

# INDUSTRIA PETROLIFERA – 1° parte

APPUNTI E SCHEMI - versione#B2 - Prof.A.Tonini – [www.andytonini.com](http://www.andytonini.com)

**INDICE:** CARATTERISTICHE – TOPPING – VACUUM - BENZINE – RAFFINAZIONE DESOLFORAZIONE – APPENDICI – PRODOTTI -

**1- GENERALITA':** il petrolio è combustibile liquido di natura fossile, facilmente infiammabile, viscoso, di colore bruno-chiaro o nero e di odore sgradevole; si trova in natura nel sottosuolo a profondità che possono variare da poche decine a migliaia di metri. E' costituito da una miscela liquida di **idrocarburi (idc.)** liquidi gassosi e solidi, + composti organici, di S, Sali di Fe Mn V, acqua...;

■ **COMPOSIZIONE elementare media:** C:83-87%, H:11,4-11,8%, S:0,05-8%, O:0,05-3, N:0,02-1,3%, altri in piccole percentuali.

Un greggio è tanto più pregiato quanto più bassa è la sua densità e quanto minore è il suo contenuto in zolfo. [vedi **appendice**]

■ **COSTITUENTI IL PETROLIO GREZZO:**

- **IDROCARBURI** – alcani (paraffinici; C=1÷35atomi; lineari ramificati) cicloalcani(nafteni) aromatici;[no idc.insaturi].

- **ALTRI:** composti solforati ossigenati azotati. Composti con Me e Sali inorganici. Acqua.

■ **CLASSIFICAZIONE** dei GREGGI - secondo gli **idc.prevalenti**:

-P.**PARAFFINICI**:normal e iso alcani16%,Medio Or. Libia USA..; S, densità bassi;bene per oli lubrificanti, benz. basso N.O.

-P.**NAFTENICI**: (cicloalcani 10%; Russia Venezuela USA ...; S alto; per benz. pochi oli lubrif. Asfalto...)

-P.**ARENICI**:(idc.aromatici ≈8%; Borneo Irak Messico Russia...; per benzine, solventi...)

-P.**A BASE MISTA**:75%; i più comuni;

(in **appendice#1** curve di distillazione greggi e % prodotti ottenuti)

**CLASSIFICAZIONE PER DENSITA':**

densità dei greggi variabile per provenienza,

superiore a 0,75 kg/dm<sup>3</sup> (57°API), <1kg/dm<sup>3</sup>(acqua); greggi bassa densità = rese maggiori in prodotti leggeri.

■ **VALUTAZIONE TECNOLOGICA:** in base a indici quali densità, tenore di S, contenuto in idc.pesanti; fattore di caratterizzazione [vedi appendice]...

■ **ORIGINE:** decomposizione (fossilizzazione) di composti organici animali vegetali (fito zooplancton), in ambiente anaerobico, sotto pressione, a T<70°C,con catalizzatori minerali e biologici, in tempi lunghi (da 600milioni.anni ÷15mila anni).

■ **ESTRAZIONE:** giacimenti in trappole [rocce

impermeabili//sedimentarie//impermeabili] di rocce serbatoio sedimentarie porose o sabbiose, in strati [dall'alto: gas/petrolio/acqua salata]. Non tutto il petrolio presente in un giacimento viene recuperato, circa il 40% rimarrà nel giacimento sotto forma di una pellicola che ricopre tutti i pori del recettore; in media il petrolio recuperato, utilizzando il recupero primario e secondario, è intorno al 32%; si può aumentare questa percentuale con altri metodi detti di **recupero migliorati** ma che sono assai costosi e difficili da applicare e per questo poco usati.

■ **TRATTAMENTI A BOCCA DI POZZO:** primi trattamenti sul greggio estratto -

1 - **decantazione** = eliminazione di acqua/sabbia/gas;

2 - **dissalazione** con aggiunta di acqua (5-8%vol.), disemulsionanti, o soluzioni alcaline (per contenuto di sali>600ppm, causa di incrostazioni e corrosioni); si usa spesso anche un campo elettrico [fig.1] che per induzione elettrostatica provoca formazione di particelle più grandi (coalescenza) che si separano per gravità;

3 - **stabilizzazione** a caldo (eliminazione di gas) prima del trasporto (evita possibili bolle esplosive).

## 2- LAVORAZIONE DEL GREGGIO

operazioni industriali o di **raffineria**, per ottenere le varie **frazioni** o miscele di idrocarburi (idc.) di uso commerciale; **usi:** combustibili, materie prime della chimica.

► **DIAGRAMMA DI FLUSSO DELLA RAFFINERIA e LAVORAZIONI:** [descrizione breve]

**topping:** distillazione primaria a p.atmosferica;

**stabilizzazione:** separazione dei gas e gpl da fraz.leggere;

**splitting:** suddivisione delle benzine leggere;

**vacuum:** distillazione sotto vuoto del residuo topping;

**reforming:** trattamento su benzine per aumento del N.O.;

**cracking:** trattamento su oli pesanti;

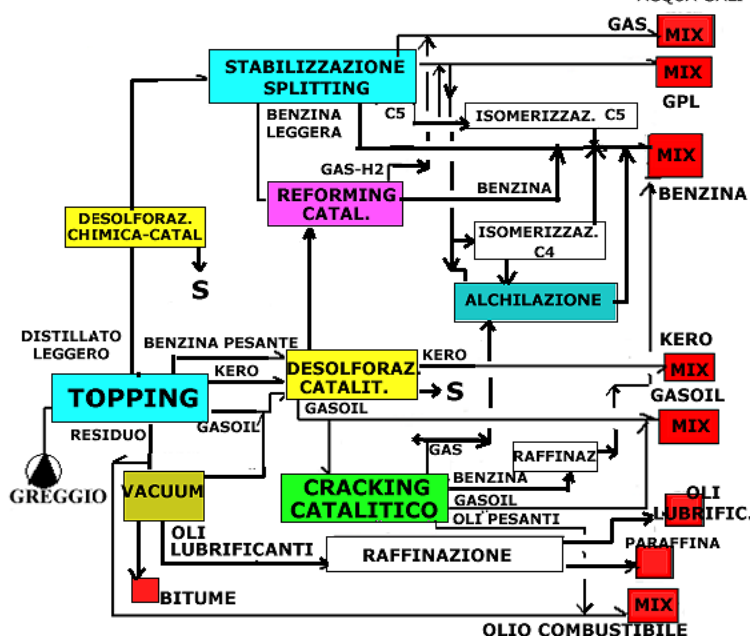
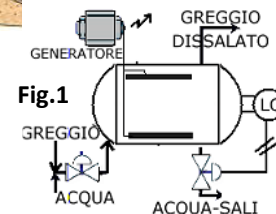
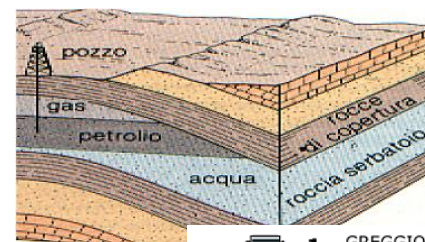
**isomerizzazione:**trattamento per produrre benzine altoN.O.

