'acido fosforico al 110% è quello che funziona meglio a parità di T e P.

Condizioni stechiometriche.

$H_3PO_4 / (H_3PO_4 + P_2O_5)$

→ curve che definiscono, in funzione della pressione parziale in fase gassosa e della temperatura, qual è la concentrazione di H_3PO_4 in equilibrio.

Vapore nella alimentazione per mantenere l' H_3PO_4 stabilizzato alla concentrazione di processo



L'anidride fosforica presente s'idrata in funzione dell'equilibrio che si stabilisce con l' H_2O in fase vapore. Per mantenere costante la percentuale di H_3PO_4 all'aumentare della temperatura, devo aumentare la pressione parziale dell'acqua in fase gassosa.

Se l' H_2O in fase vapore è a un valore inferiore rispetto a quello stabilito, dal diagramma, significa che l'acido perde dell' H_2O e aumenta la quantità di P_2O_5 nel catalizzatore.

Queste rette quindi mi forniscono le condizioni in cui bisogna lavorare (concentrazione di H_2O nell'alimentazione) perché il catalizzatore, a seconda della temperatura di processo, mantenga invariate le sue caratteristiche catalitiche.

Si usano dei reattori a letto fisso, dove il catalizzatore è attivato nel reattore e il fluido (normalmente in fase gassosa) passa attraverso il reattore dall'alto verso il basso.

stesse caratteristiche della benzina in esame) → il peso molecolare aumenta al diminuire del numero di ottano.

L'isomerizzazione, in raffineria, può diventare un'alternativa al reforming, classico processo con cui si aumenta il numero di ottano per deidrogenazione, ciclizzazione e aromatizzazione degli idrocarburi.

L'isomerizzazione fa aumentare il N.O. senza far crescere nelle benzine la quantità di aromatici; il reforming invece aumenta di molto la quantità di aromatici, da evitare per motivi ambientali.

Quindi l'alchilazione è un'alternativa che viene scelta, quando è possibile, al posto del reforming, o comunque lo si integra.

Due applicazioni fondamentali dell'isomerizzazione:

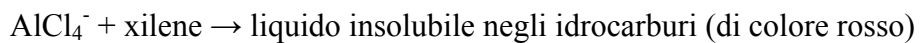
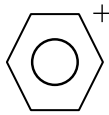
1. Produzione dell'isobutano per l'alchilazione
2. Isomerizzazione delle frazioni che appartengono alla benzina per aumentare il numero di ottano.

Perché sia favorita l'isomerizzazione rispetto alle altre reazioni, deve essere sviluppata con dei catalizzatori particolari (estremamente acidi):

- CATALIZZATORE SOLO ACIDO (superacidi) → catalizzatore liquido:



Il catalizzatore viene definito liquido perché si forma in condizioni particolari; si prende una soluzione idrocarburica (aromatica), in genere di xileni (per avere una temperatura di ebollizione compatibile):



Complesso solubile nella fase idrocarburica.

Questo catalizzatore liquido è immiscibile con l'alimentazione (liquida anche lei); i due vengono miscelati e si forma una sospensione di catalizzatore → la reazione avviene all'interfase.

All'uscita dal reattore la separazione tra il catalizzatore e l'idrocarburo è semplice, grazie alla loro immiscibilità → decantatore.

Questo è il catalizzatore tipico dell'isomerizzazione.

- CATALIZZATORE BIFUNZIONALE CON CARATTERISTICA ACIDA (legata alla presenza di allumina porosa acida) E IDRODEIDROGENANTE (legata al platino); questo sistema Pt/Al₂O₃ favorisce sia reazioni di deidrogenazione che reazioni carbocationiche.

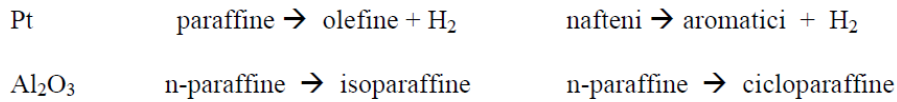
L'isomerizzazione può essere condotta a una temperatura relativamente bassa, perché a temperatura alta ha luogo la reazione di reforming.

Catalizzatore liquido → reattore CSTR agitato.

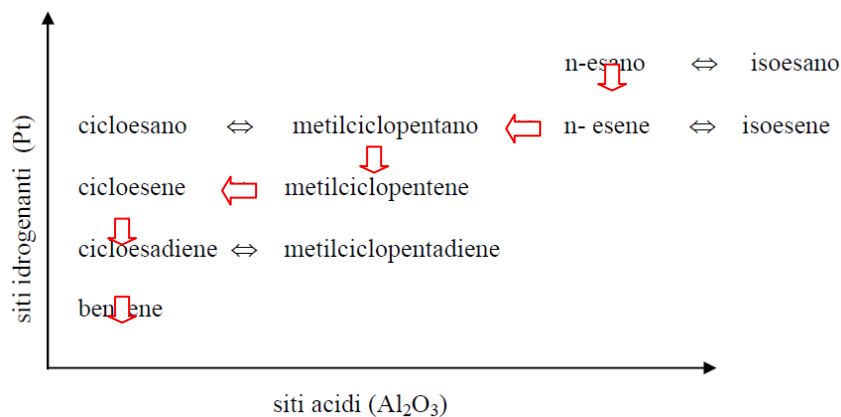
- *Eliminazione dell'acqua* dalla carica liquida (l'acqua accompagna spesso gli idrocarburi perché anche la colonna di distillazione viene scaldata con il vapore acqueo, in testa quindi ho la condensazione dell'acqua che va poi separata dagli idrocarburi);
 - *Desolforazione*: viene fatta perché lo zolfo è un veleno dei catalizzatori d'isomerizzazione, in particolare quando il catalizzatore ha del platino.
Si fa prima dell'essiccamento perché in realtà è una "idrodessolforazione" → trattamento della carica con idrogeno; questo rimuove lo zolfo sotto forma di H₂S, ma se nell'idrocarburo è presente anche ossigeno, viene rimosso come acqua.
La desolforazione può quindi generare anche acqua nel sistema, e va per questo fatta prima dell'essiccamento.
 - *Essiccamento* → effettuato con sistemi essiccanti solidi, quali le zeoliti; è ad alta efficienza e realizzato su due colonne:
1° colonna → operativa
2° colonna → rigenerativa
 - *Reattori*: la reazione normalmente richiede, per essere controllata meglio, almeno un paio di reattori operanti a temperatura diversa.
1° reattore → alta temperatura (favorisce la cinetica)
2° reattore → temperatura più bassa (favorisce la termodinamica)
(Nel caso di una reazione esotermica)
- Iniezione di tetracloruro → sistema stabilizzante dei catalizzatori bifunzionali (Pt/Al₂O₃): questi contengono dei componenti clorurati, non solo l'alluminio ossido, ma anche l'alluminio cloruro, e quest'ultimo partecipa all'effetto catalitico, perdendosi però nel corso del tempo di reazione.
Viene quindi reintegrato con il tetracloruro di carbonio, che mantiene così attivo il catalizzatore.
- Dopo la reazione → *stabilizzazione*: eliminazione degli idrocarburi più basso-bollenti, che partono dal metano in su (vengono poi inviati a combustione).
Dalla seconda colonna si estrae il componente isomerizzato, che normalmente ha una T_{eb} inferiore al normal alcano, lo si trova quindi come prodotto di testa; il prodotto di coda è invece il normal alcano che viene ricompreso e riciclato.

