

Petrolio e derivati

I principali derivati del petrolio e loro applicazione di maggior interesse industriale

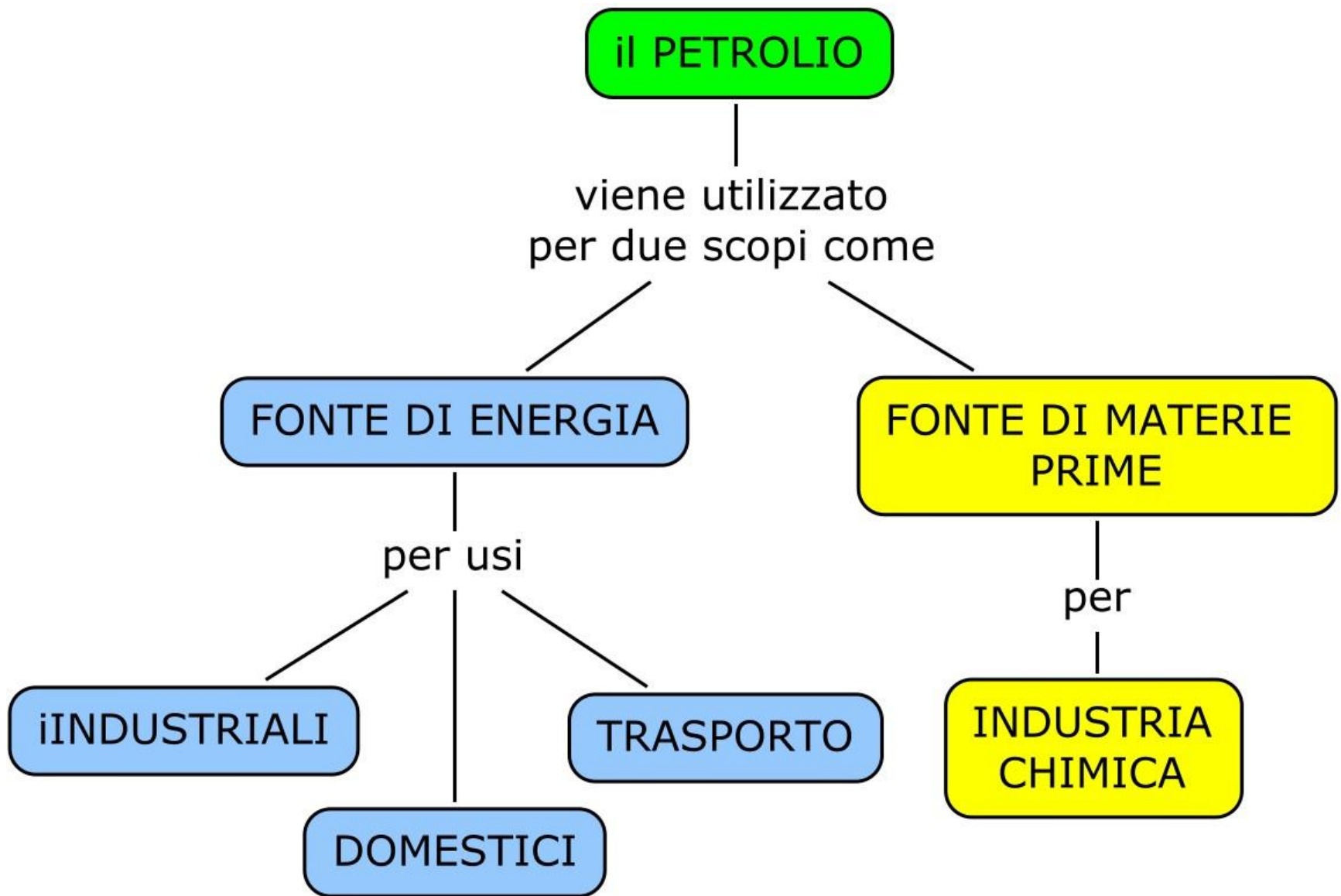
Ersilia Conte

La principale fonte naturale di idrocarburi è costituita dai petroli

Si definisce PETROLIO: un prodotto liquido, oleoso, di colore scuro, dato dalla mescolanza di vari idrocarburi, presente nel sottosuolo, entro rocce porose a profondità variabili.



Petrolio non raffinato



Il petrolio è una miscela liquida costituita di idrocarburi quali:

- alcani o paraffine
- cicloalcani o nafteni
- composti aromatici o areni
- sali inorganici e composti ossigenati, azotati e solforati

• Composti ossigenati. Acidi naftenici, sostanze asfaltiche e resinose. Gli acidi naftenici salificati con Mn, Co e Pb costituiscono i naftenati usati come essiccativi nelle vernici a base di olio.

• Composti azotati: derivati della piridina e della chinolina, e derivati del pirrolo e dell'indolo.

• Composti solforati: mercaptani, tioeteri e tiofenoli. Si può avere inoltre presenza di idrogeno solforato e anche di zolfo elementare. Quindi la desolforazione viene sempre eseguita.

• Composti inorganici: presenti in tracce come sali metallici di acidi naftenici o di altri acidi organici.

I vari idrocarburi si trovano in proporzioni diverse a seconda dei giacimenti; in funzione della composizione chimica si può fare la seguente classificazione:

LOCALITA' DI ESTRAZIONE	DENOMINAZIONE	ALCANI %	CICLOALCANI NAFTENICI %	AROMATICI ARENICI %	ASFALTENI %
Pennsylvania, Virginia Medio Oriente	Alcanici o paraffinici	65 –75	20 -35	3- 6	2
URSS, Texas, California, Louisiana	Cicloalcani o nafteni	10 – 12	70 -75	8- 10	3
Borneo, Giava, Iraq, Messico	Aromatici o arenici	Variab.	Variab.	15 - 40	11 –12
Cortemaggiore, Romania, Ohio, Illinois	misti alcanico -cicloalcanici	35- 40	40 -45	10 - 15	5 – 10
Messico, Venezuela, Gela (Sicilia)	misti arenici –cicloalcanici	15- 20	35 - 45	25 -50	12 – 15
	Misti asfaltenici	Variab.	Variab.	Variab.	20- 25

Caratteri del petrolio *approfondimento*

Densità: correlata con la composizione del petrolio. Si misura con il Picnometro e l'Aerometro. Densità maggiore per catene con n° di C maggiori. Densità maggiore per serie omologhe con ramificazioni.

Viscosità: è la resistenza di un fluido allo scorrimento, è correlata con la composizione del petrolio. Si misura con viscosimetro di Engler o di Ostwald.

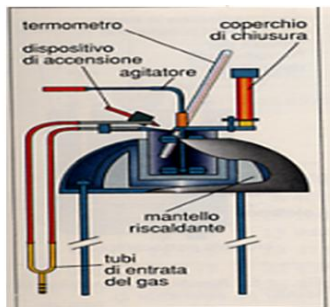
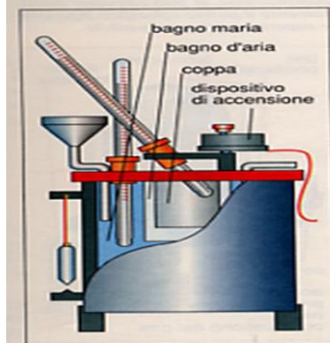
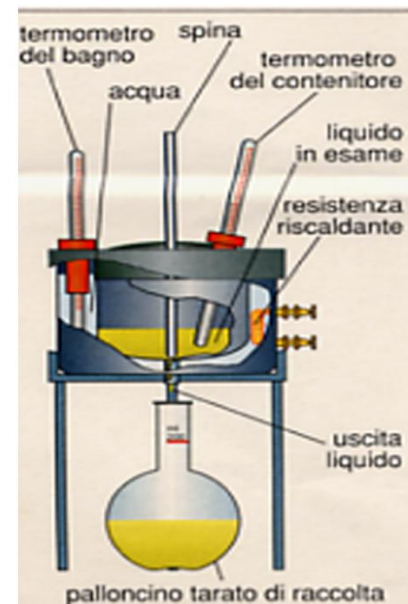


Fig. 6.4. Apparecchio di Pensky-Martens.

Fig. 6.5. Apparecchio di Abel-Pensky.



Viscosimetro di Engler.



