

# PROCESSI PER MIGLIORARE LA QUALITÀ DELLE BENZINE



# Reforming catalitico

## 4.1.1 Introduzione

La prima unità di reforming catalitico, il processo Platforming, in cui una frazione idrocarburica leggera (naphtha) è trattata per mezzo di un catalizzatore al platino allo scopo di produrre un 'riformato' (o prodotto del reforming) e idrogeno, fu progettata nel 1949 dalla UOP (Universal Oil Products). Il prodotto del reforming è una miscela ad alto numero di ottano utilizzata per la produzione di benzina, con un elevato contenuto di aromatici. Spesso viene anche utilizzato per alimentare gli impianti di produzione di composti aromatici, come benzene, toluene e xilene. È opportuno sottoporre in via preliminare l'alimentazione a trattamento con idrogeno, per evitare l'avvelenamento del catalizzatore.

I primi impianti Platforming furono progettati come unità semirigenerative (SR, Semi-Regenerative), a letto fisso, che impiegavano catalizzatori monometallici al platino su un supporto di allumina. Le unità a letto fisso dovevano essere periodicamente arrestate per consentire la rigenerazione del catalizzatore, attraverso la combustione dei depositi di coke e il ricondizionamento dei metalli attivi. Per allungare il più possibile l'intervallo di tempo (ciclo operativo) tra due rigenerazioni successive, queste prime unità operavano a pressioni elevate, comprese tra 2.750 e 3.500 kPa (27,5-35 bar).

La prima miglioria apportata al processo Platforming dalla UOP fu l'introduzione di catalizzatori bimetallici nelle unità Platforming SR. Questi catalizzatori permettevano alle unità di operare a pressioni più basse e con una maggiore severità, vale a dire a una pressione compresa tra 1.350 e 2.100 kPa (13,5-21 bar) che consentiva la produzione di un riformato con numero di ottano compreso tra 95 e 98 e una durata media del ciclo operativo di un anno. L'accelerazione della formazione di depositi di coke sulla superficie del catalizzatore in condizioni di elevata severità limitava tuttavia la durata del ciclo operativo e la possibilità di un'ulteriore diminuzione della pressione. Per aggirare

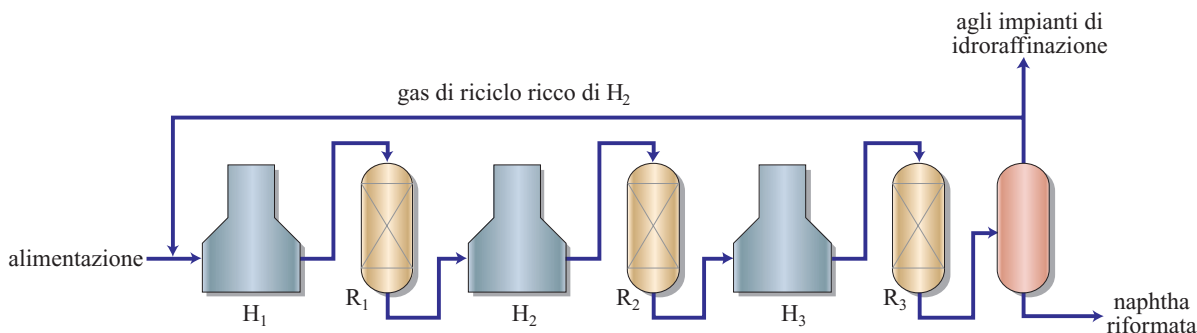
questo ostacolo, negli anni Sessanta del 20° secolo venne sviluppato il cosiddetto reforming ciclico, che utilizzava ancora un processo di reforming a letto fisso, in cui però i singoli reattori potevano essere esclusi dalla produzione, rigenerati e posti di nuovo in attività, evitando l'arresto dell'intera unità e la conseguente perdita di produzione.

A partire dal 1971 la UOP ha immesso sul mercato le prime unità a rigenerazione continua, che utilizzavano il processo Platforming CCR (Continuous Catalyst Regeneration, rigenerazione continua del catalizzatore). Questo processo impiega la tecnologia del letto mobile per effettuare una rigenerazione continua del catalizzatore; quest'ultimo è estratto in continuazione dall'ultimo reattore, rigenerato in un ambiente controllato e quindi trasferito di nuovo al primo reattore. Tale processo ha permesso di effettuare un significativo passo avanti nella tecnologia del reforming. Grazie alla rigenerazione continua, la formazione di depositi di coke non rappresenta più un ostacolo alla severità operativa, poiché il coke viene costantemente eliminato mediante combustione e il catalizzatore ricondizionato per recuperare le prestazioni originali. Questo processo consente di operare a livelli di pressione estremamente bassi, fino a 345 kPa (34,5 bar), che assicurano la massima resa in liquido e un numero di ottano del prodotto molto elevato, fino a 108.