Azione catalizzatore bifunzionale

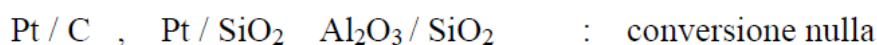
Generalmente l'allumina catalizza reazioni carbocationiche, mentre il Platino catalizza reazioni che coinvolgono deidrogenazione come il passaggio da paraffine ad olefine o da nafteni ad aromatici con produzione di idrogeno.



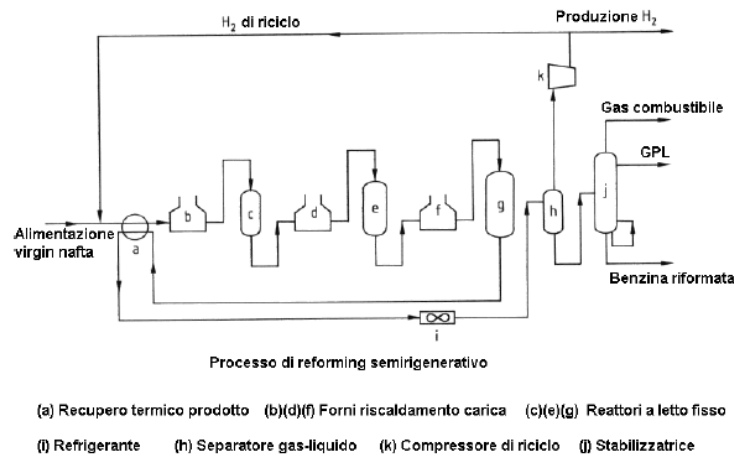
Nel caso in cui utilizzassi solo il platino o solo l'allumina non si verrebbe a sviluppare la reazione di aromatizzazione. La disposizione dei siti sulla superficie del catalizzatore è fondamentale per una buona riuscita della reazione: trattandosi di un concatenamento di reazioni è possibile descrivere facilmente quello che succede mediante l'utilizzo di un "diagramma cartesiano". Ipotizzando di disporre in ascissa le reazioni che coinvolgono i siti acidi e in ordinata le reazioni che coinvolgono i siti idrogenati, il raggiungimento del prodotto finale "benzene"(quello più vicino all'origine) è ottenuto con il susseguirsi di reazioni che vedono il coinvolgimento in cascata (in generale non sempre lo stesso) di Pt o Al₂O₃. La figura schematizza un possibile percorso che il n-esano segue per trasformarsi in benzene attraverso deidrogenazione e successiva ciclizzazione.



La descrizione del fenomeno è provata da analisi sperimentali. Si è inoltre dimostrato che prendendo un supporto inerte(silice o carbone) e applicando del platino o allumina per avviare il reforming non si ottengono risultati (no reazione).



In tal modo il catalizzatore in uscita dal reattore "e" può essere mandato al processo di rigenerazione permettendo il funzionamento 24h di tutto l'impianto. Questo tipo di impianto è molto particolare ma in generale è possibile anche solamente utilizzare 3/4 reattori adiabatici per ottenere lo stesso risultato (sto parlando dello schema esposto nella prossima figura)



In riferimento all'immagine precedente....

Reattori (a) adiabatici (b) ciclici (swing reactor ogni 24 h) (c) rigenerativi (2 anni).
 Valutazione funzionalità reattori da ΔT . Incremento di T fino a max 530 °C.
 Reattori adiabatici (con swing reactor):

Alla fine della fiera, quello che più conta è il numero di ottano finale il quale dipende interamente dalle condizioni di processo. Si parla infatti di "severità" di quest'ultimo: tanto più è alta la severità tanto più è elevata la temperatura, tanto migliore è alto il numero di ottano ottenuto (anche il contenuto di aromatici è crescente)! In tabella sono riportati gli andamenti di temperatura, numero di ottano e coke sul catalizzatore nei tre reattori. Notare una cosa importante evidenziata con la linea rossa!! I delta di temperatura nei tre reattori sono sempre più piccoli (andamento prevedibile da quanto sostenuto sopra).

La presenza di benzene nelle benzine provoca un rilascio dell'idrocarburo in aria che è tutt'altro che desiderabile ma anche inevitabile!

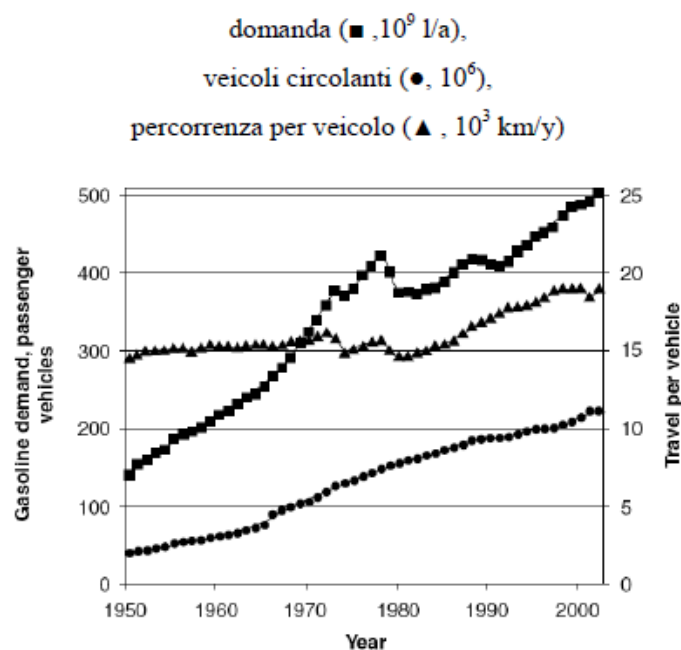
!

La benzina costituisce l'elemento più importante di tutto il processo della raffinazione di greggio.

Integrazione (fonte <http://it.wikipedia.org/wiki/Benzina>) :

La benzina è un prodotto che viene ottenuto dalla distillazione del petrolio greggio ad una temperatura che si aggira fra i 35 e i 215 °C . È estremamente infiammabile, oleoso, dall'odore acuto e trasparente di colore verde. Di un litro di petrolio, solo il 10% diventa benzina dopo la prima semplice distillazione. Utilizzando le frazioni più pesanti (gasolio pesante e residui di distillazione) si possono ottenere molecole più piccole adatte a essere usate come benzina, grazie a un trattamento detto cracking attraverso il quale gli idrocarburi di maggior peso molecolare vengono frammentati in presenza di un catalizzatore.

