

Cracking catalitico

6.1.1 Fondamenti e sviluppo

Introduzione

Dopo circa 70 anni di attività, all'inizio del nuovo millennio il cracking catalitico mantiene ancora la sua posizione di principale processo di conversione di frazioni pesanti dell'olio in prodotti più leggeri, soprattutto benzina.

Storicamente, la distinzione tra raffinerie a ciclo semplice e raffinerie di conversione si è basata sull'assenza o la presenza del cracking catalitico nel ciclo di produzione.

Primo vero processo catalitico dell'industria della raffinazione, il cracking rimane tuttora uno dei processi catalitici più importanti dell'industria petrolchimica, sia per dimensioni degli impianti sia per quantità di catalizzatore.

Il suo avvento ha decisamente contribuito alla comprensione dei meccanismi di catalisi acida che portano alla formazione dei carbocationi, a partire da molecole idrocarburiche.

Rispetto al suo precursore (ovvero il processo termico di cracking), il cracking catalitico presenta numerosi vantaggi, tra cui miglior resa in benzina ($\geq 50\%$ in peso rispetto alla carica), maggiore qualità della benzina ottenuta e minor produzione di sottoprodotti gassosi, liquidi e solidi (coke). Le frazioni gassose possono costituire l'alimentazione per processi di alchilazione (v. cap. 4.3), di produzione di metil *ter*-butiletere o MTBE (v. cap. 4.4) e per impianti di polipropilene; le frazioni liquide pesanti (*cycle oil*) sono ottime cariche per la produzione di nerofumo (**fig. 1**). L'uso degli alchilati e degli eteri è stato favorito, a partire dall'ultima decade del 20° secolo, dalla riduzione del contenuto di aromatici e benzene nelle benzine commerciali.

Tipiche cariche per il cracking catalitico sono i distillati altobollenti ottenuti mediante distillazione sotto vuoto e i residui deasfaltati o idrogenati.

Gli ultimi sviluppi del processo permettono anche l'alimentazione parziale di residui atmosferici, però in miscela con la carica distillata, in quanto il processo avviene in fase vapore; i residui, inoltre, disattivano più rapidamente il catalizzatore.

Grazie alla versatilità e alla capacità di rinnovarsi ed evolvere continuamente, il cracking catalitico ha resistito a lungo agli 'attacchi' di altri processi di conversione, soprattutto dell'hydrocracking (v. cap. 6.2).

Non è escluso che la preminenza del suo ruolo nell'ambito dei processi catalitici venga ridimensionata, sia per le mutate esigenze del mercato (minor richiesta di benzina a favore di altri carburanti), sia per la necessità di ottenere direttamente prodotti privi di zolfo, sia per l'affermarsi di processi capaci di convertire direttamente i residui. Il cracking catalitico rimarrà comunque, ancora per molti anni, un processo fondamentale per l'industria della raffinazione.

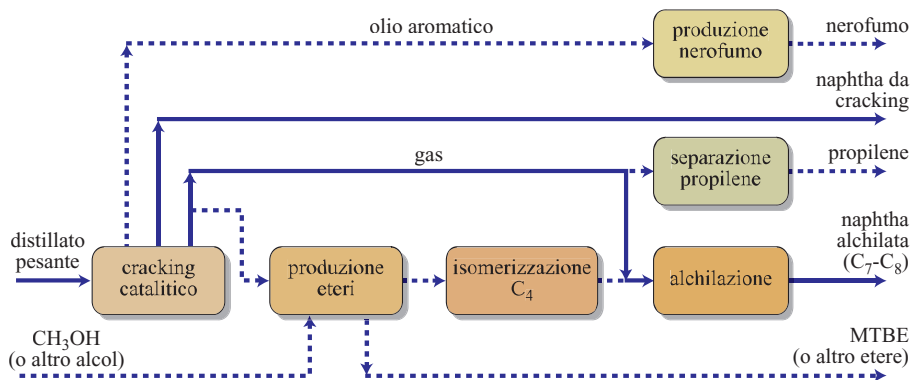
Evoluzione dei processi

Nonostante alcuni precedenti tentativi di migliorare il processo termico con l'aggiunta di varie sostanze (non sempre definibili come catalizzatori), fu solo negli anni Trenta del 20° secolo che il cracking catalitico raggiunse un'importanza commerciale, grazie all'opera di Eugène Houdry (v. cap. 1.1).

La prima unità, dotata di tre reattori a letto fisso, fu avviata nel 1936 negli Stati Uniti; il catalizzatore era costituito da un'argilla naturale a base di montmorillonite. Nello stesso anno sorse il primo impianto per rifornire di 'terre attivate' (con acido) gli impianti catalitici e, nel 1940, la Houdry Corporation avviò un impianto per la produzione di silicoalluminati sintetici.

Il processo a letto fisso era di difficile gestione per quei tempi in quanto i tre reattori alternavano le fasi di reazione con quelle di rigenerazione, con bonifiche intermedie. Nonostante l'aumento del numero di

fig. 1. Processi a valle del cracking catalitico. La configurazione più comune prevede l'alchilazione direttamente a valle del cracking.



reattori (sei) e l'introduzione di commutatori elettrici a tempo (*cycle timer*) per regolare l'apertura e la chiusura di tutte le valvole dei vari circuiti (dell'olio, del vuoto, dell'aria e del vapore), il processo rimaneva complesso e impegnativo.

Sotto la spinta degli eventi bellici, iniziarono gli esperimenti per passare a impianti a letto mobile (TCC, Thermoform Catalytic Cracking) e a letto fluido (FCC, Fluid Catalytic Cracking), che furono avviati quasi contemporaneamente negli anni 1942-43 negli Stati Uniti.

Nei reattori a letto mobile il movimento del catalizzatore fu realizzato dapprima mediante elevatori meccanici a tazze e successivamente con aria: si ottenne così la rigenerazione continua del catalizzatore, con conseguenti migliori rese e qualità dei prodotti.

Gli stessi vantaggi si ottennero fluidizzando il letto con la carica vaporizzata (nel reattore) e con l'aria (sul rigeneratore).

Il catalizzatore era costituito da sfere di circa 3 mm di diametro e da microsferi (polvere), rispettivamente per il processo TCC e FCC.

Dopo una competizione durata qualche decennio, la tecnologia a letto fluido ha soppiantato quella a letto mobile così che, già alla fine del 20° secolo, le unità TCC erano molto rare.

A sua volta, il processo FCC ha subito nel corso degli anni continue evoluzioni che lo hanno mantenuto sempre attuale. Una delle più importanti è stata, all'inizio degli anni Sessanta, l'introduzione dei catalizzatori zeolitici (capaci di 'selezionare' le molecole in reazione), che ha rivitalizzato notevolmente il processo.

Le migliorate efficienza e stabilità dei catalizzatori hanno portato all'eliminazione del reattore tradizionale e all'introduzione del *riser reactor*; sono stati realizzati anche sistemi di rigenerazione del catalizzatore più efficienti. Un ulteriore balzo in avanti è stato possibile grazie a catalizzatori, sempre zeolitici (ZSM-5), capaci di migliorare il numero di ottano delle benzine prodotte e grazie all'introduzione di una serie di nuovi additivi e passivanti.

Reazioni del cracking catalitico

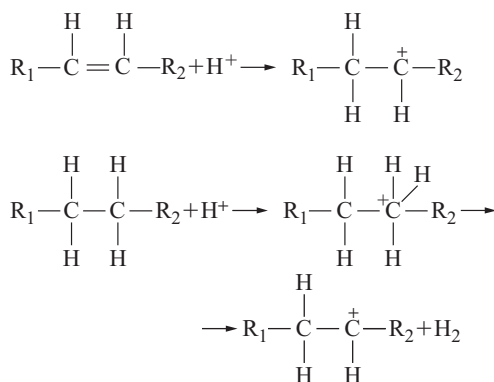
Le temperature relativamente elevate del processo (>450 °C) comportano la formazione di radicali liberi e il verificarsi di reazioni termiche. Tali reazioni sono scarsamente selettive e producono molecole gassose leggere di tipo metano ed etano, nonché la formazione di olefine.

Sebbene queste ultime possano essere precursori della formazione di carbocationi, le reazioni termiche vanno limitate operando a temperature il meno possibile elevate.

Le reazioni catalitiche di cracking comprendono l'isomerizzazione, la β -scissione delle paraffine, la deidrogenazione, il trasferimento di idrogeno e vari tipi di reazioni di condensazione. Le principali di esse, per le varie classi di idrocarburi, sono riassunte nella **tab. 1**.

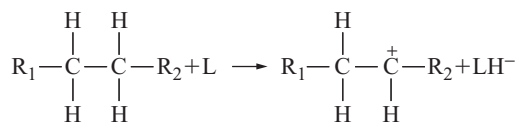
I catalizzatori di tipo acido promuovono la formazione di intermedi carbocationici piuttosto che di radicali liberi, migliorando le rese e la selettività.

Carbocationi possono formarsi a partire da una olefina, in presenza di siti acidi di Brønsted nel catalizzatore, oppure per protonazione di una paraffina o di un naftene:



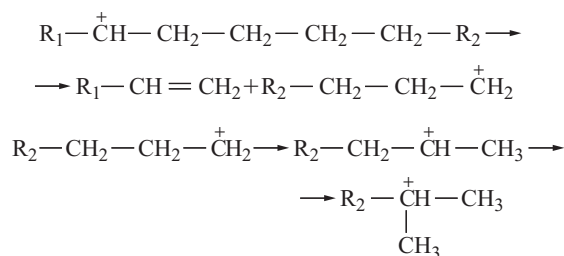
Il primo di questi meccanismi è unanimemente accettato e, se comparato con altri meccanismi, è notevolmente più veloce. È comunemente accettata l'ipotesi che carbocationi possano formarsi anche a partire da siti di

tipo Lewis, presenti sul catalizzatore insieme a quelli di Brönsted:



Essendo deficitari di elettroni, i siti di tipo Lewis possono stabilizzare uno degli idrogeni in forma H^- e formare il carbocatione complementare.

I carbocationi formati sulla superficie del catalizzatore tendono a isomerizzare verso la forma più stabile (da carbocatione primario a secondario a terziario); in quest'ultimo stato il carbonio recante la carica è legato ad altri tre atomi di carbonio. Riferendosi a una catena paraffinica, dopo la formazione dello ione carbonio possono verificarsi più possibilità: la prima è la eventuale isomerizzazione verso una forma più stabile; la seconda, endotermica, comporta la rottura del legame C—C in posizione β rispetto alla carica, con formazione di una olefina e di un carbocatione paraffinico instabile, che isomerizza successivamente:



La probabilità di β -scissione aumenta se la configurazione del carbocatione originario è favorevole (terziario o

secondario, piuttosto che primario). Esistono anche ulteriori possibilità: il carbocatione libera un protone e si trasforma in olefina, o si satura prendendo un protone dal sito attivo del catalizzatore, oppure reagisce con una olefina, alchilandola.

Le olefine si comportano in modo analogo, con la differenza che il loro cracking è molto più veloce, data la maggior predisposizione a formare carbocationi; esse possono però anche oligomerizzare e ciclizzare contribuendo, insieme agli aromatici, alla formazione di coke.



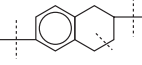



Il meccanismo di rottura in β comporta una rottura preferenziale dei legami interni alla molecola; gas non condensabili, come metano, etano ed etilene, che si formerebbero per rottura dei legami terminali, sono quindi presenti solo in piccole quantità, contrariamente a quanto avviene nei processi termici. Le olefine che si formano hanno infatti 3 o 4 atomi di carbonio e costituiscono ottime alimentazioni per i processi a valle (v. ancora la fig.1).

La formazione di olefine è comunque mediamente inferiore a quanto previsto dai meccanismi sopra visti. Ciò è dovuto alle reazioni esotermiche di trasferimento di idrogeno da molecole di cicloalcani donatrici a molecole insature, con formazione di composti aromatici e di paraffine.

Questa reazione è probabilmente importante quanto la rottura dell'anello naftenico, con formazione di isoalcani.

La reattività dell'anello naftenico aumenta con il grado di sostituzione, ovvero con la possibilità di formare carbocationi terziari sull'anello. Solo le catene laterali, più lunghe, vengono spezzate: i gruppi metilici ed etilici non vengono in genere toccati, causa l'elevata

tab. 1. Principali reazioni di cracking per varie classi di idrocarburi

IDROCARBURI	STRUTTURA SCHEMATICA	REAZIONI PRINCIPALI	PRODOTTI PRINCIPALI
Paraffine		Rottura della molecola in punti diversi: difficile rottura dei legami C—C	Paraffine e olefine con almeno 3 o 4 atomi di C; piccole quantità di metano
Nafteni		Rottura dell'anello e delle catene laterali	Paraffine e olefine; piccole quantità di aromatici
Naften-aromatici		Apertura dell'anello naftenico; rottura delle catene laterali degli anelli aromatici	Paraffine, olefine e aromatici
Aromatici senza catene laterali		Cracking trascurabile	Coke
Aromatici con catene laterali		Rottura delle catene laterali	Olefine e aromatici
Olefine		Rottura delle catene in vari punti	Olefine ramificate; paraffine; diolefine

energia di formazione degli ioni corrispondenti. In tal caso si può avere la isomerizzazione da anello con 5 atomi carbonio ad anello con 6 atomi di carbonio, più reattivo.

Quanto sopra detto vale anche per la dealchilazione degli aromatici, il cui anello è però molto stabile e non viene spezzato; può però essere coinvolto in reazioni di condensazione con formazione di coke. I metilaromatici possono subire una disproporzione: così, partendo da toluene, si possono formare benzene e xilene.

La formazione di coke

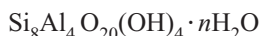
Il termine coke indica il materiale che si deposita sul catalizzatore durante il processo e che viene ossidato nella fase di rigenerazione, producendo l'energia necessaria alle reazioni di cracking. È costituito da una serie di componenti ad alto contenuto di carbonio (≥90%), prevalentemente sotto forma di anelli aromatici condensati. La sua composizione dipende dal tipo di alimentazione, dal contenuto di contaminanti come V, Ni, Fe che catalizzano le reazioni di deidrogenazione, dalla natura del catalizzatore e dalle condizioni operative. Come la sua composizione, anche il meccanismo di formazione del coke è complesso e implica reazioni di ciclizzazione e policondensazione a partire da precursori quali olefine, diolefine e aromatici. Tali reazioni, pur non essendo favorite dalle condizioni adottate negli attuali processi (alte temperature e basse pressioni), possono avvenire ugualmente. I composti poliaromatici che si formano sono resistenti al cracking e si accumulano gradualmente nelle frazioni liquide pesanti e sul catalizzatore.

Catalizzatori

Si è visto che il meccanismo del cracking catalitico passa attraverso la formazione di carbocationi ed è attivato da funzioni acide.

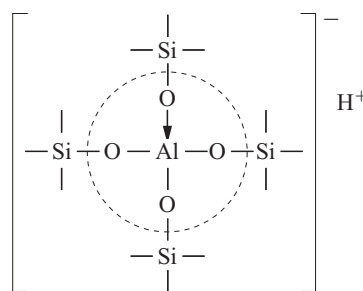
Nei primi processi i catalizzatori erano sostanzialmente delle argille naturali (silicoalluminati) attivate con un trattamento acido e quindi calcinate. Il trattamento aveva lo scopo di creare i centri acidi, responsabili dell'attività catalitica, sostituendo gli ioni alcalini e alcalino-terrosi che saturavano le cariche negative.