La tecnologia della rigenerazione continua ha riscosso un grande successo commerciale, tanto che oltre il 95% dei nuovi impianti di reforming catalitico della UOP è costituito da unità Platforming CCR. Inoltre, molti impianti progettati inizialmente come unità Platforming SR sono stati riconvertiti in unità Platforming CCR.

## 4.1.2 Descrizione generale del processo

In un tipico schema di reforming (**fig. 1**), la carica di naphtha desolforata è mescolata a gas di riciclo ricco in



**fig. 1.** Schema base del reforming catalitico con tre forni, tre reattori e idrogeno di riciclo; l'eccesso di H<sub>2</sub> è usato in altre unità della raffineria.

H<sub>2</sub> e quindi riscaldata, tramite scambio termico, con l'effluente dal reattore. La miscela è quindi portata alla temperatura di reazione nel forno di riscaldamento prima di essere immessa nella sezione di reazione, composta in genere da tre o quattro reattori adiabatici a flusso radiale, disposti in serie. Poiché la maggior parte delle reazioni è di tipo endotermico, occorre riportare la carica alla temperatura di reazione trasferendola in un forno intermedio prima del passaggio al reattore successivo. Il calore residuo contenuto nel gas di combustione dei forni è utilizzato in genere per produrre vapore ad alta pressione, ma sono disponibili anche altre opzioni di recupero termico.

L'effluente dall'ultimo reattore è trasferito nello scambiatore per riscaldare la miscela di alimentazione, raffreddato e inviato a un separatore in cui si ottengono una fase gassosa e un prodotto liquido. La fase gassosa è ricca in idrogeno che in parte viene compresso e immesso di nuovo nel ciclo operativo. La parte residua di gas ricca in H<sub>2</sub> può essere compressa e mescolata con la fase liquida ottenuta nel separatore a pressione più alta e/o a temperatura più bassa, per consentire un recupero aggiuntivo di prodotto liquido. Un'adeguata progettazione di questa sezione di recupero consente di ottenere le prestazioni desiderate. Il prodotto liquido proveniente dal processo di recupero è trasferito in una stabilizzatrice, dove i composti saturi leggeri sono rimossi dal riformato ricco in aromatici.

#### 4.1.3 Chimica del processo e catalizzatori

Il processo Platforming consente di produrre, a partire da nafteni e paraffine, idrocarburi aromatici che possono essere usati sia come combustibile per motori, sia come fonte di composti aromatici specifici, riducendo al minimo i fenomeni di rottura dell'anello o di cracking. Nelle applicazioni rivolte alla produzione di composti aromatici l'alimentazione è ristretta in genere agli idrocarburi

compresi nell'intervallo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, per ottenere la massima produzione di benzene, toluene e xileni. L'andamento del processo di reforming di una data naphtha dipende dalla distribuzione in essa delle diverse classi di idrocarburi (paraffine, nafteni e aromatici). Nel passaggio attraverso l'unità di reforming, infatti, i composti aromatici non subiscono quasi nessun cambiamento, i nafteni reagiscono rapidamente ed efficacemente trasformandosi in composti aromatici, mentre le paraffine reagiscono più lentamente e con minore selettività.

La **fig. 2** riporta uno schema generale delle più importanti reazioni di reforming, con i percorsi di reazione che garantiscono la migliore resa in prodotto. Si notino le due fondamentali funzioni catalitiche svolte dai siti acidi e metallici. La **fig. 3** illustra le principali reazioni di reforming che consentono di ottenere i prodotti ricercati: deidrocicizzazione, isomerizzazione e deidrogenazione. Reazioni di altro tipo, come l'hydrocracking e la dealchilazione (**fig. 4**), sono possibili ma indesiderate.

Negli ultimi due decenni sono stati realizzati importanti progressi nel campo del reforming, grazie allo sviluppo di catalizzatori più efficienti e all'adozione di pressioni operative più basse, che hanno permesso di realizzare rese in prodotto più elevate per tutte le principali reazioni. Le prestazioni di un sistema catalitico, che si misurano in base al suo grado di attività e di selettività verso le reazioni desiderate, dipendono dall'equilibrio tra siti acidi e siti metallici.