La principale fonte di consumo di benzina è quella veicolare. Il seguente grafico mette in evidenza come la richiesta di benzina negli stati uniti abbia avuto un forte incremento in conseguenza del costante aumento dei veicoli in circolazione.



Per quanto riguarda il mercato del nostro paese, per benzina in Italia si intende tutto quello che ha curva di distillazione in cui il distillato sia a maggiore del 90% a 210°C e che il 90% del distillato abbia una differenza di temperatura di ebollizione di più di 60°C. Una miscela idrocarburica che abbia le seguenti caratteristiche è definita "benzina". Le leggi sugli idrocarburi in Italia sono molto

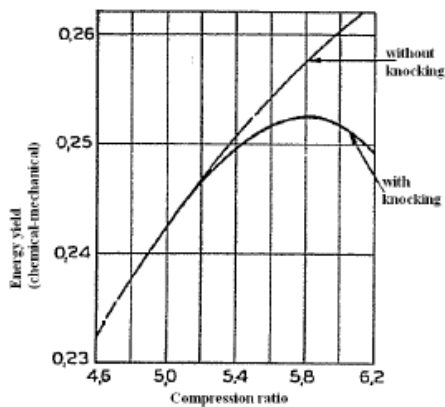
European Gasoline Composition Regulations

	2000	2005	2009
sulfur, max, ppm	150	50	10
aromatics, max, wt%	42	35	35
benzene, max, wt%	1.0	1.0	1.0
olefins, max, wt%	18	18	18

Oltre ai componenti base la benzina contiene moltissimi additivi chimici. Il prodotto "benzina" non trattato chimicamente in uscita dalla colonna di topping è una sostanza che non ha una tossicità elevata ma, successivamente alla trattazione con additivi chimici la sua pericolosità per l'uomo e per l'ambiente aumenta moltissimo. Gli additivi chimici e le loro funzioni sono elencati e riassunti nella seguente tabella.

Class and Function	Additive Type
Oxidation Inhibitors—minimize oxidation and gum formation	Aromatic amines and hindered phenols
Corrosion Inhibitors—inhibit ferrous corrosion in pipelines, storage tanks, and vehicle fuel systems	Carboxylic acids and carboxylates
Metal Deactivators—inhibit oxidation and gum formation catalyzed by ions of copper and other metals	Chelating agent
Carburetor/Injector Detergents—prevent and remove deposits in carburetors and port fuel injectors	Amines, amides, and amine carboxylates
Deposit Control Additives—remove and prevent deposits throughout fuel injectors, carburetors, intake ports and valves, and intake manifold	Polybutene amines and polyether amines
Demulsifiers—minimize emulsion formation by improving water separation	Polyglycol derivatives
Anti-Icing Additives—minimize engine stalling and starting problems by preventing ice formation in the carburetor and fuel system	Surfactants, alcohols, and glycols
Antiknock Compounds—improve octane quality of gasoline	Lead alkyls and methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl
Dyes—Identification of gasoline	Oil-soluble solid and liquid dyes

La tensione di vapore della benzina è il discriminante per la sua suddivisione in classi di utilizzo nei vari periodi dell'anno. Nei periodi più caldi la benzina utilizzata è la AA in quanto ha una tensione di vapore più bassa e una temperatura di ebollizione più alta, mentre nei periodi invernali la benzina venduta appartiene alla classe E avente caratteristiche più consone a temperature più rigide.



Resa nella conversione di energia chimica in meccanica per un motore a benzina

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{\rho}\right)^{K-1}$$

ρ = rapporto di compressione

In passato gli autoveicoli venivano costruiti con un rapporto di compressione non più alto di 5,5 mentre oggi si arriva a rapporti di compressione di circa 10. Per quanto sostenuto precedentemente questo permette di risparmiare carburante ma fa sorgere una problematica. Aumentare il rapporto di compressione implica aumentare la pressione della camera durante l'ascesa del pistone; tale compressione riscalda la miscela gassosa che se si trova in campo di detonazione può innescare la reazione di ossidazione prima ancora che la candela venga attivata. Per evitare questo bisogna alzare il numero di ottano che quindi fa aumentare la resistenza alla detonazione della benzina! Il riscaldamento della compressione adiabatica non deve essere sufficiente ad auto-innescare la reazione di combustione.

Desolfurazione di miscele idrocarburiche

La desolfurazione è un passaggio critico e fondamentale nella trattazione di miscele idrocarburiche. Gli scopi per cui viene effettuata sono molteplici e riassumibili nei seguenti punti.

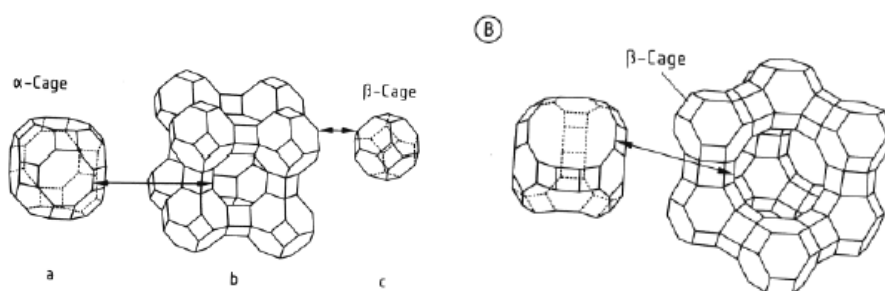
1. *Raggiungere le specifiche di purezza commerciali, di reattore e di potere calorifico:* A livello europeo e mondiale esistono dei limiti di contenuto di zolfo nelle miscele. Il motivo sta nel fatto che la combustione di miscele con alti contenuti di S darebbero luogo ad un eccessivo contenuto di SO_x atmosferico. Tuttavia la totale rimozione di zolfo dalle miscele è impossibile poiché renderebbe troppo competitivo a livello economico il costo dei carburanti. Si è quindi instaurato una sorta di equilibrio tra costi e contenuti di zolfo (concentrazioni limite per ogni miscela idrocarburica).
2. *Riduzione del potere corrosivo:* In presenza di acqua infatti lo zolfo dà luogo a formazione di acidi abbastanza corrosivi che potrebbero danneggiare le apparecchiature.
3. *Eliminare veleni di catalizzatori:* oltre all'acqua il principale "nemico" di quasi tutti i catalizzatori (esclusi quelli utilizzati per la desolfurazione) è lo zolfo.

Le operazioni unitarie per rimuovere lo zolfo sono diversificate in base alla fase da trattare. In particolare per gli idrocarburi gassosi, si effettua la desolforazione o attraverso un adsorbimento o mediante un assorbimento ed in ogni caso si ha come risultato un gas desolfato e un effluente di H₂S. Questo processo è integrato con il processo di desolforazione degli idrocarburi liquidi poiché in quest'ultimo si opera una fase di idro-desolforazione che implica l'utilizzo dell'idrogeno proveniente dal reforming (non necessariamente puro). L'uscita dal blocco di idrodesolforazione costituisce una delle entrate del blocco di assorbimento/adsorbimento degli idrocarburi gassosi.