Temperatura di infiammabilità e di accensione: temperatura alla quale ha inizio la combustione. Nei liquidi l'accensione avviene sui vapori (T infiammabilità). Per gli oli pesanti e lubrificantisi usa app. Pnsky- Martens; per gli oli leggeri Abel-Pensky.

Caratteri del petrolio continua

Potere calorifico: è la quantità di calore sviluppato espressa in kcal/kg (per liquidi e solidi) e in kcal/Nm³ (per gas normal metrocubo). Si usa la bomba calorimetrica di Mahel per i liquidi e i solidi, il calorimetro di Junkers per i gas.

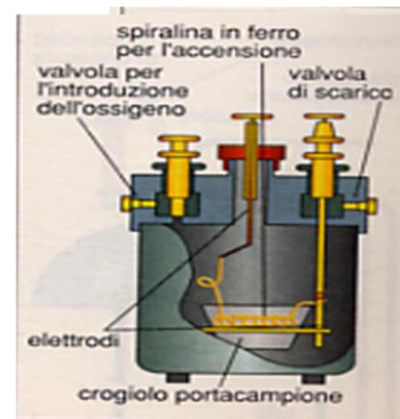
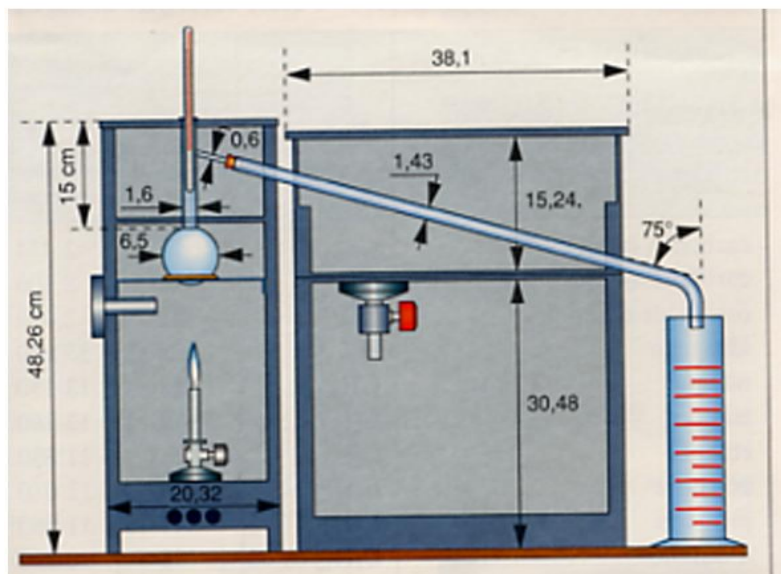


Fig. 6.6. Bomba calorimetrica di Mahler (v. esperienza 2).



Saggio della distillazione

frazionata: 300ml di petrolio grezzo vengono distillati in un apparecchio standard. Devono essere raccolte 34gg al minuto.

Origine del petrolio:

Dalla decomposizione delle sostanze organiche che costituivano vegetali, microrganismi planctonici e animali Accumulatesi su fondali lacustri o marini poveri di O₂.

ATTRAVERSO LE SEGUENTI FASI

Fase 1- Demolizione delle macromolecole organiche (proteine, zuccheri, grassi) ad opera di batteri anaerobi.

Fase 2 - Con l'arrivo di nuovi sedimenti, si ha il progressivo sprofondamento della biomassa parzialmente demolita e un aumento della temperatura e pressione.

Fase 3 - Ciò provoca la rottura dei legami chimici più deboli e portano alla formazione di idrocarburi.

Si ipotizza anche un'origine inorganica, dai carburi di Ca e Al

Condizioni di formazione del petrolio

- Le profondità ottimali sono comprese tra i 2500m e 4000m . A profondità maggiore è favorita la formazione del metano
- Le temperature ottimali sono comprese tra 60°C e 150°C.
- I tempi necessari vanno dai 5 a 100 milioni di anni.

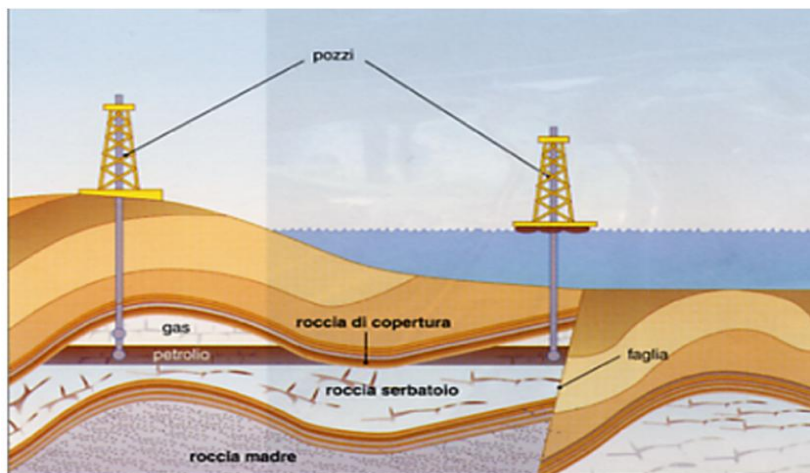
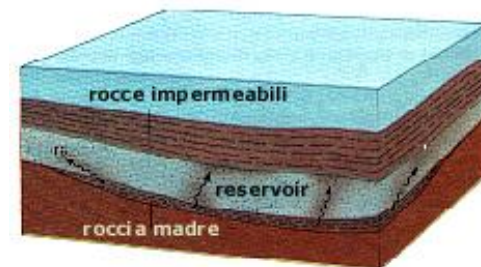
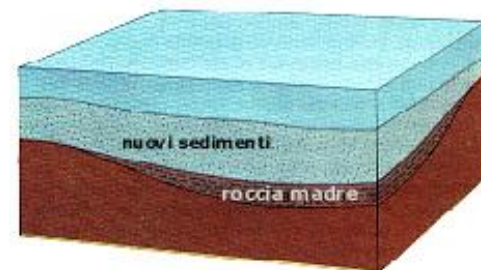
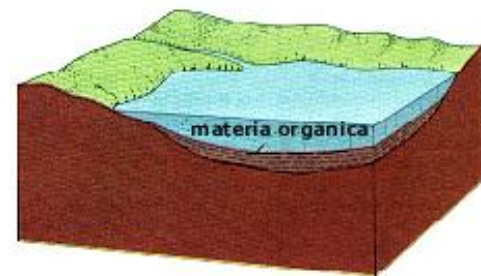


Formazione del giacimento

Per poter sfruttare il petrolio è necessario che si formi un giacimento.

La roccia ricca di sostanze organiche in cui si origina il petrolio è detta ROCCIA MADRE (argilla, marna o calcare a grana fine).

La pressione dei sedimenti, che col tempo si vanno accumulando, spinge via quanto di fluido è nel sottosuolo (acqua, petrolio, gas), e il petrolio migra dalla roccia madre, dove si è formato, in rocce adiacenti permeabili.



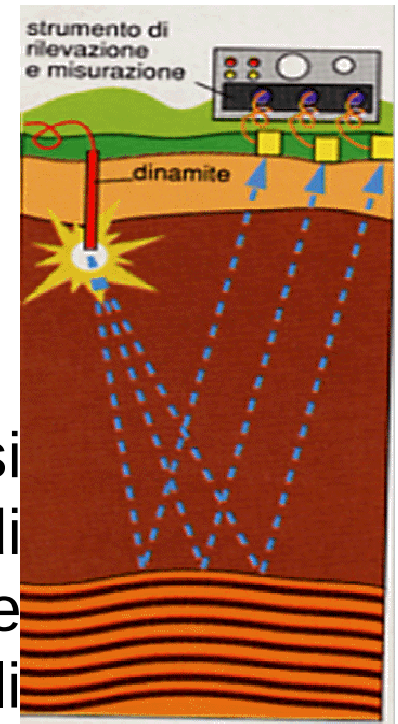
Gli idrocarburi tendono a portarsi verso la superficie e si accumulano in particolari rocce che, protette da strati di *rocce impermeabili* (rocce di copertura) disposte in modo da formare una specie di TRAPPOLA, possono funzionare da SERBATOIO.

Le trappole si formano in corrispondenza di strutture a pieghe anticlinali o faglie.

