

# Il petrolio

Il petrolio è fondamentalmente una miscela di idrocarburi e la composizione elementare del petrolio grezzo è abbastanza costante e indipendente dall'origine geografica.

Elemento	%
Carbonio	83 -87
Idrogeno	11.4 – 11.8
Zolfo	0.05 – 8
Ossigeno	0.05 – 3
Azoto	0.02 – 1.3

La valutazione di un grezzo non è comunque fatta sulla sua composizione elementare, ma sulla distribuzione delle **serie di idrocarburi presenti**

- **PARAFFINE** : idrocarburi saturi a catena aperta (ALCANI)
- **NAFTENI o CICLOPARAFFINE** : idrocarburi saturi contenenti almeno un anello (CICLOALCANI)
- **AROMATICI** : idrocarburi che contengono almeno un anello benzenico
- **NON SATURI o OLEFINE** : idrocarburi nei quali 2 o più atomi di C sono tenuti insieme da legami doppi o tripli (ALCHENI e ALCHINI).

# Paraffine

Gli idrocarburi paraffinici non sono altro che gli alcani  $C_nH_{2n+2}$  e possono essere suddivisi in due classi:

**n-paraffine a catena lineare**

**Iso-paraffine a catena ramificata**

Nei grezzi sono presenti tutte le n-paraffine a partire da C1 fino a C30 .

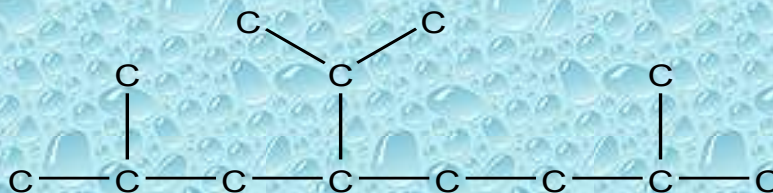
Le isoparaffine presentano invece il fenomeno dell'isomeria: esistono cioè diversi idrocarburi a catena ramificata.

Particolarmente abbondanti sono le monometilparaffine, le dimetilparaffine e le trimetilparaffine cioè paraffine con attaccati lateralmente alla catena principale uno, due o tre gruppi metili ( $\cdot CH_3$ ).

Esempio di n-paraffina



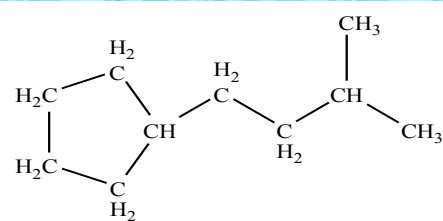
Esempio di iso-paraffina



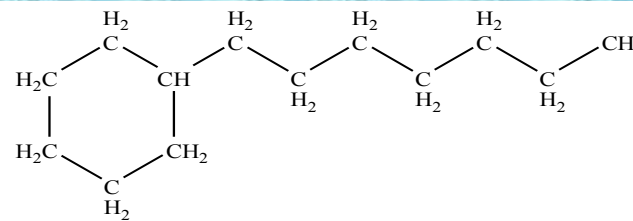
# NAFTENI o CICLOPARAFFINE

**Gli idrocarburi naftenici sono idrocarburi saturi costituiti da uno o più anelli di atomi di carbonio, ai quali possono essere unite catene laterali paraffiniche.**

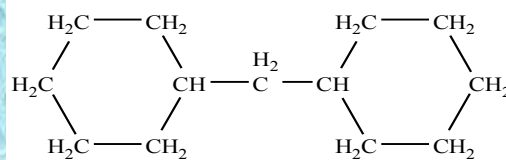
La formula generale è  $C_nH_{2n+2-2Rn}$  in cui  $Rn$  è il numero di anelli presenti nella molecola. Gli anelli più stabili sono quelli a 5 (ciclopentano) o 6 (cicloesano) atomi di C che si trovano infatti in abbondanza nei petroli.



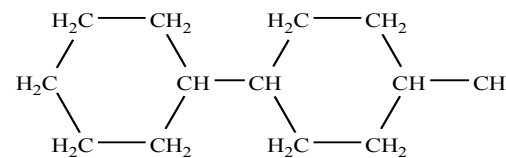
Alchilciclopentano



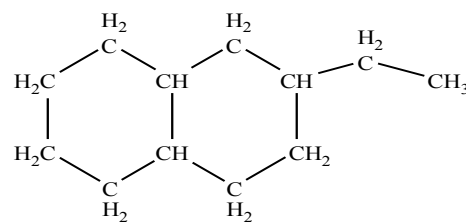
Alchilcicloesano



Alcan dicioesil



Nafteni coniugati



Nafteni condensati



# Idrocarburi Aromatici

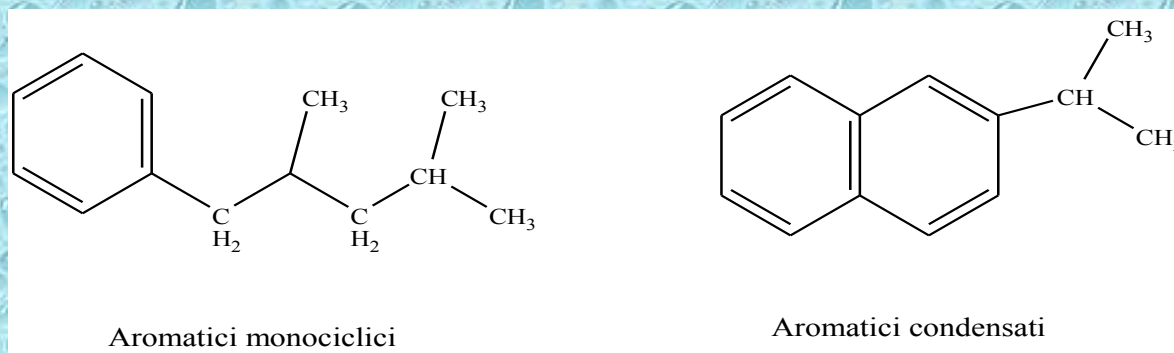
Gli idrocarburi aromatici contengono nella molecola uno o più anelli aromatici ai quali possono essere unite catene laterali paraffiniche e/o anelli saturi.