La principale argilla impiegata era la montmorillonite, cui può essere attribuita una formula generale:



La silice e l'allumina, se prese separatamente, non hanno caratteristiche acide; se tuttavia l'allumina è dispersa in una matrice silicea si osserva una forte acidità. La silice è costituita da tetraedri SiO_4^{-4} ; la sostituzione di un atomo di silicio con uno di alluminio è accompagnata dalla formazione di una carica negativa che deve essere bilanciata; se ciò accade a opera di un protone (anziché,

per esempio, di uno ione sodio), ne risulta un materiale fortemente acido:

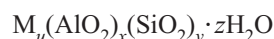


Nei catalizzatori a base di silice-allumina si ha comunque la presenza di due tipi di acidità legati all'atomo di alluminio: l'acidità di Lewis, caratteristica di un Al tri-coordinato (capace di acquistare un doppietto elettronico per costituire l'ottetto stabile), e l'acidità di Brønsted o protonica. Nel riscaldamento, l'acidità protonica tende a diventare acidità di Lewis; questa tende a sua volta a trasformarsi in acidità protonica per azione di piccole quantità di acqua.

La necessità di un miglior controllo della composizione chimica e della morfologia portò già negli anni Trenta alla comparsa di catalizzatori sintetici (gel di silice-allumina) ottenuti mediante processi di *spry drying*, con forma fisica più regolare e migliori prestazioni.

La vera rivoluzione si ebbe però verso la metà degli anni Sessanta con l'introduzione dei catalizzatori a base di zeolite (faujasite).

A differenza dei silicoalluminati naturali precedentemente usati, che erano amorfi, le zeoliti sono materiali cristallini porosi, le cui proprietà vengono controllate e definite principalmente dalla composizione chimica e dalla struttura cristallina, costituita da un reticolo tridimensionale dotato di pori regolari. Chimicamente sono anch'esse silicoalluminati con cariche negative presso i tetraedri $[\text{AlO}_4]^-$; devono quindi contenere ioni positivi esterni M (per esempio H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , ecc.) per bilanciare la carica degli anioni. A tali materiali può essere attribuita la formula generale:



Se M è un catione monovalente positivo, $u=x$; se è bivalente, $u=x/2$.

I cationi sono posizionati vicino agli anioni nei canali del cristallo, i cui diametri variano, nei minerali naturali, da 0,25 nm (sodalite) a circa 0,8 nm (faujasite).

Sebbene le zeoliti esistano come minerali naturali, nella catalisi vengono impiegati prodotti sintetici.

Le zeoliti fanno parte dei catalizzatori di tipo acido, ma vengono spesso considerate a parte, date le loro peculiari caratteristiche; la principale di esse è la capacità di effettuare una catalisi selettiva per forma: le dimensioni e la forma della cavità interna determinano quella dei

tab. 2. Classificazione delle zeoliti in base al rapporto Si/Al

RAPPORTO Si/Al	TIPICI	ORIGINE	Å	CARATTERISTICHE
Basso (1,0-1,5)	Linde 'A' Linde 'X'	Sintetica Sintetica	3-5 7-8	Instabile ad alta T e all'attacco acido Poco resistente al vapore
Intermedio (1,5-5,0)	Faujasite Linde 'Y' Mordenite	Naturale Sintetica Sintetica	7-8 7-8 6-7	Rara in natura Come faujasite ma più stabile; per cracking e isomerizzazione Struttura diversa
Alto (6-100)	ZSM-5 Silicalite	Sintetica Sintetica	5-6 5-6	Molto selettiva Essenzialmente silicea, idrofobica

prodotti, mentre il diametro dei pori definisce il tipo di molecole che possono accedere all'interno.

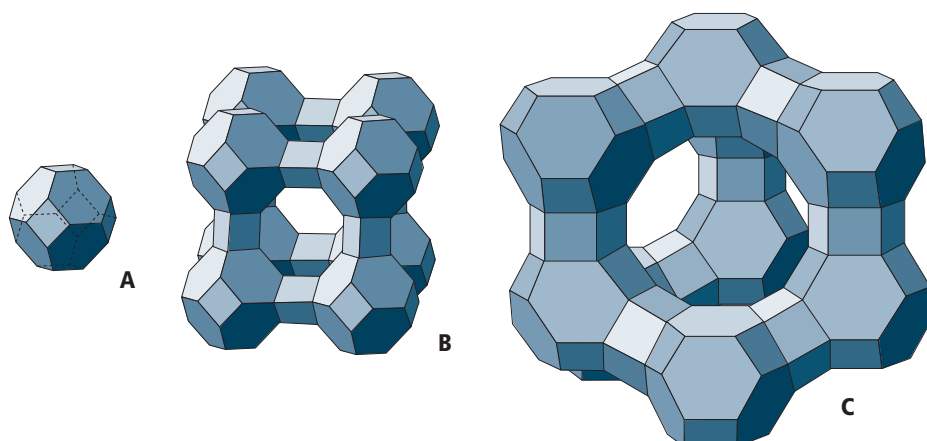
Le zeoliti vengono spesso classificate in base al rapporto Si/Al (**tab. 2**); tale rapporto è uguale o maggiore di uno.

Il fatto che il gruppo $[AlO_4]^-$ nelle zeoliti del tipo Linde 'A' e 'X' fosse un sito instabile all'attacco acido, in presenza di vapor d'acqua ad alta temperatura, creò le premesse per la sintesi di prodotti con minor contenuto di Al.

La zeolite Linde 'Y', con rapporto Si/Al tra 1,5 e 3,0 e stessa tipologia strutturale e scheletrica della Linde 'X' (e del tutto simile alla rara zeolite naturale faujasite), fu introdotta nel 1964 e subito preferita nei processi industriali.

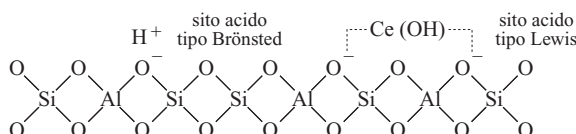
L'unità base della faujasite è la gabbia sodalitica, costituita da 24 tetraedri di (SiO_4) o (AlO_4) ; dipendentemente da come si uniscono le unità base, si possono avere due diverse strutture: la zeolite di tipo Linde 'A' e la zeolite di tipo Linde 'X' o 'Y' (**fig. 2**). In ogni caso si ottiene una rete tridimensionale di canali intercomunicanti contenenti, all'interno, delle cavità (o gabbie) più larghe; il diametro dei pori è determinato anche dal tipo di catione che bilancia le cariche negative della struttura. Trattasi quindi di strutture altamente porose in cui possono circolare le molecole gassose.

fig. 2. Unità cubo-ottaedrica della sodalite (A), struttura delle zeoliti di tipo Linde 'A' (B) e di tipo 'X' e 'Y' (C).



Le dimensioni lineari delle gabbie più larghe sono di circa 1,15-1,20 nm; le 'finestre di ingresso' sono però molto piccole nelle zeoliti di tipo Linde 'A' e più larghe nelle zeoliti Linde 'X' e 'Y' (v. ancora **tab. 2** e **fig. 3**); questa proprietà rende possibile l'utilizzo delle zeoliti di tipo Linde 'A' come setacci molecolari per piccole molecole, mentre le zeoliti di tipo Linde 'X' e 'Y', che permettono il passaggio di molecole con maggiori dimensioni (nafteni, idrocarburi ramificati, ecc.), sono ideali per il processo di cracking.

Quando le zeoliti sono sintetizzate, le cariche negative sono neutralizzate da ioni sodio, che vengono poi scambiati con ioni ammonio o con ioni di terre rare (Ce^{+3} , La^{+3}); durante la calcinazione, gli ioni NH_4^+ vengono trasformati in ammoniaca e ioni H^+ , che creano l'acidità protonica necessaria, mentre le terre rare contribuiscono sia all'acidità di tipo Brønsted sia a quella di tipo Lewis:



Lo scambio con terre rare conferisce maggior acidità; ne conseguono un aumento della conversione e una diminuzione della qualità ottanica (**fig. 4**).

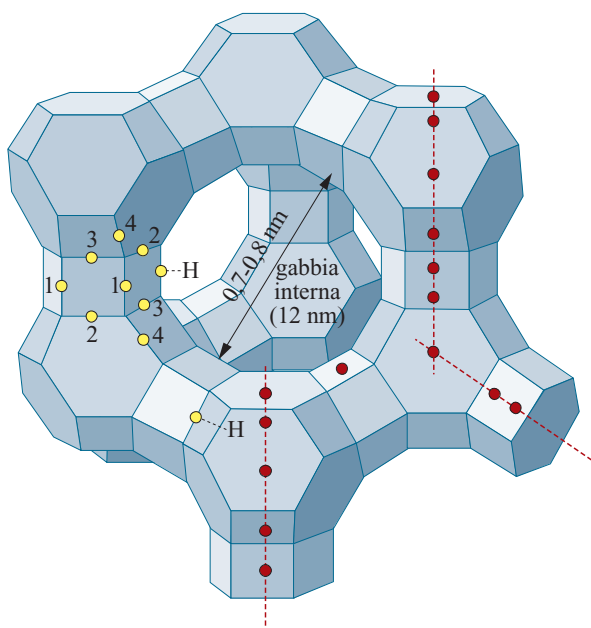


fig. 3. Struttura della fauvasite sintetica Linde ‘Y’ di formula $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250 \text{H}_2\text{O}$, con indicazione parziale dei siti acidi, della posizione dell’ossigeno (cerchietti gialli) e dei cationi non reticolari (cerchietti rossi).

L’aumento del rapporto Si/Al comporta una maggiore stabilità termica e una maggiore resistenza al vapor d’acqua, proprietà fondamentali per i catalizzatori di cracking, dati il largo impiego di vapor d’acqua (stripping durante i passaggi da reattore a rigeneratore e viceversa) e le elevate temperature nella rigenerazione.

Zeoliti ultrastabili, fino a 1.000 °C (per esempio zeoliti ‘Y’ ultrastabili o USY), si preparano anche per trattamento idrotermico, spostando Al verso posizioni non più reticolari.

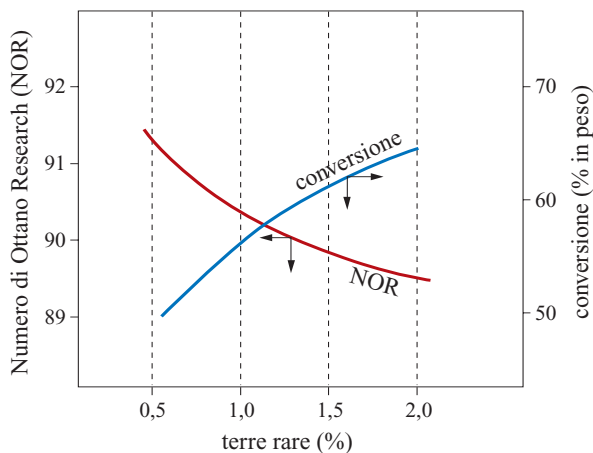


fig. 4. Effetto del contenuto di terre rare sulla conversione e sul Numero di Ottano Research (NOR).

La **tab. 3** riporta indicativamente le selettività di alcuni tipi di zeoliti di tipo Linde ‘Y’. La necessità di privilegiare la quantità, anziché la qualità ottanica della benzina prodotta, porta alla scelta di zeoliti contenenti terre rare. Per aumentare il Numero di Ottano (NO) si possono impiegare, insieme alle usuali zeoliti di tipo Linde ‘Y’, minori quantità di zeolite ZSM-5 (diametro pori circa 0,5 nm), più selettiva nei confronti dei composti lineari; questi vengono in parte isomerizzati e in parte crackizzati, eliminandoli (sotto forma di gas) dalla frazione benzina, a spese però delle rese in benzina.

I catalizzatori industriali sono composti da zeoliti cristalline disperse in una matrice amorfa che funge da legante, da veicolo di diffusione e da disperdente del calore; essa inoltre effettua il precracking dei componenti più grossolani e prepara quindi le molecole per la zeolite. La matrice include vari componenti: la coesione tra le microsferre del catalizzatore è fornita da gel di

tab. 3. Selettività di alcuni tipi di zeoliti di tipo Linde ‘Y’ verso prodotti diversi

PRODOTTO	USY	REUSY	REHY	REY
C ₃ -C ₄ saturi	Alta	Moderata	Moderata	Bassa
C ₃ -C ₄ olefine	Alta	Moderata	Moderata	Bassa
Coke/conversione	Molto bassa	Molto bassa	Bassa	Moderata
Benzina	Moderata	Alta	Alta	Alta
Resa ottanica	Alta	Moderata	Bassa	Bassa
ATTIVITÀ VS CARICHE				
340-480 °C	Alta	Alta	Alta	Alta
>480 °C	Moderata	Moderata	Bassa	Bassa

USY = zeolite Y ultrastabile
REUSY = zeolite Y ultrastabile contenente terre rare

REHY = zeolite Y contenente terre rare e idrogeno
REY = zeolite Y contenente terre rare

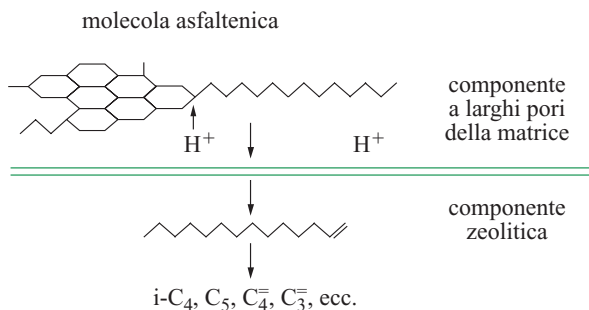


fig. 5. Modello a stadi del cracking parziale di una molecola asfaltenica. Solo la catena laterale, spezzata dai componenti acidi a larghi pori (>100 nm) della matrice, viene a contatto con la componente zeolitica che provvede all'ulteriore cracking.

silice-allumina; al caolino o materiale analogo è demandata la funzione di disperdente del calore (durante la rigenerazione) e di materiale macroporoso per la diffusione e il precracking dei reagenti.

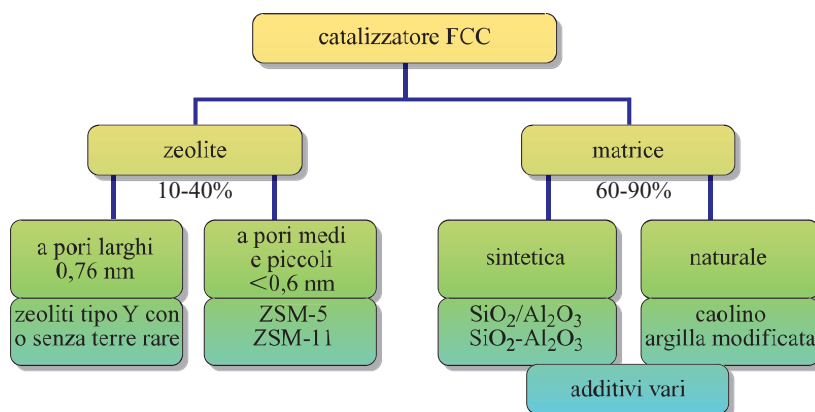
L'uso di matrici selettive (SAM, Selective Alumina Matrix) è particolarmente importante nei processi in cui si impiega nell'alimentazione anche una discreta quantità di residuo (30-50%), insieme ai distillati pesanti (O'Connor *et al.*, 1991), come mostrato nell'esempio della **fig. 5**.

Nella matrice vengono dispersi vari additivi, soprattutto allumina, con lo scopo di promuovere l'attività di cracking di determinati catalizzatori destinati a trattare cariche particolarmente pesanti; altri additivi possono essere aggiunti come microsferi a parte.

Tra gli additivi vanno menzionati i promotori di combustione (da CO a CO₂); composti dell'alluminio e del magnesio per fissare gli ossidi di zolfo sotto forma di solfati (nel rigeneratore), liberandoli come H₂S nel reattore e negli stripper; i passivanti per neutralizzare l'azione di vanadio e nichel.

