

Alchilazione

4.3.1 Introduzione

L'aggiunta di un gruppo alchilico a un composto organico (idrocarburico) è definita 'alchilazione'. Nell'industria del petrolio, tuttavia, questo termine viene usato soprattutto per il processo che combina una isoparaffina con olefine gassose, per formare un idrocarburo liquido a più alto peso molecolare. Il processo di alchilazione fu reso disponibile nella seconda metà degli anni Trenta del secolo scorso per convertire i sottoprodotti gassosi del cracking catalitico (FCC, Fluid Catalytic Cracking) in prodotti liquidi, più pregiati; durante la Seconda Guerra Mondiale esso si diffuse rapidamente, a causa della forte richiesta di carburanti avio ad alto NO (Numero di Ottano). Negli anni dal 1950 al 1970 la domanda mondiale rimase abbastanza costante a causa dei costi competitivi di altri componenti di miscela per le benzine. La richiesta di alchilati riprese dopo gli anni Settanta, per via della eliminazione del piombo nelle benzine in molti paesi e per altre limitazioni ambientali.

La proibizione dell'uso di MTBE (metil-*ter*-butilene) in alcuni stati americani ha ulteriormente aumentato la necessità di componenti 'puliti' ad alto NO. All'inizio del 21° secolo, il 13% del mercato americano della benzina era costituito da alchilati. In effetti l'alchilato è un componente alto-ottanico delle benzine (NOR, Numero di Ottano Research, 93-98; NOM, Numero di Ottano Motor, 90-95), privo di componenti indesiderati, come zolfo, olefine, benzene e altri aromatici. Esso è

sostanzialmente costituito da paraffine ramificate C₇-C₉, e viene prodotto principalmente per reazione dell'isobutano con olefine leggere, in presenza di catalizzatori acidi forti, come il fluoruro di idrogeno e l'acido solforico.

I problemi di sicurezza e di corrosione dovuti all'impiego di acidi forti liquidi hanno spinto alcune società a svolgere ricerche e a proporre catalizzatori di alchilazione solidi. Infatti, sebbene per molti decenni i processi con catalizzatori liquidi acidi siano stati affidabili e sicuri, negli anni più recenti essi sono stati oggetto di preoccupazione e di sforzi di ricerca e sviluppo da parte delle società petrolifere e di processo.

4.3.2 Chimica e termodinamica del processo

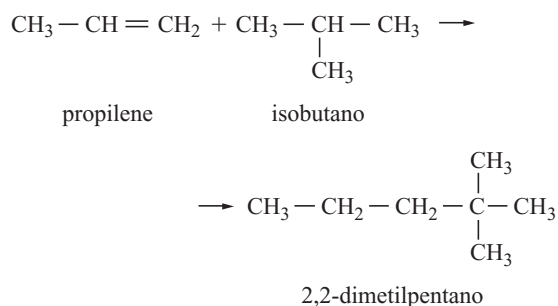
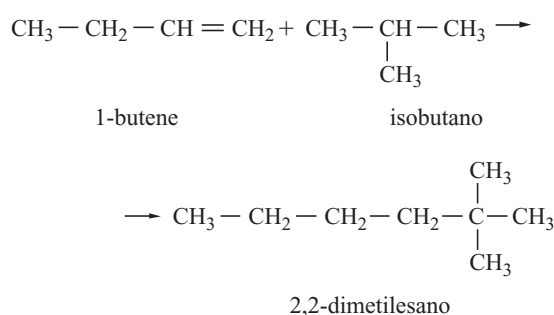
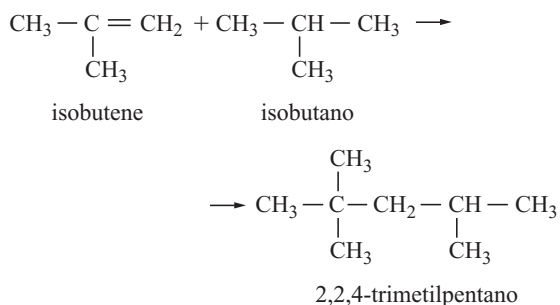
L'unità di alchilazione è tradizionalmente alimentata con i gas del cracking ed è di solito installata in raffinerie dotate di FCC. Le normali alimentazioni sono l'isobutano e le olefine leggere, soprattutto C₃ e C₄; se disponibili vengono impiegate anche le olefine delle unità di coking. La **tab. 1** riporta la composizione di due tipiche cariche olefiniche provenienti da FCC; l'isobutano, oltre che dal cracking che non lo produce in quantità sufficienti, proviene anche da altre fonti. La chimica del processo è molto complessa a causa delle numerose reazioni collaterali. Il prodotto principale è una miscela di isoparaffine, detta *alchilato*.

tab. 1. Composizione tipica di alimentazioni olefiniche provenienti da unità FCC (% in peso)

	C ₃ ⁼	1-C ₄ ⁼	2-C ₄ ⁼	<i>i</i> -C ₄ ⁼	C ₅ ⁼	C ₃	<i>n</i> -C ₄	<i>i</i> -C ₄	<i>i</i> -C ₅	altri
Frazione C ₄	6,7	8,2	18,9	6,0	1,1	3,7	10,2	37,4	7,3	0,5
Frazione ampia	17,7	9,3	18,5	7,3	5,2	7,8	7,8	19,3	6,5	0,6

Il simbolo = ad apice indica la presenza di un doppio legame.

Le isoparaffine con atomi di carbonio terziario reagiscono con le olefine; tra le isoparaffine, viene impiegato l'isobutano in quanto l'isopentano è già di per sé un componente pregiato per le benzine. La riformulazione delle benzine ha tuttavia ridotto la loro pressione parziale e quindi l'isopentano è diventato un composto interessante per l'alchilazione del propilene (Detrick *et al.*, 2004). Alcune tipiche reazioni del processo di alchilazione sono le seguenti:

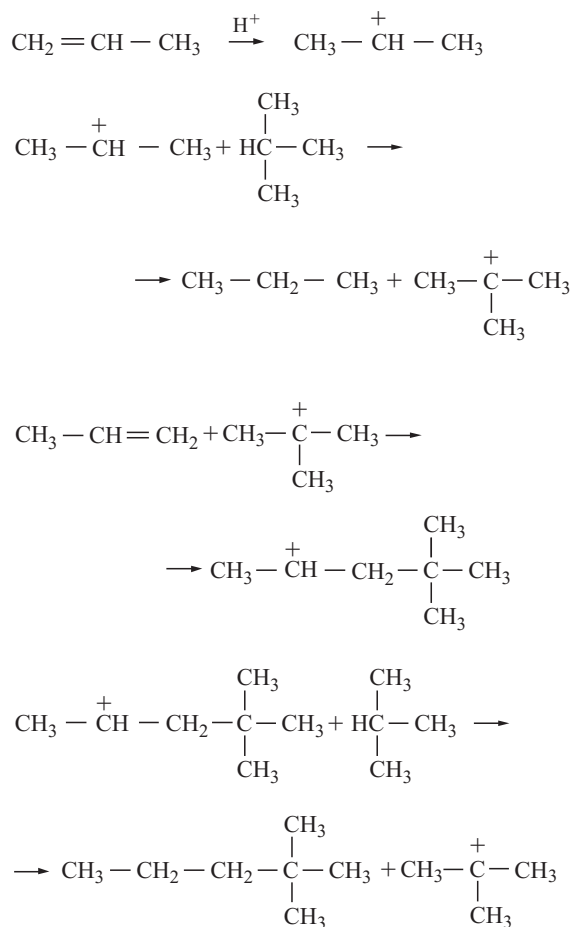


Ricordiamo che il 2,2,4-trimetilpentano, o isottano, è uno dei due idrocarburi standard per la definizione del numero di ottano e che il suo NO è pari a 100.