Nelle frazioni leggere di petrolio i soli aromatici presenti sono il benzene  $C_6H_6$  e alcuni alchilbenzeni come il toluene  $C_6H_5-CH_3$ .

Si distinguono diverse classi:

**1) ad anelli isolati; 2) ad anelli pericondensati; 3) ad anelli catacondensati.**

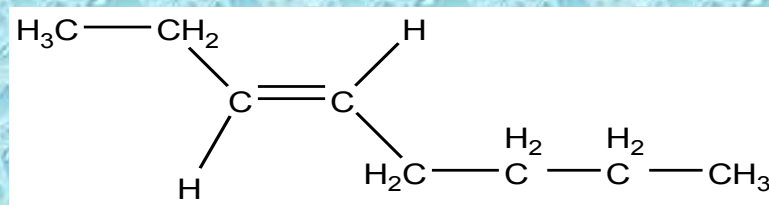
Questi ultimi, che hanno due atomi di C vicini in comune tra due anelli (naftalina, fenantrene, antracene ecc.), sono particolarmente abbondanti nei grezzi



# Idrocarburi non saturi

Gli idrocarburi non saturi **non costituiscono una componente fondamentale nella composizione del grezzo.**

Essi sono invece presenti in percentuali rilevanti nei prodotti di trasformazione termica e catalitica, come per esempio **le olefine** che sono idrocarburi insaturi caratterizzati dalla presenza di un doppio legame C=C.



## **COMPOSIZIONE DELLE FRAZIONI DI PETROLIO**

Le frazioni del petrolio vengono distinte per il **numero di atomi di carbonio** presenti nella catena, e per la loro **temperatura di ebollizione**.

Le frazioni più leggere sono ricche di **paraffine e nafteni**, mentre in quelle più pesanti predominano i **composti policiclici con anelli aromatici e naftenici**.

### **GAS INCONDENSABILI E LIQUEFACIBILI**

Nel petrolio grezzo possono essere presenti disciolti idrocarburi che nelle condizioni normali sono gassosi.

Si tratta prevalentemente di **propano, n-butano e isobutano**, i quali hanno punti di ebollizione molto bassi, rispettivamente  $-42.2$  ,  $-0.5$  ,  $-12$  °C, questi idrocarburi possono essere facilmente separati e recuperati dal grezzo.

### **DISTILLATI LEGGERI - BENZINE**

Si considerano leggere o bassobollenti le frazioni di petrolio, liquide a temperatura ambiente, che distillano a pressione atmosferica fino a  $200$  °C;

Sono idrocarburi il cui numero di atomi di carbonio è compreso  $5 \leq C \leq 10$



## Sono stati individuati oltre 130 idrocarburi che bollono in questo campo di temperature

Tabella. idrocarburi in benzine di prima distillazione (40-180 °C) % in volume.

Idrocarburo	Ponca oklaoma	East texas	Bradford penn.
2,2-Dim etilbutano	0.12	0.19	0.16
2,3-Dim etilbutano	0.25	0.46	0.16
<b>2-M etilp entano</b>	<b>1.24</b>	<b>2.67</b>	<b>3.73</b>
<b>3-M etilp entano</b>	<b>1.15</b>	<b>2.03</b>	<b>2.22</b>
<b>n-Esano</b>	<b>5.98</b>	<b>5.34</b>	<b>6.31</b>
2,2-Dim etilp entano	0.31	1.01	0.94
<b>2,3-Dim etilesano</b>	<b>3.58</b>	<b>3.91</b>	<b>3.00</b>
<b>3-M etilesano</b>	<b>1.09</b>	<b>1.29</b>	<b>1.65</b>
<b>n-Eptano</b>	<b>7.55</b>	<b>5.14</b>	<b>7.71</b>
Ciclopentano	0.15	0.31	0.23
<b>M etiliclop entano</b>	<b>2.88</b>	<b>4.03</b>	<b>1.5</b>
<b>Cicloesano</b>	<b>2.36</b>	<b>2.04</b>	<b>1.95</b>
1,1-Dim etilciclop entano	0.54	0.61	0.58
<b>Trans-1,3-D imetilciclop entano</b>	<b>3.94</b>	<b>4.34</b>	<b>1.64</b>
<b>Trans-1,2-D imetilciclop entano</b>	<b>1.35</b>	<b>1.74</b>	<b>1.54</b>
<b>M etilcicloesano</b>	<b>5.39</b>	<b>7.30</b>	<b>6.27</b>
Benzene	0.46	0.21	0.19
<b>Toluene</b>	<b>1.53</b>	<b>1.73</b>	<b>1.52</b>
Etilbenzene	0.56	0.68	0.26
p-Xilene	0.29	0.50	0.50
<b>m-Xilene</b>	<b>1.53</b>	<b>1.93</b>	<b>1.83</b>
o-Xilene	0.80	0.88	0.63
iso-Propilbenzene	0.21	0.16	0.10
n-Propilbenzene	0.24	0.23	0.16
1-metil-1-etilbenzene	0.51	0.57	0.52
1-metil-4-etilbenzene	0.19	0.26	0.19
1,3,5-trimetilbenzene	0.35	0.32	0.68
1-metil-2-etilbenzene	0.29	0.24	0.10
<b>1,2,4-trimetilbenzene</b>	<b>1.51</b>	<b>1.18</b>	<b>1.31</b>

## CHEROSENE

La frazione di petrolio grezzo che bolle all'incirca tra **175 °C e 275 °C** è chiamata cherosene. La maggior parte degli idrocarburi che la compongono hanno da **11 a 15 atomi di C per molecola**.

E' alquanto difficile separare e identificare i singoli componenti di questa frazione, e comunque l'uso che si fa di queste frazioni limita alquanto l'interesse di conoscerne la composizione e isolarne i singoli componenti.

Tra i **componenti di questa frazione** ci sono in quantità notevole **idrocarburi** relativamente complessi, **contenenti più di un anello naftenico o aromatico nella molecola**.