Desolforazione della frazione gassosa

Come già anticipato questa corrente può essere purificata mediante assorbimento o adsorbimento. Nell'assorbimento, che è un trasferimento dalla fase gassosa alla fase liquida, è possibile operare secondo due modalità. Il trasferimento può essere governato dalla pura reazione fisica di assorbimento (assorbimento fisico) o essere associato a una reazione in fase liquida (assorbimento chimico).

L'assorbimento fisico viene condotto mediante l'utilizzo di SETACCI MOLECOLARI (Zeoliti). Andando nello specifico gli zeoliti di tipo A sono quelli che impediscono l'ingresso nella struttura di molecole come quelle di idrocarburi, ma hanno dimensioni compatibili con molecole come H₂S, H₂O e CO₂.

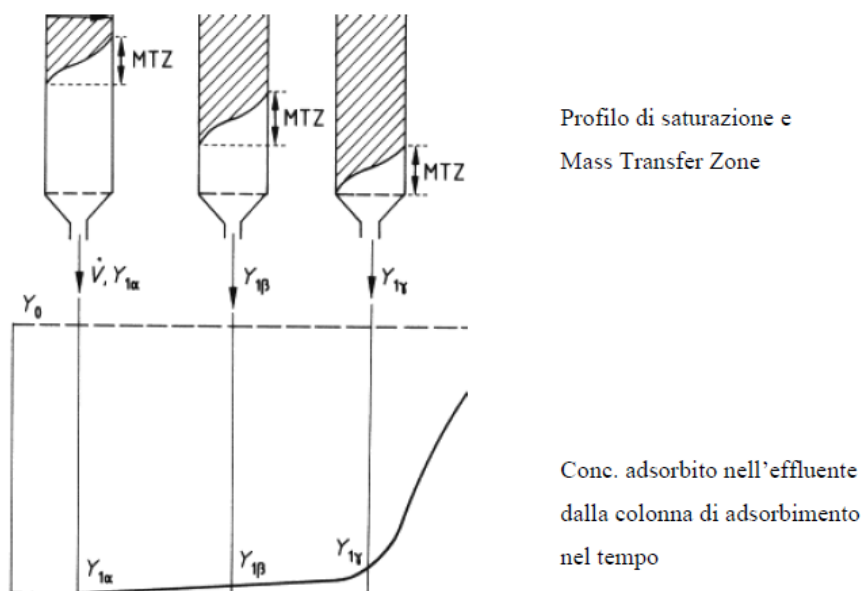


Non tutti i diametri sono tuttavia adeguati a rimuovere tutti i composti indesiderati. Ad esempio la zeolite 3A è in grado di adsorbire l'acqua ma non è in grado di adsorbire la CO₂ rendendo così possibile un ADSORBIMENTO SELETTIVO. Normalmente però si utilizzano le zeoliti 4A che sono in grado di adsorbire acqua, H₂S e H₂O contemporaneamente.

L'adsorbimento è in generale un processo esotermico, ed essendo tale l'equilibrio della reazione fisica è governato dalla temperatura ed in particolare le basse temperature favoriscono la reazione, le alte rendono possibile il DESORBIMENTO. Sia per quanto riguarda l'adsorbimento che

funzione è sia quella di agente strippante che agente riscaldante. La percentuale di metano inviata in colonna di rigenerazione è circa il 10%. All'uscita della colonna di rigenerazione si otterrà quindi un effluente con un'alta concentrazione di H₂S e una piccola percentuale di metano, che verrà inviato al processo Claus (http://it.wikipedia.org/wiki/Processo_Claus) per il recupero dello zolfo.

In questi processi bisogna sviluppare continuità dell'operazione. La colonna si satura con un certo profilo di concentrazione (fronte di concentrazione) determinato dall'avanzamento della MTZ (Mass Transfer Zone) verso il bottom della colonna. In definitiva tutto ciò che è sopra la MTZ è considerato esaurito e la colonna deve essere messa in rigenerazione quando la zona di trasferimento diventa troppo sottile. Quando ciò accade si ha un conseguente rapido aumento della concentrazione del componente che si vuole adsorbire nello stream di uscita. Le immagini testimoniano quanto sopra affermato.



Per garantire la continuità del processo è necessario disporre di almeno 3 colonne in quanto se ne avessi solamente 2 non potrei effettuare il processo con un semplice switch delle valvole ma devo far agire una terza colonna come "sostituta" sia della prima che della seconda. Per chiarire meglio, la prima colonna lavora in adsorbimento (temperatura ambiente), una seconda colonna che è in raffreddamento ma che ha già agito da rigenerante ed una terza colonna in rigenerazione (alte temperature). Nella prima colonna si effettua la purificazione del gas; parte del gas viene inviato alla seconda colonna e la raffredda. Questo scalda il gas ma non modifica la composizione del gas

Per quanto riguarda l'assorbimento invece, come dicevamo precedentemente si può procedere sul fronte fisico o chimico.

Se parliamo di assorbimento fisico, si tratta di utilizzare un buon solvente per il gas in questione (H₂S, CO₂, H₂O) che però sia anche un pessimo solvente per gli idrocarburi. Con questi requisiti, l'acqua è il solvente più economico per svolgere questo genere di compito. Questo tipo di processo è governato dalla legge di Henry che mette in relazione mediante una costante il rapporto tra la concentrazione in fase liquida del gas considerato rispetto al suo valore di equilibrio nel bulk gassoso.

- assorbimento fisico $p_A (= y_A P) = H_H \times A$ (Henry)
q.tà disciolta $\propto (1/K_H) p_A$
 $K_H = f(\text{solvente}, A)$, aumenta con aumento T
recupero gas assorbito per decompressione
alte p_A all'equilibrio

La costante K_a aumenta all'aumentare della temperatura ed essendo proporzionale all'inverso della quantità di soluto che può essere assorbita dal solvente, valori alti di K_a implicano basse quantità disciolte. La K_a dell'acqua è abbastanza elevata e questo fa dell'H₂O un solvente economico ma non troppo efficace. Migliori solventi sono quelli di natura organica che però hanno una tendenza a solubilizzare anche gli idrocarburi, di conseguenza non tutti i solventi organici possono essere utilizzati. La combinazione migliore è quella che prevede una miscela di acqua e solvente organico (miscibili tra di loro) in modo tale che il primo solvente aumenti la capacità di assorbimento (s.o.) il secondo ne aumenti la selettività (H₂O).

Oltre a questo va detto che la legge di Henry è in grado di assorbire piccole quantità di soluto se non si lavora con alte pressioni parziali! E' quindi necessario che la pressione parziale del componente sia elevata e per fare questo l'alternativa possibile è lavorare sotto pressione(50/100atm).