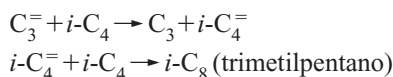
L'isomerizzazione del butene a isobutene, nella carica per l'alchilazione, è una reazione importante per produrre alti NO a partire da alimentazioni contenenti apprezzabili quantità di 1-butene. Alcune delle nuove unità di alchilazione alimentate con buteni hanno, a monte, un'unità di isomerizzazione (Detrick *et al.*, 2004).

La reazione procede tramite meccanismo carbocationico. Lo stadio iniziale (stadio 1) forma il carbocatione

(C₃⁺ o C₄⁺, a seconda del tipo di carica) per protonazione dell'olefina. I solventi catalitici capaci di trasferire questo protone alle olefine sono gli acidi forti. Viene quindi generato il più stabile catione *ter*-butilico per trasferimento di uno ione idruro (stadio 2). La formazione diretta di un catione dell'isobutene a temperature vicine a quella ambiente richiede un solvente con acidità simile o maggiore di quella di H₂SO₄ (Marcilly, 2003); in pratica, infatti, i processi più diffusi hanno impiegato HF e H₂SO₄ (**tab. 2**). Nella reazione di propagazione il catione butilico terziario reagisce con le olefine per formare un catione a maggior peso molecolare (stadio 3), che quindi genera un nuovo catione terziario butilico e il prodotto alchilato (stadio 4). La sequenza sopra descritta è schematizzata qui di seguito con riferimento alla reazione del propilene con l'isobutano:



Un'importante reazione del processo è anche il trasferimento dell'idrogeno, più importante quando si usa HF con cariche a base di propilene (il simbolo = ad apice indica la presenza di un doppio legame):

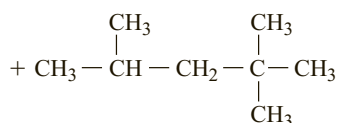
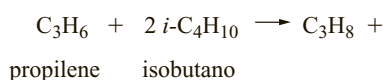


tab. 2. Proprietà tipiche di acidi freschi per l'alchilazione (Marcilly, 2003)

PROPRIETÀ	HF	H ₂ SO ₄
Peso molecolare	20,01	98,08
Temperatura di ebollizione (°C)	19,4	290
Temperatura di fusione (°C)	-82,8	-10,4
Peso specifico (d ₄ ¹⁵)	0,99	1,84
Viscosità (cP)	0,256 (0 °C)	33 (15 °C)
Acidità Hammett (-H ₀)*	10	11,1

* Acidità degli acidi industriali durante l'attività.

La reazione globale è:



propano

trimetilpentano

Il NO del trimetilpentano è sensibilmente maggiore di quello del dimetilpentano, che normalmente si ottiene dal propilene. Si deve però considerare il fatto che in questo caso occorrono due molecole di isobutano per ogni molecola di alchilato.

Nel processo possono avvenire varie reazioni collaterali: le più comuni sono la polimerizzazione e il cracking. La polimerizzazione delle olefine porta alla produzione di componenti non desiderati aventi basso NO e alto punto di ebollizione; si può ridurre questa reazione impiegando alti rapporti isobutano/olefina e scegliendo le adatte condizioni di reazione.

I prodotti più pesanti della polimerizzazione sono noti con il nome di 'oli solubili nell'acido' (ASO, Acid Soluble Oil) o di 'oli rossi'; essi tendono a disattivare il catalizzatore. Gli ASO sono composti insaturi aventi in genere più di 10 atomi di carbonio nella molecola, che possono reagire con H₂SO₄.

Le reazioni di alchilazione sono molto esotermiche (mediamente, 75-96 kJ/mol); l'equilibrio di reazione è quindi spostato verso la formazione di alchilato alle basse temperature e alte pressioni. Le basse temperature, inoltre, minimizzano la formazione di sottoprodotti per polimerizzazione e cracking.

4.3.3 Cinetiche di reazione

Il tradizionale processo di alchilazione avviene in un mezzo dove le gocce di idrocarburi sono disperse nella

fase acida continua. Essendo le olefine più solubili nell'acido rispetto all'isoalcano, ci si potrebbe attendere un'alta conversione a polimeri; ciò tuttavia non è in accordo con la pratica industriale. Una spiegazione potrebbe essere che i carbocationi formati per interazione dell'acido con le olefine (che iniziano la catena di reazioni) si trovino in maggior concentrazione all'interfaccia tra le due fasi, con gli ioni carbonio orientati verso la fase idrocarburea (Raseev, 2003). L'isoalcano nella fase idrocarburea può quindi interagire con il carbocatione. Tale interpretazione non è unanime, ma permette di trattare l'alchilazione come un processo omogeneo dove la velocità di reazione è proporzionale all'area dell'interfaccia. La cinetica aumenterà quindi con il grado di dispersione e con la diminuzione delle dimensioni delle goccioline di idrocarburo. Ciò è confermato sperimentalmente in quanto il NO e, più in generale, la qualità dell'alchilato migliorano con la velocità di agitazione nel reattore (Li *et al.*, 1970). Con una buona miscelazione e tramite la giusta scelta delle condizioni operative, l'alchilazione si verifica pressoché istantaneamente.

4.3.4 Catalizzatori e condizioni di reazione

Acidi forti: HF e H₂SO₄

Per favorire la termodinamica e ridurre al minimo la formazione di sottoprodotti, il processo di alchilazione è condotto alla minima temperatura possibile. Per favorire ugualmente la cinetica, si devono usare catalizzatori acidi molto forti, in grandi quantità; in effetti i processi commerciali più diffusi fin dall'origine hanno impiegato H₂SO₄ e HF (v. ancora tab. 2). La forza acida dei due catalizzatori è simile in presenza di tracce di impurezze (Marcilly, 2003). Il catalizzatore deve essere impiegato pressoché puro in quanto la reazione di alchilazione necessita di forte acidità per raggiungere cinetiche economicamente accettabili.

L'alchilato ottenuto con HF ha in genere un più alto NO a causa delle reazioni di trasferimento di idrogeno: un confronto economico tra i due processi deve tuttavia tener conto di altri fattori, come il maggior consumo di isobutano e il minor consumo di catalizzatore, quando si impiega HF. Durante il funzionamento dell'impianto l'acido viene diluito dall'acqua e contaminato da materiale organico solubile, che ne diminuiscono l'acidità; in tali condizioni la solubilità dell'isobutano aumenta: per esempio, 0,4% in peso in H₂SO₄ e 3,6% in peso in HF (Marcilly, 2003).

Come detto, la temperatura del processo dipende dal tipo di acido. Le proprietà ossidanti di H₂SO₄ suggeriscono di impiegare una temperatura generalmente minore di 12 °C; la viscosità dell'acido però aumenta rapidamente quando si abbassa la temperatura e ciò restringe

l'intervallo utile di temperatura tra circa 2 e 12 °C (essendo 5 °C un buon compromesso). HF non è ossidante e quindi la temperatura utile può andare da circa 20 a circa 50 °C (solitamente tra 30 e 40 °C); ciò rende più semplice il sistema di raffreddamento del reattore.

La pressione di reazione è regolata a un livello tale da mantenere in fase liquida il mezzo di reazione. In entrambi i casi si deve usare un eccesso di isobutano per evitare la polimerizzazione delle olefine; tale eccesso viene riciclato al reattore dopo separazione del prodotto alchilato.

Il mezzo di reazione è composto da due fasi: una fase acida (fase continua) e una idrocarburica (fase dispersa). Gli idrocarburi che reagiscono sono quelli che si sciolgono nella fase acida. Le caratteristiche fisiche dell'acido, nelle condizioni di reazione, richiedono un'agitazione molto più efficace nel caso di H₂SO₄. In pratica una differenza chiave tra i due processi è costituita proprio dalla gestione del catalizzatore acido.

L'attività del catalizzatore diminuisce nel tempo a causa della diluizione dell'acido, della formazione di ASO e dell'accumulo di impurezze. HF può essere distillato per rimuovere l'acqua e gli ASO; l'acido solforico deve invece essere tolto dall'unità e rigenerato, trasformandolo in SO₂/SO₃, che vengono poi ritrasformati in H₂SO₄. Questo processo di rigenerazione può essere fatto all'interno della raffineria o, più usualmente, al di fuori di essa in altre zone. Per quanto sopra detto, il consumo di H₂SO₄ è molto maggiore di quello di HF; va tuttavia ricordato che HF forma un azeotropo con l'acqua (36% HF), detto CBM (Constant Boiling Mixture, miscela a punto di ebollizione costante), che può provocare discrete perdite di acido.