La maggior parte dei catalizzatori contiene platino e cloro su un supporto di allumina, i quali svolgono rispettivamente la funzione metallica e quella acida. Le prime unità di reforming utilizzavano sistemi catalitici a letto fisso; nei catalizzatori la funzione metallica era svolta unicamente dal platino. Questi catalizzatori consentivano di ottenere un prodotto ad alto numero di ottano, ma la formazione di coke sui siti attivi portava a una loro rapida disattivazione. Per rallentare la formazione di depositi di coke e la conseguente disattivazione del catalizzatore, si era costretti a operare a pressioni molto elevate. Nel corso degli anni sono state introdotte importanti

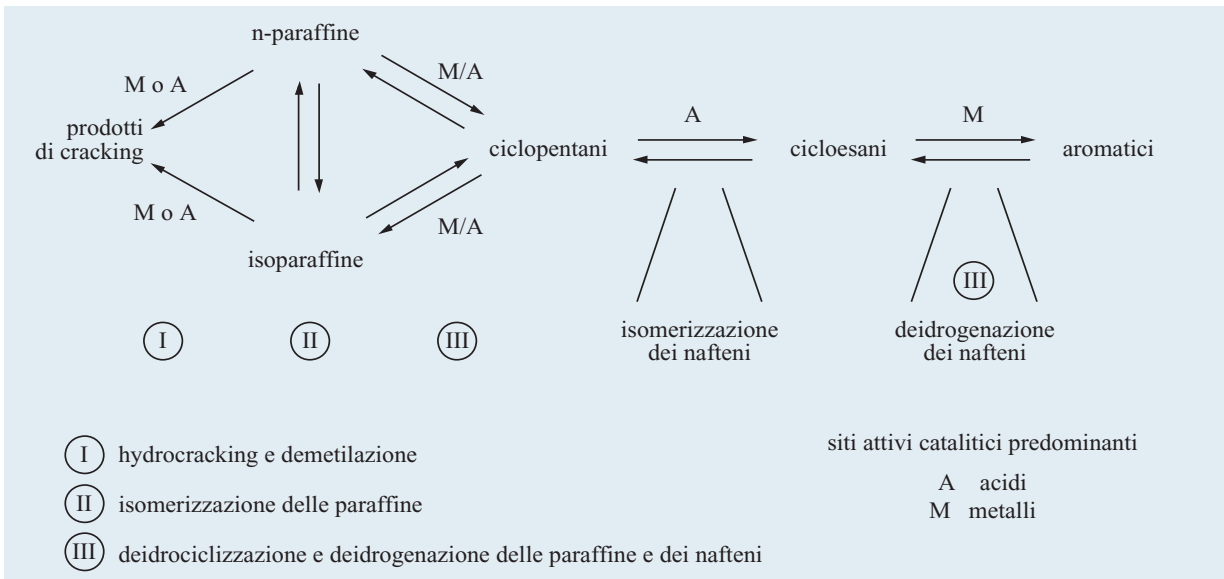


fig. 2. Schema generale delle reazioni del processo Platforming.

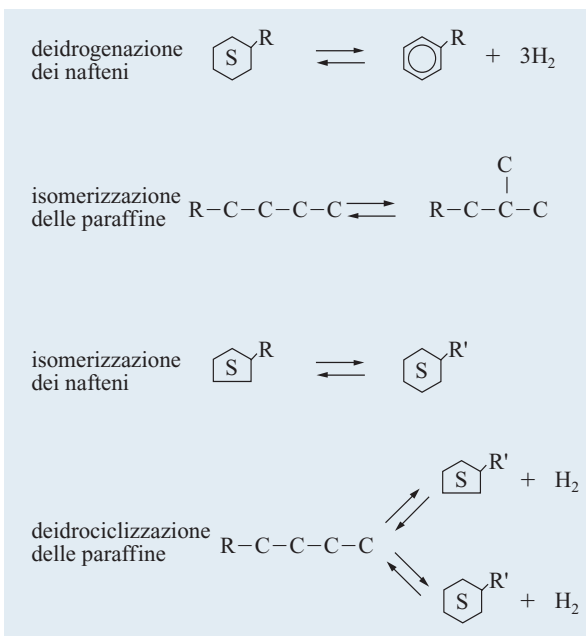


fig. 3. Principali reazioni di un'unità di reforming.