**alchilazione:** trattamento su gas per ottenere benzine;

**desolforazione** (o raffinazione):eliminaz.S e sost.nocive.



COMPONENTI PREVALENTI	PROVENIENZA	ZOLFO	BENZINE	LUBRIFICANTI	BITUMI
PARAFFINICI	LIBIA	poco	basso N.O	buoni	no
NAFTENICI	VENEZUELA	molto	poche e buone	cattivi	ottimo
AROMATICI	BORNEO		ottime	cattivi	



**PRODOTTI DI RAFFINERIA – elenco:** [vedi proprietà in **appendice#3**]

Gas incondensabili (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e idrocarburi C<sub>2</sub>); Gas liquefacibili (GPL, miscele C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>); Distillati leggeri per uso petrolchimico (virgin naphtha); Benzine per motori (autotrazione); Benzine solventi e idrocarburi aromatici singoli; Combustibili per aviogetti; Cherosene per motori, per riscaldamento e illuminazione; Gasolio per motori Diesel; Oli lubrificanti; Paraffina solida; Olio combustibile residuo; Paraffina; Bitume; Coke di petrolio. **[INIZIO]**

**3- TOPPING**

Distillazione primaria frazionata continua del greggio, a pressione atmosferica; produce frazioni gas incondensabili, GPL, benzine leggere pesanti, kerosene, gasoli, oli combustibili (residuo).

[→VEDI TAV. DISEGNO sotto]

DESCRIZIONE **TOPPING (C1)**: compressione iniziale del greggio a 30 bar, **preriscaldamento del greggio** con le frazioni uscenti dalla colonna (C1); vaporizzazione fino al 60% nel **forno** (360°C, 12 bar), espansione e introduzione nella zona **flash** (1/4 dell'altezza) a 350°C 1,5 bar (con aumento di % vaporizzato); distillazione continua con riflusso di testa, senza ribollitore di coda ma con introduzione di vapore H<sub>2</sub>O dal basso (che apporta calore, migliora la distillazione, abbassa la pressione parziale idc., strippa dal fondo gli idc.leggeri). Di solito è una colonna a piatti a campanelle-valvole-piatti forati-riempimento. [vedi apparecchiatura in doc.distillazione]

**FRAZIONE DI TESTA**: fraz.di testa leggera, condensata, separata dai gas (incondensabili, gpl,) e acqua, e riflussata in parte in colonna, in parte alimenta in pressione la colonna di stabilizzazione per separare GPL da benzine.

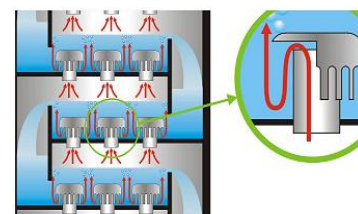
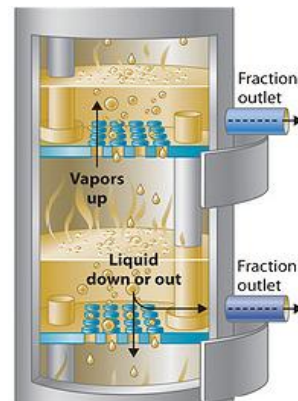
**COLONNA DI STABILIZZAZIONE (C2)**: distillazione in pressione (10-15 bar) con riflusso gpl liquido di testa, elimina dalle benzine gli idc.leggeri GPL, abbassando la tensione vapore delle benzine (più stabili a T ambiente); il ribollitore usa come fluido scaldante un riflusso intermedio PR1 della colonna C1.

**COLONNA DI SPLITTING (C3)**: distillazione a p atmosferica, per separare in 2 tagli, se richiesto, le benzine leggere: in testa (80°C) benzine alto N.O.; in coda (120°C) benzine da reforming, virgin naphta per industria dell'etilene,...

**FRAZIONI LATERALI DELLA C1**: frazioni da leggere a pesanti come da schema, introdotte in colonnine laterali di strippaggio (C4-7) con vap H<sub>2</sub>O, per recuperare e riciclare in colonna i trascinalenti di prodotti più leggeri;

**FRAZIONE DI CODA**: residuo del topping, olio combustibile, alle successive lavorazioni;

**RIFLUSSI INTERMEDI** (pumparounds PR1 PR2): uscite laterali di vapori, che diminuiscono il vol.vapori in colonna, controllando la temperatura di colonna (col. più stretta a pari capacità lavorativa); vengono usati per riscaldamento dei ribollitori delle col. C2 C3, e rientrano condensati in colonna nei piatti superiori all'uscita.