La **fig. 6** mostra come può essere strutturato un tipico catalizzatore di cracking.

fig. 6. Composizione tipica di un catalizzatore FCC per produzione di benzina ad alto NO. I promotori ottanici e gli additivi possono essere incorporati in microsferi indipendenti.



La struttura dei catalizzatori di cracking fa comprendere come questi possano essere disattivati da composti potenzialmente basici (Na o composti contenenti azoto) e da metalli presenti nell'alimentazione che, a lungo andare, ne provocano la disattivazione permanente.

In particolare, il vanadio è ossidato a V₂O₅ nel rigeneratore e può formare vanadati delle terre rare, oltre che catalizzare la deidrogenazione (nelle condizioni di cracking).

Il nichel è un deidrogenante molto più forte del vanadio e favorisce quindi la formazione di coke; l'aggiunta di composti organometallici dell'antimonio e del bismuto neutralizza parzialmente tale effetto tramite la formazione di composti intermetallici.

La formazione di coke, originata come detto da varie reazioni secondarie di deidrogenazione, condensazione e polimerizzazione, porta al graduale blocco dei centri attivi del catalizzatore, che perde l'attività e deve quindi essere rigenerato per combustione del deposito e riciclato nel reattore.



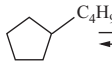
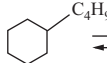



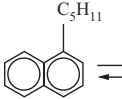
Nel processo di cracking il catalizzatore svolge almeno tre funzioni (v. oltre): attivatore delle reazioni di cracking, supporto per il coke, trasportatore di calore; ciò in condizioni molto severe in quanto circola in continuazione in zone a forte frizione (letto fluido) e in zone a elevata velocità (cicloni, riser: 20-30 m/s). Ogni 8-10 minuti, inoltre, il catalizzatore passa da una atmosfera riducente a circa 500 °C (*riser-stripper*) a una atmosfera ossidante a 700-800 °C (rigeneratore).

Aspetti termodinamici

Un'accurata analisi termodinamica del cracking catalitico richiederebbe l'acquisizione di dati relativi agli idrocarburi e agli altri composti contenuti nelle frazioni pesanti che alimentano il processo, il che è impossibile. Il riferimento ad alcuni idrocarburi tipici e più semplici può essere utile per definire a grandi linee gli aspetti termodinamici del processo.

La **tab. 4** (Raseev, 2003), riporta i calori di reazione e le variazioni di entropia per alcune tipiche reazioni di cracking che coinvolgono paraffine, olefine, cicloalcani e

tab. 4. Valori di ΔH° e ΔS° a 800 K, per alcune tipiche reazioni di cracking (Raseev, 2003)

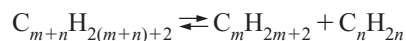
REAZIONE	$\Delta H_{800\text{ K}}^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S_{800\text{ K}}^\circ$ (kJ/mol)
$\text{C}_6\text{H}_{14} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6$	79,13	140,50
$\text{C}_{20}\text{H}_{42} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_{17}\text{H}_{34}$	79,09	139,70
$\text{C}_6\text{H}_{12} \rightleftharpoons 2\text{C}_3\text{H}_6$	77,79	140,49
$\text{C}_{20}\text{H}_{40} \rightleftharpoons 2\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	77,75	143,18
 $\rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_{10}$	62,24	66,71
 $\rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12}$	84,10	94,90
 $\rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{Cyclopentane ring with CH3 substituent}$	77,25	141,53
 $\rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{Cyclohexane ring with CH3 substituent}$	72,90	140,50
 $\rightleftharpoons \text{Benzene ring} + 3\text{H}_2$	220,29	402,58
 $\rightleftharpoons \text{Benzene ring} + \text{C}_3\text{H}_6$	90,71	126,40
 $\rightleftharpoons \text{Benzene ring with CH3 substituent} + \text{C}_4\text{H}_8$	79,71	138,27
 $\rightleftharpoons \text{Naphthalene ring with CH3 substituent} + \text{C}_4\text{H}_8$	78,58	135,47
$2\text{C}_8\text{H}_{16} \rightleftharpoons \text{C}_{16}\text{H}_{32}$	-77,71	-143,08

aromatici, nelle condizioni tipiche del cracking e cioè circa 500 °C e pressioni di poco superiori a quella atmosferica.

Le differenze tra varie possibili reazioni di una singola serie idrocarburica non sono elevate. Se si eccettuano le reazioni secondarie di condensazione e polimerizzazione (del resto non volute, ma subite) e le isomerizzazioni, le reazioni tipiche del cracking (e cioè rottura dei legami carbonio-carbonio e deidrogenazioni) sono tutte endotermiche. Le isomerizzazioni sono debolmente esotermiche (ΔH tra -4 e -20 kJ/mol).

Globalmente il processo di cracking è quindi endotermico, con valori dei ΔH di reazione moderatamente influenzati dal tipo di catalizzazione e mediamente compresi tra 900 e 1.000 kJ/kg (Pekediz *et al.*, 1997).

Calcoli termodinamici approssimati, basati su espressioni semplificate dell'energia libera, mostrano che l'equilibrio che porta a una paraffina più una olefina a partire da una generica paraffina



è spostato verso destra a temperature maggiori di 300 °C (Giavarini, 1999).

I processi industriali devono quindi operare a temperature superiori (oltre 450 °C) alle quali si può assumere che le reazioni di cracking siano complete.

Un analogo calcolo, riferito al passaggio da cicloesano a benzene, porterebbe a determinare una temperatura superiore a 550 °C.

Pertanto, nelle condizioni dei processi industriali (470-520 °C e pressioni poco superiori a quella atmosferica) gli aspetti termodinamici sono limitanti per la decomposizione degli alcani ad alcheni, in fase gassosa.

Lo stesso dicasi per la rottura delle catene laterali degli anelli naftenici e aromatici, le cui conversioni sono definite dalle relative cinetiche. Sempre in fase gassosa, il cracking degli anelli naftenici, che è meno favorito termodinamicamente rispetto a quello degli anelli aromatici, avviene di preferenza negli anelli a 5 termini, mentre negli anelli a 6 termini è favorita la deidrogenazione (Raseev, 2003).

Anche la decomposizione dei composti eteroatomici (contenenti pure zolfo, azoto o metalli) non ciclici non ha limitazioni termodinamiche.

Se l'obiettivo è quello di ottenere isomeri ad alto numero di ottano (reazioni esotermiche), si dovrà operare alle minori temperature possibili, compatibili con le reazioni di cracking (endotermiche).

Più difficile risulta la definizione delle reazioni che avvengono sullo strato chemiadsorbito nel catalizzatore e che portano alla formazione di coke. Nelle condizioni di processo, infatti, la polimerizzazione degli alcheni e le altre reazioni di condensazione non sono favorite: esse possono avvenire solo in fase liquida o sulla superficie del catalizzatore; in fase gassosa sarebbero possibili solo a pressioni molto elevate (Raseev, 2003).

La formazione di composti ad alto peso molecolare (per polimerizzazione, condensazione, deidrogenazione) avviene all'interno delle gabbie e dei pori, dove non possono essere desorbiti (date le dimensioni) dal catalizzatore, conducendo alla formazione di coke.

Nel rigeneratore il coke depositato sul catalizzatore viene ossidato per ripristinare l'attività e per fornire il calore al processo. Il calore di combustione del coke dipende dal suo contenuto di idrogeno e dal rapporto CO₂/CO nei gas di combustione; il contenuto di H₂ cade solitamente nell'intervallo 4-10%. La **tab. 5** (Raseev, 2003) riporta i calori di combustione di coke con diverso rapporto H/C e diverso rapporto CO₂/CO nei fumi.

Il bilancio termico, basato su due opposti scambi di energia, dipende soprattutto dalla qualità della carica:

per cariche 'facili' a basso contenuto di carbonio Conradson, come i gasoli da vuoto, la resa in coke può essere insufficiente per equilibrare i fabbisogni dell'unità, mentre per i residui l'energia prodotta dal rigeneratore è eccessiva e una parte deve essere smaltita.

Il calore Q_{cat} (kJ/h) trasferito al catalizzatore nel rigeneratore può essere espresso dalla equazione (Bonifay e Marcilly, 2001):

$$Q_{cat} = \Delta_{coke} \cdot W_{cat} \cdot Q_{coke} \cdot R$$

dove: Δ_{coke} (kg di coke/kg di catalizzatore) è la differenza, riferita all'unità di peso del catalizzatore in circolazione, tra il peso del coke depositato sul catalizzatore (proveniente dal reattore) e il peso del coke residuo sul catalizzatore (proveniente dal rigeneratore); W_{cat} (kg di catalizzatore/h) è la portata ponderale del catalizzatore in circolazione; Q_{coke} (kJ/kg di coke) è il calore di combustione del coke; R è l'efficienza di combustione nel rigeneratore, cioè il rapporto fra il calore assorbito dal catalizzatore e il calore prodotto dalla combustione del coke. Q_{cat} è un parametro molto importante che dipende dalle caratteristiche della carica e da quelle del catalizzatore. Per cariche pesanti, come per esempio i residui, converrà quindi scegliere catalizzatori caratterizzati da bassi valori di Δ_{coke} , per ridurre i problemi di surriscaldamento; invece in caso di deficit energetico (cariche più leggere) si dovrà adottare un catalizzatore con elevato Δ_{coke} .

A titolo orientativo, un aumento dello 0,1% del Δ_{coke} può produrre variazioni di 20 °C o più nel rigeneratore.

Aspetti cinetici

Una completa analisi del processo dovrebbe tenere in considerazione sia i fenomeni di diffusione dei reagenti e dei prodotti sia la graduale diminuzione dell'attività del catalizzatore, in sistemi a numero elevatissimo di componenti non noti, quali sono le frazioni pesanti di petrolio; essa risulta quindi estremamente complessa.

Tra i primi tentativi figura quello di Voorhies (1945) che ha correlato la conversione media su un letto stazionario con la portata di alimentazione e il tempo di

tab. 5. Effetto termico della combustione del coke (kJ/kg di coke) (Raseev, 2003)

RAPPORTO CO ₂ /CO NEI FUMI	CONTENUTO (% in peso) DI IDROGENO NEL COKE		
	4,0	8,0	12,0
0	14.590	19.010	23.400
1	24.075	28.070	32.090
2	27.215	31.085	34.960
4	29.745	33.535	37.300
10	31.820	35.505	39.210

contatto. Per la costante cinetica k è stata proposta l'espressione:

$$K = w \left(\ln \frac{1}{1-x} - x \right)$$

dove w è la portata volumetrica e x il grado di conversione.

Un metodo più recente per ottenere una rappresentazione cinetica consiste nel raggruppare le molecole e nel considerare delle 'pseudoreazioni' tra gruppi o blocchi (lump) di componenti (fig. 7; Lee *et al.*, 1989).

Si assume che la costante sia riferibile a cinetiche del secondo ordine per il gasolio e del primo ordine per la benzina.

In una serie di equazioni (Ancheyta-Juarez e Murillo-Hernandez, 2000) vengono prese in considerazione la funzione di decadimento del catalizzatore, i parametri cinetici e le variazioni delle rese con il tempo.

I parametri cinetici così ricavati possono essere impiegati come valori di partenza per stimare le costanti cinetiche di modelli con più di quattro lump.

La reazione di combustione (fase di rigenerazione) è assunta come del primo ordine rispetto sia al carbonio sia all'ossigeno (Bonifay e Marcilly, 2001):

$$r = ke^{-E/RT} [C] [O_2]$$

dove r è la velocità di reazione, $[C]$ è la concentrazione del carbonio nel catalizzatore, $[O_2]$ la pressione parziale dell'ossigeno, T la temperatura assoluta, E l'energia di attivazione, R la costante dei gas e k la costante cinetica.

La combustione in un processo reale è comunque molto più complessa di quanto mostrato dalla schematica equazione sopra riportata. Ciò nonostante l'espressione

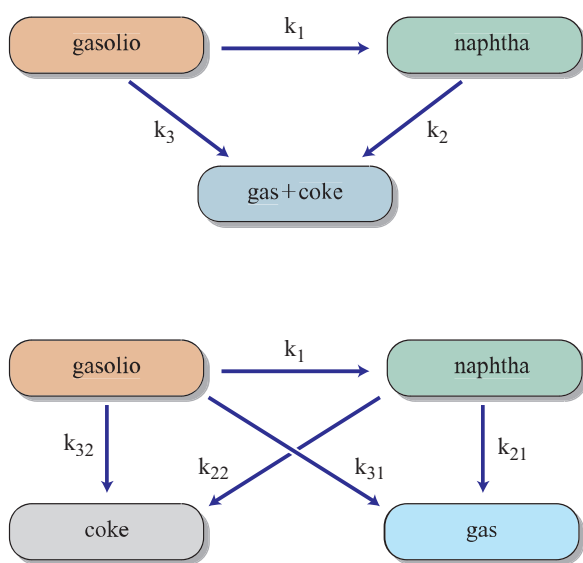


fig. 7. Modelli cinetici per il cracking a tre e quattro blocchi.

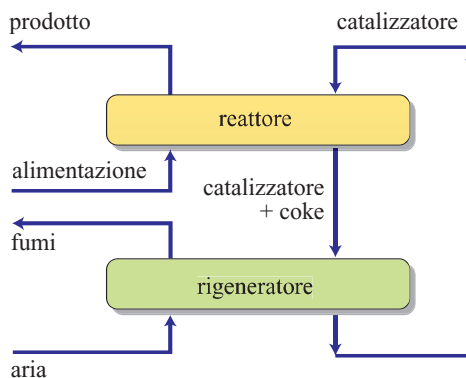


fig. 8. Schema funzionale di una unità FCC.

consente una valutazione orientativa del tempo necessario per raggiungere una determinata riduzione del coke nel catalizzatore; a sua volta, tale tempo dipende esponenzialmente dalla temperatura, che determina quindi le dimensioni del rigeneratore.

Sviluppo delle tecnologie a letto fluido

Gli attuali processi di cracking catalitico sono tutti a letto fluido (FCC, Fluid Catalytic Cracking) e impegnano catalizzatori in polvere (20-50 m).

La rigenerazione viene effettuata in continuo inviando parte del catalizzatore dal reattore al rigeneratore e di nuovo dal rigeneratore al reattore (fig. 8). Una parte del calore serve e compensare la forte endotermicità del cracking, un'altra parte esce con i fumi sotto forma di calore sensibile; una terza parte (eccesso eventuale) può essere recuperata in serpentine di raffreddamento o, preferibilmente, in scambiatori esterni. Come detto, la parziale alimentazione di residui fa aumentare la produzione di coke e l'eccesso di calore prodotto dalla sua combustione. La produzione di coke è generalmente compresa tra il 3 e il 5% in peso rispetto alla carica.

Il catalizzatore viene mantenuto nella condizione di letto fluido dalla fase idrocarburica vaporizzata (nel reattore) e dall'aria (sul rigeneratore); il movimento del catalizzatore fra i due comparti avviene per gravità o per differenza di pressione; tale movimento può essere controllato variando la densità apparente del catalizzatore mediante immissione di vapor d'acqua o di aria.

Il vapor d'acqua funge, inoltre, da fluido di bonifica nei passaggi dalla fase ossidante (rigeneratore) a quella puramente idrocarburica del reattore. La necessità di impiegare grandi quantità di vapor d'acqua a temperature elevate spiega gli sforzi continuamente compiuti per migliorare la stabilità termica e nei confronti dell'acqua dei catalizzatori zeolitici.

Il calore necessario per il processo diminuisce in funzione del grado di conversione in quanto a bassa conversione predominano le reazioni di rottura del legame

C—C, fortemente endotermiche, mentre ad alta conversione diventano importanti le reazioni esotermiche di condensazione e polimerizzazione.

La temperatura di combustione necessaria per rigenerare il catalizzatore è in genere di 100-200 °C più alta di quella del processo di cracking.