Le **tabb. 3 e 4** (Joly, 2001) mostrano l'influenza del tipo di acido e di olefina sulle rese e sulla qualità dell'alchilato. Come detto, le impurezze della carica influenzano notevolmente sia le rese, sia la composizione dell'acido e dell'alchilato, specialmente quando si usa H₂SO₄. Nel caso di HF il consumo di catalizzatore è in genere minore di 1 kg/t in quanto il catalizzatore è rigenerato per semplice distillazione.

Riduzione dei rischi dovuti all'acido: catalizzatori solidi

Nonostante la lunga esperienza relativamente agli impianti di alchilazione abbia mostrato che, indipendentemente dal tipo di acido, tali impianti possono essere messi in sicurezza e con rischi minimi, negli ultimi decenni i processi con catalizzatori acidi liquidi sono stati oggetto di attenzioni particolari.

Il fluoruro di idrogeno è volatile (punto di ebollizione: 19,5 °C) e produce nubi tossiche nel caso di rilasci accidentali. Le raffinerie con unità di alchilazione che usano H₂SO₄ devono inviare all'esterno grandi quantità di acido esaurito perché sia rigenerato, creando così potenziali pericoli per il trasporto. Entrambi gli acidi sono contenuti, se concentrati, in recipienti di acciaio al carbonio, ma diventano estremamente corrosivi se sono diluiti con acqua.

L'industria della raffinazione ha sviluppato varie strategie di mitigazione per affrontare questi problemi: sistemi con cortine di acqua, metodi rapidi di abbattimento dell'acido, sistemi remoti di isolamento dell'impianto, ecc. Nello stesso tempo, i produttori di catalizzatori e i detentori dei processi hanno sviluppato, e in alcuni casi commercializzato, catalizzatori in fase solida. Esistono numerose unità a livello pilota e alcune

tab. 3. Tipiche rese e numero di ottano del prodotto del processo di alchilazione con H₂SO₄

TIPO DI CARICA	PROPILENE	BUTENI	AMILENI
Resa (vol. C ₅₊ /vol. olefina)	1,45-1,78	1,74	1,57
Consumo di <i>i</i> -C ₄ (vol./vol. olefine)	1,27-1,32	1,14	1
Consumo di catalizzatore (kg/t C ₅₊)	137-171	51-102	102-171
NOM	88-90	92-94	88-90
NOR	89-92	94-98	90-92

tab. 4. Tipiche rese e numero di ottano del prodotto del processo di alchilazione con HF

TIPO DI CARICA	C ₃ ⁼	1-C ₄ ⁼	2-C ₄ ⁼	<i>i</i> -C ₄ ⁼	C ₃ ⁼ +C ₄ ⁼	C ₅ ⁼
Resa (vol. C ₅₊ /vol. olefina)	1,76	1,73	1,77	1,78	1,79	1,63
Consumo di <i>i</i> -C ₄ (vol./vol. olefine)	1,36	1,1	1,14	1,28	1,28	1
NOM	92	94,4	97,8	95,9	93,7	91,5
NOR	90	91,6	94,6	93,4	90,8	90

Il simbolo = ad apice indica la presenza di un doppio legame.

a livello commerciale (*Refining processes*, 2002, 2004; Meyers, 2004; D'Amico *et al.*, 2006). I catalizzatori acidi solidi sono stati sperimentati per vari anni; alcuni includono zeoliti scambiate, resine scambiatrici come Amberlyst, polimeri perfluorurati con gruppi solfonici sulla catena (Nafion), solidi superacidi (allumina clorurata, zirconia solforata) e superacidi liquidi immobilizzati su solidi.

Esempi di catalizzatori solidi, promossi da acidi forti, sono: allumina (o zeoliti)/BF₃; silice/CF₃SO₃H; silice/SbF₅. La composizione della maggior parte dei catalizzatori solidi è tenuta riservata e non è quindi dichiarata. I catalizzatori solidi possono migliorare la sicurezza e i costi di produzione, ma tendono a disattivarsi rapidamente nelle condizioni di alchilazione a causa del deposito di coke e di composti pesanti sul catalizzatore. La combustione dei depositi idrocarburici, mediante ossidazione ad alta temperatura, distrugge rapidamente l'attività del catalizzatore.

Per risolvere questo problema, alcune società hanno sviluppato nuovi tipi di reattori e diversi sistemi di rigenerazione basati sul desorbimento degli idrocarburi pesanti tramite idrogeno (Roesler, 2004). Un diverso approccio suggerisce l'impiego di sistemi supercritici: si è infatti visto, per esempio, che il biossido di carbonio supercritico è capace di sciogliere il materiale pesante che si è depositato sul catalizzatore (Subramaniam, 2001).

Altre società hanno proposto l'impiego di speciali additivi che riducono la tendenza di HF a formare nebbie. È disponibile anche la rigenerazione di H₂SO₄ *in loco*, per eliminare la movimentazione al di fuori della raffineria dell'acido esausto e, in senso contrario, di quello rigenerato; sebbene questa tecnologia sia disponibile da oltre mezzo secolo, solo poche raffinerie la utilizzano.

4.3.5 Processi di alchilazione con H₂SO₄

L'alchilazione con H₂SO₄ è stata sviluppata per prima, nel decennio precedente la Seconda Guerra Mondiale. Il processo con acido solforico consiste essenzialmente in una sezione di reazione dove viene formata un'emulsione

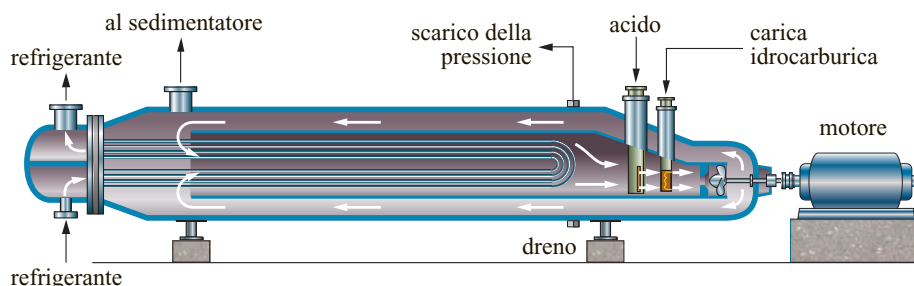
di idrocarburi e di acido (e dove avviene la reazione) e in una sezione di sedimentazione che separa e ricicla l'acido. Una successiva sezione di frazionamento separa l'alchilato dall'eccesso di butano, che è riciclato al reattore. Esistono storicamente due principali processi con H₂SO₄, di proprietà di Stratco (*effluent refrigeration alkylation*) e di ExxonMobil (*cascade autorefrigeration process*); essi usano diversi sistemi per le sezioni di reazione e di refrigerazione.

Processo Stratco

Il reattore Stratco è costituito da un recipiente orizzontale a pressione contenente un fascio tubiero, che funziona da scambiatore per rimuovere il calore di reazione, e da una turbina di miscelazione (**fig. 1**). Tale reattore opera a pressioni comprese fra circa 3,5 e 5,0 bar, sufficienti per mantenere le due fasi allo stato liquido. L'acido e l'alimentazione idrocarburica vengono messi in contatto e agitati vigorosamente dalle giranti della turbina. Si forma così un'emulsione e la reazione avviene in modo quasi istantaneo; il tempo di contatto è breve e le reazioni collaterali sono ridotte al minimo. L'elevata velocità di riciclo dell'emulsione permette di controllare efficacemente la temperatura di reazione.