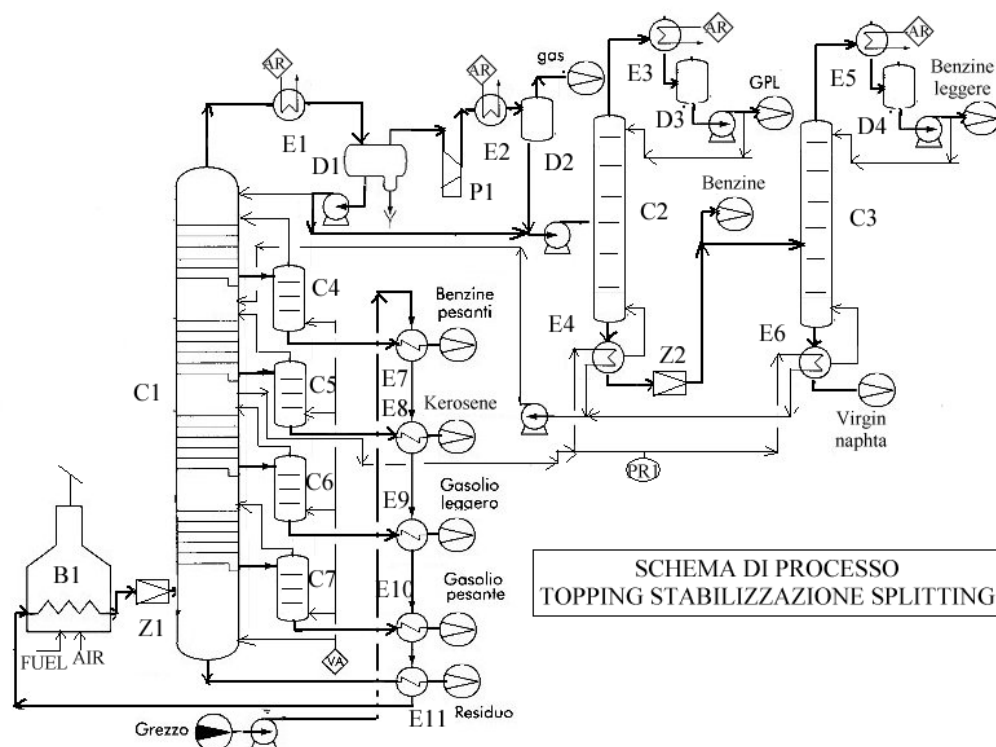


**SCHEMA DI PROCESSO TOPPING STABILIZZAZIONE SPLITTING**

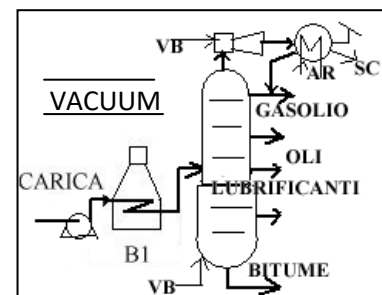
**LEGENDA:**

- B1 FORNO
- C1 COL.TOPPING
- C2 COL.STABILIZZAZ.
- C3 COL.SPLITTING
- C4-7COL.STRIPPING
- E1,2,3,5 CONDENSATORI
- E4,6 RIBOLLITORI
- E7-11 PRERISCALDATORI
- Z1,2 RIDUTTORI PRESS.
- D1-4 SERBATOI di CONDENSA

PR1: pumparound #1



SCHEMA DI PROCESSO TOPPING STABILIZZAZIONE SPLITTING



**4- VACUUM**

Distillazione sotto vuoto (0,30-0,80 bar) del residuo del topping (idc. alto peso molecolare): i prodotti che bollono a T>350°C subiscono un ulteriore frazionamento a T< e pressione ridotta, evitando possibili crackizzazioni e pirolisi, in presenza di vapore H<sub>2</sub>O. Il residuo del topping viene preriscaldato a 400°C a bassa pressione e inviato in colonna (di pochi piatti, di diametro grande e bassa altezza) dove si separano gasoli, oli lubrificanti, e una frazione pesante di fondo, il bitume.

[VEDI SCHEMA DI PROCESSO IN **APPENDICE#2**]

**[INIZIO]**

## 5- LE BENZINE - caratteristiche -

Miscuglio di idc.liquidi **C5-C11**, tipo alcani (-n e -iso) cicloalcani areni,  $\Delta T_{ebollizione}$  30°-210°C (leggere 30-120°C); densità: 0,72÷0,78 kg/dm<sup>3</sup>;dalla 1° distillazione se ne ottiene solo il 10-15%; altre quantità da processi di cracking e alchilazione;

USI: combustibili auto/avio; solventi (acqua ragia minerale, etere di petrolio);...

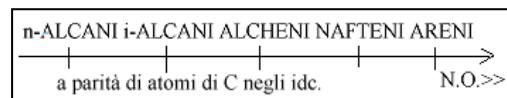
● **REQUISITI**: no composti di S (<0.1%), sali Metalli e prodotti resinosi; non eccessivamente volatili; potere antidetonante e Numero di Ottano N.O. opportuno; contenuti: Benzene: 1% (vol/vol) massimo; Aromatici: 35% (v/v) massimo; Olefine: 18% (v/v) massimo; Tenore di O<sub>2</sub>: 3,7% massimo; aggiunte MTBE+ETBE: 22% (v/v) massimo.

● **NUMERO DI OTTANO (N.O.)**: = resistenza alla detonazione o scoppio per compressione, prima della accensione: → perdita di potenza, avarie meccaniche...; → misurato per confronto di prestazioni di benzine varie in apparecchio motore standard con miscele n-C7(N.O.=0)/i-C8 (N.O.=100);

● **AUMENTO DEL N.O.**:

- 1- Modifica della composizione della miscela benzina, con processi di **cracking reforming alchilazione**;
- 2- Catalisi negativa = aggiunta di antidetonanti: MTBE (metilterzialbutiletere) o ETBE (etilterzialbutiletere) [vedi [appendice](#)];
- 3- Miscelazione (**blending**) con benzine ad alto N.O.

Benzine: da topping leggera(C5 C6 N.O.60-80) pesante(N.O.40-60); da cracking (N.O.85-95);da reforming (N.O.100); da alchilazione (N.O. 92-96). – [in appendice approfondimenti]



## 6 - TRATTAMENTI di RAFFINAZIONE delle frazioni petrolifere: trattamenti catalitici – chimici – estrattivi.

Sono trattamenti di **depurazione** delle frazioni prima dell'uso (soprattutto come combustibili), per eliminare composti **nocivi**:

-composti solforati (H<sub>2</sub>S RSH mercaptani RSSR disolfuri tiofene...) = danno cattivi odori, corrosione acida, sviluppo SO<sub>2</sub>...

-composti insaturi = possono polimerizzare, dare colori, odori, gomme...

-composti asfaltici = danno depositi resinosi.

**6A : METODI CATALITICI** – attivi su tutte le frazioni idc. -

**Hydrotreating** – idrodesolforazione – idrogenazione; reazioni **catalitiche** (ossidi Co/Mo + allumina) in presenza di H<sub>2</sub>; reattore a letto fisso, condizioni blande (p=30bar;T=350°C); severe (p=200bar;T=200°-500°)→cracking;

CARICA: gpl, benzine, kero, gasoil, **oli medi - pesanti**;

RISULTATI: depurazione, rimozione di composti di S (<0,1% kero; <0,3% gasoli...); recupero di S da gas acidi (→vedi proc.Claus).