Secondo le condizioni, soprattutto in funzione dell'eccesso di aria, si può avere una combustione più o meno completa, con formazione di CO₂ o di CO; la combustione a CO permette di controllare meglio la temperatura, ma obbliga a installare un sistema (CO boiler) per la successiva ossidazione del CO a CO₂.

Oltre che dal deposito del coke (disattivazione reversibile) il catalizzatore viene avvelenato anche dal deposito di metalli e da composti basici; esso subisce inoltre un'azione di usura meccanica e di alterazione della porosità. Si provvede quindi in continuo a spurgarne una parte e a integrare catalizzatore fresco.

Esistono varie versioni del processo di cracking che si differenziano per la reciproca posizione del reattore e del rigeneratore e per la forma di questi ultimi.

L'evoluzione delle tecnologie è sempre stata attiva, a partire dall'installazione della prima unità FCC nel 1942, a Baton Rouge (Louisiana, USA).

Storicamente, tra i pionieri dei processi figura la Standard Oil (poi diventata Esso e quindi Exxon Mobil) che, attraverso una serie di evoluzioni, creò nel 1952 il noto Model IV e poi il Flexicracking nelle sue varie versioni; in questo gruppo va annoverata anche la UOP

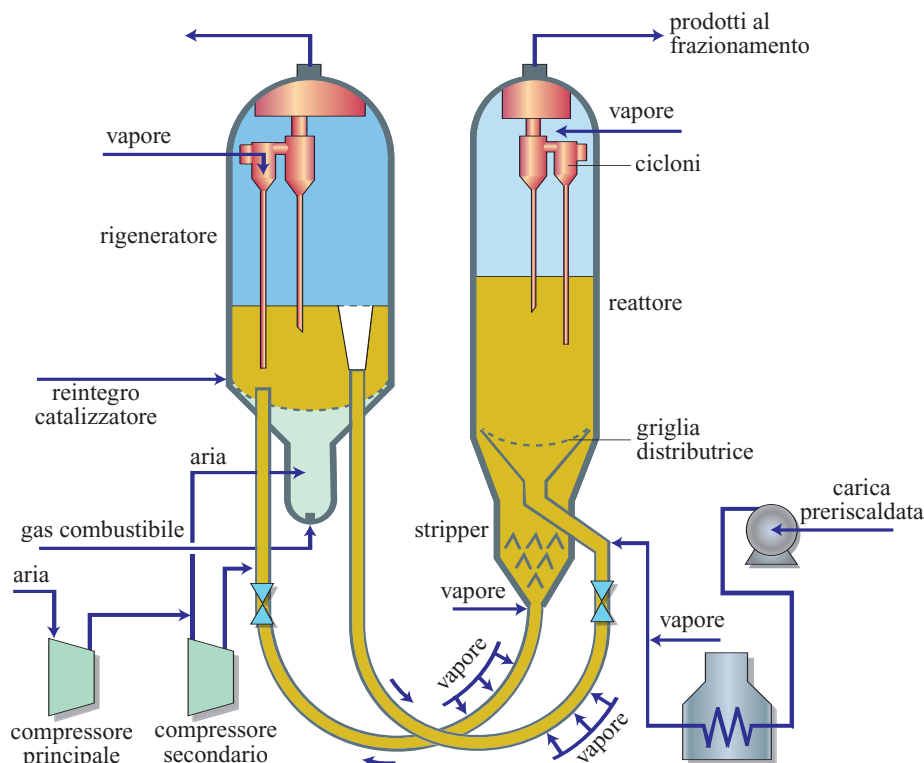
(Universal Oil Products), che già nel 1945 introdusse la versione con reattore e rigeneratore affiancati e che oggi propone processi anche per i residui e per la *deep conversion* (v. cap. 7.2).

La **fig. 9** mostra schematicamente il Model IV della Esso, il primo a introdurre le tubazioni a 'U' per il trasferimento del catalizzatore. Appesantito dal coke, il catalizzatore esaurito scende verso il fondo del reattore dove viene bonificato con vapore e trasportato nel rigeneratore. Dal rigeneratore, il catalizzatore rigenerato (più leggero) viene separato per 'sfioramento' dall'alto e ricondotto nel reattore, la cui temperatura è regolata tramite la portata del catalizzatore caldo. Il movimento è facilitato mantenendo una leggera differenza di pressione tra reattore e rigeneratore e variando l'immissione di aria nella tubazione di ritorno al rigeneratore (aumentando l'aria diminuisce la densità e quindi la circolazione del catalizzatore rallenta). I cicloni a doppio stadio sul ciclo del rigeneratore e del reattore hanno la funzione di catturare le particelle di catalizzatore trascinate dai vapori e dai gas effluenti; la figura ne rappresenta uno solo, ma in realtà se ne hanno almeno sei o otto.

Nel successivo processo di Flexicracking, introdotto nel 1979, la Exxon ha posizionato il 'reattore' sopra il rigeneratore, con riser esterno verticale (*riser reactor*).

La **fig. 10** mostra un classico schema della Kellogg (Orthoflow F) dotato di due zone di rigenerazione e di reattore tubolare esterno. Come detto in precedenza, l'introduzione negli anni Sessanta di catalizzatori molto

fig. 9. Lo storico Model IV FCC della Esso.



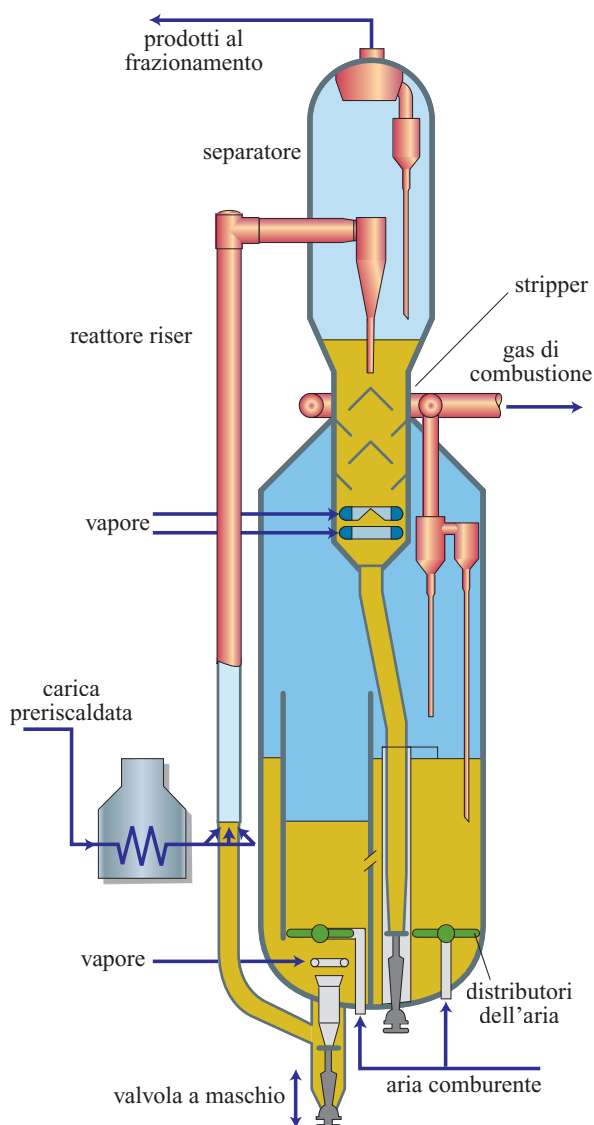


fig. 10. Schema del sistema Kellogg F con riser reactor esterno e rigeneratore a due zone.

più attivi portò all'eliminazione del letto catalitico in quanto le reazioni avvenivano già nella linea di trasferimento (riser). Le varie tecnologie di *riser cracking* differiscono per la forma e la sistemazione del riser (esterno o interno al rigeneratore).

Nel caso vengano alimentate cariche particolarmente pesanti, può essere previsto uno scambiatore per recuperare calore dal catalizzatore fluido.

La circolazione del catalizzatore è controllata da apposite valvole collegate al sistema di controllo della temperatura. Da notare, ancora nella fig. 10, il raccordo ad angolo retto sulla parte superiore del riser, dotato di un 'tappo' che è facilmente sostituibile in quanto si fa carico dell'abrasione indotta dal catalizzatore. Va infatti ricordato che gli impianti, dovendo operare a elevate temperature, sono

internamente protetti da materiale refrattario, che può essere facilmente abraso.

Altre società si sono affiancate a quelle precedentemente citate per proporre validi processi di cracking; tra esse la Stone & Webster, l'Institut Français du Pétrole (Axens), la Shell (Shell Global Solutions).

Orientativamente i tempi delle varie fasi in un processo tipico sono i seguenti:

- permanenza del catalizzatore: nel riser <3 s; nello stripper ≤ 2 min; nel rigeneratore 6-10 min;
- permanenza degli idrocarburi nel riser <1,5 s.

Gli ultimi sviluppi del processo sono stati orientati alla riduzione del tempo di contatto tra catalizzatore e vapori idrocarburici, onde limitare il cracking non selettivo a valle del riser (*post-riser cracking*); ciò può essere realizzato effettuando la separazione dei vapori dal catalizzatore con l'installazione di cicloni di 'prestripping' all'uscita del riser reactor (McAuley e Dries, 2001). Tale accorgimento ha comportato maggiori rese, minori Δ_{coke} e cracking più selettivi verso le benzine e le olefine leggere.

La coesistenza di una fase di combustione e di una fase costituita da vapori di idrocarburi, aventi come sola barriera gli stripper con vapore e le tubazioni del catalizzatore, rende tutto il processo molto delicato; la strumentazione e i sistemi di sicurezza devono quindi essere adeguati.

L'effluente dal reattore di cracking contiene un'ampia gamma di prodotti (**tab. 6**); deve pertanto essere frazionato in un impianto con caratteristiche analoghe a quelle del topping (v. cap. 2.2), con la differenza che l'alimentazione non è una miscela liquido-vapore ma un vapore surriscaldato, che va quindi raffreddato anziché riscaldato come nel topping. Parte del residuo e del distillato pesante della colonna di distillazione principale viene normalmente riciclata al reattore per incrementare le rese di conversione.

Cracking dei residui

Anche se molte delle normali unità FCC sono spesso alimentate parzialmente con residui, il cracking diretto dei residui è possibile solo in unità appositamente progettate e quando il contenuto di metalli (Ni e V soprattutto) e di carbonio Conradson non eccede determinati valori (per esempio, 30 ppm e 5-10% in peso, rispettivamente). Cariche particolarmente ricche di questi componenti devono essere preliminarmente idrogenate (hydrocracking/hydrofining).

Le unità per trattare i residui sono dotate di speciali scambiatori per raffreddare il catalizzatore; tali scambiatori devono poter lavorare in ambiente particolarmente abrasivo. L'elevato rapporto C/H della carica porta alla produzione di maggiori quantitativi di coke nel catalizzatore e, di conseguenza, alla maggior produzione di calore nel rigeneratore.

tab. 6. Rese tipiche (% in peso) di una unità FCC operante a due diverse temperature e di una unità di deep conversion (DCC, Deep Catalytic Cracking) operante con alimentazioni diverse

TEMPERATURA DI INGRESSO NEL REATTORE	490 °C	530 °C	DCC CARICA TIPICA	DCC CARICA PARAFFINICA
H ₂ , CH ₄ , Etano	0,67	1,32	3,5	3,2
Etilene	0,42	0,59	2,3	5,8
Propano	1,28	1,15	2,1	2,0
Propilene	2,72	4,81	14,5	22,0
<i>i</i> -Butano	5,17	3,86	14,6	5,0
<i>n</i> -Butano	1,24	1,12		
Buteni	3,52	6,78		14,0
Benzina	57,32	56,14	42,5	28,1
Olio leggero	15,20	15,80	15,9	9,4
Olio pesante	7,65	5,85		
Coke	4,85	2,58	4,6	5,5

Anche i sistemi di iniezione della carica devono essere adeguati, così come le tipologie dei catalizzatori, particolarmente ‘robusti’ nei confronti dei contaminanti e capaci di pretrattare, nella matrice, molecole di grandi dimensioni.

Il processo MSCC (MilliSecond Catalytic Cracking) della UOP prevede l'alimentazione della carica perpendicolarmente al flusso discendente del catalizzatore (**fig. 11**). I prodotti di reazione e il catalizzatore sono trasportati orizzontalmente attraverso la zona di reazione verso il separatore. Viene così eliminato anche il riser reactor (v. par. 6.1.2)

Sono state sviluppate anche tecniche (per esempio, da IFP-SWEC-Total) basate sulla rigenerazione del catalizzatore in due stadi separati (Bonifay e Marcilly, 2001): nel primo stadio viene bruciato a bassa temperatura il 60-70% del coke, in difetto di aria per dare CO; nel secondo stadio la combustione del restante coke viene completata in eccesso di aria. I gas ricchi di CO del primo stadio devono essere inviati a una caldaia (CO boiler) in cui si genera vapore ad alta pressione. Il CO boiler è caratteristico anche di altri processi FCC non necessariamente dedicati ai residui; la combustione a CO, infatti, permette di lavorare a minori temperature nel rigeneratore, a vantaggio della durata del catalizzatore e della sicurezza. Per contro gli investimenti per l'unità sono maggiori.

Processi di conversione spinta

L'impiego di condizioni operative più severe (alte temperature di conversione con bassi tempi di contatto e ridotte pressioni parziali) e l'uso di catalizzatori selettivi (*shape selective*) permette al processo di produrre quantitativi più significativi di olefine, quando queste sono richieste da particolari situazioni di mercato. I primi anni del Duemila, come quelli immediatamente precedenti, hanno

infatti visto un forte incremento dei consumi di propilene per la produzione di polipropilene, un polimero estremamente versatile con un tasso di crescita tra i più alti. Il propilene viene fornito anche dagli impianti di cracking termico, il cui principale prodotto è però l'etilene (v. cap. 10.5).

Stime fatte all'inizio di questo millennio attribuivano ai cracking catalitici circa il 30% della produzione mondiale di propilene. Non essendo però le raffinerie ancora ben integrate con i complessi petrolchimici,

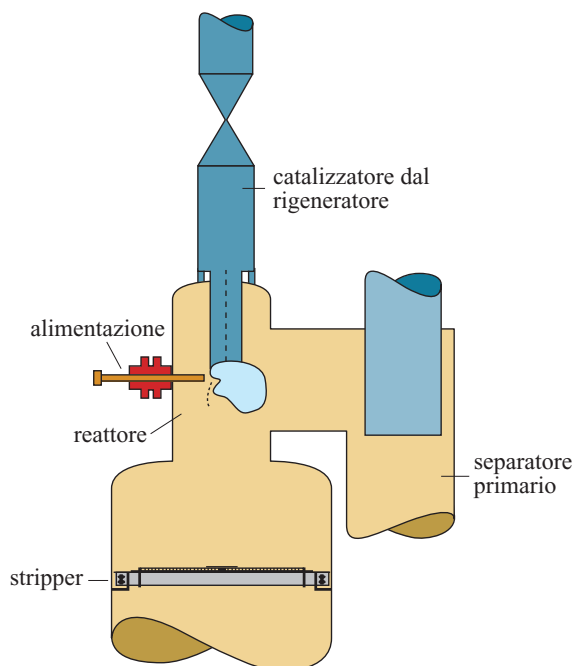


fig. 11. Principio di funzionamento del reattore MSCC (UOP).

solo il 50% circa del propilene ottenuto in raffineria veniva impiegato in produzioni petrolchimiche. Nel corso degli anni il processo FCC si è rivelato molto flessibile; pur essendo dedicato soprattutto alla produzione di benzine, sono stati frequenti i casi di gestione del processo al fine di massimizzare altri prodotti, come GPL e olefine. Per l'immediato futuro è previsto un sempre maggior coinvolgimento del processo FCC nelle produzioni petrolchimiche, a scapito della produzione di benzina.