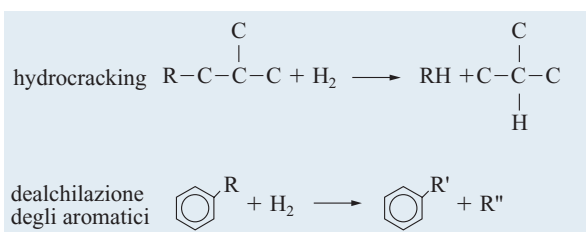


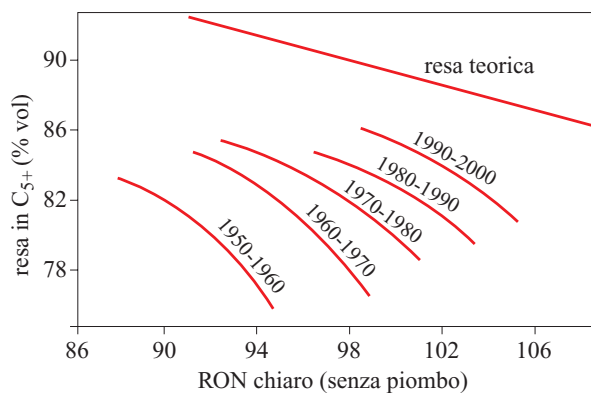
fig. 4. Reazioni indesiderate in un'unità di reforming.

innovazioni nella formulazione dei catalizzatori a letto fisso, che oggi possono contenere due o tre metalli ed essere adattati alle esigenze specifiche delle prestazioni del sistema catalitico. L'avvento dei catalizzatori bimetallici (contenenti, oltre al platino, anche il renio), negli anni Sessanta del 20° secolo, consentì la realizzazione di catalizzatori più stabili, meno soggetti alla formazione di depositi di coke e in grado di operare in condizioni di maggiore severità. A partire dall'introduzione dei catalizzatori bimetallici, i continui miglioramenti apportati alla formulazione dei catalizzatori hanno consentito di aumentare progressivamente la severità delle condizioni operative, ottenendo più alti numeri di ottano e maggiori rese in prodotto riformato.

Come già accennato, il reforming continuo fece la sua comparsa all'inizio degli anni Settanta con la commercializzazione del processo Platforming CCR, che ha consentito di superare i limiti operativi rappresentati dalla rapida disattivazione del catalizzatore. Le nuove opportunità offerte da questa tecnologia hanno stimolato una rapida evoluzione delle formulazioni dei catalizzatori, che ha consentito di operare in condizioni più severe e di ottenere altissime rese in idrogeno e benzina ad alto numero di ottano. La **fig. 5** illustra la relazione tra le rese in riformato liquido e il RON (Research Octane Number, numero di ottano research) senza piombo.

#### 4.1.4 Variabili operative

Le variabili operative che possono essere regolate in fase di progettazione o nel corso del ciclo operativo comprendono: la temperatura e la pressione del reattore, la



**fig. 5.** Evoluzione del rapporto tra la resa in riformato liquido e il RON della benzina senza piombo dal 1950 al 2000.

velocità spaziale, il rapporto idrogeno/idrocarburi e le caratteristiche dell'alimentazione. I rapporti tra le diverse variabili si applicano in genere sia al reforming a letto fisso sia al reforming continuo.

**Temperatura del reattore.** Una volta completata l'installazione di un'unità di reforming, il principale meccanismo di controllo del numero di ottano del prodotto è la regolazione delle temperature operative del reattore. Nella maggior parte dei reattori, le temperature all'ingresso sono comprese tra 490 e 550 °C. Mantenendo invariate le altre condizioni operative, a una temperatura del reattore più elevata corrisponde un numero di ottano più alto. L'aumento delle temperature comporta anche una maggiore severità delle condizioni operative e una disattivazione più rapida del catalizzatore.

**Pressione del reattore.** La pressione operativa del reattore può variare da 3,5 a 30 bar, benché non vi siano limiti teorici. A causa della distribuzione del catalizzatore tra i reattori, la pressione all'ingresso dell'ultimo reattore è molto vicina alla pressione media del letto catalitico nel suo complesso. Quanto più bassa è la pressione operativa, tanto più elevate sono le rese in riformato e in H<sub>2</sub>. Basse pressioni operative danno luogo a condizioni più severe, con la conseguente più rapida disattivazione del catalizzatore. Le unità di reforming continuo sono quindi in genere le sole a utilizzare pressioni operative molto basse.