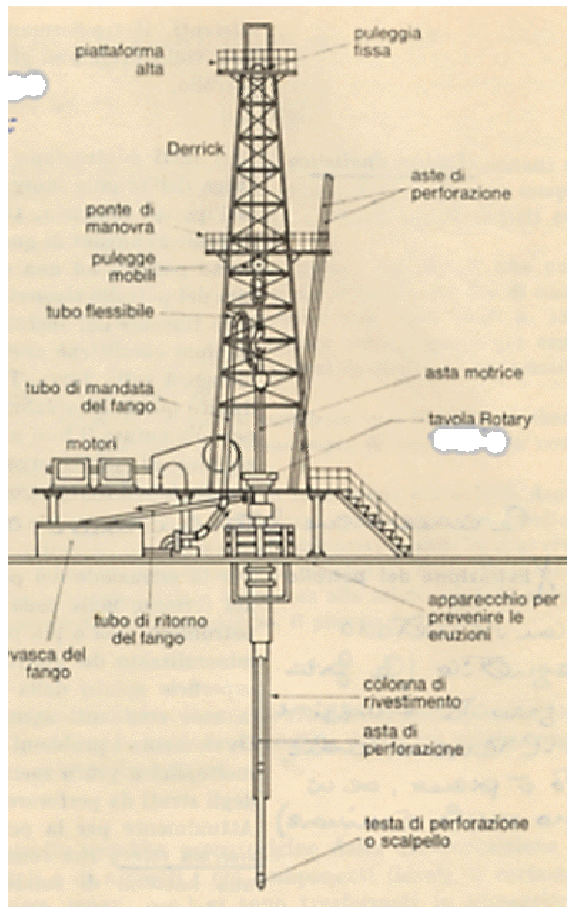
Ricerca del giacimento:

Il metodo più usato è il sondaggio sismico a riflessione. Si fanno esplodere delle cariche fissate a terra e si studiano le onde sismiche variamente riflesse.

La ricerca di un giacimento petrolifero si avvia anche sulla base di lavori di trivellazione e analisi dei campioni che rivelano la presenza di eventuali idrocarburi.



Estrazione del petrolio:



a) E' necessario perforare il terreno, nella zona dove si è riscontrato il giacimento petrolifero.

b) Il grezzo viene in superficie spinto dalla pressione degli idrocarburi gassosi in esso contenuti e mediante un sistema di pompaggio di gas e acqua emulsionati

Sistema Rotary= far avanzare aste di perforazione cave con punte di diamante o carburo di Tungsteno

Durante la perforazione viene pompato fango che ha funzione lubrificante, di raffreddamento, controllo idraulico e impermeabilizza le pareti.

Trattamento preliminare del grezzo e trasporto

Il petrolio grezzo che fuoriesce dal giacimento viene convogliato in serbatoi metallici, nei quali mediante riscaldamento e l'aggiunta di sostanze emulsionanti, dopo un opportuno riposo, avviene **la decantazione dell'acqua e delle sostanze solide** (sabbia, fanghi e detriti).

L'operazione successiva è la **dissalazione** del grezzo, che viene compiuta **con acqua e alcali o acqua e acidi** alla temperatura di 100- 150 °C. Segue una decantazione dove il petrolio si stratifica in alto, mentre la soluzione acquosa in basso. **In questa fase gran parte dei gas esce dalla massa del grezzo, che risulta stabilizzato.**

Trasporto del petrolio:

Il grezzo viene mandato alle raffinerie: a mezzo di **oleodotti** (pipe lines)



Formati da tubazioni in acciaio disposte in superficie appena interrate, nelle quali il petrolio viene spinto da stazioni di pompaggio .

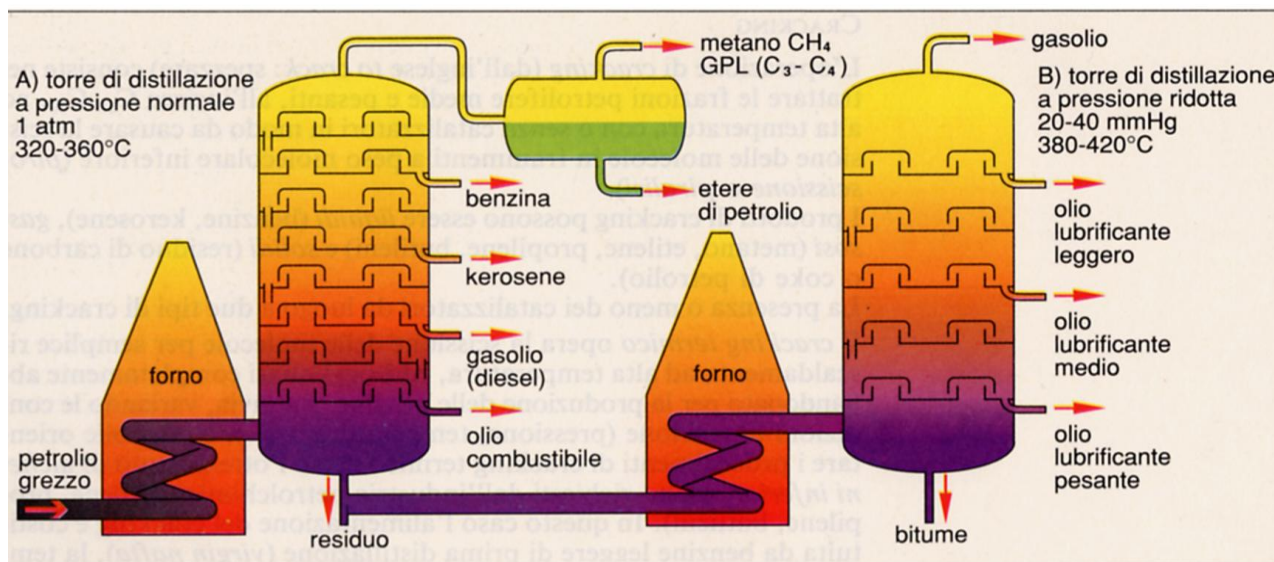
I tubi sono collegati con giunzioni trasversali saldate elettricamente , vengono rivestiti con strati di lana di vetro, di cartone, feltro applicati con adesivi bituminosi.

Per i trasporti via mare si impiegano le **navi petroliere** o cisterna.



Lavorazione del petrolio

Il petrolio viene sottoposto ad una prima distillazione frazionata a pressione atmosferica, detta **TOPPING**, che consente di ottenere diverse frazioni (tagli).



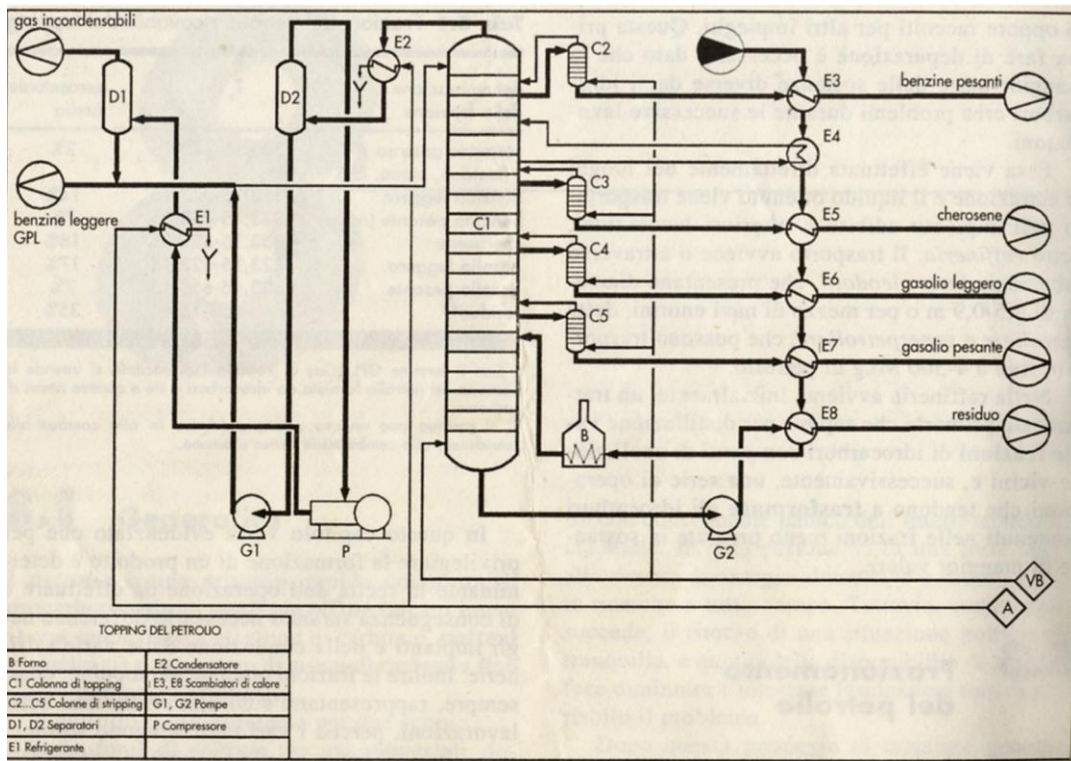
Ogni raffineria ha dei suoi criteri di suddivisione del grezzo a seconda del tipo di prodotti che vuole ottenere. Tali prodotti possono essere: le benzine, i prodotti di base dell'industria petrolchimica; il gasolio, l'olio combustibile; oli lubrificanti