La **fig. 2** mostra lo schema generale del processo. La carica olefinica disidratata è miscelata con l'isobutano di riciclo e raffreddata negli scambiatori carica/effluente; l'acqua viene rimossa nel coalescer prima di entrare nel reattore. Una porzione dell'emulsione presente nel reattore viene estratta sul lato di scarico della turbina ed è inviata al sedimentatore dell'acido, che separa la fase idrocarburica che ha reagito dall'emulsione acida. L'acido sedimentato viene rinviato all'aspirazione della turbina. Sono previsti uno spurgo dell'acido in continuo e un'aggiunta di acido fresco, onde mantenerne costante la concentrazione. La fase idrocarburica, contenente il prodotto alchilato e l'isobutano, viene inviata al fascio tubiero del reattore, riducendo la sua pressione fino a circa 0,4-0,6 bar tramite una valvola depressurizzatrice. A tale pressione i componenti più leggeri sono vaporizzati, riducendo la temperatura della corrente al di sotto di 0 °C. Nel fascio tubiero si verifica un'ulteriore vaporizzazione in quanto la corrente che passa all'interno rimuove il calore di reazione (Graves, 2004). La corrente

fig. 1. Reattore di alchilazione tipo Stratco.



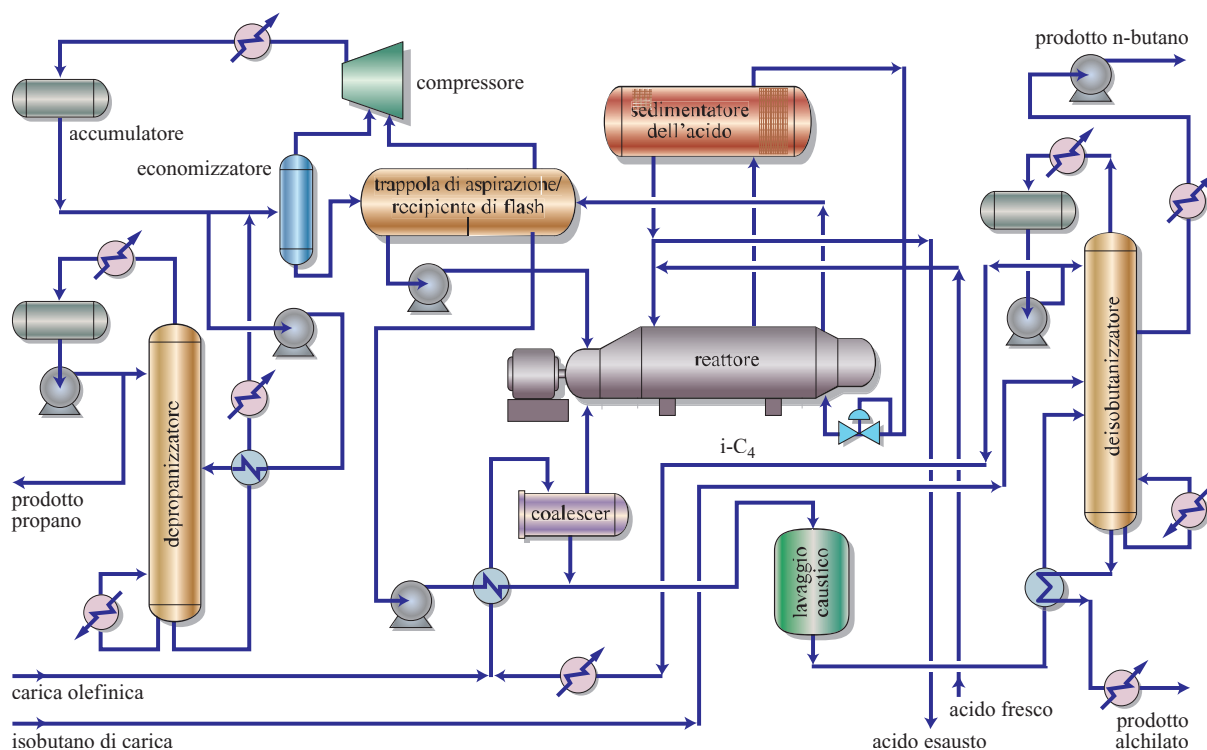


fig. 2. Schema semplificato del processo Stratco con H_2SO_4 .

uscite dal fascio tubiero è inviata al recipiente con la doppia funzione di trappola di aspirazione e di camera di flash (*suction trap/flash drum*) per separare il vapore e la fase liquida. L'isobutano liquido, che condensa nel lato flash drum, viene riciclato direttamente al reattore, mentre il liquido del lato suction trap viene inviato alla sezione di frazionamento dell'effluente (deisobutanizzatore) dopo aver subito un lavaggio alcalino e/o un passaggio su bauxite per eliminare i solfati. L'isobutano è riciclato al reattore. La fase vapore proveniente dal flash drum viene compressa, raffreddata e condensata. Il propano è separato (e allontanato) nella colonna depropanizzatrice, il cui fondo è riciclato al reattore.

Processo ExxonMobil

Il processo ExxonMobil applica il concetto dell'autorefrigerazione per allontanare il calore di reazione e mantenere le basse temperature (4-5 °C) richieste dall'alchilazione. Il reattore è costituito da un recipiente orizzontale suddiviso in comparti dotati di agitatori per emulsionare la miscela acido-idrocarburi. La reazione viene condotta a bassa pressione e il calore viene eliminato per evaporazione dell'isobutano, che è alimentato direttamente a un'estremità del reattore. L'acido è immerso nello stesso lato e si muove insieme all'isobutano, passando per sfioramento da un comparto all'altro. La carica olefinica viene suddivisa in varie correnti, ognuna alimentata in un comparto. Non è necessario mantenere

un'alta pressione nel reattore per evitare la vaporizzazione degli idrocarburi leggeri: in pratica la pressione varia da circa 1,5 bar nel primo stadio (più ricco di isobutano) a circa 0,5 bar nell'ultimo stadio. Normalmente il reattore contiene nella sua parte terminale una zona di sedimentazione. In **fig. 3** è mostrato uno schema di flusso (Lerner e Citarella, 1991).

La carica olefinica viene miscelata con l'isobutano di riciclo proveniente dal deisobutanizzatore, raffreddata e alimentata al reattore. L'acqua condensata a bassa temperatura viene eliminata nel coalescer. I vapori che lasciano il reattore vengono convogliati alla sezione di refrigerazione, dove sono compressi, condensati e inviati all'economizzatore (recipiente di flash a pressione intermedia) che riduce il fabbisogno energetico del compressore. Una piccola corrente di isobutano (refrigerante) viene liberata del propano che contiene, dopo essere stata lavata con acqua e con alcali. Il propano viene separato in testa al depropanizzatore mentre il fondo, ricco di isobutano, è riciclato al processo.

Il prodotto liquido del reattore è inviato al sedimentatore, da dove l'acido sedimentato è riciclato al reattore. La porzione idrocarburica, che contiene l'alchilato, l'eccesso di isobutano e l'*n*-butano, è lavata con acqua e soluzione caustica per allontanare l'acido ed è inviata al deisobutanizzatore. La frazione di testa è ricca di isobutano ed è riciclata al reattore, mentre il fondo è inviato al debutanizzatore per la separazione dell'alchilato dal butano.