REAZIONI: **H<sub>2</sub> + composti S (RHS RSSR...)**e altri → gas acidi (H<sub>2</sub>S)↑ + gas/liq. + idc.

es.: solfuri R-S-R' + 2 H<sub>2</sub> = R-H + R'-H + H<sub>2</sub>S

disolfuri R-S-S-R' + H<sub>2</sub> = R-H + H<sub>2</sub>S

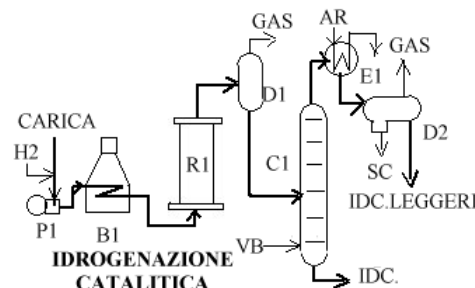
mercaptani R-SH + H<sub>2</sub> = R-H + H<sub>2</sub>S

composti N (RNR'; ...) + H<sub>2</sub> → NH<sub>3</sub>↑ + idc.

composti O (ROR, ROH,...) + H<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O↑ + idc.

idc. insaturi (RC=CR,...) + H<sub>2</sub> → idc. saturi

idc. asfaltici + H<sub>2</sub> → idc. idrogenati



**6B : METODI CHIMICI** - su benzine = **addolcimento** -

– PROCESSO **MEROX**: uso di soluzioni NaOH 20% + catalizzatori organici Fe (chelati)

CARICA: benzine [liq.], GPL – C4 [gas]; PROCESSO:

I) su **gas**: idc.gas[carica] + H<sub>2</sub>S + NaOH → Na<sub>2</sub>S (solubile) + H<sub>2</sub>O + idc.gas RH;

II) colonna di estrazione: idc.liq.[carica] + RSH + NaOH → RNa(mercapturo, solubile) + H<sub>2</sub>O + idc.RH

III) colonna di rigenerazione(a caldo): RNa + O<sub>2</sub>(aria) + H<sub>2</sub>O → RSSR↓(insolubili) + NaOH riciclata



**6C : METODI ESTRATTIVI**

**METODO ESTRAZIONE S/L**: percolazione delle frazioni **idc.liquide** (leggere) su adsorbenti solidi: zeoliti, terre attive, C attivo...; vengono estratti i composti di S e inquinanti, poi recuperati nel desorbimento;

**METODO ESTRAZIONE L/L**: estrazione o lavaggio delle frazioni **liquide** (leggere) con solventi selettivi e successivo desorbimento che libera gas acidi poveri; **solventi**: metanolo, alcanolammine (**DEA**),...;con recupero e riciclaggio del solvente.

Per recuperare H<sub>2</sub>S da **gas acidi poveri** si esegue sui gas un assorbimento con solventi selettivi (DEA - MEA) e successivo desorbimento: →i gas **ricchi** di H<sub>2</sub>S vengono inviati ai forni Claus.

■ **PROCESSO FORNI CLAUS**: recupero di S da **gas acidi** ricchi di H<sub>2</sub>S

(produzione di S fuso e SO<sub>2</sub> → ind.ac.solforico).

I) Prima fase: forno caldaia (B1) a T=850°C,

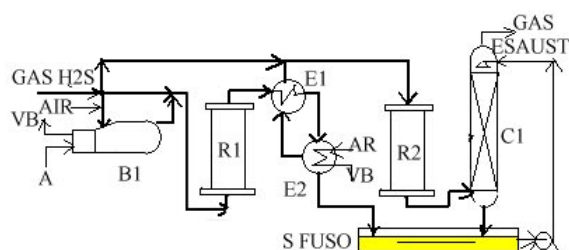
1/3 gas entrante H<sub>2</sub>S + aria eccesso (O<sub>2</sub>)→ ossidaz → gas [H<sub>2</sub>S + SO<sub>2</sub>]

II) Seconda fase: reattori R1(T=390°C) R2(T=270°C) catalitici:

catalizzatore: bauxite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, allumina attivata o ox. Co/Mo;

R1: 1/3 gas entrante + gas[H<sub>2</sub>S + SO<sub>2</sub>] → H<sub>2</sub>O + S↓ (riduzione)

R2: 1/3gas entrante + gas[H<sub>2</sub>S + SO<sub>2</sub>] → H<sub>2</sub>O + S↓ (riduzione)



I gas esausti vengono mandati all'abbattimento di depurazione: reazione somma del processo Claus:  $H_2S + O_2 \rightarrow S + H_2O$   
 [->VEDI APPENDICE #5 - RECUPERO DI ZOLFO DA IDROCARBURI]

**ALTRI PROCESSI PETROLIFERI:** → vedi documento ind.petroliera **2° PARTE.**

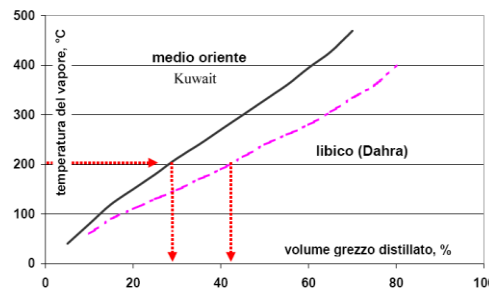
**PROCESSI PETROLCHIMICI:** vedi documenti ind. etilene - polimeri - CH<sub>4</sub> - metanolo - ...

**APPENDICI**

**INIZIO**

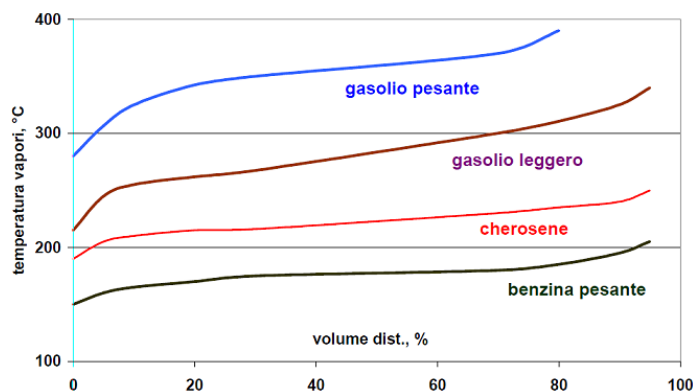
**A1. CURVE DISTILLAZIONE DEL GREGGIO:**

Per determinare la resa delle diverse frazioni dal petrolio grezzo, questo viene **distillato in laboratorio**, in un apparecchio costituito da un pallone di vetro sormontato da una colonna di rettificazione. Riscaldando il fondo del pallone, dal liquido si sviluppano i vapori che vengono condensati mediante un refrigerante; il liquido condensato viene raccolto in recipienti graduati. Riportando in un diagramma il volume % distillato in funzione della temperatura segnata da un termometro posto in testa alla colonna si ottengono delle curve (curve di **distillazione TBP-true boiling point**); (vedi fig.).