Distillazione atmosferica, TOPPING approfondimento

Il petrolio:

- viene compresso a 30atm,
- preriscaldato negli scambiatori fino a $T=300^{\circ}\text{C}$,
- riscaldato fino a 360°C nel forno (pipe still)
- portato a pressione di 10atm nella zona flash

Nella colonna la temperatura decresce dal basso verso l'alto.



Al fondo della colonna di topping si introduce del vapor d'acqua surriscaldato che ha la funzione:

- di abbassare la pressione parziale degli idrocarburi lungo la colonna,
- ed inoltre di facilitare il trascinamento degli idrocarburi gassosi fino alla cima della colonna in modo da ottenere frazioni più stabili eliminando definitivamente i componenti gassosi.

Le frazioni petrolifere

Denominazione della frazione	Temperatura di ebollizione °C	Atomi di carbonio	Usi
Gassosa (metano, etano, GPL)		C1 –C4	
Benzine	30°C – 200°C	C5 –C 11	Combustibile
kerosene	200°C – 280°C	C12 – C16	Per motori a reazione e agricoli
Gasolio	280°C – 360°C	C16 – C18	Per motori diesel e per riscaldamento centralizzato
Olio lubrificante	> 350°C	>C20	Per lubrificare parti di macchine
Residuo	>360 °C	asfalteni	Nei forni industriali

Le frazioni petrolifere *approfondimento*

-1- Frazione gassosa: idrocarburi da **C1 a C4** che escono dalla cima della colonna di topping. I C1 e C2 sono i gas incondensabili, mentre C3 e C4 sono condensabili da -42°C a $0,5^{\circ}\text{C}$, o a temp. amb. se compressi (GPL= gas di petrolio liquefatti).

-2- Frazione leggera: (oli leggeri o frazione delle benzine). Costituita da idrocarburi che distillano fra i 30°C e 200°C , da **C5 a C11**, e viene prelevata dai piatti fino alle temperature di 190°C e 210°C .

-3- Frazioni del kerosene: Costituita da idrocarburi che distillano fra i 200°C e 280°C , da **C12 a C16**, cioè i keroseni. Con catene carboniche medie, usati come, carburanti per motori a reazione, motori agricoli e impianti di riscaldamento domestico

-4- Frazioni del gasolio: Costituita da idrocarburi che distillano fra i 250°C e 360°C , da **C15 a C18**, cioè più pesanti di quelli del kerosene e adatti come carburanti per motori diesel e per bruciatori degli impianti di riscaldamento centralizzato.

-5- Frazioni del lubrificante grezzo. E' costituito dagli idrocarburi pesanti, **oltre C20**; distillano oltre 350°C , hanno densità superiore a 0,90 fino 0,98, e adatti per la lubrificazione delle parti delle macchine.

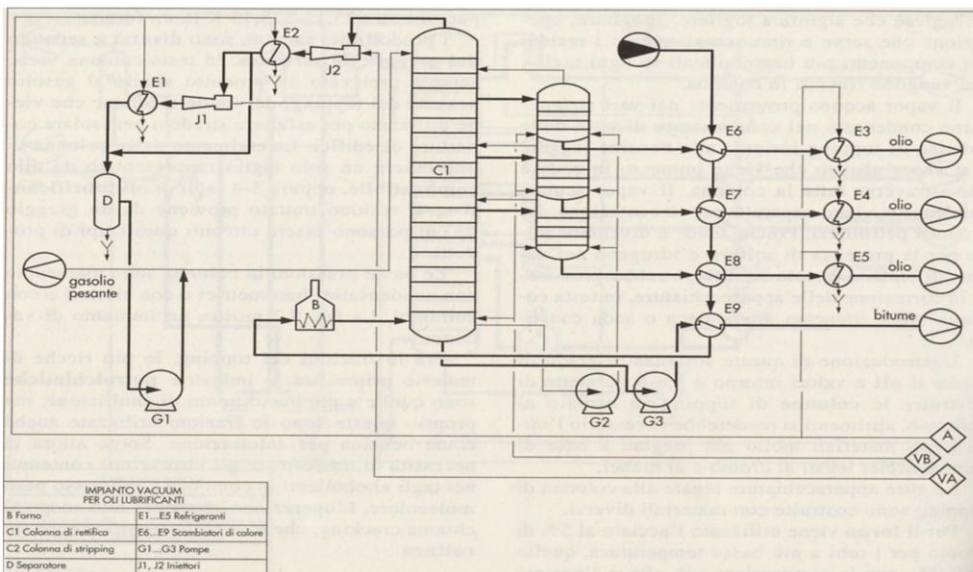
-6- Frazioni degli oli combustibili o nafta o residui. E' costituita da residui della distillazione, formata da idrocarburi pesanti e contenenti quantità rilevanti di asfalteni, con punti di ebollizione oltre i 360°C e destinati ad uso combustibile nei forni industriali.

Distillazione sotto vuoto *approfondimento*

Il frazionamento dei componenti pesanti si può realizzare operando una distillazione a pressione ridotta

I residui vengono preriscaldati a spese del calore delle frazioni uscenti fino a 300°C 350°C ed entrano nella colonna di distillazione vacuum.

Dalla cima di questa colonna viene fatto il vuoto a mezzo degli eiettori.



Il numero di frazioni dipende da quanti sono i prodotti necessari per la produzione di oli lubrificanti, di olio combustibile denso o fluido, di cariche per il cracking, ecc.

-1-I componenti più pesanti e gli asfalteni vengono scaricati sul fondo della colonna, e vanno a costituire il bitume o asfalto di petrolio

-2-In testa si preleva la frazione più leggera simile al gasolio pesante del topping e in parte rientra nella colonna a costituire il riflusso.

-3-Le altre frazioni, prelevate in 3- 4 punti diversi, passano in colonnine di stripping.

-4-Analogo trattamento subisce una parte del bitume di coda, allo scopo di recuperare gli idrocarburi più volatili in esso ancora contenuti.

Trattamenti di conversione

Trattamenti chimici tramite i quali le frazioni liquide o gassose di prima o seconda distillazione, vengono trasformate in altri prodotti di maggior interesse commerciale.

Comportano un riassetamento strutturale delle molecole di partenza con scissioni e formazioni di nuovi legami C-C, C-H.

Cracking

L'operazione di cracking consiste nel trattare le frazioni petrolifere medie e pesanti (C10 – C30), ad alta temperatura con o senza catalizzatori in modo da scindere le molecole in frammenti a P.M. inferiore.

A seconda dei prodotti che si vogliono ottenere è necessario variare sia le condizioni di temperatura e pressione del processo sia la frazione petrolifera da inviare al cracking, rappresentata in linea di massima da gasoli pesanti e oli combustibili.

Il controllo è sui tempi di permanenza degli idrocarburi alle alte temperature ed è proprio per accelerare i tempi di reazione che vengono utilizzate temperature elevate.

La formazione di coke abbassa la resa del processo, forma depositi nei reattori e avvelena gli eventuali catalizzatori.

Cracking

Oltre alla temperatura anche la pressione influisce sul tipo di prodotti che si ottengono nel cracking. Alte pressioni riducono la formazione di idrocarburi gassosi e favoriscono l'isomerizzazione, viceversa le basse pressioni.