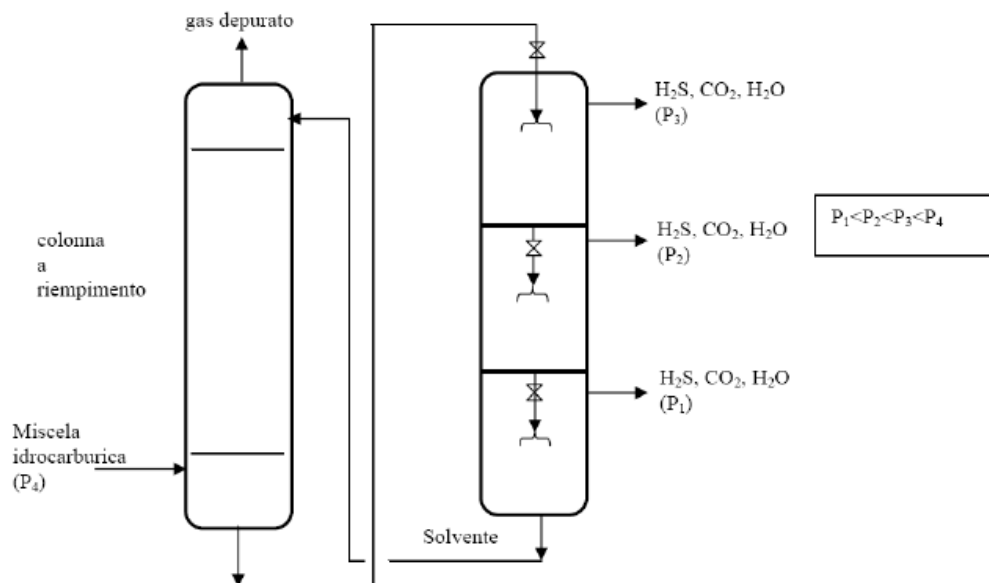
In quanto a capacità di rimozione, l'assorbimento fisico non può tuttavia essere competitivo con l'assorbimento chimico. La motivazione sta nel fatto che in quest'ultimo vede il coinvolgimento di una reazione in fase chimica che permette la formazione di un sale il quale precipitando rende le quantità di soluto rimosse molto maggiori. In altre parole il limite dell'assorbimento chimico non è più legato alla costante di Henry ma alla solubilità massima del soluto in acqua.

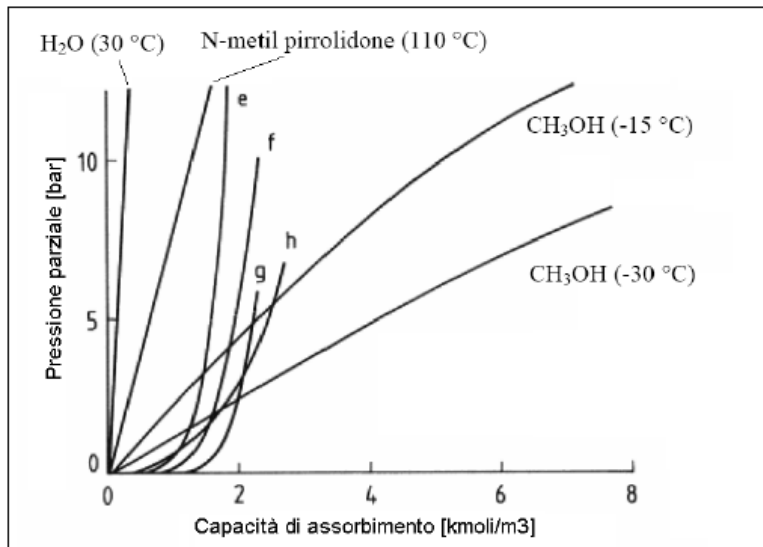
La cosa importante è che a parità di concentrazione della fase assorbita nel liquido la pressione parziale all'equilibrio è molto diversa. Quindi per depurazioni molto spinte è preferibile utilizzare l'assorbimento chimico o in alternativa utilizzare l'assorbimento fisico mettendo sotto pressione l'alimentazione in modo tale da aumentare la pressione parziale del componente che si vuole rimuovere.

Assorbimento fisico

Analizzeremo il caso dell'acqua che è il più semplice, ma esistono moltissimi tipi di solventi estraenti. Generalmente l'utilizzo di un solvente piuttosto che un altro condiziona il nome del processo stesso; ecco allora che abbiamo il processo Recisol (Metanolo, -15°C), il processo Purisol (N-metil-pirrolidone), il processo Selexol (di metil etere del poli etilen glicol), il processo Gaselan (N-metil caprolattame) e diversi altri tutti sotto brevetto. Tutti i solventi citati nelle parentesi sono miscibili in acqua e l'utilizzo di un solvente piuttosto che un altro è mirato a ottimizzare le caratteristiche del processo migliorando la cinetica e riducendo le dimensioni del reattore.

Prendendo in esame il banale caso dell'acqua, per rimuovere un determinato componente, ho una colonna che mi funziona in assorbimento ed una che mi funziona in desorbimento come mostrato in figura.





Isotherme di assorbimento di CO₂ in liquidi di uso industriale.

Assorbimento chimico:

e: soluzione acquosa di K₂CO₃; f: diisopropanolamina in solfolano;

g: soluzione acquosa dietanolamina; h: dietilamina in metanolo

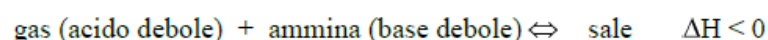
Se si utilizza il metanolo devo lavorare a temperature molto basse in quanto avendo una tensione di vapore elevatissima per farlo rimanere in fase liquida devo abbassare di molto la temperatura.

Assorbimento chimico

L'assorbimento chimico va fatto con un reagente che sposti l'equilibrio verso destra ad basse temperature e a sinistra con alte temperature. Il composto deve essere basico in modo tale da garantire una reazione con l'acido da estrarre dalla miscela. A tal proposito non è possibile utilizzare una base forte in quanto non sarebbe possibile successivamente tornare verso i prodotti spostando l'equilibrio verso sinistra nella fase di desorbimento. Come base debole si possono utilizzare delle basi inorganiche che però danno dei problemi. Operando a temperature differenti tra la fase di assorbimento e quella di rigenerazione, viene a sussistere un problema di *uniformità di temperature*.