Unità di Deep Catalytic Cracking (DCC) appositamente progettate possono dare, se alimentate con cariche paraffiniche, oltre il 25% in peso di propilene. L'unità della Stone & Webster/Sinopec può operare per massimizzare le rese in polipropilene o quelle in iso-olefine (*Refining* [...], 2002). L'unità Petro FCC della UOP è descritta nel par. 6.1.2.

Lo schema di una unità DCC è fondamentalmente simile a quello di un FCC convenzionale dotato di riser reactor. Le differenze riguardano, oltre al catalizzatore, la selezione delle variabili operative, la severità e il progetto dell'impianto a gas. La **tab. 6** confronta le rese tipiche di un impianto DCC con quelle di un FCC.

Variabili operative

Prima di vedere l'influenza delle principali variabili operative sul processo di cracking, occorre richiamare i concetti di conversione e di riciclo.

In genere si ipotizza che tutti i prodotti con peso molecolare simile alla carica non abbiano subito conversione. Tradizionalmente, si considerano come frazioni pesanti tutti i prodotti che bollono sopra i 220 °C, temperatura che può essere considerata il punto finale della benzina. La conversione può pertanto essere così definita:

$$C\% = 100(1 - Q_{pes}/Q_{alim})$$

dove Q_{pes} e Q_{alim} sono rispettivamente le portate volumetriche dei prodotti pesanti e della carica liquida.

I prodotti sono classificati come gas secchi, Gas di Petrolio Liquefatto o GPL (C_3 e C_4), benzina, olio di riciclo leggero (LCGO, Light Cycle Gas Oil), olio di riciclo pesante (HCGO, Heavy Coker Gas Oil), residuo (*decant oil*) e coke.

Il decant oil, talvolta considerato insieme a HCGO, è molto aromatico e adatto a produrre nerofumo (*carbon black*).

Se la conversione è troppo alta (>76-81%, dipendentemente dal tipo di carica) parte della benzina ottenuta è trasformata in prodotti più leggeri e coke tramite reazioni di cracking secondario, con conseguente diminuzione delle rese in benzina.

La conversione è influenzata da: *a*) tipo di alimentazione; *b*) attività del catalizzatore; *c*) quantità di coke sul catalizzatore rigenerato (Δ_{coke}); *d*) temperatura di reazione; *e*) portata dell'alimentazione combinata;

f) rapporto olio/catalizzatore; *g*) vapore di nebulizzazione della carica.

Gli oli (LCGO e HCGO) ottenuti dal cracking sono piuttosto refrattari a subire successive conversioni a causa della loro natura prevalentemente aromatica; tuttavia, se riciclati in parte al reattore, producono una quantità supplementare di benzina, aumentando le rese rispetto all'operazione senza riciclo.

Il rapporto di riciclo R è definito dal rapporto tra olio di riciclo e alimentazione fresca ($R = Q_{ric}/Q_{alim}$), il volume totale alimentato al reattore sarà dato da $Q_{alim} + Q_{ric}$.

Un esempio chiarisce il concetto di riciclo. Si supponga di inviare al reattore 100 m³/h di carica liquida con una conversione del 60% senza riciclo; in tal modo, ricordando l'espressione della conversione, si ottengono 40 m³/h di olio non convertito. Se ricicliamo al reattore 20 m³/h dell'olio residuo non convertito, l'alimentazione del reattore dovrà essere ridotta a 80 m³/h e il rapporto di riciclo sarà pari al 25%. Supponendo, per semplicità di trattazione, che la conversione sia uguale per la carica fresca e per l'olio di riciclo (nella pratica però non è così) e ricordando che il riciccolo rappresenta un circuito chiuso (*loop*) all'interno della sezione di reazione, la produzione netta di olio pesante che esce dal fondo della colonna sarà di 20 m³/h anziché 40 m³/h e la conversione diventerà quindi il 75% anziché il 60%, avendosi $C = 100 [1 - (20/80)] = 75\%$.

Anche ipotizzando che il cracking dell'olio di riciclo sia la metà di quello della carica fresca, il guadagno di conversione ($15/2 = 7,5\%$) è sempre sensibile.

Le principali variabili del cracking catalitico che influenzano la conversione sono la qualità della carica, la temperatura del reattore, la pressione del reattore, la velocità spaziale, il rapporto catalizzatore/olio, la portata del riciclo.

Le variabili principali del rigeneratore sono la portata dell'aria, la temperatura e la differenza di pressione con il reattore. Tutto il processo è inoltre influenzato dal bilancio del coke.

Qualità della carica

Come già ricordato, il cracking di cariche contenenti soprattutto idrocarburi alifatici e naftenici è molto più facile e selettivo di quello di cariche aromatiche. Nell'ambito di una stessa classe di composti, la minore o maggiore predisposizione al cracking dipende dal peso molecolare: più facili da trattare sono le paraffine altobollenti; gli oli di riciclo, ricchi in poliaromatici, danno basse rese in benzine, pur essendo frazioni altobollenti. Le olefine promuovono la formazione del coke e gli aromatici fungono da precursori.

I composti solforati e azotati vengono in parte decomposti con produzione di H₂S e NH₃; le benzine e i gasoli ottenuti devono comunque essere desolforati con trattamenti successivi. L'ammoniaca tende a neutralizzare

l'acidità del catalizzatore. Alti contenuti di zolfo aumentano le emissioni di SO₂ durante la rigenerazione.

I composti organometallici tendono a liberare, nelle condizioni di cracking, i metalli pesanti (V, Ni, Fe) depositandoli sul catalizzatore e riducendone l'attività; possono inoltre attivare (soprattutto il nichel) reazioni di deidrogenazione, con maggiore formazione di prodotti leggeri e di coke. Il vanadio provoca anche fenomeni di sinterizzazione. La difficoltà di trattare residui deriva dal loro elevato contenuto di metalli.

Altri problemi connessi al trattamento dei residui sono: l'alta concentrazione di composti asfaltenici che disattivano troppo rapidamente il catalizzatore (per formazione di coke); la presenza di metalli alcalini, come Na e K, che neutralizzano permanentemente i siti acidi della zeolite; il fatto che una gran parte dell'alimentazione non vaporizza nelle normali condizioni di cracking. Se questi residui provengono da processi di idrotattamento (per esempio, hydrocracking) i problemi vengono notevolmente ridotti.

Temperatura del reattore

L'alimentazione viene preriscaldata a 300-400 °C per vaporizzarne la maggior quantità possibile e abbassare il rapporto catalizzatore/olio. La temperatura del cracking è compresa di solito tra 480 e 550 °C; essa influenza la velocità di reazione facendola quasi raddoppiare ogni 80 °C. Aumentando la temperatura aumenta quindi la conversione, e perciò la quantità di benzina, gas, GPL e coke. Oltre un determinato livello di conversione, la resa in benzina diminuisce e il suo numero di ottano aumenta per via del maggiore contenuto di olefine e aromatici.

La temperatura è definita dal contenuto entalpico dell'alimentazione combinata e dalla quantità di catalizzatore caldo nel riser; viene variata regolando l'immissione del catalizzatore. La temperatura è la variabile più importante poiché da essa dipendono l'andamento del processo e il bilancio termico tra reattore e rigeneratore.

Pressione del reattore

La pressione totale del processo è poco più alta di quella atmosferica: il rigeneratore si trova in genere a pressione superiore a quella del reattore. Nell'intervallo usuale di valori (1,5-3,5 bar) l'effetto della pressione parziale della carica idrocarburica vaporizzata sulla conversione e sulla selettività è molto limitato.

Un aumento della pressione provoca una diminuzione del numero di ottano, data la minor produzione di olefine; a bassi valori di pressione, un modesto aumento favorisce il contatto tra olio e catalizzatore nonché la conversione e la formazione di coke.

Velocità spaziale

La velocità spaziale è, come tale, scarsamente indicativa; essa varia anche se la portata dell'alimentazione

(intesa come somma dell'alimentazione fresca e dell'olio di riciclo) rimane costante, potendosi variare la quantità di catalizzatore nel reattore; in ogni caso deve essere espressa in termini ponderali e non volumetrici (Weight Hourly Space Velocity, WHSV), data la variabilità del volume di catalizzatore nella fase fluida: $WHSV = (\text{peso alimentazione/h}) / (\text{peso catalizzatore nel reattore})$.

La circolazione del catalizzatore può essere variata aumentando o diminuendo la pressione nel rigeneratore.

L'esperienza ha mostrato che i migliori risultati con i moderni catalizzatori si ottengono con tempi di contatto molto brevi: pochissimi secondi (o frazioni di essi) sono sufficienti nel riser per convertire pressoché totalmente la porzione non aromatica dell'alimentazione. Con tempi di contatto brevi si aumentano le rese di benzina, limitando i fenomeni di cracking secondario (overcracking); si ha altresì una minor formazione di coke.

Rapporto catalizzatore/olio

È definito come il rapporto tra portata unitaria in peso di catalizzatore in circolazione e portata ponderale della carica al reattore.

La quantità di catalizzatore circolante dipende dal bilancio termico della sezione di reazione. A temperatura costante, ogni variazione della temperatura di alimentazione provoca una variazione del rapporto catalizzatore/olio. Se la temperatura della carica è bassa, aumenta il rapporto; se la temperatura della carica è troppo alta, si abbassa il rapporto, con conseguente diminuzione delle reazioni di cracking.

Anche una variazione della temperatura del catalizzatore rigenerato produce cambiamenti nel rapporto catalizzatore/olio: se diminuisce, il rapporto aumenta per mantenere il reattore alla temperatura prefissata. Un aumento del rapporto catalizzatore/olio, a parità di temperatura di reazione, fa aumentare la conversione, il coke e gli aromatici.

Portata del riciclo

Un aumento della portata di riciclo provoca una diminuzione dell'olio residuo dall'impianto e una maggiore deposizione di coke; come conseguenza aumenta la temperatura del rigeneratore e diminuisce la circolazione del catalizzatore. La quantità di olio da riciclare varia con le condizioni di esercizio: quanto maggiore è la severità, tanto più piccola è la quantità di olio da riciclare.

Prima dell'avvento dei catalizzatori zeolitici, si operava con alti rapporti di riciclo per compensare la bassa selettività del catalizzatore.

Temperatura del rigeneratore

In genere la temperatura del rigeneratore (700-750 °C) non è sotto controllo diretto, ma dipende dalle condizioni del reattore, dalla qualità della carica e dalla quantità

di aria. Il limite massimo della temperatura dipende dalla resistenza termica del catalizzatore e dei materiali costituenti il rigeneratore.

Più la carica è pesante, maggiore è la produzione di coke, con conseguente maggior sviluppo di calore durante la rigenerazione; la quantità di catalizzatore necessario al reattore è in tal caso minore; la minor circolazione di catalizzatore limita la conversione.

Le basse temperature dovute a minor contenuto di coke fanno invece aumentare la portata di catalizzatore circolante.

Bibliografia citata

- ANCHEYTA-JUAREZ J., MURILLO-HERNANDEZ J.A. (2000) *A simple method for estimating gasoline, gas and coke yields in FCC process*, «Energy and Fuels», 14, 373-379.
- BONIFAY R., MARCILLY C. (2001) *Catalytic cracking*, in: P. Leprince (edited by) *Conversion processes*, Paris, Technip.
- GIAVARINI C. (1999) *Guida allo studio dei processi di raffinazione e petrolchimici*, Roma, Siderea.

- LEE L.S. *et al.* (1989) *Four-lump kinetic model for fluid catalytic cracking process*, «The Canadian Journal of Chemical Engineering», 67, 615-619.
- MCAULEY R., DRIES H. (2001) *FCC cyclones. A vital element in profitability*, «Petroleum Technology Quarterly», Spring, 21.
- O'CONNOR P. *et al.* (1991) *Improve resid processing*, «Hydrocarbon Processing. International edition», November, 76-84.
- PEKEDIZ A. *et al.* (1997) *Heats of catalytic cracking. Determination in a riser simulator*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 36.
- RASEEV S. (2003) *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*, New York, Marcel Dekker.
- Refining processes handbook 2002* (2002), «Hydrocarbon Processing», November.
- VOORHIES A. JR. (1945) *Carbon formation in catalytic cracking*, «Industrial & Engineering Chemistry», 37, 318-322.

CARLO GIAVARINI

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

6.1.2 Tecnologie industriali

Cracking catalitico a letto fluido UOP e processi collegati

I processi di cracking catalitico brevettati da UOP (Universal Oil Products) comprendono il processo di cracking catalitico a letto fluido (FCC, Fluid Catalytic Cracking), il processo RFCC (Resid FCC), il processo MSCC (MilliSecond Catalytic Cracking) e il processo PetroFCC. Scopo di questi processi è la conversione di correnti di gasolio e di idrocarburi pesanti in prodotti più leggeri e pregiati, mediante cracking catalitico ad alta temperatura. Per facilitare il trasferimento del catalizzatore e del calore tra il reattore e il rigeneratore si usa un sistema a catalizzatore fluidizzato. Tale sistema è in equilibrio termico: la combustione del coke nel rigeneratore fornisce tutto il calore richiesto dal reattore. I principali prodotti ottenuti da questi processi sono: *a*) gas leggero: principalmente H_2 , metano, etano ed etilene (in genere sottoprodotti indesiderabili di cracking termico); *b*) GPL (Gas di Petrolio Liquefatto): essenzialmente propano e butano, incluse olefine leggere utilizzabili nelle unità di alchilazione o per la produzione petrolchimica (il processo PetroFCC è diretto alla massima produzione di olefine leggere); *c*) benzina: C_{5+} ad alto numero di ottano impiegato come componente per il pool di benzina o carburante leggero; *d*) LCO (Light-Cycle Oil): miscela di oli di riciclo leggeri impiegata come componente per il pool dei carburanti diesel o per carburante leggero; *e*) HCO (Heavy-Cycle Oil): olio di riciclo pesante, prodotto opzionale impiegabile come olio combustibile o flussante; *f*) CLO (Clarified Oil): olio purificato o slurry per olio combustibile (potenziale carica per nerofumo); *g*) coke: sottoprodotto bruciato nel rigeneratore per fornire al reattore il calore di cui ha bisogno.

Il processo FCC è basato su una tecnologia tradizionale e ben collaudata, di cui fanno parte gli alimentatori Optimix, il dispositivo di uscita dal riser VSS (Vortex Separation System), la tecnologia di stripping del catalizzatore esausto AF e un rigeneratore a combustione. Per aumentare la flessibilità nei riguardi dell'alimentazione e dei prodotti, è possibile dotare l'impianto di dispositivi per raffreddare il catalizzatore, di tecnologia RxCat e di riciclo selettivo.

La carica per l'unità FCC è costituita di norma da gasolio da vuoto (VGO, Vacuum Gas Oil) ma può

comprendere anche altre correnti pesanti, come gasolio da distillazione primaria, gasolio da coking, gasolio da hydrocracking e olio deasfaltato (deasfaltato) o demetallizzato. Talvolta si alimentano residui, fino a un contenuto del 4% in peso di residuo carbonioso Conradson.

Il processo RFCC utilizza una tecnologia di reazione simile a quella del processo FCC, ma è stato studiato per il trattamento di cariche di residui con un contenuto di residuo carbonioso Conradson superiore al 4% in peso. Per controllare la maggiore produzione di coke e di calore si ricorre di solito a un'unità di rigenerazione a due stadi con refrigerazione del catalizzatore.