## GASOLIO

Ancora più complessa è la composizione del gasolio, che distilla nell'intervallo di temperatura tra **250 °C e 350 °C**, temperatura quest'ultima alla quale inizia la decomposizione termica dei componenti più pesanti a pressione atmosferica.

La frazione gasolio contiene idrocarburi compresi grosso modo tra **C15 e C25** e **contiene composti generalmente con struttura mista**, anche se sono presenti **idrocarburi solo paraffinici, solo naftenici o solo aromatici**.



## **DISTILLATI PESANTI**

**I distillati pesanti sono gli oli lubrificanti**, composti prevalentemente da idrocarburi a struttura mista tra **C25 e C40** .

Nelle molecole delle frazioni altobollenti è presente una parte paraffinica, si tratta in genere di una sola catena; **sistemi di anelli e di brevi ramificazioni tendono ad accumularsi soltanto alle estremità della catena principale.**

I costituenti della **paraffina solida** sono principalmente idrocarburi a catena lineare (n-paraffine) assieme a isoparaffine poco ramificate.

**Negli oli lubrificanti** le isoparaffine hanno catene con ramificazioni leggermente più lunghe, mentre i nafteni e gli aromatici possono avere anche altre ramificazioni brevi e, come già detto, sono in genere attaccati alle estremità della catena paraffinica; **a causa di queste ramificazioni gli oli lubrificanti hanno punti di solidificazione (o fusione) più bassi.**

## **BITUMI, ASFALTI, RESIDUI**

Questi prodotti, che costituiscono **il residuo della distillazione** più o meno spinta del grezzo, hanno **composizione particolarmente complessa**.

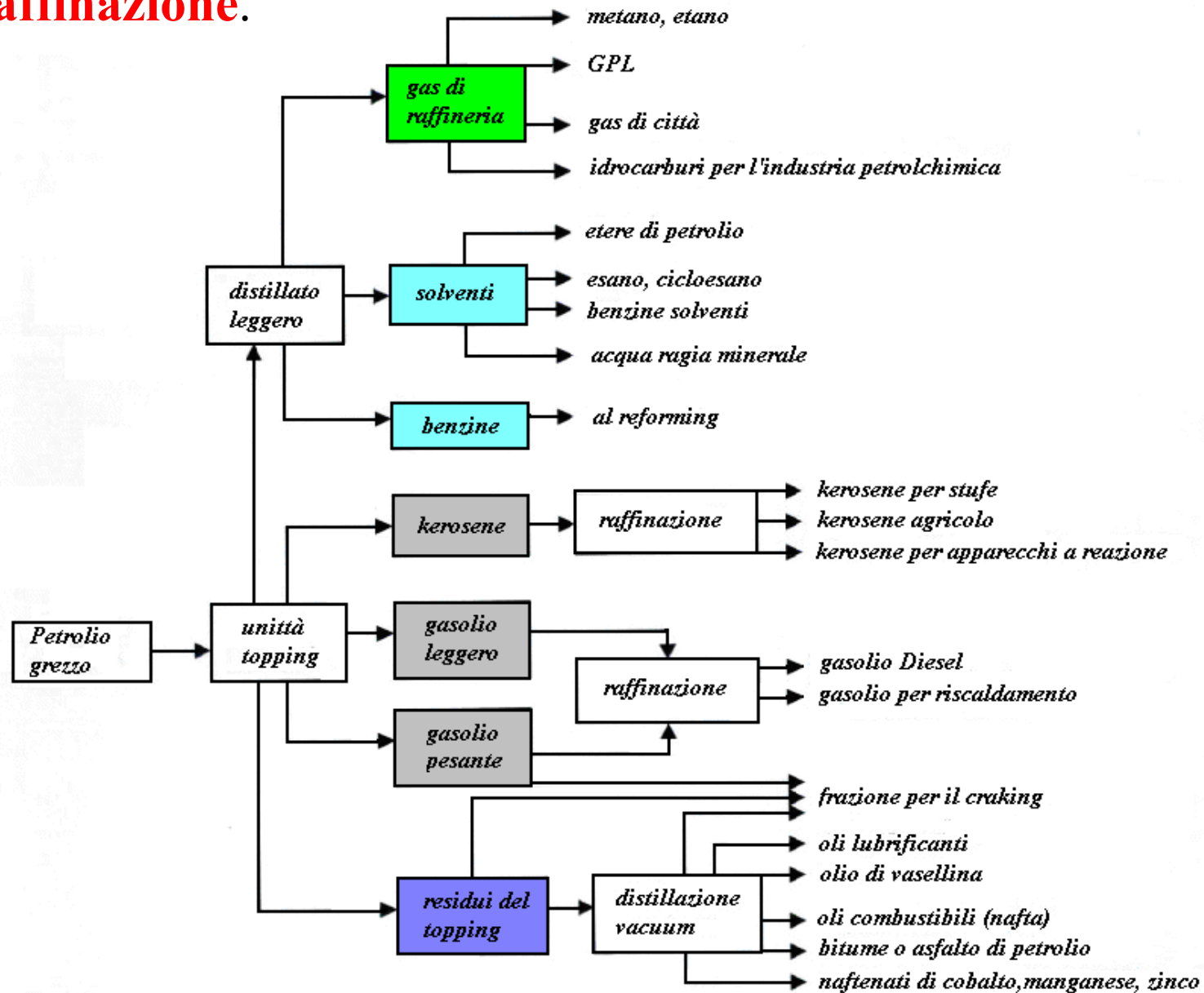
**Il loro peso molecolare medio** si trova nell'intervallo **tra 500 ed alcune migliaia**.

La classificazione dei bitumi e degli asfalti viene fatta considerando la solubilità in alcuni solventi: **malteni, asfalteni, carbeni, carboidi**.

Su questi materiali esercita una funzione notevole la presenza dell'azoto che in media è presente con due atomi per molecola.

Il complesso delle operazioni eseguite sul petrolio grezzo per ottenere la gamma di prodotti desiderati viene definito

## Raffinazione.





## Le operazioni fisiche

Riscaldamento, vaporizzazione e condensazione, raffreddamento, queste operazioni costituiscono il processo di **distillazione**.