Cracking	Frazioni di partenza	Prodotti
<i>Cracking termico</i>	Frazioni pesanti, residui sia del topping che del vacuum	Frazioni di distillati medi
<i>Visbreacking</i> Viscosity breacking	Residui pesanti	Oli combustibili a minor viscosità, e sostanze a basso P.M.
<i>Coking</i>	Residui sia del topping che del vacuum	Nero fumo, benzine e gasoli.
<i>Cracking catalitico</i>	Idrocarburi ad alto n° di C, provenienti dal toppig	Prodotti a basso n° di C
<i>Idrocracking</i> : cracking catalitico in corrente di idrogeno(per limitare la formazione di coke e di prodotti insaturi	Idrocarburi ad alto n° di C	Prodotti a basso n° di C

Cracking termico *approfondimento*

Usato per produrre *alcheni inferiori* (etilene, propilene, butilene,).

L'alimentazione del cracking è costituita da **benzine leggere** di prima distillazione (virgin nafta).

La temperatura di esercizio è di circa **700 – 800°C** e la frazione è mescolata con vapore acqueo (steam), per evitare l'eccessiva degradazione delle molecole a C e H e innalzare le rese in olefine leggere.

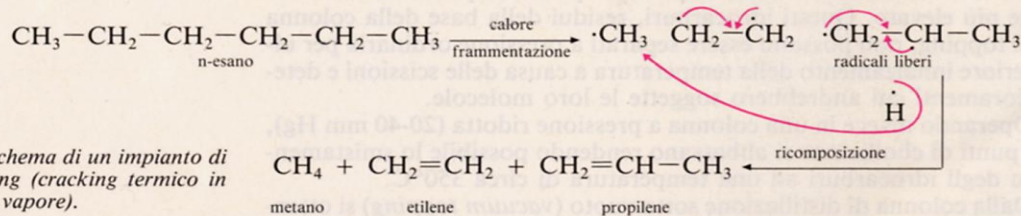
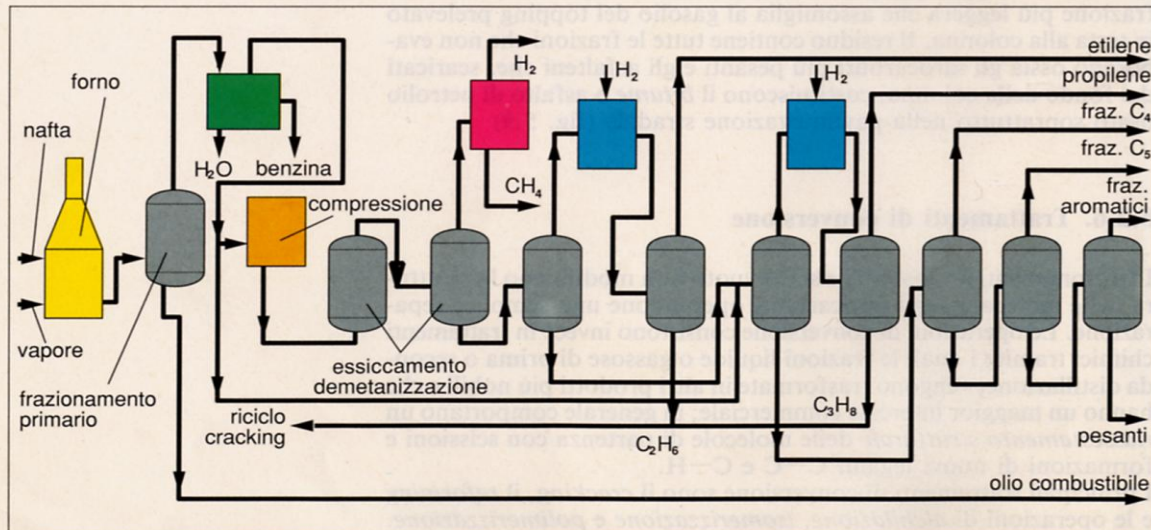
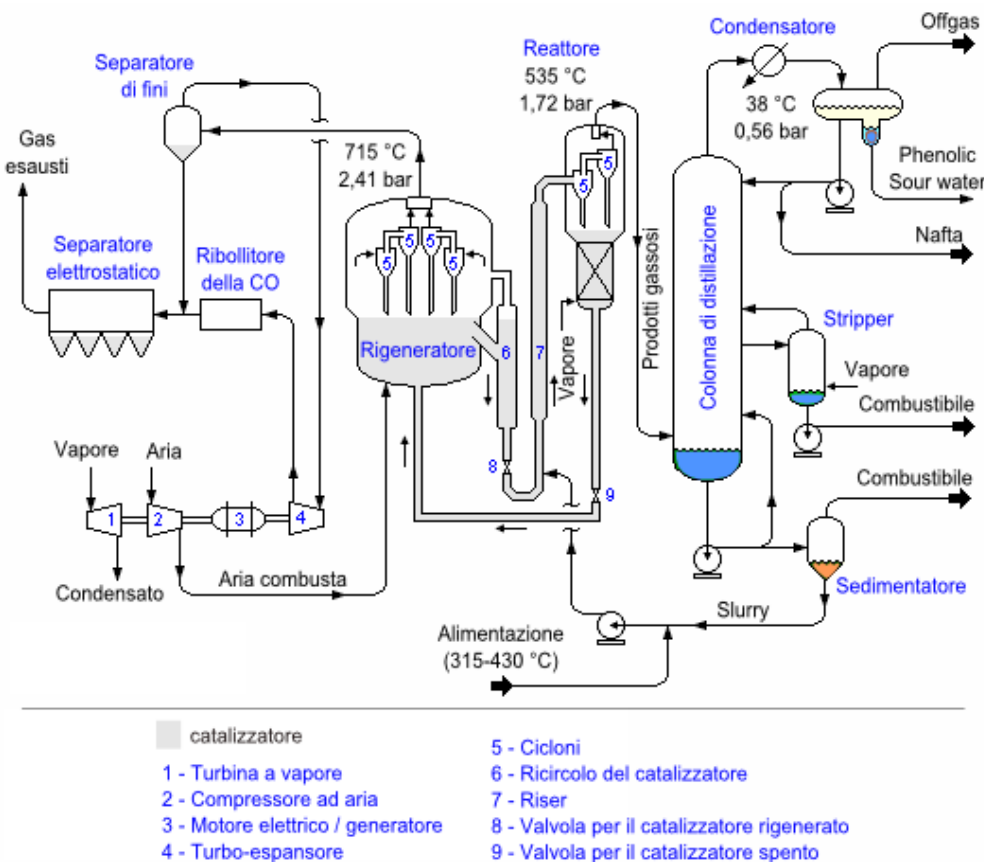


Fig. 5.10. Schema di un impianto di steamcracking (cracking termico in presenza di vapore).



Il decorso della scissione dei legami C-C è **omolitico**

Cracking catalitico approfondimento



Tale processo viene impiegato per il trattamento delle frazioni più altobollenti provenienti dal toppig per trasformarle in benzine.

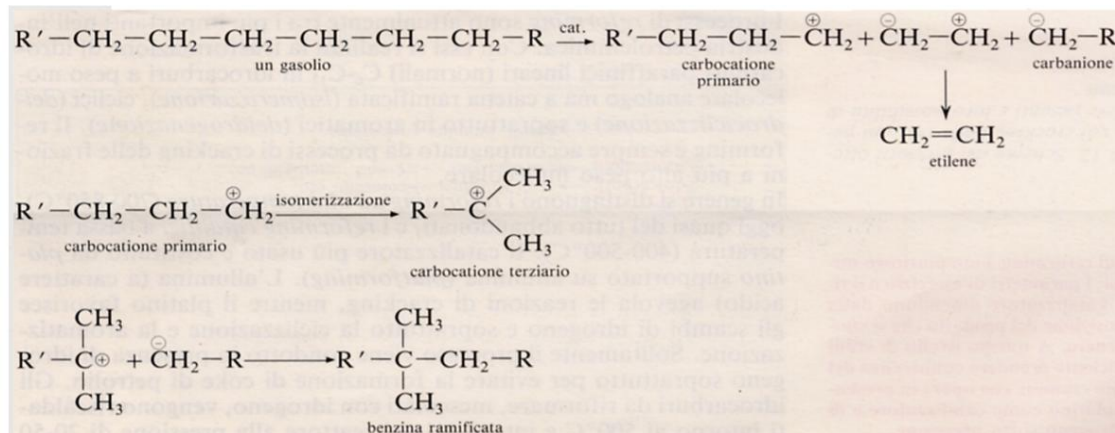
Aumentano le frazioni di idrocarburi ramificati.