**Velocità spaziale.** La velocità spaziale è il rapporto tra la portata dell'alimentazione e la quantità di catalizzatore nel reattore. Questa variabile è misurata in genere in termini volumetrici come velocità spaziale oraria liquida (LHSV, Liquid Hourly Space Velocity), espressa in h<sup>-1</sup>. La velocità spaziale influisce sulla temperatura richiesta per ottenere una data qualità del prodotto desiderato. Una velocità spaziale più bassa comporta un maggior volume di catalizzatore e, di conseguenza, la possibilità di ottenere la stessa qualità del prodotto a una

temperatura più bassa. Una velocità spaziale elevata, viceversa, accresce la severità operativa e aumenta la temperatura richiesta per ottenere un prodotto della stessa qualità. Una volta completati i lavori di costruzione di un'unità di reforming, l'unico sistema per modificare la LHSV è quello di regolare la portata dell'alimentazione.

**Rapporto idrogeno/idrocarburi.** Il rapporto idrogeno/idrocarburi, o rapporto H<sub>2</sub>/HC, è la misura delle moli di idrogeno immesse nel reattore in rapporto alle moli di naphtha dell'alimentazione. Come abbiamo già accennato, l'idrogeno di riciclo è immesso nei reattori per mantenere la stabilità del catalizzatore. La quantità di idrogeno, ovvero il rapporto H<sub>2</sub>/HC, può essere regolata modificando la portata del gas di riciclo a una data pressione operativa. Anche la purezza dell'idrogeno contenuto nel gas di riciclo influisce direttamente sul rapporto H<sub>2</sub>/HC: un rapporto H<sub>2</sub>/HC più alto comporta una minore severità operativa e, di conseguenza, una minore rapidità del processo di disattivazione del catalizzatore. I vantaggi di operare con un rapporto H<sub>2</sub>/HC più elevato devono essere valutati in relazione ai costi di esercizio legati al riciclo del gas separato.

**Caratteristiche dell'alimentazione.** La carica può essere caratterizzata dalle proporzioni relative di paraffine, nafteni e aromatici (PNA), oltre che dal suo intervallo di distillazione. Le reazioni più rapide sono quelle di deidrogenazione dei nafteni. Una carica ricca in nafteni consente di raggiungere un determinato numero di ottano del prodotto o una determinata concentrazione di aromatici in condizioni operative meno severe. Viceversa, una carica povera in nafteni e parallelamente ricca in paraffine richiede l'adozione di condizioni operative più severe a parità di qualità del prodotto. Una carica con un ampio intervallo di ebollizione o con un punto finale più alto richiederà ugualmente condizioni operative più severe per il raggiungimento degli obiettivi di qualità. Quando il riformato è prodotto allo scopo di alimentare un impianto per la produzione di aromatici, l'intervallo di ebollizione della carica tende a essere meno ampio e limitato ai valori che forniscono le classi di aromatici che si desidera ottenere.

## 4.1.5 Tecnologie industriali

### Reforming semirigenerativo

Nel reforming a letto fisso, per mantenere invariato il numero di ottano del prodotto nonostante la progressiva disattivazione del catalizzatore, occorre aumentare gradualmente le temperature di ingresso al reattore.

Il primo metodo di gestione del processo di disattivazione è stato introdotto dalla UOP nel 1949 con il nome di reforming semirigenerativo. Un altro sistema a letto fisso che utilizza la tecnologia del reforming semirigene-

nerativo è il processo Platforming RZ della UOP, le cui caratteristiche saranno espone in modo dettagliato più avanti.

In una tipica unità di reforming semirigenerativo, l'alimentazione, costituita da naphtha trattata, è mescolata al gas di riciclo ricco in  $H_2$  e preriscaldata nello scambiatore con l'effluente dal reattore. La miscela viene quindi portata alla temperatura di reazione nel forno e inviata alla sezione dei reattori, dove un certo numero di reattori a flusso verticale o a flusso radiale sono disposti uno di fianco all'altro, secondo lo schema tradizionale.

Con il passare del tempo il catalizzatore si disattiva. La durata di un ciclo operativo può andare da sei a ventiquattro mesi. In genere, si procede alla rigenerazione del catalizzatore *in situ*. Quando la disattivazione del catalizzatore è tale che non è più possibile ottenere il prodotto richiesto, l'unità viene esclusa dalla produzione e bonificata da ogni traccia di idrocarburi e il catalizzatore è rigenerato. La rigenerazione è effettuata in un ambiente a bassa concentrazione di ossigeno, dove si effettua la combustione del coke depositato sul catalizzatore. A questo punto l'unità recupera quasi interamente la sua efficienza catalitica e può essere nuovamente messa in produzione. Dopo molti anni e molti cicli produttivi, tuttavia, il catalizzatore perde questa elevata capacità di rigenerazione e deve essere sostituito.