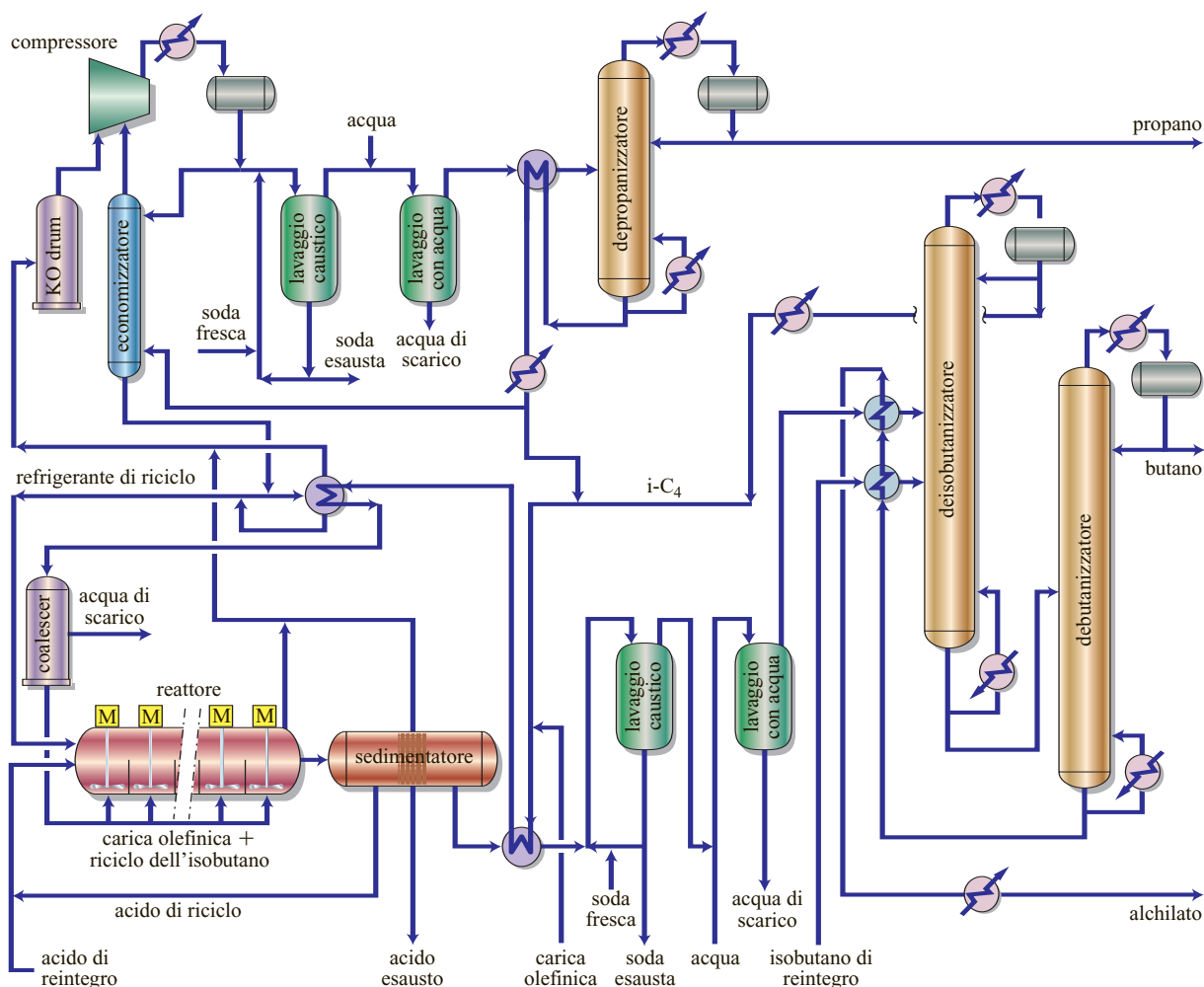


fig. 3. Schema del processo ExxonMobil con H_2SO_4 .

Le impurezze della carica e piccole quantità di olefine polimerizzate che formano gli ASO tendono ad accumularsi nell'acido di riciclo. Viene quindi prelevato uno spurgo di acido per rimuovere questi oli, integrando contemporaneamente la corrente con acido fresco.

4.3.6 Processi di alchilazione con HF

Nel 1994 esistevano, a livello mondiale, 127 unità di alchilazione con HF e 92 con H_2SO_4 (Joly, 2001). Nella rassegna dei processi di raffinazione *Refining processes* (2004), le licenze dichiarate di unità con HF erano 160, ovvero circa il doppio di quelle con H_2SO_4 . Ovviamente non tutti gli impianti dichiarati erano attivi, ma queste cifre danno un'idea della relativa diffusione dei processi di alchilazione. Nelle normali condizioni di esercizio, un'unità con HF richiede un più alto rapporto isobutano/olefina (I/O) rispetto alle unità con H_2SO_4 . Entrambi i processi separano l'isobutano dall'effluente

del reattore per frazionamento e lo riciclano al reattore. Dato il suo più alto rapporto I/O, un'unità con HF è progettata con una sezione di frazionamento avente maggiore capacità. La bassa viscosità di HF e la maggiore solubilità dell'isobutano nell'acido permettono di usare reattori più semplici: è infatti sufficiente iniettare gli idrocarburi nell'acido per ottenere un buon emulsione. Le unità con HF non hanno quindi sistemi di agitazione meccanica; le maggiori temperature di reazione permettono inoltre di impiegare l'acqua per raffreddare il reattore. Le tecnologie Conoco-Phillips e UOP (Universal Oil Products) si contendono il mercato all'inizio del 21° secolo.

Processo Conoco-Phillips

L'originale processo Phillips è caratterizzato da un reattore molto semplice, concettualmente simile a quello mostrato in fig. 4 (Gary e Handwerk, 1975). Nelle sue parti essenziali è composto da un refrigerante dell'acido, da un reattore del tipo riser e da un sedimentatore.

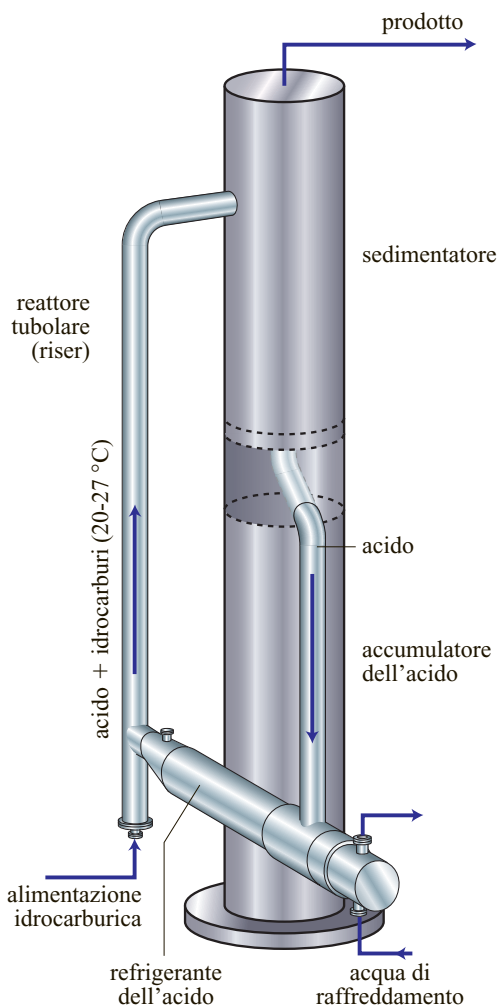


fig. 4. Rappresentazione del reattore Phillips con HF.

La circolazione dell'acido avviene per gravità, così che non è necessaria una pompa. Il tempo di permanenza nel reattore tubolare è di circa 30 secondi.

Uno schema base del processo è riportato in **fig. 5**. La versione più recente converte a benzina il propilene, l'amilene, i buteni e l'isobutano mediante il processo denominato ReVAP (Reduced Volatility Alkylation Process).

Entrambe le correnti di olefine e di isobutano sono deidratate su un letto essiccante solido; una buona essiccazione è essenziale per minimizzare la possibilità di corrosione delle apparecchiature, dovuta alla presenza di acqua nell'acido. L'olefina e l'isobutano sono miscelati con l'acido a una pressione sufficiente a mantenere liquidi tutti i componenti. La miscela di reazione è quindi sedimentata e separata in due fasi liquide. La fase acida è prelevata dal fondo del sedimentatore e inviata a un refrigerante per rimuovere il calore di reazione; essa è quindi riciclata e miscelata con la carica fresca.

Una piccola corrente di acido è prelevata dal sedimentatore e inviata a una colonna (rerun) per allontanare

l'acqua e gli idrocarburi polimerizzati. Il prodotto di testa della colonna rerun è costituito prevalentemente da HF, che è ricondensato e rinviato al processo. Il prodotto di fondo della colonna è una miscela di ASO e di azeotropo HF-acqua, che viene separata in un sedimentatore (non mostrato nello schema). Gli ASO sono impiegati come combustibile, mentre la miscela HF-H₂O è neutralizzata con calce o soda. L'operazione della colonna di rerun serve a mantenere l'attività del catalizzatore.