## Le operazioni chimiche

Per migliorare la quantità e la qualità dei prodotti semifiniti ottenibili direttamente dal grezzo, si eseguono sulle frazioni ottenute due specie di operazioni chimiche:

- **operazioni che hanno lo scopo di cambiare le proprietà e le rese di alcune frazioni di petrolio**. Esse prendono il nome generico di **conversione** e costituiscono i **processi di cracking, reforming, alchilazione**.

- **operazioni che servono ad eliminare sia le impurità contenute inizialmente nel grezzo, sia quelle introdotte durante la lavorazione**. Esse prendono il nome di **trattamento** (**desolforazione, addolcimento, lavaggio**).

## Distillazione o Topping

- **Topping a residuo lungo** in cui il grezzo viene ridotto al 25-60 % del suo volume iniziale.

Questo tipo di topping può essere condotto in uno o due stadi di distillazione, di cui il primo a **pressione quasi atmosferica** ed il secondo **sotto vuoto**.

Il residuo è in genere un olio pesante usato come combustibile industriale o per le navi.

- **Topping a residuo corto** in cui il grezzo viene ridotto al 10-20% del volume iniziale.

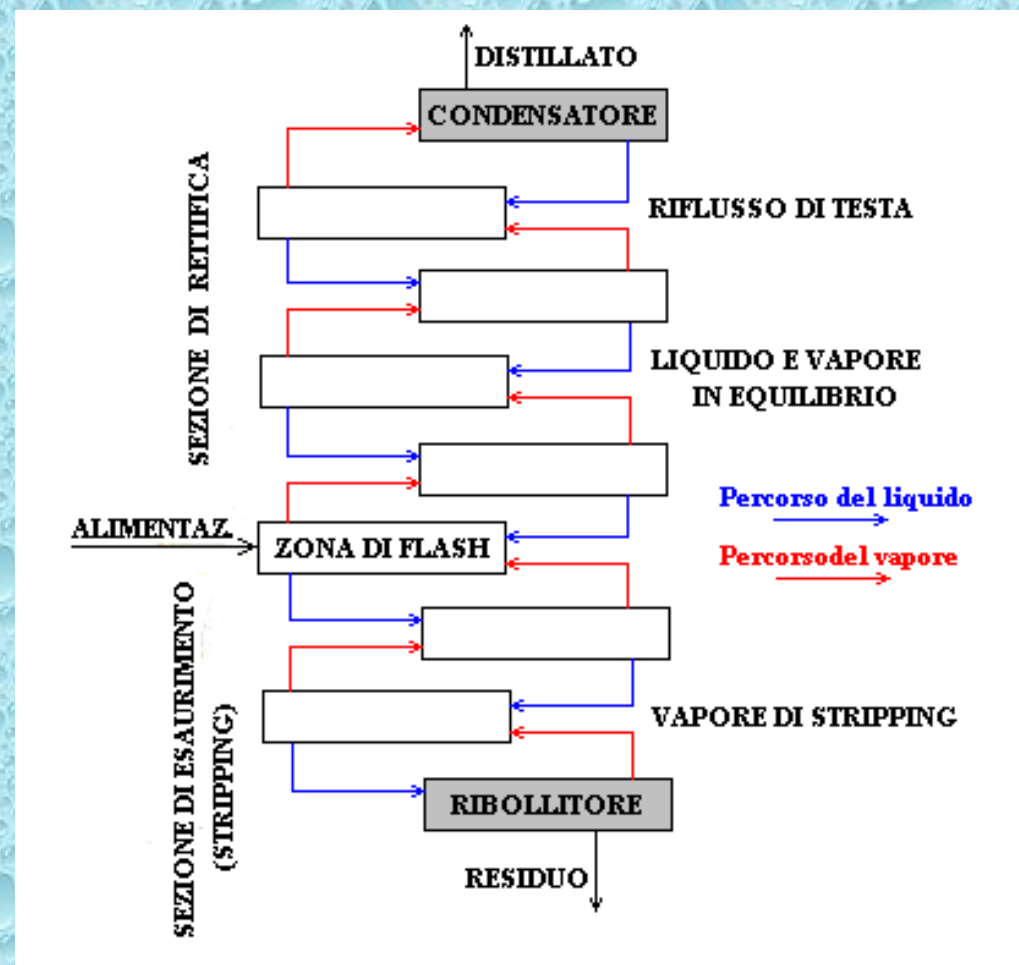
La distillazione avviene sempre in due fasi, solo che dallo stadio atmosferico si ricavano distillati leggeri, e la parte rimanente viene poi distillato sotto vuoto per produrre **gasolio, oli lubrificanti** e bitume.

## La scelta del tipo di topping è fatta in base alla composizione del Grezzo.

- ◆ I grezzi a base paraffinica sono quasi sempre lavorati con il Topping a residuo corto, in quanto forniscono oli lubrificanti ad alto indice di viscosità (fino a 100),
- ◆ mentre altri tipi di grezzo, che forniscono tagli lubrificanti a basso indice di viscosità e per i quali l'innalzamento dell'indice di viscosità è ottenuto con additivi costosi si preferisce un topping a residuo lungo.