### Reforming rigenerativo ciclico

Il reforming rigenerativo ciclico è un'estensione della modalità semirigenerativa. In questo schema, i reattori a letto fisso vengono inseriti a turno nel processo produttivo e sono rigenerati uno alla volta; ciò permette all'unità di reforming di operare in modo quasi continuo. Di solito, si impiegano cinque o sei reattori, dotati di valvole che permettono l'esclusione di ciascuno di essi dal processo così da consentire la rigenerazione. Le unità di reforming ciclico possono operare in condizioni più severe (e dunque, con un RON più alto) di quelle di reforming semirigenerativo. La rigenerazione dà spesso risultati quasi ottimali.

### Reforming continuo

Il processo Platforming CCR utilizza unità a letto mobile in grado di operare in condizioni più severe di quelle a letto fisso e, in particolare, a una pressione inferiore, consentendo una maggiore resa in liquido (fig. 6). Negli anni trascorsi dall'avviamento di quella prima unità, la UOP ha continuato a migliorare e a espandere la capacità di rigenerazione del sistema CCR, per mantenerlo al passo con le esigenze della sezione reattori. Un sistema alternativo di rigenerazione catalitica continua (*oceanizing process*, processo ottanizzante) è stato sviluppato anche dall'IFP (Institut Français du Pétrole, oggi Axens).

La rigenerazione catalitica continua si discosta radicalmente dalla tipologia semirigenerativa, in quanto

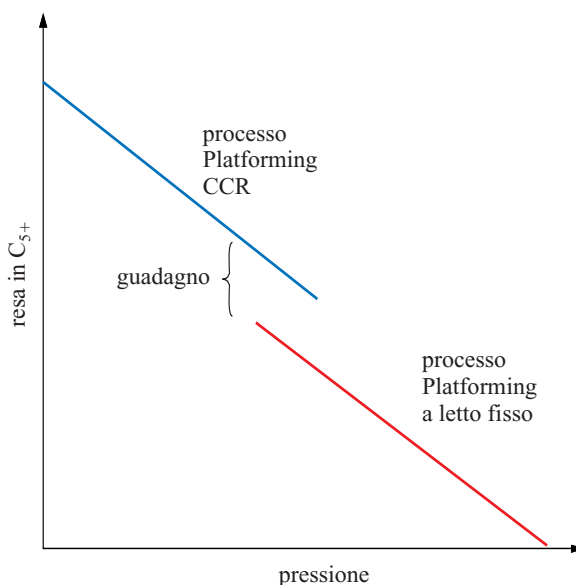


fig. 6. Confronto tra processo Platforming CCR e processo Platforming a letto fisso.

funzionamento e prestazioni sono costanti e regolari. Nelle unità Platforming CCR i reattori a flusso radiale sono disposti l'uno sull'altro (fig. 7). Il catalizzatore passa per gravità da un reattore a quello sottostante, mentre l'alimentazione fluisce in senso radiale attraverso letti catalitici anulari. Dopo un certo tempo il coke si deposita sul catalizzatore, che viene estratto in continuo dal fondo dell'ultimo reattore e trasferito al rigeneratore CCR. Il catalizzatore scende per gravità all'interno del rigeneratore, dove i depositi carboniosi sono bruciati e i livelli di umidità e di cloro regolati. Il catalizzatore rigenerato viene quindi sollevato con idrogeno fino alla sommità dei reattori. Dato che le sezioni di reazione e di rigenerazione sono separate, ciascuna di esse può operare in condizioni ottimali. Inoltre, la sezione di rigenerazione può essere temporaneamente arrestata per la manutenzione, senza compromettere il funzionamento del reattore e della sezione di recupero del prodotto.

La sezione di rigenerazione è programmata in modo da rifornire costantemente i reattori di catalizzatore fresco; ogni stadio di processo è ottimizzato. I principali vantaggi della tecnologia del reforming continuo comprendono: *a*) percentuali molto alte di conversione dell'alimentazione grazie alle basse pressioni operative; *b*) fattore di utilizzo dell'unità superiore al 95%; *c*) flessibilità nel trattamento di alimentazioni di vario tipo; *d*) minima usura del catalizzatore con due sole fasi di movimentazione; *e*) maggiore economicità dovuta alla disposizione in verticale dei reattori; *f*) ottimizzazione del recupero termico e dell'energia di compressione in ciascuna unità; *g*) ottimizzazione del recupero in liquido in ciascuna unità.