Capacità di assorbimento dipende dal concentrazione della soluzione e non dalla pressione parziale

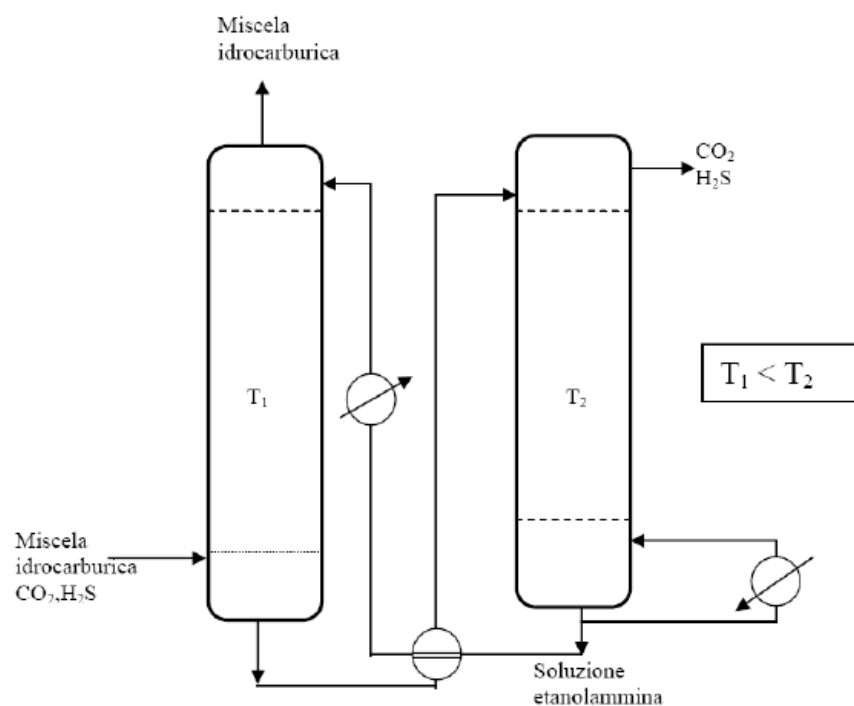
Assorbimento con etanolammine in soluzione acquosa:



Ricordiamo che l'assorbimento chimico spinge le condizioni operative vicino al limite di solubilità del soluto e di conseguenza avendo un range di temperatura molto ampio è possibile la formazione di cristalli (fase solida indesiderata poichè diluisce la soluzione). Questo problema non sussiste se

Da un punto di vista impiantistico invece, analogamente a quanto visto per l'assorbimento fisico si procede anche questa volta su due colonne una in assorbimento ed una in desorbimento. Il parametro cruciale per passare da una all'altra fase questa volta non è più la pressione ma la temperatura.

La miscela idrocarburica viene iniettata in controcorrente attraverso un riempimento con una soluzione di DEA (in concentrazioni 1:1 circa) la quale una volta satura procede nella colonna di desorbimento per la sua rigenerazione oltre che un recupero termico. Quindi lo schema di processo è analogo a quello utilizzato nell'assorbimento fisico come è possibile vedere nell'immagine che segue.



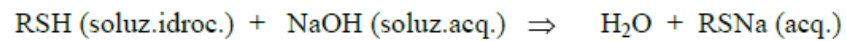
Di per se l'assorbimento può essere condotto anche con altre tipologie di solventi organici ma più del 90% delle desolforazioni viene condotto con DEA.

Desolfurazione della frazione liquida

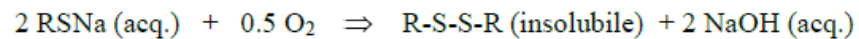
Questo tipo di processo può essere mirato a differenti scopi. Un obiettivo potrebbe essere quello di rimuovere semplicemente i mercaptani in quanto si vuole eliminare la capacità corrosiva che hanno questi composti sciolti negli idrocarburi poichè sciolti in acqua hanno una certa capacità corrosiva (aggressività). Quando si rimuove la componente solforata si parla di *addolcimento*. Quando una miscela viene addolcita essa subisce un processo tramite il quale o si rimuove o si modifica la

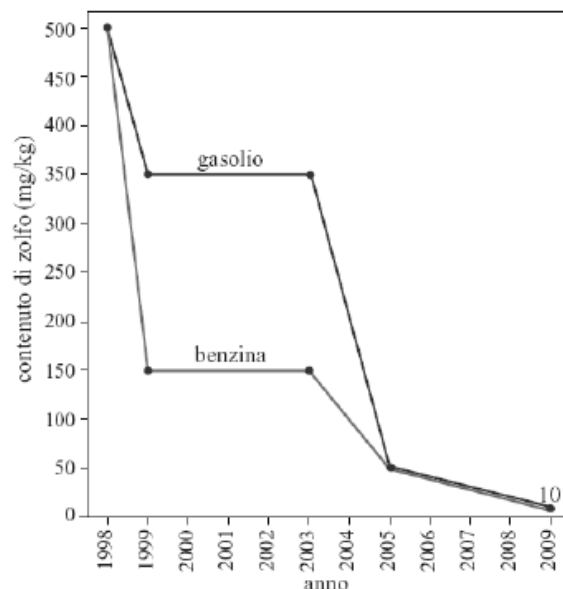
soluzione acquosa contenente una base di sodio restituendo mercapturo di sodio. La soluzione che lo contiene è rigenerabile facendovi gorgogliare dell'aria all'interno. In questo modo il mercapturo reagisce con l'ossigeno formando un disolfuro e rigenera la soda. Considerando che il disolfuro è insolubile in acqua si stratifica sulla soluzione acquosa; in questo modo è possibile rimuovere il solfuro e recuperare la soluzione di idrossido di sodio la quale deve essere riutilizzata nel processo. Questo processo è molto efficace ma ha un inconveniente che coinvolga la perdita di idrocarburi poichè il disolfuro trascina con se dei gruppi metilici.

- Rimozione dei mercaptani (Merox)



e la soluzione acquosa è rigenerata con aria (catalisi da complessi di Fe o Co):





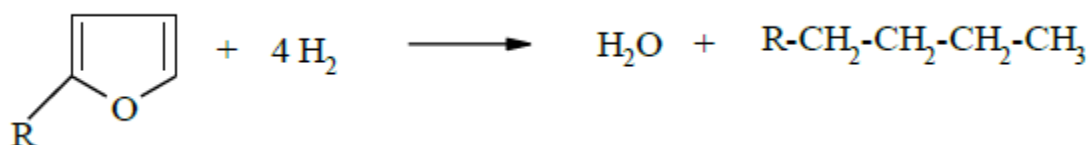
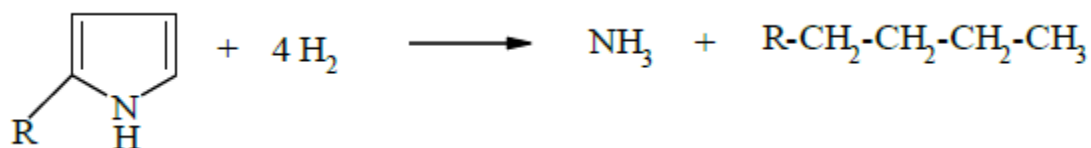
Si è infatti passati da 500 ppm a sole 10 ppm e questa diminuzione è il frutto di normative che sanciscono i limiti di alcune sostanze prodotte dalla combustione di carburanti in atmosfera che provocano piogge acide ed altri tipi di inquinamento.