La fase idrocarburica proveniente dalla parte superiore del sedimentatore è una miscela di propano, isobutano, *n*-butano e alchilato che trascinano piccole quantità di acido. Questi componenti sono separati per frazionamento, riciclando poi l'isobutano al reattore. I prodotti finali, propano e *n*-butano, sono neutralizzati con soluzione caustica per allontanare le tracce di HF che contengono. In una unità di alchilazione con acido fluoridrico il progetto del sistema sedimentatore-refrigerante-reattore è particolarmente critico per una buona conversione.

Processo UOP

Nel processo UOP una pompa fornisce la pressione di ingresso negli ugelli del reattore, che disperdono la fase idrocarburica nella fase continua acida. Le olefine e l'isobutano essiccati sono alimentati a diverse quote del reattore verticale, mentre l'acido è inviato dal basso. La miscelazione tra le fasi acida e idrocarburica è facilitata dalla presenza della pompa. Il calore di reazione è rimosso dall'acqua di refrigerazione. La **fig. 6** mostra lo schema semplificato di una tipica unità di alchilazione del C₄ con HF. Schemi simili sono disponibili per le unità di alchilazione dei C₃-C₄ (Detrick *et al.*, 2004).

La carica combinata entra nel mantello del reattore-scambiatore di calore attraverso vari ugelli che mantengono una temperatura costante nel reattore. L'effluente del reattore è inviato al sedimentatore mentre l'acido è riciclato al reattore. La fase idrocarburica (contenente HF disciolto) è inviata all'unità di stripping dell'isobutano. L'alchilato viene ottenuto dal fondo, mentre l'*n*-butano è recuperato con estrazione laterale. Anche l'isobutano è estratto lateralmente e riciclato al reattore. La testa, costituita soprattutto da isobutano, propano e acido, viene in parte rinviata all'unità di stripping dell'acido. Una unità alimentata con olefine C₃-C₄ possiede normalmente un depropanizzatore; questo può essere richiesto anche dalle olefine C₄, se la quantità di propano è elevata. Una piccola corrente di HF viene rigenerata internamente per mantenere la purezza dell'acido. La rigenerazione interna ha virtualmente eliminato la necessità di rigenerazione completa dell'acido (Detrick *et al.*, 2004). Tutti i flussi di processo e gli scarichi gassosi, nonché gli effluenti e i residui della rigenerazione dell'acido, sono trattati o con KOH o con allumina; il KOH viene periodicamente rigenerato con calce.

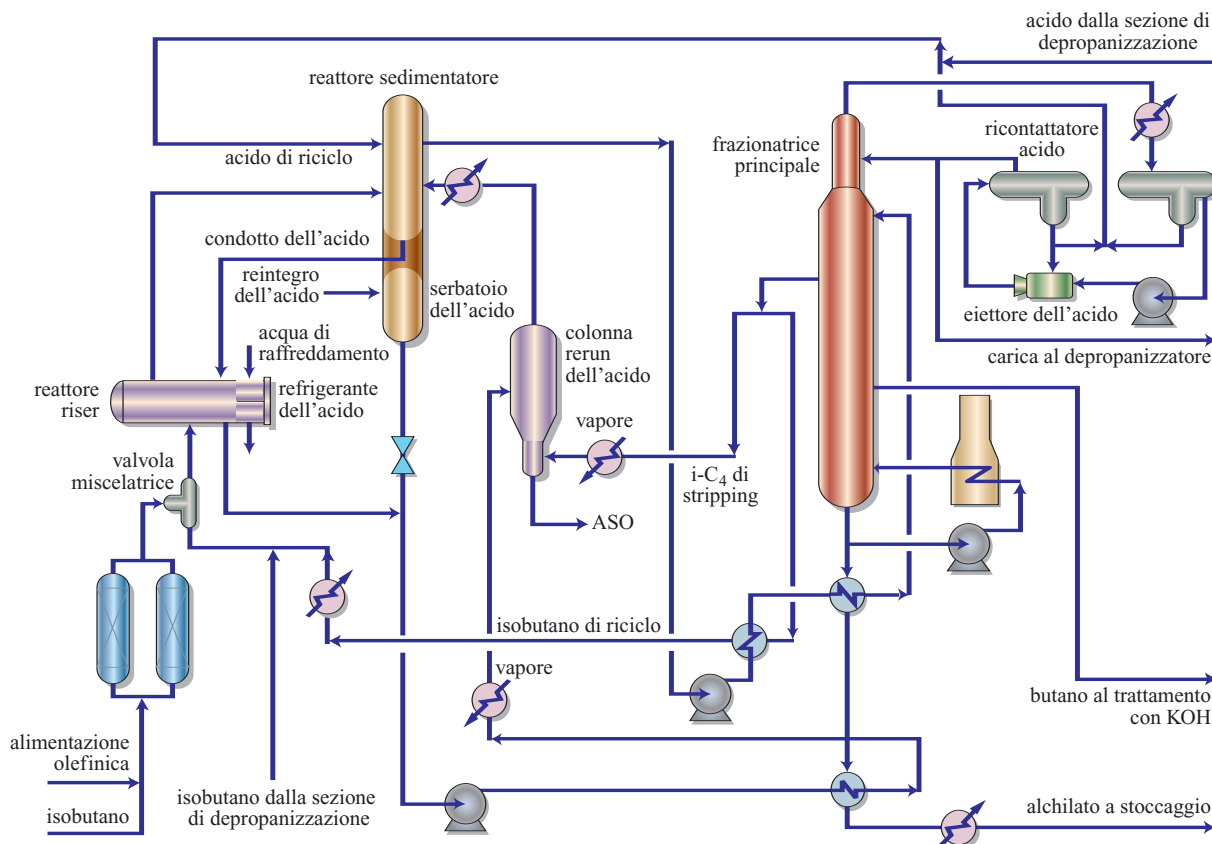


fig. 5. Schema tipico del processo Phillips di alchilazione con HF.

Riduzione di rischi nelle unità di alchilazione con HF

Per ridurre la formazione di aerosol in caso di rilascio accidentale di HF, UOP ha proposto il processo Alkad, da abbinare alla tecnologia con HF. Tale processo è un sistema di mitigazione passiva che riduce gli aerosol che si potrebbero formare in caso di fughe di acido. In pratica le reazioni di alchilazione avvengono in presenza di additivi liquidi che formano una lunga catena di molecole HF associate; in questa forma, l'acido perde la tendenza a formare aerosol quando viene rilasciato nell'atmosfera.

4.3.7 Processi con catalizzatori solidi

A partire soprattutto dall'ultimo decennio del 20° secolo, alcune società hanno proposto processi di alchilazione basati su catalizzatori solidi, usando tecnologie sia con reattori fissi sia con reattori del tipo riser. Al momento la maggior parte di questi processi è allo stadio pilota e solo pochissime unità sono state installate a livello dimostrativo industriale.

Processo Alkylene

Il processo Alkylene di UOP è stato sviluppato alla fine degli anni Novanta e si basa sull'impiego di un

reattore con trasporto in fase liquida (*riser reactor*) per realizzare un contatto rapido ed efficace tra il catalizzatore solido e gli idrocarburi, con rigenerazione *in situ*. L'operazione in fase liquida minimizza i problemi di abrasione. È stato sviluppato un nuovo catalizzatore (HAL-100) con dichiarate buone prestazioni e lunga durata; esso è facilmente rigenerabile senza ricorrere alla combustione dei depositi carboniosi. Uno schema semplificato del processo è mostrato in **fig. 7** (Roesler, 2004). I reagenti e il catalizzatore salgono nella tubazione del riser, con velocità di circa 30 cm/s, mentre avviene la reazione. Il catalizzatore si separa rapidamente dagli idrocarburi alla sommità del riser e cade per gravità nella zona di riattivazione, dove scende lentamente ed entra in contatto con il riciclo del butano freddo, saturato con idrogeno. Gli idrocarburi pesanti sono idrogenati e desorbiti dal catalizzatore: il catalizzatore riattivato viene quindi rinviato sul fondo del riser. Una piccola corrente di catalizzatore viene riattivata a più alta temperatura in un recipiente separato, per allontanare completamente le piccole quantità di idrocarburi pesanti residui. L'alchilato proveniente dal reattore è inviato a una sezione di frazionamento simile a quella dei processi con acido liquido.