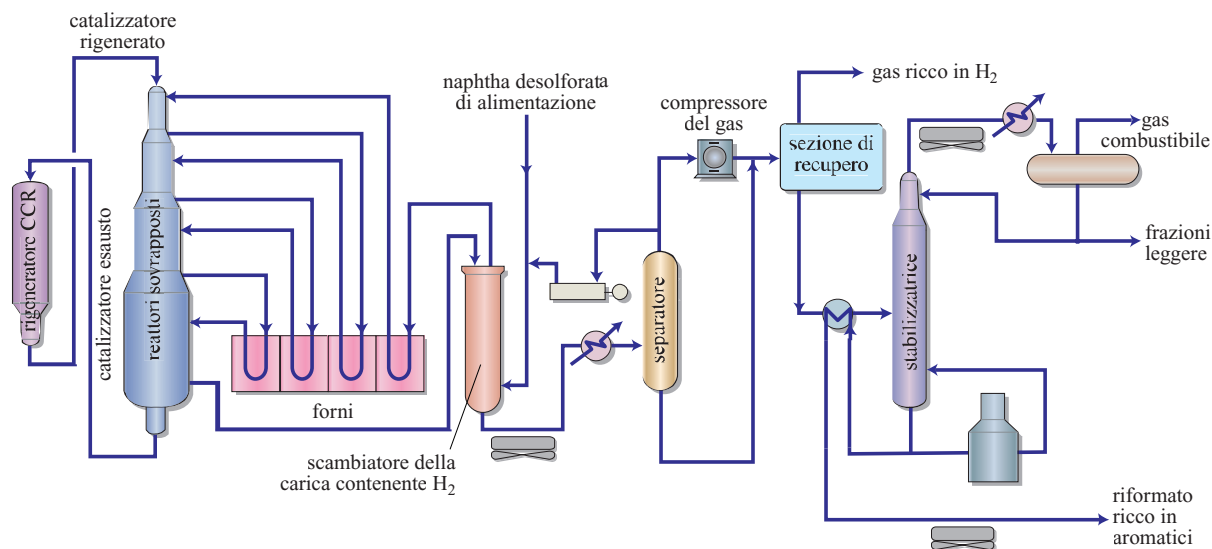


fig. 7. Il processo Platforming CCR.

Uno dei fattori più importanti ai fini del mantenimento delle prestazioni del catalizzatore (in particolare, rese costanti in riformato e in idrogeno) per tutta la durata della sua vita operativa è la capacità del rigeneratore CCR di rigenerare completamente il catalizzatore esausto. Le principali caratteristiche dei rigeneratori CCR comprendono: *a*) una progettazione che consente di restituire al catalizzatore esausto le proprietà di quello fresco, prolungandone al massimo la durata operativa; *b*) la sicurezza del passaggio dalle sezioni contenenti idrocarburi a quelle contenenti ossigeno, garantita in modo automatico dal sistema di controllo della rigenerazione catalitica; *c*) il controllo del flusso catalitico effettuato senza bisogno di valvole, che unisce a un'assoluta affidabilità il vantaggio di risparmiare le spese di manutenzione delle costose valvole di controllo; *d*) l'efficienza e l'affidabilità del sistema costantemente migliorate da anni di ricerche.

**Platforming RZ**

Il processo Platforming RZ della UOP è un sistema a letto fisso particolarmente indicato per gli impianti di produzione di composti aromatici e, in particolare, per quelli destinati alla produzione di grandi quantità di benzene. Il processo Platforming RZ utilizza il catalizzatore RZ-100. Grazie alla sua capacità di convertire anche le componenti dell'alimentazione più refrattarie (paraffine C<sub>6</sub> e C<sub>7</sub>) in aromatici, il catalizzatore RZ-100 ha rappresentato un decisivo passo in avanti rispetto alla tradizionale tecnologia del reforming catalitico. Pur presentando molte affinità con i tradizionali catalizzatori di reforming, l'RZ-100 se ne distacca nettamente per ciò che riguarda la produzione di aromatici leggeri (benzene e toluene).

La selettività verso il benzene e il toluene dei tradizionali catalizzatori di reforming è significativamente più bassa di quella verso gli aromatici C<sub>8</sub>. Il catalizzatore RZ-100 è dotato di una selettività verso gli aromatici leggeri molto più accentuata. Questo miglioramento della selettività è dimostrato dal confronto tra la selettività verso gli aromatici dell'RZ-100 e quella di un tradizionale catalizzatore usato per il processo Platforming CCR a bassa pressione. Il processo Platforming RZ trova quindi impiego soprattutto nelle situazioni in cui si richiedono rese più alte in aromatici BT e in idrogeno.