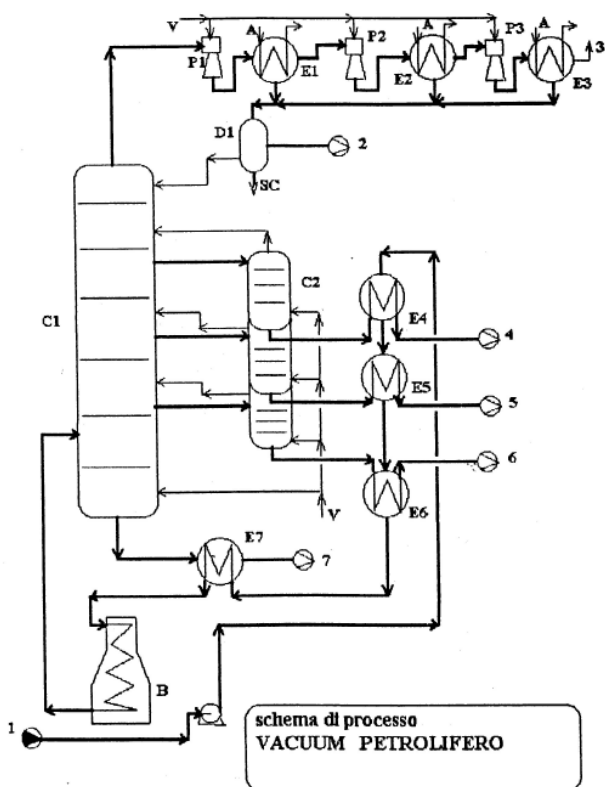


Dalla Fig. si può valutare la resa in frazioni di prima distillazione ottenibili da un grezzo. Per es. la frazione benzina (per convenzione fino a 200 °C) rappresenta circa il 28% del grezzo Kuwait, e il 42% del grezzo libico Dahra. Analogamente si possono valutare le rese nelle frazioni che distillano a temperature superiori.

LAVORAZIONE:passando dalla distillazione di un grezzo a un altro, occorre variare le condizioni di esercizio della colonna di **topping**, dato che variano le quantità relative delle diverse frazioni; lavorando un certo tipo di **grezzo**, se si desidera variare la resa dei vari prodotti, è necessario variare le condizioni di esercizio della colonna. In fig. le curve di distillazione (secondo il metodo normalizzato **ASTM**) delle frazioni liquide successive della distillazione primaria di un petrolio grezzo.



**A2. SCHEMA DI PROCESSO VACUUM PETROLIFERO:**



**LEGENDA:**

- 1 FRAZIONE DI CODA DEL TOPPING
- 2 GASOLIO
- 3 FRAZIONI LEGGERE E INCONDENSABILI
- 4,5,6 FRAZIONI OLI LUBRIFICANTI (leggeri-medi pesanti)
- 7 BITUME
  
- B FORNO DI VACUUM
- C1 COLONNA DI VACUUM
- E1-3 CONDENSATORI
- P1-3 EIETTORI PER VUOTO
- D1 SERBATOIO CONDENSE
- C2 COLONNA MULTIPLA DI STRIPPAGGIO
- E4-7 SCAMBIATORI RECUPERATORI DI CALORE

**INIZIO**

**A3. PRODOTTI DI RAFFINERIA:**

**- GASSOSI:**

**Gas di raffineria** - GPL (CH<sub>4</sub> H<sub>2</sub> C<sub>2</sub> C<sub>3</sub> C<sub>4</sub> -iC<sub>4</sub>, poche olefine)

I gas che vengono prodotti nelle raffinerie provengono da diverse fonti. In parte provengono dal topping, ma le quantità più rilevanti di gas si ottengono dai vari processi di conversione (cracking, reforming). I gas devono essere liberati dall'H<sub>2</sub>S e da eventuali altri composti solforati dai quali si può produrre S o acido solforico. I gas incondensabili vengono bruciati nei forni nella stessa raffineria. I componenti saturi (propano, butano) vengono liquefatti e immessi al consumo in cisterne o in bombole (GPL). Quelli non saturi (olefine) possono essere inviati all'alchilazione.

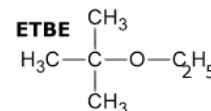
**- DISTILLATI LEGGERI:**

**virgin naphtha:** (C5-C7) Le frazioni di testa del topping, oltre che come materia prima per l'ottenimento di benzina per motori, trovano impiego come alimentazioni per processi petrolchimici: gassificazione a  $\text{CO} + \text{H}_2$ , cracking a olefine e ad acetilene.

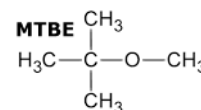
**Benzina per motori** (vedi precedente p.to 5)

**ADDITIVI PER BENZINA:**

**ETBE** - (etil-terziar-butil etere); è un composto organico derivante dagli alcoli etilico e isobutilico, con caratteristiche molto simili all'MTBE. Può essere utilizzato per aumentare il numero di ottano in alcune benzine; può essere addizionato alla benzina in proporzione attorno al 10%. In tal modo la benzina risulta arricchita dell'1,4% di ossigeno, questo comporta in sede di combustione una riduzione di monossido di carbonio e idrocarburi incombusti stimabile attorno al 10-15%. La sostanza ha bassa tossicità acuta via orale, dermale e per inalazione. La sostanza non è considerata mutagena, cancerogena e tossica per la riproduzione. Il bio-ETBE, prodotto a partire da etanolo di origine agricola, ha ottenuto dalle Direttive Europee sui bio-fuels la qualifica di bio-componente.



**MTBE** - è un composto organico di sintesi derivante dal metanolo per addizione all'isobutene, o dal metanolo con alcol *t*-butilico. Viene impiegato come additivo per la benzina per aumentarne il numero di ottano, in sostituzione del piombo tetraetile e del benzene. Problema ambientale: non viene trattenuto negli strati superficiali del terreno e una volta raggiunta la falda acquifera profonda, si disperde e vi resta per tempi indefiniti, in quanto scarsamente degradabile.



**Cheroseni (C10÷C15)**  $\Delta$ Tebolliz. 180-280°C; dens.  $\approx$  0,76 g/cm<sup>3</sup>

Sono i distillati (provenienti in gran parte dal topping) che bollono nell'intervallo di temperatura immediatamente superiore a quello delle benzine. Contengono idrocarburi tra C11 e C15. Il loro impiego si ha soprattutto come combustibile per motori a turbina avio (*Jet Fuel*), per uso domestico (per cottura e riscaldamento), per macchine agricole, piccoli natanti, ecc. Per l'impiego motoristico i cheroseni devono avere un N.O. più alto possibile (quindi un alto tenore in aromatici).

**- DISTILLATI MEDI:**

**Gasolio (C14-C25)**  $\Delta$ Tebolliz. 160-380°C; dens.  $\approx$  0,82-0,90 g/cm<sup>3</sup>

I distillati di petrolio che bollono nel campo di temperature compreso tra quelli del cherosene e delle frazioni lubrificanti sono chiamati gasoli. Impieghi principali: come combustibili per motori Diesel, per riscaldamento civile e per gassificazione. Come combustibili Diesel la loro caratteristica più importante è il comportamento nel motore, espresso con il numero di cetano (N.C.). Questo viene determinato in un motore di prova, per confronto con il comportamento di miscele binarie di n-esadecano (cetano) (al quale è assegnato per convenzione il valore N.C. = 100) e  $\alpha$ -metilnaftalina (alla quale è assegnato N.C. = 0). Il comportamento nel motore — velocità di accensione in seguito a compressione della miscela aria-combustibile — è migliore con gasoli paraffinici, peggiore con gasoli aromatici.