Temperature impiegate = 400° – 500°C.

I catalizzatori utilizzati sono a base di alluminosilicati di Na, Ca e Mg oppure di metalli di terre rare (La, Ce, Nd).
I catalizzatori si comportano come acidi di Lewis (accettori di doppietti elettronici).

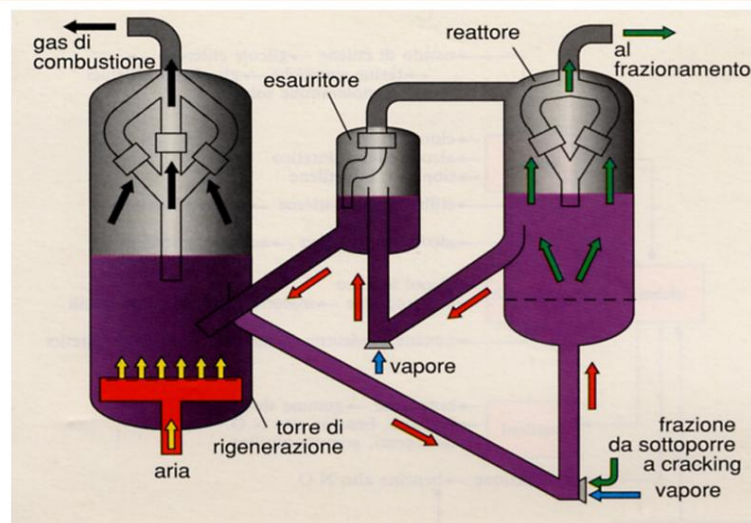
Cracking catalitico approfondimento

Il meccanismo prevede la formazione di carbocationi. I carbocationi innescano un meccanismo a catena che porta alla formazione di alchene, e alcani ramificati.



Durante il processo si produce C che depositandosi sul catalizzatore tende a disattivarlo.

Gli impianti devono dunque prevedere una rigenerazione continua del sistema



QuickTime™ e un
decompressore
sono necessari per visualizzare quest'immagine



Reforming: = riarrangiamento

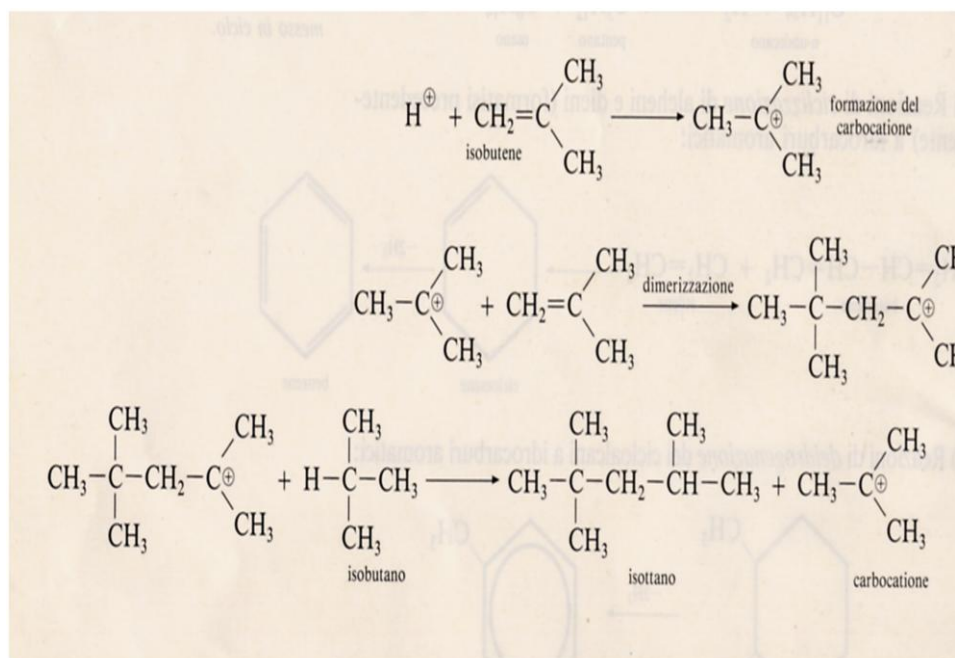
Il catalizzatore più utilizzato è costituito da Pt supportato su allumina (platforming). L'allumina (a carattere acido) favorisce le reazioni di cracking, il Pt agevola gli scambi di idrogeno, la ciclizzazione e le aromatizzazioni. Il processo viene condotto in presenza di idrogeno per evitare la formazione di Coke. Le condizioni di reforming sono temperatura $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e introdotti nel reattore a pressione di 20 –50 atm.

- a) Reazioni idrocracking di alcani lineari
- b) Ciclizzazione di alcheni e dieni a idrocarburi aromatici
- c) Reazioni di deidrogenazione dei cicloalcani ad aromatici
- d) Reazioni di ciclizzazione seguite da deidrogenazione
- e) Reazioni di isomerizzazione degli alcani

Reazioni di alchilazione, *approfondimento*

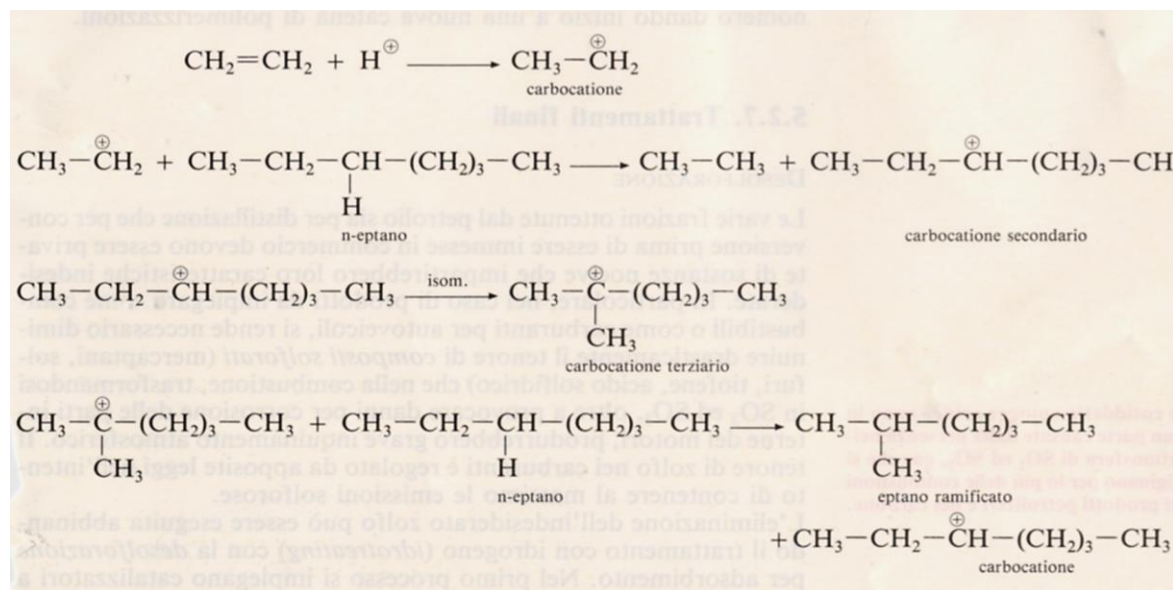
Per ottenere benzine superiori. I prodotti di partenza possono essere ottenuti mediante cracking o reforming.