Anche se il processo di reforming continuo rappresenta attualmente il sistema più efficace per produrre xileni a partire dalle frazioni di naphtha più pesanti, il suo tasso di conversione in aromatici delle paraffine C<sub>6</sub> e C<sub>7</sub> è in genere inferiore al 50%, anche a basse pressioni. Il processo Platforming RZ offre una selettività verso gli

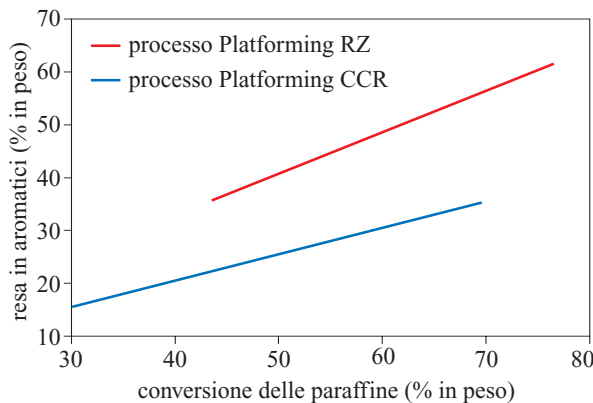


fig. 8. Rese in aromatici dal raffinato.

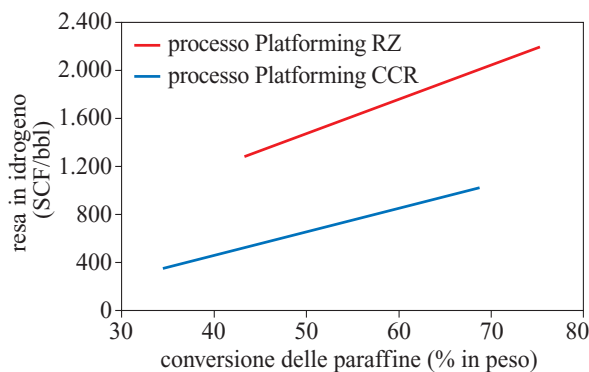


fig. 9. Resa in idrogeno dal raffinato.

aromatici costante, con un tasso nell'ordine dell'80% o superiore anche nel trattamento delle componenti dell'alimentazione più refrattarie, come le paraffine  $C_6$  e  $C_7$ .

La migliore selettività verso la produzione di aromatici e l'incremento della resa in idrogeno che caratterizzano il catalizzatore RZ-100 sono illustrati nelle figg. 8 e 9. Il confronto tra il catalizzatore RZ-100 e il catalizzatore del processo Platforming CCR si è svolto attraverso un test controllato effettuato in un impianto pilota, utilizzando una carica di raffinato contenente in prevalenza paraffine  $C_6$  e  $C_7$ . Le rese in aromatici dei due catalizzatori sono state misurate alla stessa LHSV e a basse pressioni operative. La temperatura del reattore è stata variata allo scopo di mostrare le rese in prodotto per un'ampia gamma di conversione delle paraffine. Il test ha dimostrato chiaramente la maggiore selettività

verso gli aromatici del catalizzatore RZ-100 nel trattamento di una carica refrattaria, con un margine oscillante tra il 25 e il 30% in peso lungo l'arco del test.

L'alimentazione per le unità Platforming RZ può essere costituita da un'ampia gamma di prodotti, dai raffinati delle unità di estrazione con solvente alle frazioni di benzina per BTX. È anche possibile utilizzare il catalizzatore RZ-100 in parallelo con un'unità di reforming tradizionale, allo scopo di ottimizzare la produzione dei composti aromatici desiderati, processando varie frazioni della carica trattata con idrogeno. In questi casi, l'unità di reforming tradizionale può essere impiegata per processare la frazione più pesante della carica, per trarre vantaggio dalla sua superiore capacità di produrre xileni. La naphtha leggera, ricca in componenti  $C_6$  e  $C_7$ , può essere invece dirottata verso l'unità Platforming RZ, dotata di una migliore selettività per la conversione delle paraffine leggere in benzene e toluene.

## Bibliografia generale

- HUEBNER A.L. (1999) *Tutorial: fundamentals of naphtha reforming*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring meeting*, Houston (TX), 14-18 March.
- LAPINSKI M. *et al.* (2004) *UOP platforming process*, in: Meyers R.A. (editor in chief) *Handbook of petroleum refining processes*, New York, McGraw-Hill, Chapter 4.1.

MARGARET STINE

Copyright 2004 UOP LLC

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