**- DISTILLATI PESANTI:**

**Oli combustibili (>C24)**  $\Delta$ Tebolliz. >300°C; dens.  $\approx$  0,89-0,98 g/cm<sup>3</sup>

Definizione non molto soddisfacente, in quanto tutti i derivati del petrolio che vengono bruciati sono « oli combustibili»; si adotta per definire i combustibili pesanti, formati prevalentemente da residui di distillazione, impiegati per forni, caldaie, e grandi motori marini. Sono classificati in generale in base alla loro viscosità (che ne condiziona la pompabilità), al tenore di zolfo e di ceneri, che condizionano rispettivamente la concentrazione di SO<sub>2</sub> nei fumi e la corrosione degli impianti di combustione; in funzione del contenuto di zolfo sono definiti **BTZ** (Basso Tenore di Zolfo) o **ATZ** (Alto Tenore di Zolfo). Da considerare che gli insaturi presenti possono polimerizzare formando fanghi nei serbatoi. Sono inoltre presenti quantità di composti ad alto peso molecolare — **asfaltini** — poco solubili e ad elevata aromaticità che si accumulano nelle frazioni pesanti.

**Oli lubrificanti**

Ottenuti da frazioni per distillazione sotto vuoto (distillati lubrificanti) e da residui estratti con solventi selettivi. Sono una percentuale piccola del grezzo (circa il 2% mediamente), importanti per i loro impieghi, con problemi di preparazione. Mentre le frazioni lubrificanti, dette oli base, che si ottengono in raffineria dalla distillazione sotto vuoto sono poche (due-quattro), miscele, trattamenti di raffinazione, aggiunte di additivi portano a un numero elevatissimo di lubrificanti finiti per i diversi impieghi. Caratteristica fondamentale la viscosità, che ne determina l'attitudine a un determinato uso. [vedi documento a parte].

**Paraffina**

I componenti n-paraffinici superiori a C20 sono gel semisolidi o solidi a temperatura ambiente = paraffine o cere da petrolio (*petroleum wax*). Ottenuta da raffinazione di oli base paraffinici e da lavorazione di residui di decantazione di oli greggi. La paraffina viene messa in commercio in diverse qualità, come impermeabilizzante per carte, come sigillante, per la produzione delle candele, ecc. Sue caratteristiche determinanti sono il punto di fusione (deve essere piuttosto elevato) e il tenore in olio (deve essere quanto più basso possibile). Paraffine sintetiche si ottengono per sintesi di Fischer-Tropsch.

**Bitumi** — miscela complessa composta da idrocarburi a elevato peso molecolare e da altri composti organici; i residui della distillazione sotto vuoto effettuata nelle raffinerie per recuperare le frazioni lubrificanti costituiscono un materiale adatto a successive lavorazioni, per vari usi, stradali, come legante per materiali da costruzione (soprattutto per strade, terrazze e pavimentazioni varie), per compositi membrane bitume-polimero, coibentazione, mastici,....

**A4. MATERIALI PER APPARECCHIATURE DELL'IMPIANTO PETROLIFERO:**

zona **vaporizzazione** T > 250°C: acciai al Cr-Mo; acciai inox;

zona **frazionamento e piatti**: acciai al C; parte inferiore acciai C-Cr12; acciai inox;

zona di **testa** (presenza vap.acqua-HCl,...): monel (come rivestim.e/o materiale); + iniezione inibitori di corrosione;

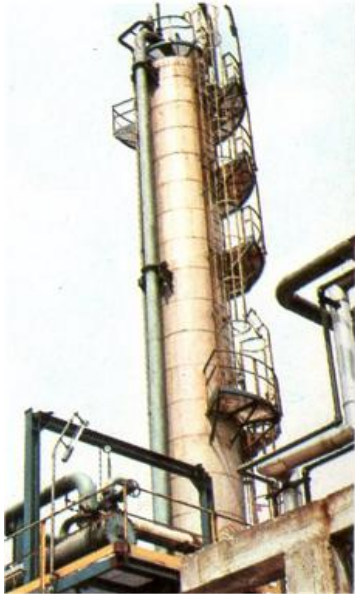
**macchinari e accessori di linea**: inox, materiali acido-resistenti, anche per T > 250°C.

muratura dei **forni**: refrattari alluminosi, carter esterno di coibentazione + acciaio al C;

**scambiatori** di calore: olio-olio = acciai al C; olio-acqua = acciai C+ tubi anche di ottone.

**A5. RECUPERO DI ZOLFO DA IDROCARBURI:**

RECUPERO H<sub>2</sub>S DA GAS NATURALI E FRAZIONI GASOSE USCENTI DA PROCESSI PETROLIFERI e CONVERSIONE A ZOLFO – FORNI CLAU:



a) COLONNA ASSORBIMENTO CON D.E.A.

b) COLONNA di RIGENERAZIONE D.E.A.

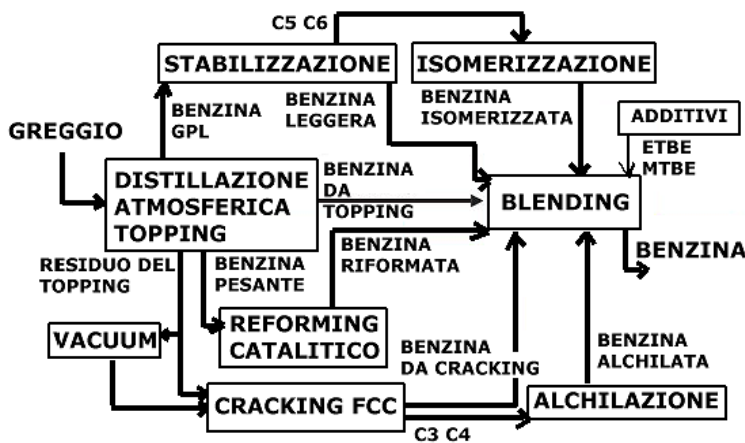
c) FORNO CLAU (marrone in basso a sin.) e caldaie recupero en. (in alto) – SERBATOIO RACCOLTA ZOLFO (a destra)