L'idrogenazione può anche essere scollegata dalla desolforazione infatti in ambiti abbastanza diversificati potrebbe esserci la necessità di idrogenare senza desolforare. In tabella sono riportati diversi esempi:

Trattamenti di raffineria con idrogeno

Reazione principale	Frazione	Miglioramento qualità
Idrogenazione	Cherosene, jet-fuel	Idrogenazione aromatici per punto fumo
	Gasolio (Diesel)	Idrogenazione aromatici per Indice di Cetano
	Carica a cracking	Idrogenazione aromatici per riduzione coking
	Benzine da cracking	Idrogenazione olefine per stabilità da gomme
Idrodesolforazione	Cariche per catalisi	Eliminazione veleno del catalizzatore (S, N)
	Combustibili	Adeguamento a specifiche di prodotto

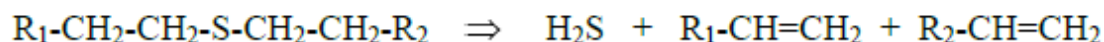
Ad esempio nei cheroseni con punto di fumo particolarmente basso (legato generalmente alla presenza di aromatici nelle miscele idrocarburiche) mediante una idrogenazione si saturano i legami dei carboni degli aromatici alzando in modo marcato il punto di fumo.



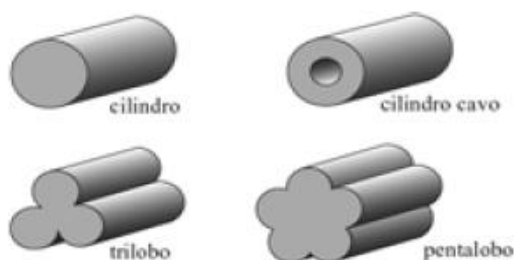
Dato che questi composti sono presenti in maniera preponderante nei tagli pesanti del greggio la loro rimozione è ovviamente più spostata su olio leggero e cherosene oltre che al residuo.

Quando l'idrogeno non è sufficiente a garantire l'idrogenazione dello zolfo, le condizioni sono tali da far avvenire la reazione di idrogenazione in modo endogeno. C'è cioè liberazione di idrogeno dalle stesso molecole che devono essere desolforate e successivamente la formazione di H₂S e Olefine.

Se H₂ non è a sufficiente pressione, nel reattore si ha idrogenazione con H endogeno:



I catalizzatori utilizzati sono abbastanza particolari in quanto sono gli unici tipi ad essere insensibili allo zolfo proveniente dall'H₂S. La distribuzione sulla superficie non è casuale ma viene effettuata in modo tale da ottenere la massima superficie specifica; di conseguenza a seconda delle situazioni il catalizzatore può essere impilato a cilindro, cilindro cavo e altri. Le forme più frequentemente utilizzate sono quelle riportate in figura.

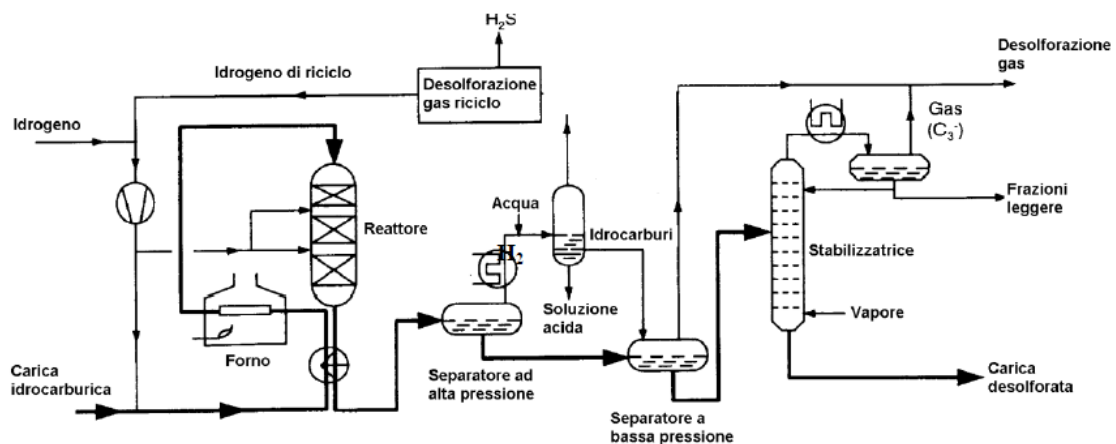


La forma regolare del catalizzatore non solo rende più efficace ed efficiente il processo ma facilita le fasi di loro carica e scarica.

Il catalizzatore è sostanzialmente costituito da ossido di molibdeno, che date le condizioni operative viene accoppiato all'ossido di cobalto. Quest'ultimo è un inibitore di sinterizzazione, e in altre

Nel diagramma termodinamico si mette in relazione in ordinata il logaritmo della costante di equilibrio esotermico con in ascissa l'inverso della temperatura. Le condizioni più sfavorevoli si trovano a temperature molto elevate, infatti le reazioni sono favorite a temperature inferiori ai 600°C; questo tuttavia non avviene per tutte le idrogenazioni. Questa temperatura limite è stata trovata come descritto dalla linea arancione nel disegno di sopra (ho intersecato la retta per la costante di equilibrio a 1 e la retta di equilibrio per il composto D e ho letto la temperatura in quel punto), ma per le condizioni operative si utilizza la temperatura di 400°C con un eccesso di idrogeno per spostare l'equilibrio.

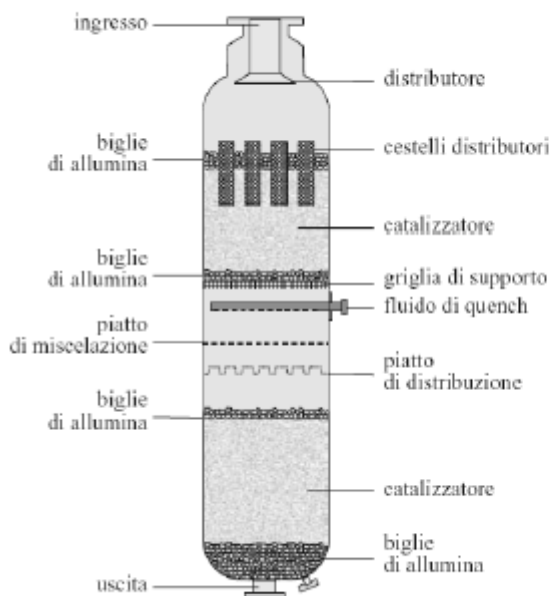
Lo schema del processo è quello mostrato in figura:



Schema di processo di idrodesolforazione di cariche medie (gasoli).
Reattore adiabatico trickle-bed con raffreddamenti fra gli strati per controllo temperatura.

All'interno del reattore si sviluppa una reazione esotermica e l'equilibrio viene spostato verso destra sia per l'eccesso di idrogeno che per il raffreddamento del reattore stesso (alimentazione di carica fredda). In realtà a seconda del tipo di carica e a seconda della percentuale di zolfo che contiene la carica si agirà con un raffreddamento interno o meno del reattore ed in generale si tende a non avere un reattore adiabatico.