## Schema della colonna di frazionamento

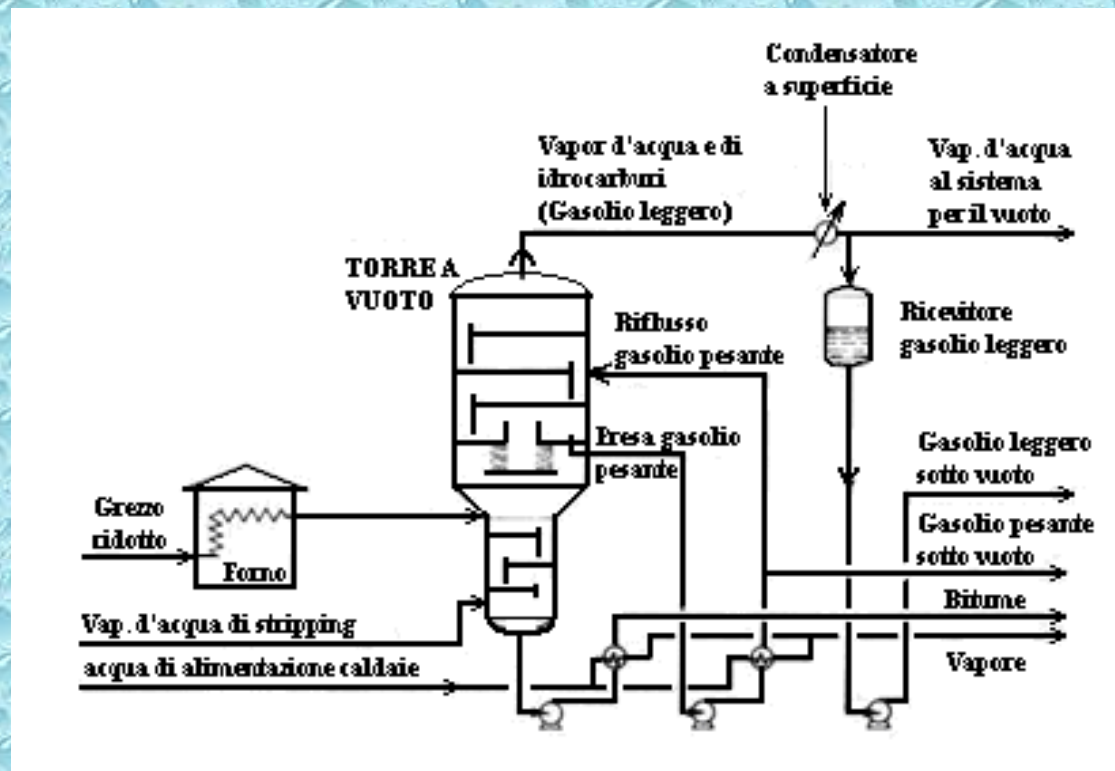


Idrocarburo	Temperatura di ebollizione (°C)
Pentano	36
Esano	68
Eptano	98
Ottano	125
Nonano	150
Decano	174

## Distillazione sotto vuoto

La bassa pressione serve a poter vaporizzare le componenti più altobollenti della miscela senza dover raggiungere temperature pericolose per la stabilità termica degli idrocarburi.

Si usa vapor d'acqua per abbassare ulteriormente la pressione parziale degli idrocarburi vaporizzati e quindi il loro punto di ebollizione.

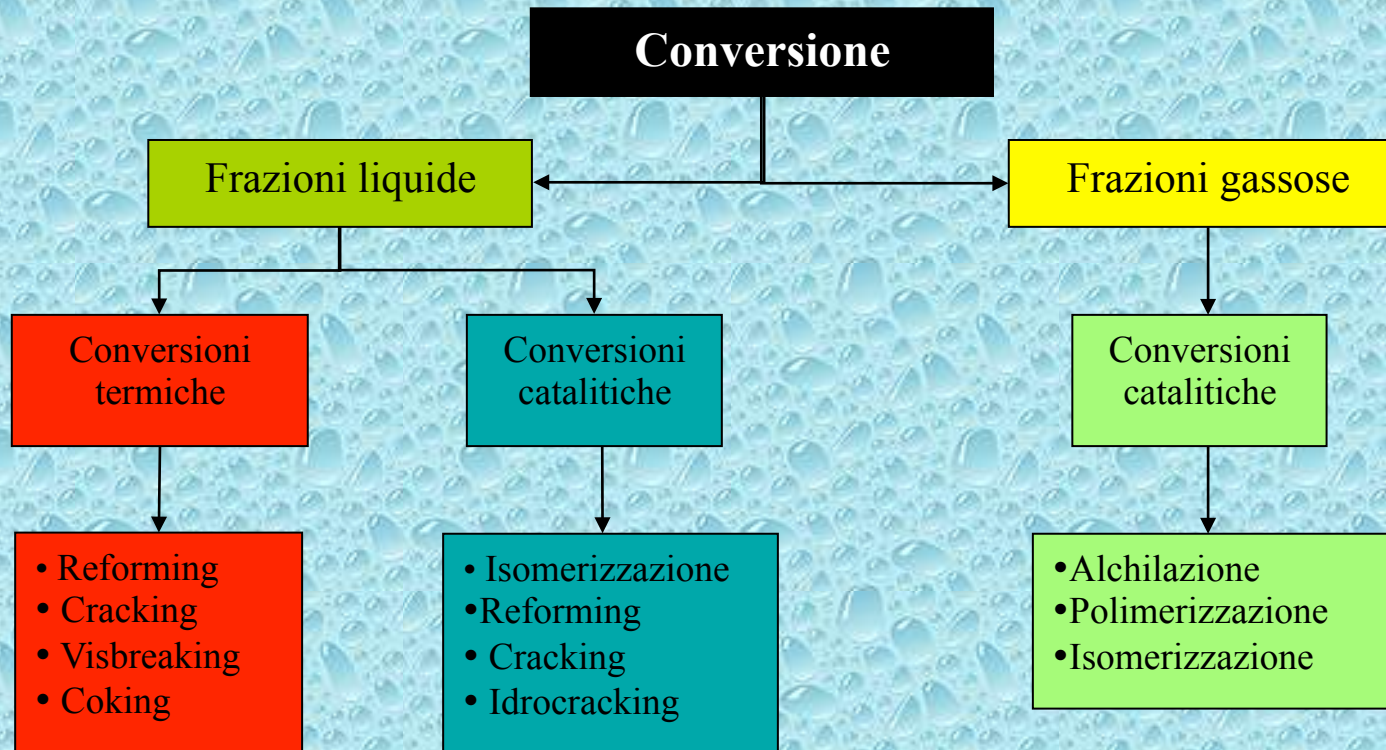


In questi tipi di impianti bisogna provvedere con continuità ad eliminare gli incondensabili in quanto farebbero aumentare la pressione.