→ASSORBIMENTO con soluzioni acquose di mono e di-etanolamina di H<sub>2</sub>S (e CO<sub>2</sub> eventualmente presente), a T=35°C;  
 $CH_2OH-CH_2-NH_2 + H_2S = CH_2OH-CH_2-NH_3SH$ ;  
 $CH_2OH-CH_2-NH_2 + CO_2 = CH_2OH-CH_2-NH_3HCO_3$ ;  
 →DESORBIMENTO a caldo della soluzione assorbente con formazione di gas sulfureo concentrato, da inviare alla conversione, coi Forni Claus;  
 il desorbimento (rigenerazione) avviene a T 110-150°C;

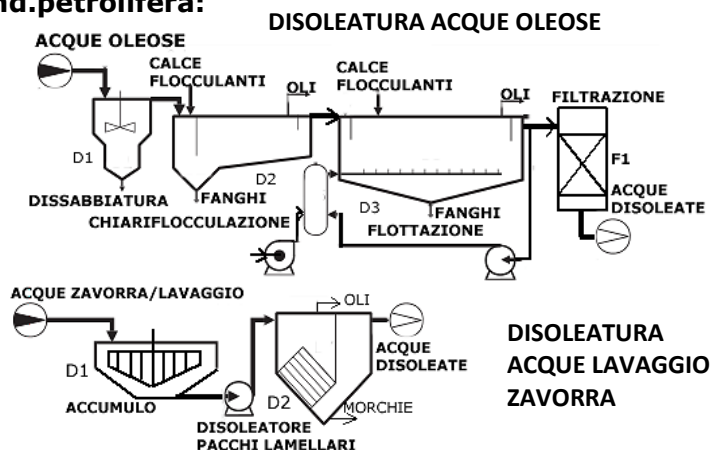
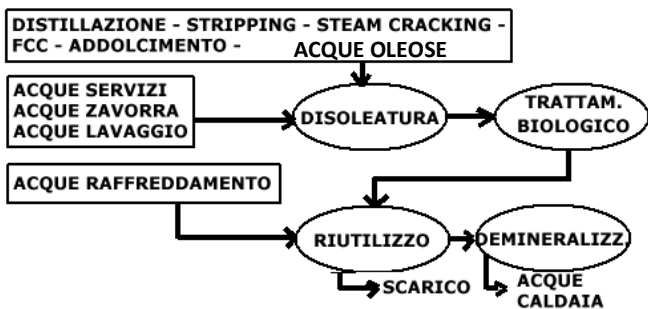
CONVERTITORI CLAU:  
 1 – REATTORE CLAU:  
 forno B a T=850°C (con recupero en. come vapore in caldaia):  
 $\frac{1}{3}$  gas entrante H<sub>2</sub>S + aria eccesso (O<sub>2</sub>) → ossidaz → gas [SO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O];  
 2 – REATTORI CATALITICI R1(T=390°C) R2(T=270°C)  
 catalizzatore: bauxite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, allumina attivata o ox. Co/Mo;  
 R1:  $\frac{1}{3}$  gas entrante + gas[H<sub>2</sub>S + SO<sub>2</sub>] → H<sub>2</sub>O + S↓ (riduzione)  
 R2:  $\frac{1}{3}$ gas entrante + gas[H<sub>2</sub>S + SO<sub>2</sub>] → H<sub>2</sub>O + S↓ (riduzione)  
 reazione somma del processo Claus:  $H_2S + O_2 \rightarrow S + H_2O$

All'uscita di coda degli impianti Claus è attiva una sezione di trattamento gas che serve a rimuovere i composti dello zolfo dal gas esausti uscenti, attraverso una riduzione catalitica in presenza di H<sub>2</sub>, per ottenere H<sub>2</sub>S, che viene assorbito in un lavaggio amminico.

**A6. SCHEMA DI PRODUZIONE-LAVORAZIONE BENZINE:**



**A7. SCHEMA DI LAVORAZIONE scarichi liquidi ind.petroliera:**



- ▶ ACQUE OLEOSE, da fogna, continue;
- ▶ ACQUE ZAVORRA-LAVAGGIO, discontinue;
- ▶ segue trattamento BIOLOGICO.

**A8 – DIAGRAMMA DI COMPOSIZIONE DEL GREGGIO:**







	BENZINA			KEROSENE				GASOLIO				LUBRIFICANTI			
% VOLUME	ALCHIL BENZENI			AROMATICI MONONUCLEARI				AROMATICI DINUCLEARI		RESIDUO		RESIDUO			
	ALCHIL CICLOESANI							AROMATICI DINUCLEARI		AROMATICI TRINUCLEARI					
	ALCHIL CICLOPENTANI			DICICLO PARAFFINE		TRICICLO PARAFFINE		AROMATICI MONONUCLEARI		AROMATICI DINUCLEARI					
	PARAFFINE RAMIFICATE			MONOCICLO PARAFFINE				DICICLO PARAFFINE		POLICICLO PARAFFINE		AROMATICI MONONUCLEARI			
	NORMAL PARAFFINE			PARAFFINE RAMIFICATE				MONOCICLO PARAFFINE		MONOCICLO PARAFFINE		DICICLO PARAFFINE			
				NORMAL PARAFFINE				PARAFFINE RAMIFICATE		PARAFFINE RAMIFICATE		PARAFFINE RAMIFICATE			
	T EBOLLIZIONE (°C)			200				250				350		450	
	6 7 8 9			10 11 12 13				14 15				20 25		30	
	NORMAL PARAFFINE			NORMAL ALCHILBENZENI				POLICICLO PARAFFINE				AROMATICI POLINUCLEARI			
	6 7 8 9			10 11 12 13				14 15				20 25		30	
															
															

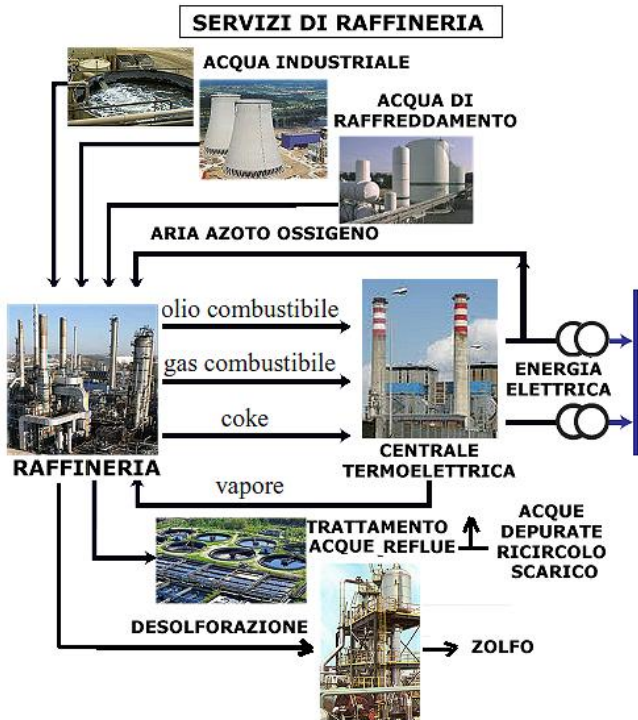
DIAGRAMMA DI COMPOSIZIONE DI UN GREGGIO  
 FONTE: ROSSINI F.D.; J.INST.PETROLEUM, 44, n412,97 (1958)