La carica idrocarburica viene miscelata con idrogeno proveniente dal reforming (non puro); il tutto viene portato alla temperatura di processo e portato al reattore. In quest'ultimo generalmente c'è una reazione eterogenea in quanto il reattore è solido mentre la carica è liquida, ma se l'alimentazione è sufficientemente bassobollente (benzina o cherosene) si ha addirittura un sistema trifasico abbastanza complesso che attraversa i letti catalitici. Gran parte dell' H_2S e dell'idrogeno vengono normalmente solubilizzati nella miscela liquida poiché siamo a pressioni abbastanza elevate (per lavorare con un eccesso di idrogeno si lavora intorno a 20/24 atm). A queste pressioni l' H_2S che si forma viene solubilizzato nella fase liquida (in parte anche l'idrogeno). Ovviamente i due gas hanno



Cariche leggere (benzine): reattore adiabatico letto fisso, alimentazione: vapore

Cariche medie (gasoli): reattore a strati adiabatici con alimentazione liquido-vapore

Cariche pesanti (oli combustibili): Due reattori per rigenerazione frequente catalizzatore e carica liquida

Rigenerazione catalizzatore (ogni anno circa):

- raffreddamento
- bonifica del reattore con N_2
- introduzione graduale piccole quantità di aria per combustione coke ($T_{max} : 480\text{ }^\circ\text{C}$)
- ossidazione con aria del catalizzatore

L'effetto sull'alimentazione della desolforazione è un effetto di diminuzione di densità: facendo riferimento ai tre distillati riportati in tabella (leggero medio e pesante) si nota che la carica rispetto al prodotto in uscita ha sempre una densità maggiore (ciò significa che a parità di massa ho un volume maggiore) e questo limita le perdite che si hanno nel processo. Non si ha una grossa perdita a livello economico poichè gli idrocarburi si vendono al volume. Il grado di desolforazione dipende ovviamente dal tipo di prodotto; ad esempio da una "benzina tipo" si può passare da uno 0,04 ad uno 0.0003 (si diminuisce di circa un fattore 100 la quantità di zolfo presente). Normalmente si deve sempre arrivare ad un prodotto che abbia le specifiche commerciali richieste. Le condizioni di processo che si possono utilizzare sono molto ampie: si va da 300 a 500°C da 10 a 70 atmosfere a seconda del tipo di obiettivo che si vuole raggiungere. Sono però da evitare le condizioni estreme e cioè la temperatura più alta e la pressione più bassa o la temperatura più bassa e la pressione più alta. In queste condizioni si hanno effetti negative per il processo. Basse temperature e alte pressioni danno luogo ad una idrogenazione anomala degli aromatici. Posso avere una forte idrogenazione degli aromatici e questo è negativo per le benzine. Nella situazione opposta sono nella situazione in cui l'idrogeno può non bastare per l'idrogenazione e quindi c'è idrogenazione per effetto endogeno, si libera lo zolfo dalle molecole che diventano insature. Questo dà luogo a ciclizzazione e aromatizzazione che è esattamente il contrario di ciò che voglio ottenere.

Produzione di Olefine Leggere

Questo capitolo rappresenta la linea di passaggio dalla raffineria alla petrolchimica. Quest'ultima si situa ai "bordi" della raffineria, utilizza i prodotti di raffineria e quindi molte volte è legato ad essa. Se vogliamo vedere le cose da un altro punto di vista possiamo dire che un impianto petrolchimico ha bisogno di materie prime idrocarburiche, e di conseguenza ha al suo interno una raffineria che produce la materia prima.

I processi petrolchimici rilevanti sono 2:

- *produzione di olefine* con cracking termico (steam cracking - cracking mediante vapore)
- *produzione di aromatici* come recupero di raffineria

Analizziamo il primo processo:

Quando si parla di olefine leggere si fa riferimento a etilene, propilene e butene, e in quest'ultima categoria rientrano diversi sottotipi di butene. In questa categoria non si va oltre i quattro atomi di carbonio in catena e quindi non si fa riferimento a composti oltre i buteni. Pentene ed esene sono anch'essi prodotti della petrolchimica ma normalmente sono utilizzati in miscela, mai come prodotti puri (a differenza dei composti appartenenti alla categoria delle olefine leggere). L'olefina di riferimento oggi è l'etilene in quanto ha il massimo livello produttivo, se si esclude l'ossigeno e l'azoto (che sono i due prodotti chimici più prodotti su scala mondiale), su scala globale. Per dare un'idea del processo basti pensare che in tutto il mondo nell'anno 2000 sono state prodotte 90 milioni di tonnellate di etilene, che corrispondono a circa 180 impianti in tutto il mondo. Con il passare degli anni la richiesta è aumentata costantemente al ritmo di +4.6% all'anno; questo è sostanzialmente dovuto al fatto che con l'avvento delle plastiche l'etilene rappresenta il primo candidato per la produzione dei polimeri. Principali impieghi dell'etilene sono schematizzati in figura.

Anche propano, butano, gasolio e altri possono essere utilizzati per la produzione di etilene ma di sicuro i più rilevanti a livello di quantità sono la benzina e l'etano. Queste due porzioni sono riferibili a due aree geografiche differenti : nel continente americano c'è infatti una grossa disponibilità di gas naturale (quindi di etano), mentre nei paesi europei c'è una grossa disponibilità di benzine quindi nel processo di steam cracking si utilizza la nafta per ottenere etilene.

In tutti i casi si nello steam cracking si ha produzione di olefine pesanti e non solo di etilene.

Per quanto riguarda la termodinamica di queste reazioni dobbiamo far riferimento al diagramma riportato di seguito che mette in relazione l'andamento dell'energia libera di Gibbs (energia di formazione per ogni atomo di carbonio nella molecola) con la temperatura. L'andamento che hanno i vari idrocarburi è abbastanza simile: tutti gli idrocarburi hanno energia libera crescente al crescere della temperatura a differenza dell'acetilene (etino). L'acetilene è un composto la cui energia di formazione decresce con l'aumentare della temperatura; in altre parole è un composto che rispetto a carbonio e idrogeno è tanto più stabile quanto la temperatura è alta. Questo significa che rispetto al carbonio e idrogeno (retta in 0 di riferimento(funzione di stato)) a basse temperature l'energia di formazione dell'acetilene è molto alta, viceversa per le alte temperature! Quando l'energia libera è alta significa che il composto è più stabile nella forma carbonio e idrogeno mentre se l'energia libera è bassa l'idrocarburo è più stabile nella sua forma base. Questo fa dell'acetilene un composto stabile ad alte temperature e molto instabile a basse temperature e lo rende un composto molto pericoloso (ha una temperatura di autoaccensione di 20°C).

Tutti gli altri idrocarburi hanno un andamento crescente all'aumentare della temperatura. Se ad esempio prendiamo il metano, notiamo subito che finché non arrivo alla temperatura di circa 550°C ha una energia libera di formazione che è inferiore rispetto a quella di carbonio e idrogeno. Questo implica che la reazione di formazione di metano è favorita fino ai 550°C mentre al di sopra di tale temperatura il metano diventa instabile rispetto a carbonio e idrogeno.

N.B.:Qualsiasi idrocarburo ad alta temperatura è instabile rispetto a carbonio e idrogeno!!

Quindi questo diagramma mi evidenzia al variare della temperatura la stabilità degli idrocarburi rispetto agli elementi che lo costituiscono.