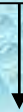
# I trattamenti chimici

## Processi di CONVERSIONE

Le operazioni di conversione eseguite su **frazioni liquide** possono essere sia **termiche** che **catalitiche**, mentre quelle eseguite su **frazioni gassose** sono sempre **catalitiche**



Scopo





## La conversione delle frazioni liquide può avere uno dei seguenti scopi:

- 1) **modificare le qualità delle benzine leggere** di prima distillazione per aumentarne il numero di ottano (N.O.). Queste frazioni distillano tra **28 °C e 75-85 °C**, sono costituite prevalentemente da **pentani ed esani** e hanno un basso N.O.. Tali frazioni vengono generalmente mescolate con benzine ad elevato N.O. Su queste benzine si esegue il trattamento di **ISOMERIZZAZIONE**.
- 2) **modificare la qualità delle benzine pesanti** di prima distillazione per aumentarne il N.O.  
Queste frazioni distillano tra un **minimo di 75-85 °C e un massimo di 165-205 °C**, sono costituite da **idrocarburi da 6 a 11 atomi di C** ed hanno N.O. bassi. Su queste benzine si esegue il trattamento di **REFORMING**.
- 3) **modificare la qualità delle frazioni costituite da distillati medi e pesanti** per cambiare radicalmente le rese e il valore dei prodotti. Queste frazioni distillano tra un **minimo di 170-200 °C e un massimo di 350-550 °C**, sono costituite da miscele di idrocarburi con **10-14 atomi di C (cheroseni)** fino a miscele con **20-30 atomi di C (gasoli)**. L'operazione di conversione che si esegue su queste frazioni è il **CRACKING** che può essere più o meno complesso in base al materiale da convertire.
- 4) **modificare la qualità delle frazioni residue** a seconda delle caratteristiche, per scopi particolari. Si adotteranno in tal caso operazioni di **VISBREAKING, COKING, HYDROCRACKING**.

## REFORMING TERMICO.

Scopo del trattamento è quello di alterare la struttura delle molecole di idrocarburi da 6 a 11 atomi di C per ricomporle in molecole di struttura diversa, in parte più piccole e con un N.O. più elevato.

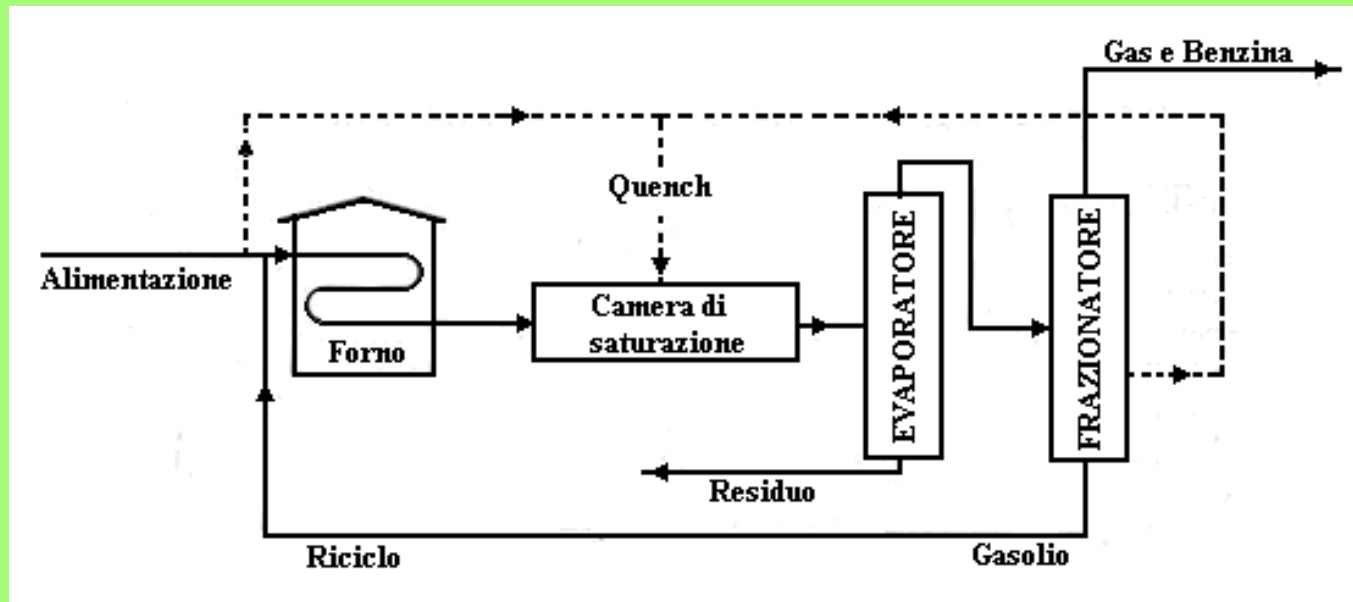
Data la natura refrattaria degli idrocarburi basso-bollenti **tale reforming esige condizioni di esercizio molto severe.**

In questo tipo di reforming il N.O. delle benzine viene incrementato essenzialmente mediante la conversione di paraffine in olefine attraverso reazioni di **cracking e deidrogenazione.**

Viste le rese superiori e la facilità di utilizzo del reforming catalitico, possiamo affermare che quello termico non viene più usato.

## CRACKING TERMICO

Questo processo **decompone le molecole di idrocarburi con 15-30 atomi di C** in molecole più piccole. Il processo ha luogo a temperatura elevata (**370-380 °C**) e a pressione media (**14-35 kg/cm<sup>2</sup>**) e da esso si ottengono essenzialmente gas, benzina e residuo.



Le frazioni non decomposte nel primo passaggio attraverso i forni vengono riciclate fino ad esaurimento.