Simile dal punto di vista meccanico al tradizionale FCC, il processo PetroFCC unisce a una maggiore severità di reazione la tecnologia RxCat, gli alimentatori della carica Optimix, la tecnologia di stripping del catalizzatore esausto AF e il dispositivo di uscita dal riser VSS per aumentare al massimo la produzione di olefine leggere e/o aromatici. Si possono raggiungere rese di propilene del 20-25% in peso, a seconda dell'alimentazione utilizzata; le cariche paraffiniche e i gasoli da hydrocracking favoriscono la selettività per le olefine leggere.

La tecnologia del reattore del processo MSCC, sviluppata da BARCO e brevettata in esclusiva da UOP, prevede un tempo di contatto ridottissimo in una zona di contatto il cui progetto è industrialmente protetto, che permette di eliminare il tradizionale reattore riser. Si può applicare a tutti i tipi di alimentazione, ma è particolarmente efficace nel trattamento dei residui.

Processi FCC

Sistemi di distribuzione della carica

Il processo di cracking ha inizio con l'iniezione della carica al riser. Gli alimentatori Optimix disposti radialmente fanno parte integrante del sistema UOP di distribuzione della carica. A differenza di altri sistemi che utilizzano ancora un'iniezione di carica in fase densa, uno degli elementi caratterizzanti del sistema di distribuzione della carica Optimix è il fatto che la zona di accelerazione, situata sotto gli alimentatori Optimix, riduce la densità del catalizzatore; ciò consente di migliorare la penetrazione e la miscelazione dello spruzzo di carica atomizzata. Il sistema di distribuzione della carica Optimix offre anche altri vantaggi, tra cui una riduzione del gas secco e del Δ_{coke} (delta coke, v. par. 6.1.1) e una maggiore resa in benzina.

Gli alimentatori Optimix di ultima generazione permettono il trattamento di cariche di qualità VGO con una riduzione di almeno il 50% del consumo di vapore rispetto agli alimentatori precedenti.

In ogni caso, a prescindere dalla qualità della carica o dalla severità di processo, i fattori più importanti per una buona miscelazione e una rapida vaporizzazione della carica di olio non trattato nel reattore riser FCC sono due: un ambiente catalitico uniforme e controllato e una corretta distribuzione della carica. Per questa ragione, la tecnologia UOP di distribuzione della carica è diretta a migliorare sia l'ambiente catalitico in cui si inietta la miscela, sia lo stesso alimentatore della carica. La zona di accelerazione del catalizzatore, situata alla base del reattore riser, stabilisce un ambiente catalitico uniforme e dotato di velocità e densità contenute, precedentemente all'iniezione della carica. Gli alimentatori Optimix, cuore del sistema UOP di distribuzione della carica, atomizzano la carica e la iniettano nel catalizzatore condizionato nel reattore riser.

La base del riser, indicata di solito come *wye section*, è una zona molto turbolenta, dove il flusso di catalizzatore rigenerato cambia direzione e inizia a risalire lungo il riser. È importante che il movimento ascensionale del catalizzatore si svolga in modo uniforme prima dell'iniezione della carica, per ridurre al minimo la retromiscelazione e il contatto imperfetto tra carica e catalizzatore. Il sistema UOP di distribuzione della carica inietta vapore e/o gas secco alla base della *wye section* per accelerare il catalizzatore a velocità moderata e ottenere una distribuzione uniforme a stantuffo del catalizzatore, con densità moderata. Questa densità uniforme e moderata migliora la penetrazione e la rapida vaporizzazione della carica. I controlli della prestazione eseguiti sulle unità commerciali hanno confermato i vantaggi della zona di accelerazione, registrando una conversione superiore all'80% in volume e rese in benzina grezza superiori al 66% in volume.

Nel corso di questi controlli, i profili di densità del catalizzatore nella zona di accelerazione e nella zona superiore, oltre il punto di iniezione della carica, sono stati misurati per mezzo di sistemi di scansione a raggi gamma. La densità del catalizzatore nella zona di accelerazione può variare tra 15 e 20 lb/ft³, a seconda della quantità di accelerante utilizzata. Con diametri del riser di 1,5 ft a valle del punto di iniezione della carica, la densità del catalizzatore scende a circa 5 lb/ft³. Questo dato conferma una vaporizzazione molto rapida ed efficiente della carica attraverso la fase catalitica a densità moderata. Le mappe di densità mostrano anche che il sistema di distribuzione della carica Optimix facilita lo stabilirsi nel riser di un regime di corrente a stantuffo uniforme, sia prima sia dopo il punto di iniezione della carica.

L'alimentatore Optimix è un sofisticato dispositivo meccanico in grado di atomizzare efficacemente la carica

di olio non trattato. L'uso di un'innovativa tecnica di atomizzazione a tre stadi permette di ottenere una buona atomizzazione e distribuzione della carica con una piccola quantità di vapore (0,5-3,0% in peso della carica fresca). Una delle più importanti caratteristiche dell'alimentatore Optimix consiste nel fatto che l'atomizzazione si verifica vicino all'estremità dell'alimentatore, impedendo i fenomeni di coalescenza e di flusso pulsante.

L'estremità dell'alimentatore Optimix genera uno spruzzo piatto e uniforme a forma di ventaglio. Questa configurazione a spruzzo piatto si ottiene mediante l'uso di una serie di speciali orifizi che sostituiscono le consuete fessure, più larghe, e che vengono progettati e orientati in modo da creare uno spruzzo con queste caratteristiche per ogni installazione, in base alla qualità della carica, alla velocità di alimentazione e alle dimensioni del riser. Gli alimentatori Optimix producono uno spray estremamente uniforme, formato da goccioline di olio molto piccole e di dimensioni molto simili tra loro. Questi dispositivi generano inoltre un angolo di spruzzo controllato, con un'inclinazione verso il basso anche del 50%, per assicurare una completa copertura della superficie della sezione trasversale del reattore riser. In direzione verticale, la configurazione a ventaglio mantiene un piccolo spessore per facilitare la vaporizzazione rapida e uniforme della carica e aumentare la resa e la selettività del processo. Ogni alimentatore Optimix è progettato e collaudato specificamente per ogni singola installazione. Questo consente a UOP di progettare i suoi alimentatori in modo da garantire una totale copertura del riser limitando le perdite di carico e la velocità di uscita, al fine di evitare il logoramento del catalizzatore e i problemi di erosione del riser; permette inoltre di riutilizzare nel modo migliore le attrezzature del sistema di alimentazione preesistente.

Le esigenze di manutenzione e di ispezione degli alimentatori Optimix sono praticamente inesistenti. L'estremità dell'alimentatore Optimix è di materiale ottenuto per fusione, che garantisce un'elevata resistenza all'erosione. Inoltre, i giunti Dur-O-Lok utilizzati da UOP facilitano la sostituzione dei componenti interni ed esterni, nel caso si verifichi un sostanziale cambiamento degli obiettivi di produzione o della capacità operativa della raffineria.

Tecnologie di uscita dal riser e di separazione (VSS e VDS)

Il VSS (Vortex Separation System) per reattori riser interni e il VDS (Vortex Disengager Stripper) per reattori riser esterni, brevettati da UOP, rappresentano l'espressione più avanzata dell'attuale tecnologia di uscita dal riser. Entrambi i sistemi svolgono fondamentali funzioni di stripping preliminare e consentono il massimo contenimento degli idrocarburi attualmente raggiungibile nella zona post-riser. Questi sistemi catturano la

miscela vapore-catalizzatore all'uscita del riser e ne separano efficacemente il catalizzatore, senza permettere al vapore di penetrare nel recipiente del reattore. La corrente di vapore è alimentata ai cicloni per la pulizia finale. Oltre il 99,5% dei vapori passa attraverso un sistema separatore a ciclone senza penetrare nel reattore. In questo modo, è possibile eliminare tutte le reazioni di cracking che avvengono al di fuori del riser e ottenere una migliore distribuzione del prodotto. Altri vantaggi sono la riduzione del gas secco e del Δ_{coke} , un maggiore contenuto di olefine, l'aumento della resa in benzina e la diminuzione della resa in olio purificato.

La tecnologia UOP di separazione Vortex è l'ultimo ritrovato di una lunga serie di perfezionamenti dei dispositivi di uscita dal riser nei processi di cracking catalitico a letto fluido, finalizzati a una separazione più efficace delle fasi catalitica e idrocarburica nel reattore FCC. UOP offre due opzioni: il modello VDS e il modello VSS.

Nessun dispositivo di uscita dal riser contiene al 100% i vapori di idrocarburi che fluiscono al suo interno. Per *contenimento* si intende la quantità di vapori di idrocarburi che fuoriescono dal dispositivo di separazione primaria senza sostare nel recipiente del reattore. In tutti i sistemi, il catalizzatore fluisce in un dispositivo di separazione primaria, che può essere di tipo ciclonico o inerziale. La maggior parte dei vapori catturati fuoriesce rapidamente dal dispositivo e passa nei cicloni secondari a valle. Di norma, il gas fluidizzante è trascinato necessariamente insieme alla corrente di catalizzatore in uscita dal dispositivo di separazione primaria. Questi vapori sfuggono nel recipiente di reazione/stripping. Nella fase diluita del reattore, i vapori di idrocarburi trascorrono un lungo periodo di tempo in presenza del catalizzatore ad alta temperatura e subiscono un processo di overcracking, che comporta una maggiore resa di gas secco e una perdita di selettività.

La tecnologia UOP di separazione Vortex consente di ridurre al minimo il passaggio di vapori nel recipiente del reattore, per garantire la maggiore selettività di reazione possibile. In altri termini, tale tecnologia realizza il massimo contenimento degli idrocarburi, che può superare il 99%. Oltre ai vantaggi di una rapida separazione e di un elevato contenimento, la tecnologia UOP di separazione Vortex permette di realizzare un dispositivo di uscita dal riser dotato di grande flessibilità nei riguardi dei cambiamenti operativi e di tolleranza anche in condizioni di funzionamento irregolare.

Nei cicloni direttamente collegati e in altri sistemi di separazione a cicloni, una considerevole quantità di vapori di idrocarburi sfugge dalla zona dei cicloni e penetra nel recipiente del reattore. Il gas utilizzato per mantenere il catalizzatore allo stato fluidizzato scende lungo le gambe (*dipleg*) del ciclone insieme al catalizzatore. Dato che quasi tutto il catalizzatore in circolazione passa

attraverso le gambe del ciclone primario, la fase gassosa trasportata dal catalizzatore può raggiungere il 5-6% in peso della carica. Di conseguenza, un sistema ciclonico privo di un dispositivo di stripping preliminare può raggiungere al massimo un contenimento degli idrocarburi del 94-95%. Una volta penetrato nel recipiente di stripping o di reazione, il contenuto di idrocarburi residuo può trascorrere 30 secondi o più a diretto contatto con il catalizzatore attivo e caldo. Una percentuale significativa di questo materiale esce infine dal reattore sotto forma di residui leggeri, di aromatici ad anello condensato e di deposito di coke sul catalizzatore.

Per catturare e recuperare i prodotti utili presenti in questa corrente di idrocarburi e prevenire le reazioni di overcracking, occorre sottoporre il catalizzatore a qualche forma di stripping preliminare, prima che si scarichi nel reattore. Al fine di effettuare uno stripping efficace del catalizzatore circolante, la velocità di discesa del catalizzatore deve essere inferiore alla velocità di risalita delle bolle nella fase catalitica fluidizzata del catalizzatore. Questa differenza di velocità è necessaria per permettere alla fase gassosa idrocarburica di fuoriuscire dalla fase catalitica e di essere rimossa rapidamente dal sistema. Per ridurre al minimo la quantità del diluente di stripping (nella maggior parte dei casi, vapore), è preferibile che il catalizzatore si trovi in fase densa. Una maggiore densità del catalizzatore riduce anche gli spazi interstiziali contribuendo a 'spremere' più efficacemente il gas dal catalizzatore. UOP ha concentrato quindi le sue ricerche in direzione di una conversione della corrente di catalizzatore, che scende lungo le gambe del ciclone, in una fase densa più lenta, in modo da effettuare uno stripping preliminare. Questi sforzi hanno portato alla nascita della tecnologia di separazione Vortex.

La prima applicazione commerciale della tecnologia di separazione Vortex si adattava in modo particolare ai sistemi di reattori a pila di modeste dimensioni, facilmente riconvertibili in impianti con riser esterno. Questa versione è nota come VDS. Un singolo sistema VDS viene collocato all'estremità di un riser esterno a ingresso laterale. Il sistema VDS è basato sugli stessi principi di separazione centrifuga di un normale ciclone, ma funziona in modo diverso ed è dotato alla base di una speciale sezione incaricata di rallentare il flusso di catalizzatore e di formare una fase densa. Il vapore di stripping è iniettato alla base di questa camera, sotto la fase densa del catalizzatore. Gli idrocarburi di stripping risalgono la condotta di disimpegno ed escono dal tubo del gas insieme al resto della fase vapore. Una serie di cicloni secondari è collegata all'uscita del vapore per completare la separazione del catalizzatore.

Nel modello VSS, la miscela catalizzatore-vapore risale lungo il reattore riser al centro della camera e fuoriesce attraverso appositi bracci di disimpegno. Questi bracci generano un flusso centrifugo che separa il

catalizzatore dal vapore nella camera. Il meccanismo di flusso è analogo a quello delle entrate tangenziali di un normale ciclone. Il catalizzatore cade e forma una fase più densa alla base della camera, dove è sottoposto a uno stripping preliminare prima di fluire nella zona di stripping del reattore. I vapori di idrocarburi desorbiti sono totalmente contenuti nella camera e fuoriescono con il resto dei vapori effluenti dal riser in direzione dei cicloni secondari. Gli unici idrocarburi che sfuggono nel recipiente del reattore sono quelli che accompagnano la piccola quantità di catalizzatore liberato dai cicloni. Sia nel sistema VSS sia in quello VDS, gli idrocarburi in uscita dal recipiente di stripping vengono captati nella camera, per evitare che sostino troppo a lungo nello spazio di reazione circostante. Il contenimento complessivo degli idrocarburi raggiungibile con questo sistema supera il 99%.

In confronto ad altri sistemi di uscita dal riser attualmente disponibili, i sistemi VSS e VDS riducono le potenzialità di cracking non selettivo al di fuori del riser stesso. Si calcola che il tempo di permanenza post-riser della fase idrocarburica nella camera sia meno di un secondo. Creando una fase densa del catalizzatore e sottoponendola a stripping all'interno del dispositivo di separazione primario, le 'infiltrazioni' di idrocarburi nel recipiente del reattore sono ridotte al minimo. Lo stripping in fase diluita attuato da altri sistemi risulta al confronto poco efficiente, a causa della difficoltà di spostare il volume interstiziale (in altri termini, la velocità di discesa del catalizzatore eccede la velocità di risalita delle bolle di stripping). La tecnologia UOP di separazione Vortex ha consentito di superare efficacemente i difetti dei sistemi precedenti, mantenendo una buona flessibilità operativa.

Nel caso di unità di grandi dimensioni e di unità a riser interno, il modello VDS presenta alcuni inconvenienti meccanici. Per queste configurazioni UOP ha sviluppato quindi il modello VSS. Quest'ultimo modello mantiene le funzioni di contenimento degli idrocarburi e di stripping preliminare che caratterizzano il sistema VDS; è compatto, per adattarsi alla più ampia gamma di stili e dimensioni dei reattori, e richiede minori spese di investimento del sistema VDS.

Stripping del catalizzatore esausto

I sistemi di uscita dal riser UOP includono una zona di stripping preliminare. Le caratteristiche della progettazione consentono di raggiungere altissimi livelli di efficienza di contatto e di stripping. I vapori in uscita dalla colonna di stripping passano nel dispositivo di uscita dal riser senza sostare nel recipiente del reattore. Questa combinazione di stripping preliminare e di stripping nella zona primaria, se si tiene debitamente conto del tempo di permanenza del catalizzatore, produce il migliore stripping del catalizzatore attualmente possibile. La tecnologia UOP

di stripping AF (Advanced Fluidization) ha prodotto una maggiore efficacia di spiazzamento degli idrocarburi, anche a velocità di flusso del catalizzatore molte elevate (superiori alle 120.000 lb/h/ft²).