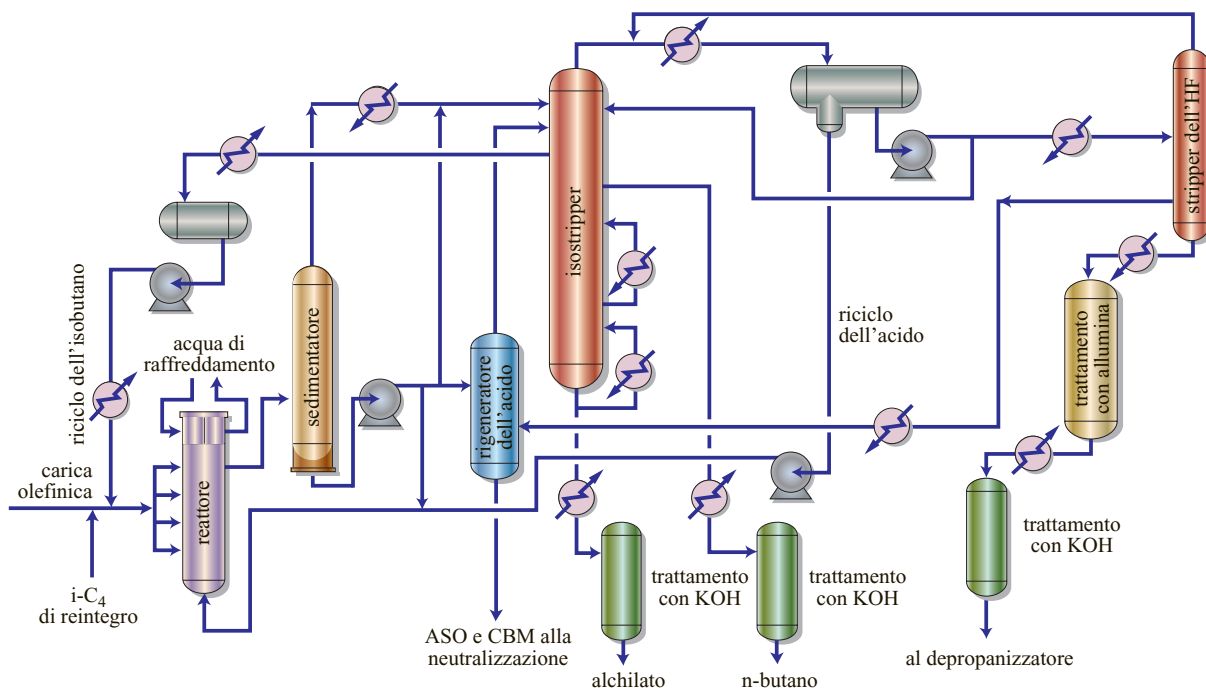


fig. 6. Schema tipico di una unità di alchilazione UOP con HF per cariche C₄ (Detrick *et al.*, 2004).

Altri processi

Il processo Topsoe impiega un sistema catalitico costituito da una fase liquida supportata su solido poroso. Ciò permette di impiegare semplici reattori a letto fisso. Con una gestione accorta del sistema catalitico, la natura liquida del catalizzatore permette di mantenere in modo semplice l'attività catalitica. Il processo AlkyClean di ABB Global, Akzo Nobel e Fortum Oil and Gas impiega un catalizzatore acido solido. I reattori

vengono rigenerati in fase liquida con una corrente di isobutano e idrogeno. Il processo non produce ASO, né richiede trattamenti finali degli effluenti dal reattore e dei prodotti finali.

4.3.8 Problemi di sicurezza e di corrosione

Gli impianti di alchilazione sono atipici nel panorama della raffinazione, in quanto usano acidi aggressivi e contengono notevoli quantità di GPL. Un elemento chiave nella gestione della sicurezza consiste in primo luogo nell'evitare che si verifichino rilasci nell'atmosfera. Un'esperienza ormai pluridecennale ha mostrato che tali impianti possono operare in sicurezza e con minimi rischi per i dipendenti e per i vicini (Scott, 1992). Le unità sono costituite secondo precisi standard e con materiali scelti per garantire il massimo della sicurezza.

In caso di contatto entrambi gli acidi, HF e H₂SO₄, causano severe ustioni. Il fluoruro di idrogeno, inoltre, può penetrare nei tessuti corporei e reagire con il calcio e il magnesio presenti nel corpo. In presenza di acqua HF forma un azeotropo contenente il 36% di acido e con punto di ebollizione di circa 109 °C. L'HF e l'H₂SO₄, se concentrati, possono essere contenuti nell'acciaio al carbonio; diventano tuttavia molto corrosivi quando sono diluiti con l'acqua. L'aggressività di entrambi gli acidi varia con la concentrazione, la temperatura, la natura dei contaminanti e la velocità di passaggio sulle superfici esposte.

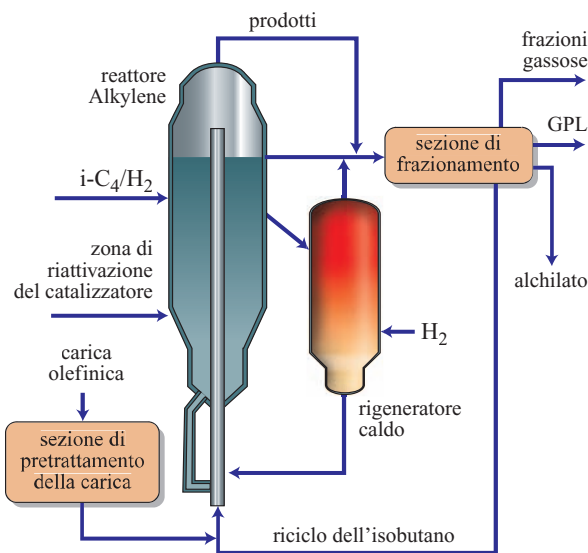


fig. 7. Schema semplificato del processo Alkylene.

Nel caso di H_2SO_4 gli idrocarburi sono emulsionati nell'acido concentrato e reagiscono a bassa temperatura; l'acido resta relativamente concentrato, diluendosi fino a circa il 90%. L'acciaio inox (304 L o 316 L) è da preferirsi in aree dove può verificarsi un'elevata velocità di passaggio, come pompe, valvole, curve (Schillmoller, 1998a).

Passando agli impianti con HF, l'acciaio inox resiste all'acido anidro, ma è attaccato dall'acido diluito. La lega Monel 400 a base di Ni e Cu, con minori quantità di Fe e Mn, è stata a lungo il materiale standard degli impianti di alchilazione ed è stata impiegata negli scambiatori, nelle colonne, nei ribollitori e nei condensatori di testa con concentrazioni dell'acido tra 86 e 98%. Il Monel 400 resiste a tutte le concentrazioni di HF, incluso l'acido anidro, in un ampio intervallo di temperatura, in assenza di ossigeno e SO_2 . Il fluoruro di idrogeno contaminato anche con piccole quantità di ossigeno può causare pitting e cracking dell'acciaio e anche del Monel (Schillmoller, 1998b). Una particolare attenzione va prestata alle saldature; l'acido infatti attacca le inclusioni di scorie presenti nelle saldature non perfettamente eseguite. HF attacca tutti i materiali contenenti silice (per esempio, vetro e porcellana), l'asbesto e molte materie plastiche, a eccezione del teflon. Gli operatori della 'zona acida' di un impianto di alchilazione devono seguire apposite procedure particolarmente dettagliate e severe, oltre a quelle in uso negli impianti di raffinaria.