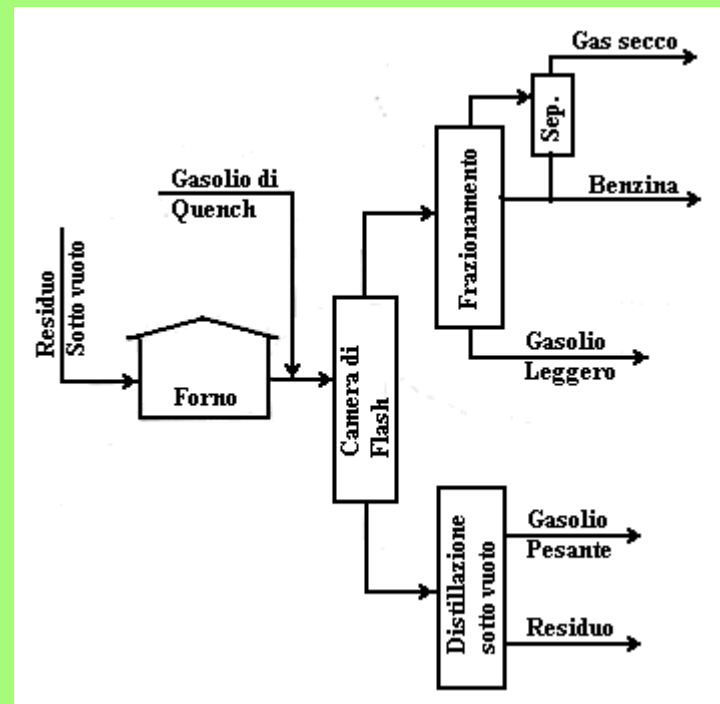
Il materiale che ricircola si arricchisce pian piano di molecole insature e altamente reattive che polimerizzano e vengono prelevate sotto forma di residuo (asfalto).

**Oggi il cracking catalitico ha preso il posto di quello termico** per ragioni di velocità di produzione e di risparmio energetico; il cracking termico viene usato solo per decomporre ulteriormente in gas e benzina alcuni residui e distillati ottenuti da processi di cracking catalitico.



## VISBREAKING

E' un processo di conversione termica non troppo severo, che ha l'effetto di abbassare la viscosità del residuo, diminuendo la resa di quest'ultimo e producendo una certa quantità di gas, benzina e gasolio.



In questo processo non si usa la ricircolazione per due motivi:

1. perchè l'alimentazione è così pesante che il materiale si decomporrebbe eccessivamente nei passaggi successivi;
2. perchè le condizioni operative non sono così severe da poter compiere nel secondo ciclo quello che non è stato compiuto nel primo

## COKING

Anche il coking è un **processo di cracking** in condizioni operative non molto severe. Una parte delle **reazioni si lasciano avvenire nei forni tubolari**, e i prodotti di reazione vengono mantenuti costantemente nelle condizioni di cracking per un tempo abbastanza lungo in modo da permettere alle reazioni di polimerizzazione di avvenire, per produrre coke.

Esistono due tipi di coking:

- 1) il **coking fluido è un processo continuo**, che produce più gasolio ma meno gas, benzina e coke.  
Le benzine hanno un N.O. piuttosto elevato e possono essere sottoposte a reforming catalitico.
- 2) il **coking ritardato è un processo semi-continuo** che produce meno gasolio ma molto più coke. Anche le rese in gas e benzina sono elevate anche se il N.O. di queste è più basso.

# CONVERSIONI CATALITICHE

**ISOMERIZZAZIONE** - E' il metodo più efficace per innalzare il N.O. di una benzina senza perdite.

E' l'unico vero processo di reforming perchè tutte le altre reazioni che hanno luogo nel convenzionale reforming spezzano le molecole in frammenti invece di ramificarle.

**L'isomerizzazione delle n-paraffine può essere condotta in due modi:**

**1) a basse temperature con catalizzatori molto attivi;** si usa in genere  $\text{AlCl}_3$  in soluzione liquida con  $\text{SbCl}_3$  o con benzene e attivato con acido cloridrico.

Le temperature di reazione variano da **40-100 °C** e le pressioni da **20-50 atm**.

Nel reattore si invia **idrogeno** per inibire reazioni secondarie di cracking.

**2) ad alte temperature con catalizzatori meno attivi;** si usano in questo caso **catalizzatori a base di platino su un supporto di allumina.**

Il rapporto tra iso/n aumenta col diminuire della temperatura, quindi sarebbe opportuno lavorare a basse T, il problema è che la velocità di reazione risulta sensibilmente rallentata.

Le temperature di reazione possono giungere fino a **370-480 °C** e le pressioni sono sempre fra **20-50 atm**, le reazioni si fanno sempre avvenire **in atmosfera di  $\text{H}_2$ .**



## REFORMING CATALITICO

L'effetto principale di questo procedimento è quello di convertire quanto più possibile gli idrocarburi leggeri e pesanti in aromatici e isoparaffine, aumentando il N.O.

Componenti	% in Volume Prima del Reforming	% in Volume Dopo del Reforming
n-Paraffine	25	18
Iso-Paraffine	25	28
Nafteni	40	4
Aromatici	10	50
Totale	100	100

Tipo di reazione				
	Isomerizzazione	Deidrogenazione	Deidrociclizzazione	Idrocracking
<b>A) Paraffine</b>				
1) con 6-7 atomi di C con 6-7 atomi di C	→ isoparaffine		→ Aromatici + H <sub>2</sub>	
2) con 8-12 atomi di C				→ isoparaffine - H <sub>2</sub>
<b>B) Nafteni</b>				
1) ciclopentani	→ cicloesani	→ Aromatici + H <sub>2</sub>		
2) cicloesani		→ Aromatici + H <sub>2</sub>		

## CRACKING CATALITICO

Analogamente a quello termico è un processo per decomporre idrocarburi ad alto peso molecolare in composti a più basso peso molecolare.

Il cracking catalitico si svolge in fase vapore mentre quello termico in fase mista (liq. e gas.), inoltre si **ha minore produzione di H<sub>2</sub> e di n-paraffine** e **maggior produzione di isoparaffine;**

Si producono quindi maggiori quantità di benzine con elevato N.O. e si ha un minor residuo.

### I catalizzatori utilizzati.

**Catalizzatori naturali** sono le comuni argille; queste vengono trattate con acidi e macinate per essere ridotte nella forma e dimensioni desiderate, dopodiché vengono calcinate.