Oggi molte delle più aggiornate unità FCC utilizzano le tecnologie avanzate sviluppate da UOP, come gli alimentatori Optimix e i dispositivi di uscita dal riser VSS. Una delle conseguenze dell'intensificazione del processo di cracking catalitico, causata dall'uso di queste tecnologie, è l'aumento della circolazione del catalizzatore. Ne risulta che la colonna di stripping del catalizzatore esausto si trova spesso a operare ben al di sopra dei valori di flusso del catalizzatore previsti dal progetto originale, con il rischio di compromettere l'efficacia di spiazzamento degli idrocarburi e le prestazioni dell'unità. La tecnologia di stripping del catalizzatore esausto AF è stata sviluppata per migliorare non solo la capacità di resa dell'unità FCC, ma anche la sua capacità di circolazione (idraulica) nel catalizzatore.

La colonna di stripping del catalizzatore esausto è un elemento importantissimo dell'unità FCC. Il suo compito è desorbire gli idrocarburi trascinati e adsorbiti dal catalizzatore esausto prima del passaggio nel recipiente di rigenerazione. Questi idrocarburi sono chiamati comunemente coke sul catalizzatore. In linea generale, esistono quattro tipi differenti di coke collegati al catalizzatore esausto: coke catalitico, coke contaminante, coke additivo e coke *cat-to-oil*. I coke catalitico, contaminante e additivo dipendono dalla qualità della carica, dal tipo di catalizzatore e dalla severità di reazione e non esistono molte opportunità di migliorare il processo di stripping del catalizzatore. Diverso è il caso del coke *cat-to-oil*, che è direttamente legato alla velocità di circolazione del catalizzatore, essendo costituito da idrocarburi desorbibili. Questo tipo di coke è fortemente influenzato dalla prestazione dello stripper.

La tecnologia di stripping AF è stata sviluppata nel corso di un programma triennale di ottimizzazione, che comprendeva un lavoro di modellizzazione computazionale del flusso dinamico e di modellizzazione estensiva del flusso freddo. Il lavoro di modellizzazione del flusso freddo includeva il collaudo di numerosi modelli di piatti commerciali e sperimentali, con un'ampia varietà di flussi (fino a 140.000 lb/h/ft²) e di velocità dei mezzi di stripping. Grazie a queste ricerche si è potuto stabilire che la prestazione ottimale della colonna di stripping è il risultato di un adeguato controllo dei mezzi di stripping, finalizzato a un utilizzo ottimale della superficie della sezione trasversale della colonna. Il prodotto di questo programma di ottimizzazione è stata la tecnologia AF dei piatti, delle griglie e degli impaccamenti. Tutti questi componenti migliorano la prestazione, in quanto creano nell'intera apparecchiatura di stripping condizioni migliori di fluidizzazione e di contatto (**fig. 1**).

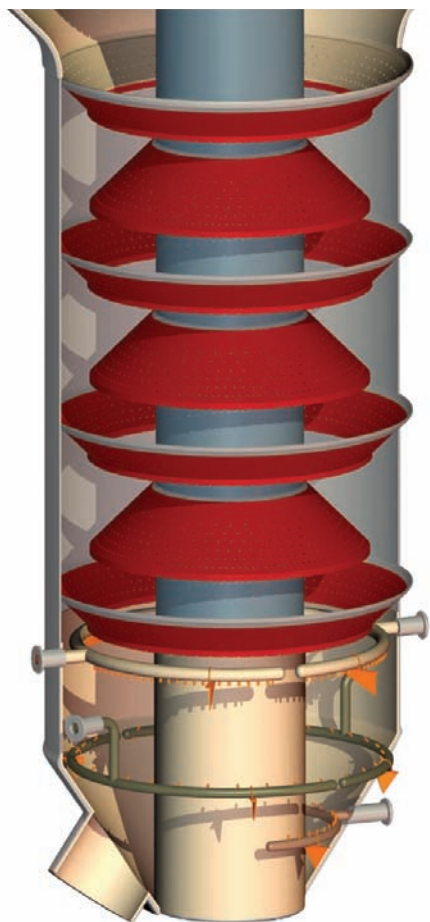


fig. 1. Colonna di stripping del catalizzatore esausto con piatti AF (per cortesia UOP).

Refrigerante del catalizzatore

È relativamente facile aggiungere un refrigerante del catalizzatore alle unità di rigenerazione di qualunque tipo. I primi refrigeranti a fascio tubiero, in fase densa e a bassa velocità, sono stati introdotti da UOP negli anni Ottanta per il trattamento delle cariche pesanti, nelle quali un elevato Δ_{coke} poteva causare un aumento eccessivo della temperatura del rigeneratore. Il refrigerante del catalizzatore UOP utilizza tubi a baionetta e genera vapore saturo a pressione media o alta. I vantaggi di questa tecnologia comprendono: riduzione della temperatura del catalizzatore rigenerato, rapporto catalizzatore/olio più alto, possibilità di trattare cariche pesanti, rese più elevate.

Un numero sempre maggiore di operatori sceglie di trattare nelle unità di cracking catalitico a letto fluido i componenti residui e meno costosi dell'alimentazione. La conversione di queste cariche pesanti in prodotti più leggeri e pregiati comporta un aumento della temperatura operativa nel rigeneratore. La rimozione del calore in eccesso non solo contribuisce a mantenere l'efficienza

del catalizzatore, ma permette anche di incrementare il rapporto catalizzatore/olio, assicurando rese più elevate, maggiore selettività del prodotto e più elevata redditività dell'impianto.

Il refrigerante del catalizzatore FCC UOP (fig. 2) è uno scambiatore a fascio tubiero verticale esterno. Il catalizzatore fluisce lungo l'intera superficie della sezione trasversale del fascio tubiero in fase densa. Il sistema di distribuzione a lancia assicura una distribuzione uniforme dell'aria nel fascio tubiero e un coefficiente di trasferimento termico uniforme. La generazione di vapore (fino a 850 psi) dall'acqua circolante permette di rimuovere il calore dal catalizzatore rigenerato. Sono stati progettati e messi in commercio tre differenti modelli di refrigeranti del catalizzatore (a flusso, a retromiscelazione e ibrido), per soddisfare un'ampia gamma di carichi termici e adattarsi ai limiti posti dagli spazi disponibili.

Le caratteristiche principali di un refrigerante del catalizzatore UOP sono le seguenti:

- superficie verticale di trasferimento del calore: assicura l'uniformità del trasferimento termico e del contatto del catalizzatore con il fascio tubiero, riducendo i punti di stress prodotti da una distribuzione disomogenea della temperatura;
- variabilità della capacità di rimozione del calore: migliora il funzionamento dell'unità FCC nelle fasi

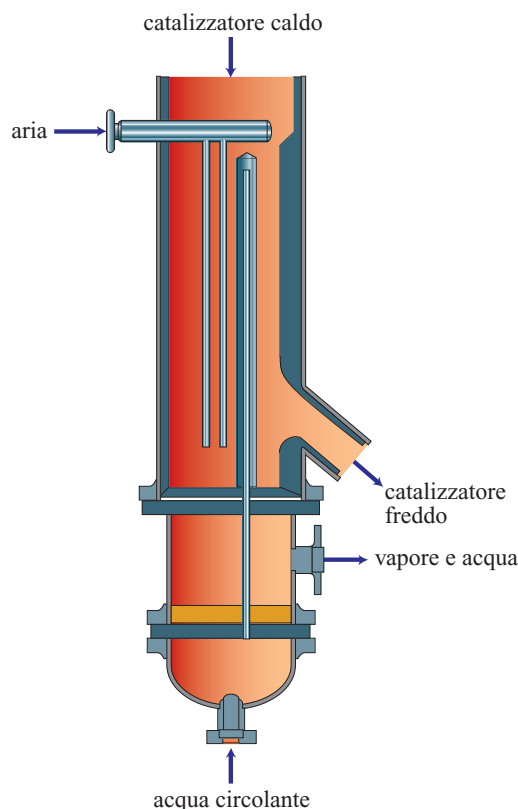


fig. 2. Refrigerante del catalizzatore FCC UOP.

di avviamento del reattore e del rigeneratore, quando si verifica un innalzamento della temperatura. Se necessario, è possibile arrestare il refrigerante e isolarlo completamente durante il funzionamento dell'unità FCC;

- affidabilità meccanica: risulta dalle operazioni in fase densa e a bassa velocità del catalizzatore, per ridurre l'erosione;
- mantello del refrigerante separato dal rigeneratore: assicura la massima flessibilità di adeguamento dell'impianto e rende più semplice e veloce la manutenzione del refrigerante o la sostituzione periodica del fascio tubiero.

Queste caratteristiche assicurano il funzionamento affidabile e flessibile del refrigerante, aumentando la redditività dell'investimento.

Riciclo del catalizzatore (tecnologia RxCat)

Uno dei fattori che contribuiscono maggiormente all'affidabilità di un'unità FCC è una buona circolazione del catalizzatore. Una tecnologia innovativa consente ora di riciclare il catalizzatore sul quale si è depositato il coke (*carbonized catalyst*) dal reattore alla zona di contatto della carica (**fig. 3**), sfruttando l'attività intrinseca dei moderni catalizzatori, che non sono realmente del tutto esausti quando escono dal reattore. Il risultato è un rapporto catalizzatore/olio molto più alto di quello consentito dall'uso di un rigeneratore in equilibrio termico. La tecnologia RxCat è stata sviluppata per le operazioni a basso Δ_{coke} , in cui una temperatura troppo bassa del rigeneratore può creare problemi, e per ottenere rese più elevate in olefine leggere. L'applicazione della tecnologia RxCat provoca un aumento della temperatura del rigeneratore e assicura, tra l'altro, una bassissima produzione di gas secco e un miglioramento della selettività della resa complessiva. Tale tecnologia è parte integrante del processo PetroFCC UOP.

Il carbonized catalyst riciclato viene mescolato con il catalizzatore rigenerato in un recipiente di miscelazione (camera MxR) collocato alla base del riser. Dato che il riciclo del carbonized catalyst al riser è un processo che non influenza il bilancio termico, la velocità di circolazione del catalizzatore al riser può subire ampie variazioni, senza che ciò comporti un aumento della resa in coke. In sostanza, la tecnologia RxCat spezza il legame tra circolazione del catalizzatore e resa in coke. Il risultato è un rapporto catalizzatore/olio molto più alto di quello consentito dalle normali operazioni a bilanciamento termico. L'uso della tecnologia RxCat presenta notevoli vantaggi:

- consente tempi di contatto molto più brevi, riducendo l'oligomerizzazione delle olefine e quindi la loro perdita;
- permette al reattore riser di operare a temperature di ingresso del catalizzatore relativamente basse, dato

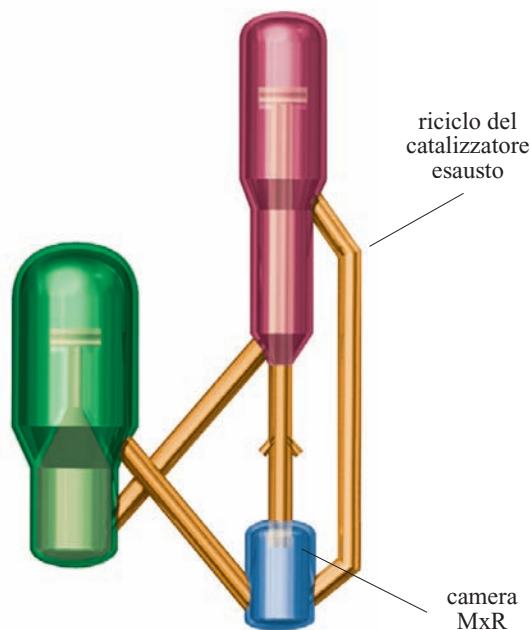


fig. 3. Riciclo del catalizzatore.

che il catalizzatore rigenerato è mescolato al carbonized catalyst, più freddo, mantenendo un'elevata temperatura di uscita dal riser;

- aumenta il numero di siti di reazione catalitica nella zona di reazione.

I benefici pratici comprendono: incremento della conversione, aumento della selettività del prodotto (maggiori percentuali di benzina e propilene), riduzione della resa in gas secco, aumento della flessibilità di alimentazione e di processo.

Riciclo selettivo

Il riciclo selettivo è l'applicazione di processi di riciclo a passaggio unico e diretto di CLO, HCO, LCO o naphtha, per ridurre la quantità di prodotti indesiderabili e incrementare le rese selettive nei prodotti. Il ricorso a una zona di reazione separata impedisce la commistione dei prodotti con l'effluente del riser. Il riciclo selettivo è particolarmente adatto alle operazioni di distillazione in condizioni di bassa severità. I vantaggi includono un aumento della selettività delle rese (per esempio, benzina+LCO) e una riduzione dei prodotti indesiderabili (per esempio, CLO nelle operazioni di distillazione).

Rigenerazione del catalizzatore e tipologie dei rigeneratori

Introdotta alla fine degli anni Settanta, l'unità UOP di rigenerazione per combustione è dotata di una zona di combustione intensamente fluidizzata che le consente di effettuare una combustione ottimale del coke, con una conversione completa del CO a CO₂. I principali

vantaggi di questa tecnologia sono una combustione completa senza bisogno di promotori, la riduzione al minimo della postcombustione, una minore presenza di carbonio sul catalizzatore rigenerato, l'eliminazione dei rischi di aggrimento della zona di rigenerazione da parte del catalizzatore esausto e scorte di catalizzatore minori.

Il processo di rigenerazione a due stadi è impiegato nelle unità in cui una combustione completa causerebbe un aumento eccessivo della temperatura del rigeneratore (per esempio, RFCC). Il rigeneratore superiore (primo stadio) effettua una combustione parziale, mentre quello inferiore (secondo stadio) opera una combustione completa, inviando il gas di combustione e l'eccesso di O_2 al rigeneratore superiore. Il rigeneratore a due stadi è fornito di un'unica linea dei gas di combustione, che fuoriesce dalla camera superiore. La presenza di uno o più refrigeranti del catalizzatore consente di tenere sotto controllo il calore di combustione. I vantaggi di questa tecnologia sono la pulizia del catalizzatore dopo il secondo stadio di rigenerazione (meno dello 0,05% di carbonio sul catalizzatore rigenerato) e la possibilità di trattare residui pesanti e contaminati (fino al 10% in peso di residuo carbonioso Conradson).