4.3.9 Variabili di processo e operative

Le principali variabili di processo e operative che influenzano rese e qualità del prodotto alchilato sono: *a*) la qualità della carica; *b*) la concentrazione e la composizione dell'acido; *c*) il rapporto isobutano/olefina; *d*) la temperatura; *e*) la miscelazione e la velocità spaziale.

Nei processi con catalizzatori acidi liquidi, le proprietà dei due acidi possono spiegare le differenze tra i processi stessi e tra le condizioni operative. Le maggiori viscosità e tensione superficiale dell'acido solforico rendono molto più difficile l'ottenimento di una buona dispersione dell'idrocarburo nella fase acida continua. La maggiore solubilità dell'isobutano in HF porta un maggior rapporto I/O nella fase acida (specialmente all'interfaccia); le reazioni secondarie sono quindi ridotte e la qualità dell'alchilato risulta migliorata.

Qualità della carica

Le impurezze aumentano il consumo di catalizzatore. L'alimentazione idrocarburea deve essere essiccata e desolforata, soprattutto nei processi con HF. Le diolfine portano a sostanziali perdite di H_2SO_4 .

Il tipo di olefina nell'alimentazione, specialmente il rapporto buteni/propilene, influenza la qualità del

prodotto e il consumo di acido: l'alchilazione del solo propilene porta una diminuzione del NO di circa 5 unità e il consumo di acido raddoppia (Parkash, 2003). Il tipo di olefina influenza anche il calore di reazione, il consumo di isobutano e la resa in alchilato.

Forza dell'acido

La composizione di equilibrio dell'acido è un parametro chiave che influenza la qualità dell'alchilato. Esiste un minimo di forza acida richiesta dal processo, che varia con il tipo di acido e di olefina, nonché con la composizione dell'acido esausto. Alle basse concentrazioni di acido, diventa predominante la polimerizzazione. L'acqua abbassa l'attività catalitica dell'acido da 3 a 5 volte più dei diluenti idrocarburei (Parkash, 2003). Una minima quantità di acqua è tuttavia necessaria per ionizzare l'acido. Le concentrazioni ottimali e minime di H_2SO_4 sono rispettivamente circa 99% e 90%. Nei casi di HF, si ottiene la miglior qualità con contenuti di acqua di circa il 2,8% in peso (Joly, 2001). Le impurezze della carica possono essere assorbite o reagire con il catalizzatore, provocando la diminuzione della fase acida e la conseguente necessità di aumentare il reintegro di acido.

Rapporto isobutano/olefina

Il rapporto I/O è il parametro operativo più importante: esso controlla la resa e la qualità dell'alchilato, oltre al consumo di acido.

La polimerizzazione avviene in fase acida e rappresenta la più importante reazione che compete con l'alchilazione. Nella polimerizzazione due o più molecole di olefina reagiscono per dare un polimero che abbassa il NO finale e aumenta il consumo di acido. La solubilità nella fase acida è molto maggiore per le olefine di quanto non sia per l'isobutano; è quindi necessario mantenere un forte eccesso di quest'ultimo nelle zone di reazione per assicurare una sufficiente concentrazione di isobutano all'interfaccia con l'acido. Il normale rapporto I/O va da circa 5 a 8 nelle unità con H_2SO_4 e da circa 10 a 15 in quelle con HF.

Temperatura

Il processo di alchilazione è termodinamicamente favorito dalle basse temperature. La temperatura ha un effetto maggiore nelle unità con H_2SO_4 rispetto a quelle con HF. La riduzione della temperatura minimizza la velocità di polimerizzazione rispetto a quella di alchilazione, con conseguente maggiore NO nell'alchilato e minore consumo di acido. Nel caso di H_2SO_4 le temperature al di sotto di 2-4 °C sono in genere evitate a causa dell'altissima viscosità dell'acido. Le temperature troppo basse ritardano inoltre la sedimentazione e favoriscono il trascinamento di acido. La temperatura nel reattore dipende dalla velocità di alimentazione delle olefine, che influenza il calore di reazione. Un'efficiente

rimozione del calore dal reattore è essenziale per tutti i tipi di catalizzatori.

Miscelazione e velocità spaziale

Una più efficace miscelazione produce una dispersione più fine delle goccioline di idrocarburo nell'emulsione, aumentando l'area superficiale e migliorando, di conseguenza, la cinetica del processo e la qualità del prodotto.

Per i catalizzatori liquidi, la velocità spaziale può essere una misura della concentrazione dell'olefina nella fase acida e può essere così definita:

$$\text{velocità spaziale dell'olefina} = \frac{\text{olefina nel reattore}}{\text{(m}^3\text{/h)/acido nel reattore (m}^3\text{)}}$$

Aumentando la velocità spaziale delle olefine, il NO tende a diminuire e il consumo di acido aumenta. In generale, il tempo di residenza dei reagenti non è un parametro limitante, in quanto la reazione di alchilazione avviene pressoché istantaneamente.

Bibliografia citata

- D'AMICO V. *et al.* (2006) *Consider new methods to dedottlene clean alkylate production*, «Hydrocarbon Processing», February, 65-70.
- DETRICK K.A. *et al.* (2004) *UOP HF alkylation technology*, in: Meyers R.A. (editor in chief) *Handbook of petroleum refining processes*, New York, McGraw-Hill, Chapter 1.33.
- GARY J.H., HANDWERK G.E. (1975) *Petroleum refining. Technology and economics*, New York, Marcel Dekker, 152.
- GRAVES D.C. (2004) *Stratco effluent refrigerated H₂SO₄ alkylation process*, in: Meyers R.A. (editor in chief) *Handbook of petroleum refining processes*, New York, McGraw-Hill, Chapter 1.11.
- JOLY J.F. (2001) *Aliphatic alkylation*, in: LePrince P. (edited by) *Conversion processes*, Paris, Technip, 257-289.
- LERNER H., CITARELLA V.A. (1991) *Improve alkylation efficiency*, «Hydrocarbon Processing», November, 89.
- LI K.W. *et al.* (1970) *Alkylation of isobutane with light olefins using sulfuric acid. Operating variables affecting physical phenomena only*, «Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development», 9, 434-440.
- MARCILLY C. (2003) *Catalyse acido-basique. Application au raffinage et à la pétrochimie*, Paris, Technip, 2 v.; v. I, 201-203.
- MEYERS R.A. (editor in chief) (2004) *Handbook of petroleum refining processes*, New York, McGraw-Hill.
- PARKASH S. (2003) *Refining processes handbook*, Amsterdam, Elsevier, 128-140.
- RASEEV S. (2003) *Thermal and catalytic process in petroleum refining*, New York, Marcel Dekker, 556-585.
- Refining processes handbook 2002* (2002) «Hydrocarbon Processing», November, 86-90.
- Refining processes handbook 2004* (2004) «Hydrocarbon Processing», CD.
- RITTER S.K. (2001) *Alkylate rising*, «Chemical and Engineering News», 11, 62-67.
- ROESELER C. (2004) *UOP alkylene process for motor fuel alkylation*, in: Meyers R.A. (editor in chief) *Handbook of petroleum refining processes*, New York, McGraw-Hill, Chapter 1.25.
- SCHILLMOLLER C.M. (1998a) *Select alloys that perform well in sulfuric acid*, «Chemical Engineering Progress», 2, 38.
- SCHILLMOLLER C.M. (1998b) *Select the right alloys for hydrofluoric acid service*, «Chemical Engineering Progress», 11, 49-54.
- SCOTT B. (1992) *Identify alkylation hazards*, «Hydrocarbon Processing», 10, 77.
- SUBRAMANIAM B. (2001) *Enhancing the stability of porous catalysts with supercritical reaction media*, «Applied Catalysis. A: General», 212, 199-213.

CARLO GIAVARINI

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali,
delle Materie Prime e Metallurgia
Università degli Studi di Roma 'La Sapienza'
Roma, Italia