Alchilazione : si compie facendo reagire un alcano con un alchene in presenza di acidi (HF, H₂SO₄, AlCl₃); si ottengono prodotti ramificati a numero superiore di atomi di C. Prodotti di partenza sono il butano e l'isobutano



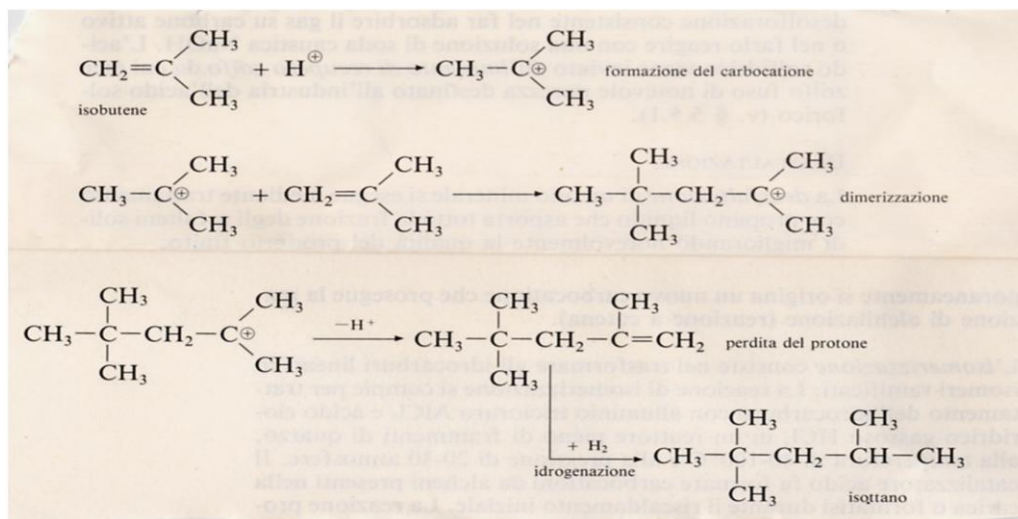
Reazioni di isomerizzazione *approfondimento*

Isomerizzazione : per trasformare idrocarburi lineari in isomeri ramificati in presenza di AlCl_3 e HCl gassoso, con frammenti di quarzo, a $T=40\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ e a $P=20\text{--}30\text{ atm}$. Il catalizzatore acido fa formare carbocationi che isomerizzano.



Reazioni di polimerizzazione, *approfondimento*

La polimerizzazione degli alcheni a 3 –4 atomi di C in prodotti a basso P.M. (dimeri o trimeri) allo scopo di produrre benzine superiori o anche idrocarburi di partenza per detergenti. Si usano acidi minerali concentrati come catalizzatori (H_2SO_4 , H_3PO_4 ,). Il prodotto finale deve essere quindi idrogenato per evitare ulteriore polimerizzazione.



Trattamenti finali

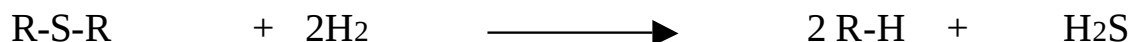
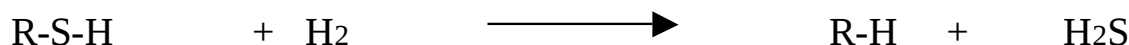
Desolforazione

Le varie frazioni ottenute dal devono essere private delle sostanze nocive che impartirebbero loro caratteristiche indesiderate, come:

- I prodotti solforati (mercaptani, solfuri, tiofene, ac. solfidrico) che per combustione si trasformano in SO_2 , SO_3 .

La desolforazione consiste di un trattamento con idrogeno (idrotreating) in presenza catalizzatori a base di ossidi di Co, Mo, W su allumina alla $T=300\text{--}380\text{ }^\circ\text{C}$ abbinato ad una desolforazione per adsorbimento.

I composti solforati, azotati e ossigenati presenti nei combustibili vengono trasformati in H_2S , NH_3 , H_2O :



H_2S verrà allontanato per adsorbimento su carbone attivo o per reazione con soda caustica NaOH . H_2S viene inviato all'impianto di recupero zolfo.

Trattamenti finali *continua*

Deasfaltazione

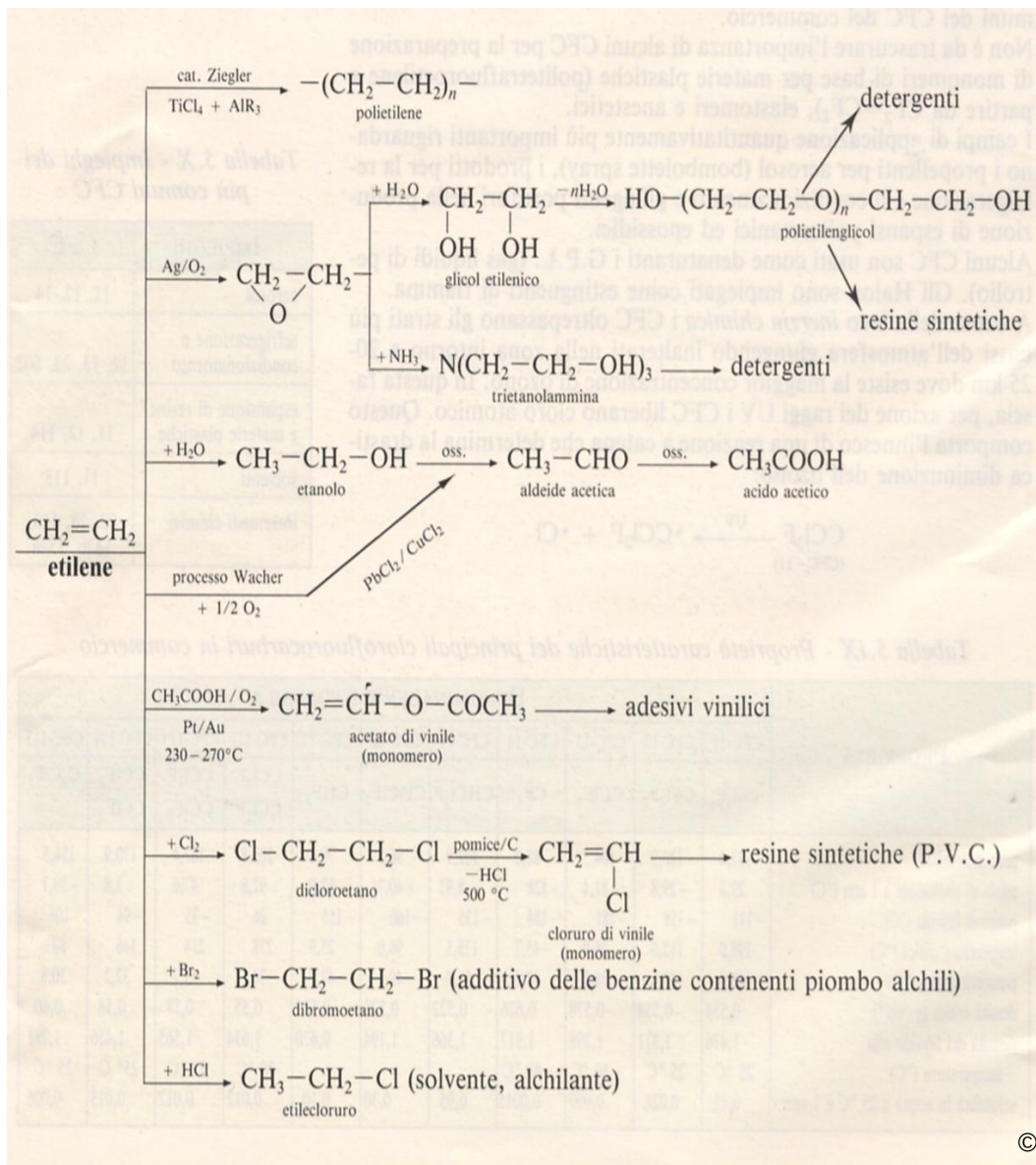
La deasfaltazione di un olio minerale si esegue con propano liquido che asporta tutta la frazione degli asfalteni solidi migliorando la qualità del prodotto finito.

Un altro trattamento di purificazione degli oli consiste nell'allontanare tutti gli idrocarburi aromatici residui per estrazione con furfurolo o fenolo (dearomatizzazione).

Gli oli lubrificanti vengono in genere deparaffinati mediante estrazione con solventi (toluene, metilchetone) e raffreddamento a $T = -20^{\circ}\text{C}$ per mezzo di propano liquido. Si separano le cere paraffiniche mentre l'olio deparaffinato viene recuperato per filtrazione e successiva evaporazione del solvente.