Un sistema di recupero dell'energia consente di riutilizzare l'energia ancora disponibile (sotto forma di elettricità prodotta dal gas di combustione del rigeneratore), impiegata di solito per azionare il ventilatore principale. La sua giustificazione economica dipende dai costi locali dell'energia. La tecnologia Third Stage

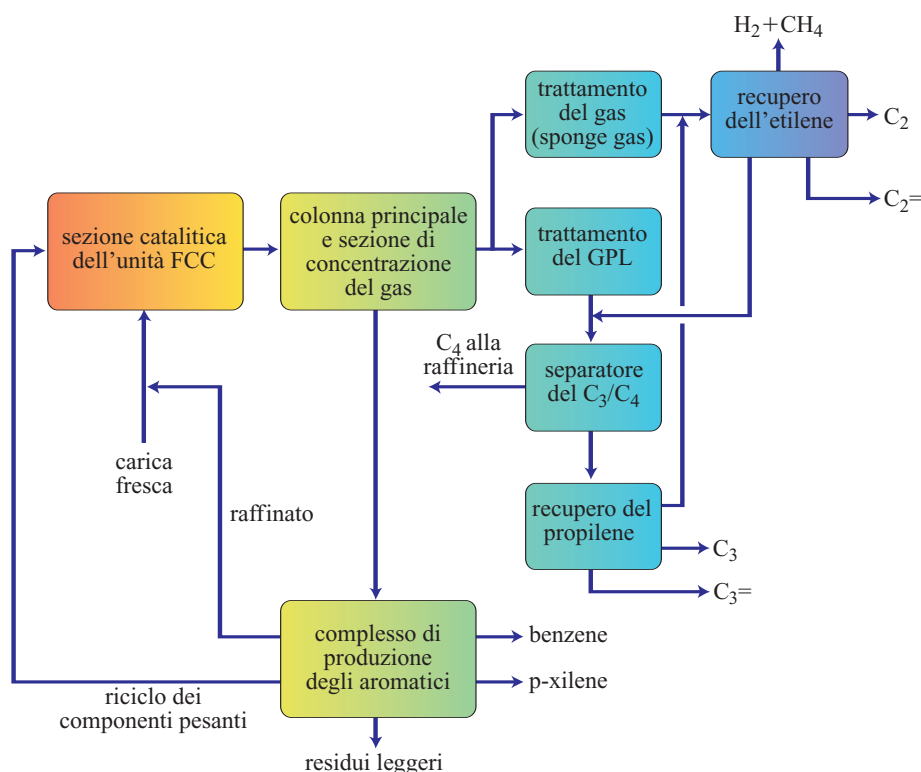
Separator (TSS) UOP consente di proteggere i macchinari rotanti e ridurre le emissioni.

Processo PetroFCC per la produzione di carica petrolchimica

Lo scopo del processo PetroFCC è di incrementare la produzione di cariche petrolchimiche rispetto a quella di prodotti combustibili. Questo innovativo processo, che utilizza un'unità FCC appositamente progettata, quando è integrato con un complesso per la produzione di aromatici consente di ottenere rese altissime in olefine leggere e aromatici (**fig. 4**).

Si prevede che nei prossimi anni la crescita della domanda di polietilene e polipropilene produrrà un aumento della richiesta di cariche petrolchimiche, soprattutto di olefine leggere e in particolare di propilene. Si calcola che la maggior quantità di propilene prodotta dall'aumento della produzione di etilene da steam-cracking sarà insufficiente a soddisfare l'aumento della domanda, rendendo necessaria l'individuazione di altre fonti di propilene. Benché la funzione principale delle unità FCC sia quella di produrre benzina, spesso questi impianti sono utilizzati in modo da aumentare al massimo la resa in altri prodotti, quali i distillati o i GPL. La produzione di GPL rappresenta una tappa importante nell'ambito delle configurazioni operative petrolchimiche, poiché consente di incrementare le rese in cariche petrolchimiche. Tuttavia, prima che si possa considerarla una componente fondamentale di un complesso petrolchimico,

fig. 4. Complesso PetroFCC
UOP. C_2 , etano; C_3 , propano;
 $C_2=$, etilene; $C_3=$, propilene.



un'unità di tipo FCC deve giungere a produrre una quantità molto maggiore di olefine leggere, produrre altre cariche petrolchimiche richieste e ridurre al minimo o eliminare del tutto la resa in benzina e in combustibili liquidi più pesanti. Lo scopo del processo PetroFCC è il raggiungimento di questi obiettivi.

Questo processo ha alla base un'unità FCC appositamente progettata e consente di ottenere una composizione del prodotto, in volume liquido, pari al 35% di propilene, al 12% di etilene, al 20% di butilene e al 20% di benzene e paraxilene, con un aumento significativo della resa in petrolchimici rispetto a un'unità FCC convenzionale. La sezione catalitica del processo PetroFCC è formata da una zona di reazione a breve tempo di contatto e alto indice di conversione, operante a temperature elevate di uscita dal reattore riser e a basse pressioni parziali. Essa inoltre incorpora una quantità relativamente elevata di catalizzatore zeolitico stereospecifico, in misura equilibrata con il prescelto catalizzatore standard FCC. Il processo PetroFCC comprende il sistema di distribuzione della carica Optimix, la tecnologia di separazione Vortex VSS, la tecnologia di stripping del catalizzatore esausto AF e la tecnologia RxCat, per aumentare la produzione di olefine leggere e/o aromatici. Uno dei punti di forza del processo PetroFCC in rapporto ad altre tecnologie è rappresentato proprio dall'utilizzo della tecnologia RxCat.

I componenti della tecnologia PetroFCC possono essere applicati anche alle unità FCC già esistenti, che trattano cariche più convenzionali a base di VGO e sono destinate a migliorare la resa in propilene. La portata del miglioramento nella resa in olefine leggere dipende in genere dai limiti della sezione di recupero dei residui leggeri dell'unità FCC.

Unità di recupero del propilene

Il recupero di propilene dalle correnti di raffineria è sempre più usato per rifornire gli operatori a valle di propilene di classe polimerica (*polymer-grade*) per le applicazioni petrolchimiche. Per soddisfare le specifiche *polymer-grade*, la corrente deve avere una concentrazione di propilene di almeno il 99,5 % e deve essere sostanzialmente priva di diolefine e di specie acetileniche. Incorporando l'apparecchiatura di processo UOP industrialmente protetta, la PRU (Propylene Recovery Unit) rappresenta attualmente il metodo più economico di recuperare propilene *polymer-grade* dalle correnti di raffineria (fig. 5).

Circa il 30% della produzione mondiale di propilene per la petrolchimica è contenuto oggi nelle correnti di sottoprodotti dei processi FCC e RFCC. La PRU UOP offre ai raffinatori l'opportunità di convertire a costi contenuti il poco appetibile sottoprodotta C_3/C_4 in pregiato propilene *polymer-grade*. Inoltre, la PRU consente di aumentare il grado di purezza del propilene prodotto,

trasformando il propilene di raffineria e di classe chimica in propilene *polymer-grade*.

La configurazione della PRU dipende dal tipo di carica che si intende trattare. Presumendo che si tratti del sottoprodotto C_3/C_4 di un'unità FCC, sarà necessario provvedere a depurare la carica prima dal propano e poi dall'etano. La frazione di testa dell'unità di estrazione dell'etano è inviata in genere al sistema di gas combustibile della raffineria, mentre la destinazione dei fondi dell'unità di estrazione del propano varia da una raffineria all'altra. Il separatore del C_3 fraziona poi propano e propilene; il propano è inviato dal fondo della colonna all'immagazzinamento, mentre il propilene è prelevato dalla testa della colonna e inviato a valle per ulteriori trattamenti. Si tratta di un'operazione difficile, che richiedeva finora l'impiego di due torri per accogliere il consistente riflusso e di un gran numero di piatti di distillazione. Tuttavia, la PRU presenta tre importanti vantaggi tecnologici che, come è stato dimostrato, permettono di effettuare il frazionamento in un'unica torre, con una significativa riduzione del capitale investito:

- i piatti di distillazione MD (Multiple Downcomer) UOP, che possono essere installati a una distanza minima l'uno dall'altro, consentono di ridurre sia l'altezza sia il diametro della torre, senza sacrificare la purezza del prodotto;
- le tubazioni High Flux UOP, installate nel ribollitore/condensatore, riducono le dimensioni di questo scambiatore aumentando l'efficienza di trasferimento del calore;
- un sistema di compressione a pompa di calore funziona sia da ribollitore sia da condensatore, consentendo una significativa riduzione dei costi complessivi dell'impianto e della pressione di frazionamento.

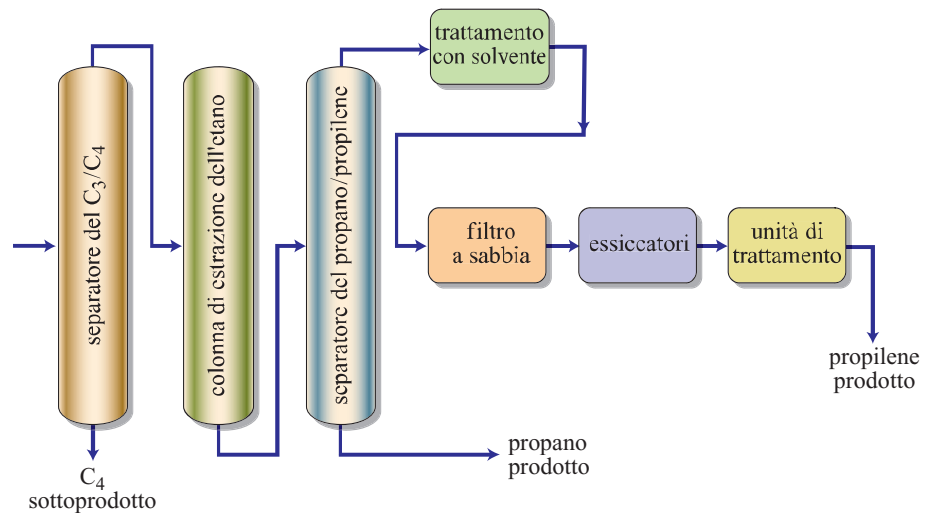
L'unione di queste tecnologie dà luogo al più economico metodo di separazione del propilene dal propano attualmente disponibile.

Se necessario, il propilene può essere ulteriormente trattato per rimuovere il solfuro di carbonile (COS) in un sistema a solvente. Dopo l'essiccamento in una camera adsorbente, la corrente di propilene è trattata per rimuovere le tracce di arsina, fosfina e antimONIO (e di altri metalli, se presenti). Il prodotto risultante soddisfa le specifiche industriali per il propilene *polymer-grade*.

Processo MSCC

Il cracking catalitico è ancora la pietra angolare della maggior parte degli impianti di raffinazione del petrolio. Questo processo si è dimostrato uno dei più efficaci per la conversione dei gasoli e del residuo in idrocarburi più leggeri e pregiati. Le recenti ricerche nella progettazione delle unità FCC si sono concentrate sulla riduzione del tempo di contatto tra il catalizzatore e il vapore di idrocarburi. I miglioramenti apportati ai dispositivi di uscita dal riser hanno condotto a una significativa

fig. 5. Unità di recupero del propilene UOP.



diminuzione del tempo di residenza e della prosecuzione del cracking al di fuori del riser. I vantaggi di questa diminuzione della durata del contatto tra olio e catalizzatore consistono in minori rese di gas secco, minore deposizione di Δ_{coke} sul catalizzatore e maggiore selettività del cracking verso la benzina e le olefine leggere. Per cercare di diminuire il tempo di contatto è stato sviluppato un sistema di reazione innovativo, che prevede l'eliminazione dello stesso reattore riser. La tecnologia MSCC ha dimostrato di essere un sistema 'robusto' e di semplice funzionamento, dotato di innegabili vantaggi in termini di resa e di qualità del processo rispetto ai sistemi di reattori FCC convenzionali.

La configurazione del reattore MSCC segna una svolta nella progettazione dei sistemi riser. Nelle unità MSCC, la carica è iniettata in senso perpendicolare a una 'cortina' di catalizzatore che scorre verso il basso (**fig. 6**). I prodotti della reazione attraversano la zona di reazione e sono rapidamente separati dal catalizzatore in un dispositivo di separazione primaria. Dopo il passaggio in questo dispositivo, il catalizzatore rimanente è sottoposto a un'ulteriore separazione con un singolo passaggio attraverso un gruppo di cicloni esterni. I vapori del reattore sono quindi inviati alla sezione della colonna principale del complesso MSCC. La rapida separazione di catalizzatore e vapore e il volume ridotto della zona di reazione permettono di ottenere il massimo di reazioni catalitiche e il minimo di reazioni termiche, con una notevole riduzione delle reazioni secondarie indesiderate e una composizione del prodotto più selettiva. Il processo MSCC comprende anche un sistema del tutto originale di stripping del catalizzatore esausto. A causa della posizione del reattore rispetto al rigeneratore, è possibile prelevare una corrente di catalizzatore caldo dal rigeneratore e iniettarla direttamente nella sezione di stripping. Il catalizzatore caldo aumenta la temperatura nella sezione di stripping

e, di conseguenza, l'efficacia del trattamento. A sua volta, la maggiore efficacia del trattamento di stripping aumenta il recupero del volume liquido e riduce il contenuto di idrogeno nel coke. Il risultato è una minore temperatura nell'unità di rigenerazione e un rapporto catalizzatore/olio più elevato.

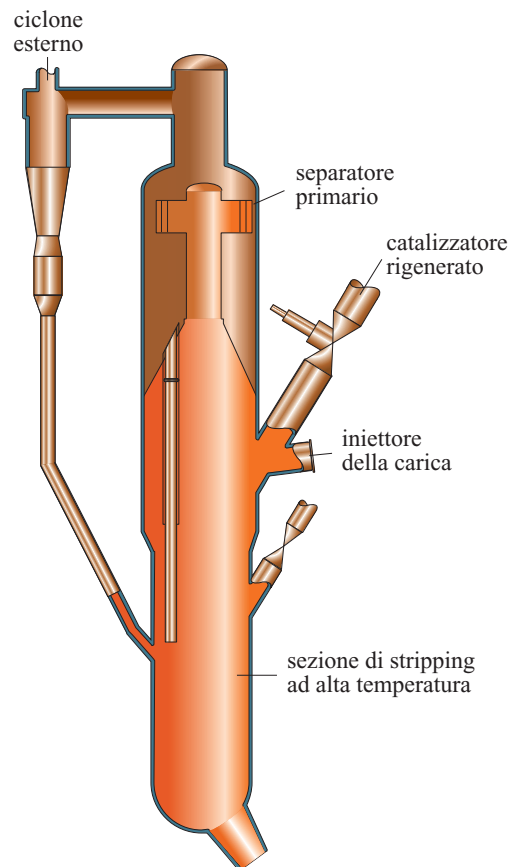


fig. 6. Reattore MSCC.

La convenienza sempre maggiore dell'uso dei residui come alimentazione del processo FCC ha indotto molte raffinerie ad aumentare la severità delle condizioni di reazione delle loro unità FCC per mantenere inalterate le percentuali di resa e di conversione. Tuttavia ciò può riflettersi negativamente sulla selettività del prodotto: infatti un aumento della severità di reazione nel reattore riser di un'unità FCC riguarderà tutta la carica, compreso il materiale facilmente convertibile, che tenderà all'overcracking aumentando la produzione di gas secco e coke. La conformazione dell'unità MSCC rende possibile l'utilizzazione di due zone di reazione: la zona di reazione primaria, caratterizzata intrinsecamente dalla brevità del tempo di contatto tra il catalizzatore e gli idrocarburi, è la base del miglioramento della selettività e della riduzione del Δ_{coke} ; la zona di reazione secondaria, che si effettua alle temperature più elevate della sezione di stripping, consente la conversione delle componenti più refrattarie della carica. In questo modo è possibile raggiungere un'efficace conversione della carica MSCC, evitando i rischi di overcracking inerenti al funzionamento di un'unità FCC tradizionale in condizioni di elevata severità.

L'unità MSCC amplia la capacità di gestione di una grande varietà di complesse reazioni di cracking catalitico, tipica delle moderne unità FCC, attraverso un controllo ancora più efficace del trasferimento di idrogeno e della deidrogenazione. Un miglior controllo di queste reazioni è importante, in quanto il trasferimento di idrogeno riduce il contenuto di olefine dei componenti GPL (potenziali cariche per i processi di alchilazione e petrolchimici), mentre la deidrogenazione dei componenti più pesanti favorisce la formazione di coke sul catalizzatore.

Bibliografia generale

JOHNSON J.A. (1986) *Aromatics complexes*, in: Meyers R.A. (editor in chief) *Handbook of petroleum refining processes*, New York, McGraw-Hill, Chapter 2.1.

MARK HOUDEK

Copyright 2004 UOP LLC

Tutti i diritti sono riservati a norma di legge
L'uso è autorizzato dalla UOP