**A9 – fattore di caratterizzazione:**

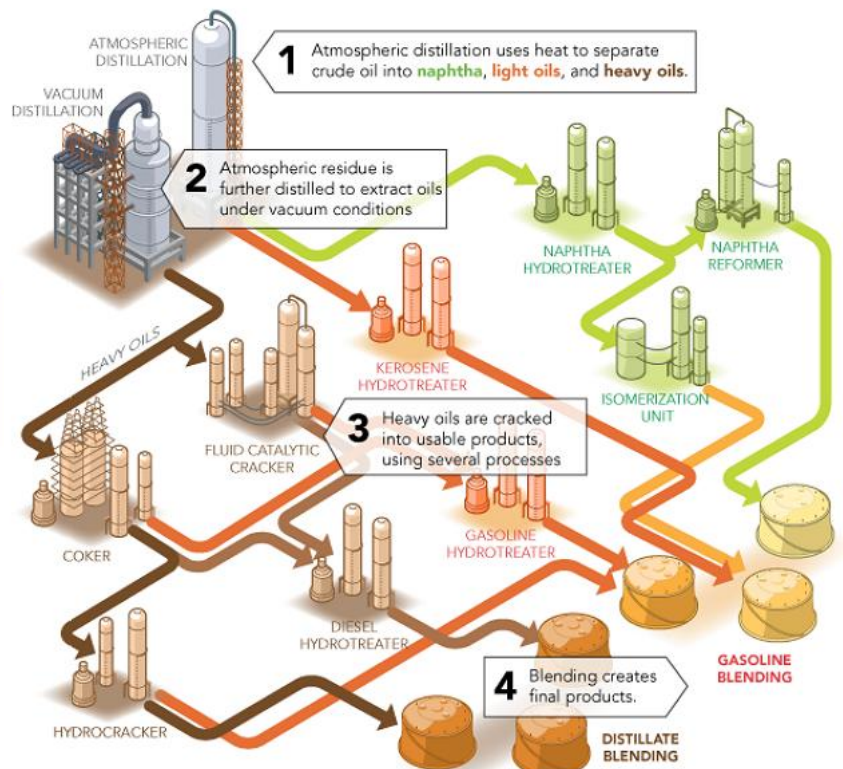
fattore che definisce la quantità di paraffine e di nafteni di ciascuna frazione;  $K = \sqrt[3]{\text{Teb}/d}$  con  $\text{Teb} = \text{Tebolliz. media } ^\circ\text{R}$ ;  $d = \text{densità a } 60^\circ\text{F}$ ;  $K < 11,4 = \text{a base naftenica}$ ;  $K > 12,2 = \text{a base paraffinica}$ ;  $11,4 < K < 12,2 = \text{a base mista}$ ;

**A10 - SCHEMI DI SERVIZI DI UNA RAFFINERIA**

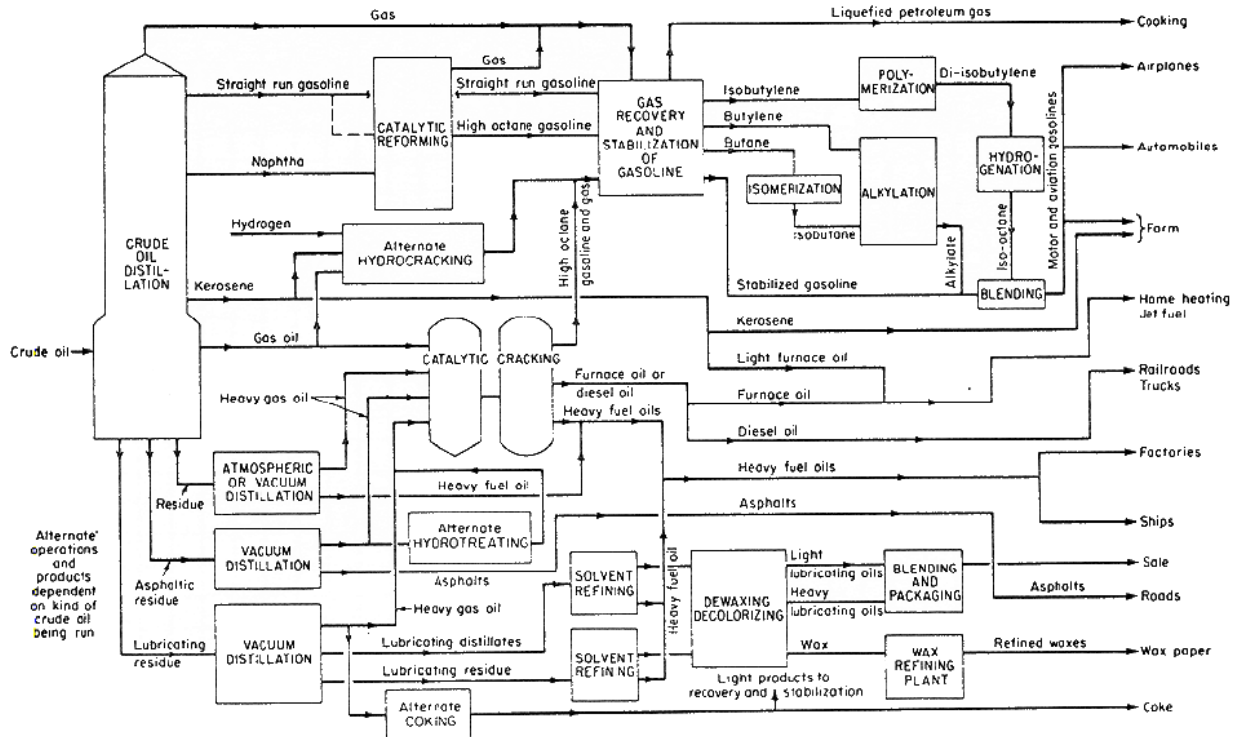
(altri schemi in appendice al documento IND.PETROLIFERA PARTE2)



**Crude Oil Refining**



# A10 – SCHEMA DI RAFFINERIA:



Schema di raffineria completa (American Petroleum Institute)

## RAFFINERIA LIVORNO - ENI



**INIZIO**