Esse contengono principalmente silice ed allumina in proporzioni variabili. La loro caratteristica principale è quella di fornire una maggiore resa in benzine, anche se il loro N.O. è inferiore a quello ottenibile con i catalizzatori sintetici.

**I catalizzatori sintetici** sono composti anch'essi di allumina e silice pura (trattati per evitare la presenza di altri elementi).

In generale questi sono più resistenti all'abrasione, si disattivano meno velocemente di quelli naturali, ma sono più costosi.

## CRACKING CATALITICO

### - Paraffine e Nafteni.

Le **isoparaffine** e **gli alchilnaftenici** sono gli idrocarburi più facili ad essere spezzati in frammenti di minor peso molecolare; **vengono prodotte olefine, paraffine e nafteni più piccoli.**

### - Olefine.

Sono gli idrocarburi che subiscono più facilmente l'isomerizzazione e il cracking; si decompongono velocemente in **gas e coke.**

### - Aromatici.

Gli **alchilaromatici** subiscono il cracking soltanto sulle catene laterali, dando luogo ad **aromatici di minor peso molecolare**, questo perché l'anello aromatico è molto stabile e resistente alle operazioni di cracking, **e idrocarburi leggeri.**

I prodotti che si ottengono sono:

- a) Negli **idrocarburi con un solo anello aromatico** il cracking catalitico delle catene laterali dà luogo a **gas e benzine leggere**, mentre gli anelli aromatici restanti formano in prevalenza le **benzine pesanti.**
- b) Negli **idrocarburi poliaromatici** invece le catene laterali vengono staccate completamente e vanno a formare **gas e benzina leggera**, mentre gli anelli aromatici vanno a formare i **gasoli da cracking.**



## **IDROCRACKING**

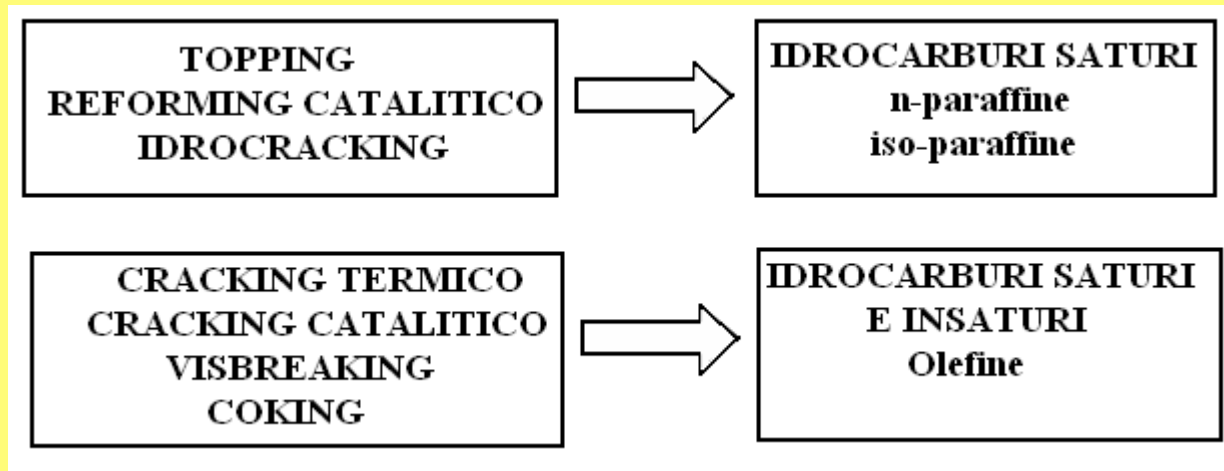
**L' idrocracking è un processo di cracking catalitico in corrente di idrogeno. Il suo scopo è dunque quello di convertire frazioni pesanti e di basso valore commerciale in frazioni leggere economicamente più redditizie.**

Le sue caratteristiche principali sono:

- L' idrogeno mantiene ad alti livelli l'attività e la selettività del catalizzatore, quindi si può lavorare a temperature non troppo alte con minore produzione di gas e soprattutto di coke che inibisce il catalizzatore.
- Il processo è molto flessibile, infatti semplicemente variando le condizioni operative di temperatura, pressione, flusso di H<sub>2</sub>, si riescono ad usare le più svariate alimentazioni.
- E' quindi possibile produrre senza difficoltà benzine, jet fuel, gasoli di alta qualità ecc.
- Gli idrocarburi finali, a differenza di quelli ottenuti col cracking termico, sono saturi grazie alla presenza della corrente di H<sub>2</sub> e formati per lo più da isomeri altamente ramificati.**

## FRAZIONI GASSOSE

Le operazioni di distillazione e conversione danno luogo a frazioni gassose la cui quantità e composizione dipendono dal grezzo di origine e dal processo di conversione: **TOPPING**



Queste frazioni gassose possono essere direttamente usate come combustibile oppure possono essere recuperate e convertite in frazioni liquide da impiegare come componenti nelle benzine ad alto N.O.

## ALCHILAZIONE

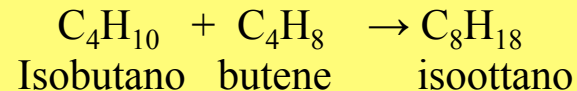
Il processo di alchilazione combina un idrocarburo saturo con uno insaturo, in presenza di un catalizzatore.

Gli idrocarburi usati sono l'**isobutano** proveniente dai processi di cracking e reforming e le **olefine con 3, 4 o 5 atomi di C** provenienti dai cracking termici.

L'alchilato che ne deriva possiede un più alto N.O. e costituisce un ottimo componente per le benzine.

I catalizzatori normalmente impiegati sono acido solforico o acido fluoridrico in concentrazioni anche superiori al 98%.

Lo schema tipico della reazione è il seguente:



## ISOMERIZZAZIONE

L'isomerizzazione delle frazioni gassose si applica al n-butano che viene trasformato in isobutano per sopperire alle crescenti richieste di tale componente nei processi di alchilazione catalitica delle olefine.