Materie prime derivate dal petrolio

approfondimento



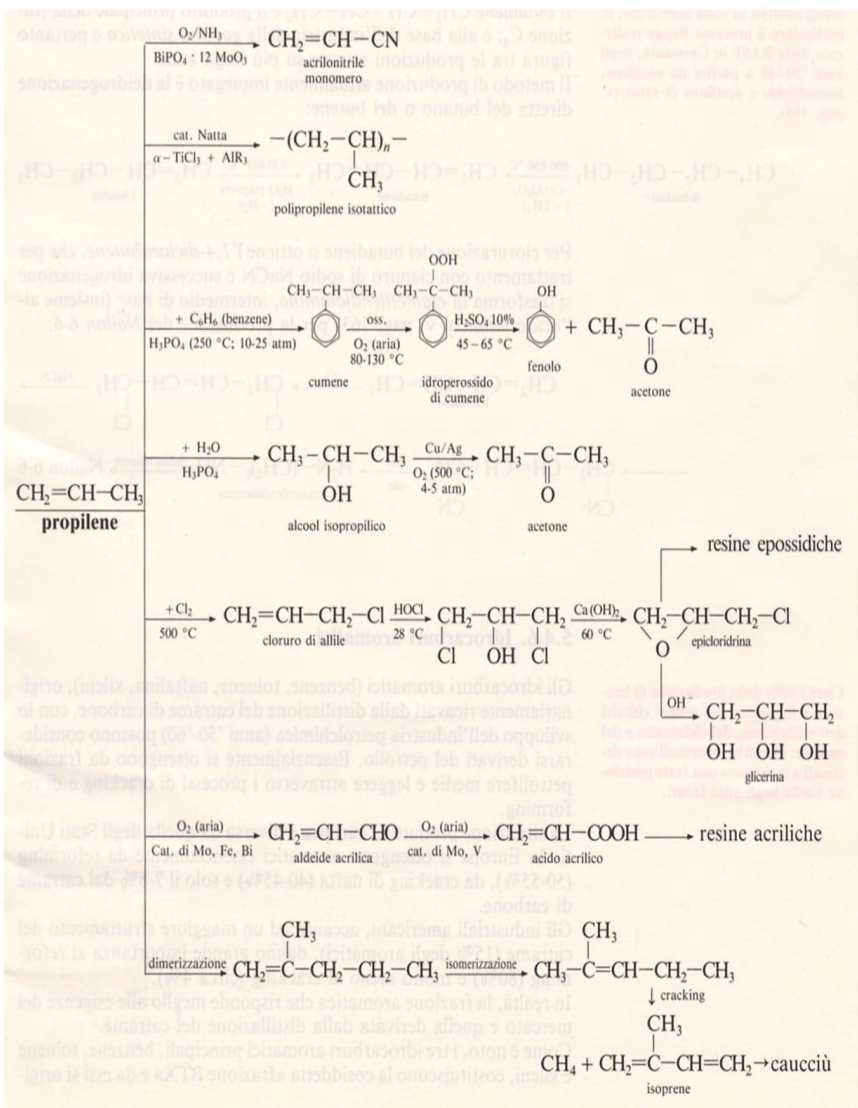
Etilene: si ottiene dai processi di Cracking e mediante il processo di Steamcracking.

Le cariche possono essere sia gasoli sia frazioni leggere.

L'etilene viene usato per la preparazione dei polietileni, di ossido di etilene, etanolo, etere etilico, stirene, cloruro di vinile, dicloro etano,... Si presenta come gas incolore, infiammabile e liquefacibile.

Materie prime derivate dal petrolio

approfondimento



Propilene: si prepara per cracking del propano o del gas di raffineria, anche da frazioni leggere del topping. Derivati: acrilitrile, adiponitrile, polipropilene, isoprene, cumene.

Materie prime *derivate dal* *petrolio* *approfondimento*

Acetilene

QuickTime™ e un
decompressore
sono necessari per visualizzare quest'immagine.

QuickTime™ e un
decompressore
sono necessari per visualizzare quest'immagine.

Materie prime *derivate dal* *petrolio* *approfondimento*

Benzene

Principali derivati del petrolio e applicazioni

applicazioni 2

LUBRIFICANTI sono sostanze che poste fra due corpi che si muovono, diminuiscono l'attrito tra essi, quelli derivati dal petrolio sono liquidi.

Le ***proprietà fondamentali*** dei lubrificanti sono:

Caratteri chimici

stabilità all'ossidazione, stabilità agli agenti chimici,
non deve avere azione corrosiva, ne contenere impurità corrosive.

Caratteri fisici

Untuosità (capacità di aderire saldamente alle superfici)
Viscosità (attrito interno tra le molecole in movimento). Dipende dalla temperatura, diminuisce all'aumentare di T, la variazione di questa in funzione di T o Indice di viscosità è un altro parametro importante ($0 < I.V. < 100$) più è alto il valore minore è la variazione della viscosità all'aumentare della T. La viscosità si misura in gradi stokes o centistokes (viscosità cinematica). Altre proprietà sono la bassa volatilità, basso punto di congelamento

LUBRIFICANTI *continua*

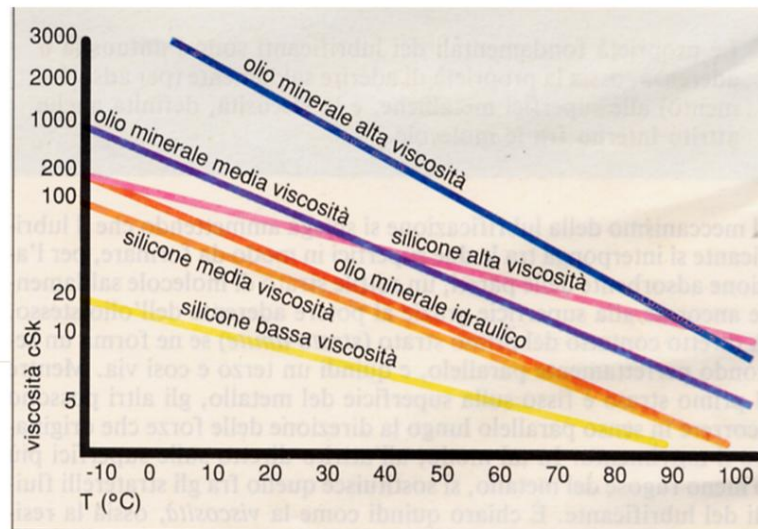
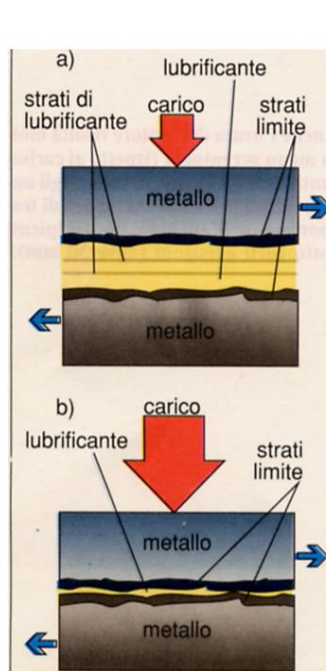
La viscosità è correlata anche con la struttura chimica:

lubrificanti tipo alcani: viscosità maggiore per P.M. maggiori

lubrificanti tipo alcani: viscosità minore per ramificazioni maggiori

lubrificanti tipo cicloalcani: viscosità maggiore degli alcani

lubrificanti tipo aromatici: viscosità minore cicloalcani



LUBRIFICANTI *continua*

Oli lubrificanti minerali: sono miscele di idrocarburi paraffinici, cicloparaffinici e aromatici. Si ricavano dalle frazioni più pesanti del petrolio (taglio alto bollente del vacuum), devono essere deasfaltati, raffinati, decolorati e addittivati.

Deasfaltazione: distillazione sotto vuoto, previo riscaldamento al di sopra dei 300°C, per scartare i componenti asfaltosi e carboniosi (asfalto di petrolio).

Raffinazione: per eliminare del tutto le sostanze asfaltiche e catramose, gli idrocarburi poco stabili ad elevate T, gli aromatici, le sostanze coloranti.

Si compie mediante **estrazione con solventi**, dall'estrattore esce la fase del raffinato (olio minerale con tracce di solvente) e l'estratto. Il raffinato passa nello stripper per eliminare le tracce di solvente.

Si usano solventi diversi o miscele di solventi a seconda delle sostanze da eliminare.

Furfurolo = prevalenza di aromatici e resine, propano o la miscela toluene **metilchetone** e benzene = frazioni paraffiniche molto pesanti, **asfalteni**.

Decolorazione: filtrazione a caldo (T= 100°C) attraverso terre decoloranti.

Idroraffinazione: con H₂ e catalizzatori (ossidi di Co, Mo, Al) a temperature elevate (250°C – 340°C) a pressioni elevate p =20 – 60 atm.

Additivazione: gli oli così raffinati vengono addittivati per migliorare alcune caratteristiche.