

Principali Tipologie d'Impianto Impianti di Raffineria



PRINCIPALI CARATTERISTICHE IMPIANTI

- **Petroliferi:** Dalla lavorazione del petrolio grezzo si ottengono miscele di componenti idonei ad alimentare i motori a combustione interna o tagli base per l'industria petrolchimica (naphta, kero, gasolio, lubrificanti, bitumi etc.)
- **Petrolchimici:** utilizzano naphta come materia prima (virgin naphta principalmente) per fornire una vasta gamma di prodotti
- **Chimici:** Organica (composti del carbonio) ed inorganica e sintetizzano molecole ad ampio impiego industriale.

Quadro della raffineria

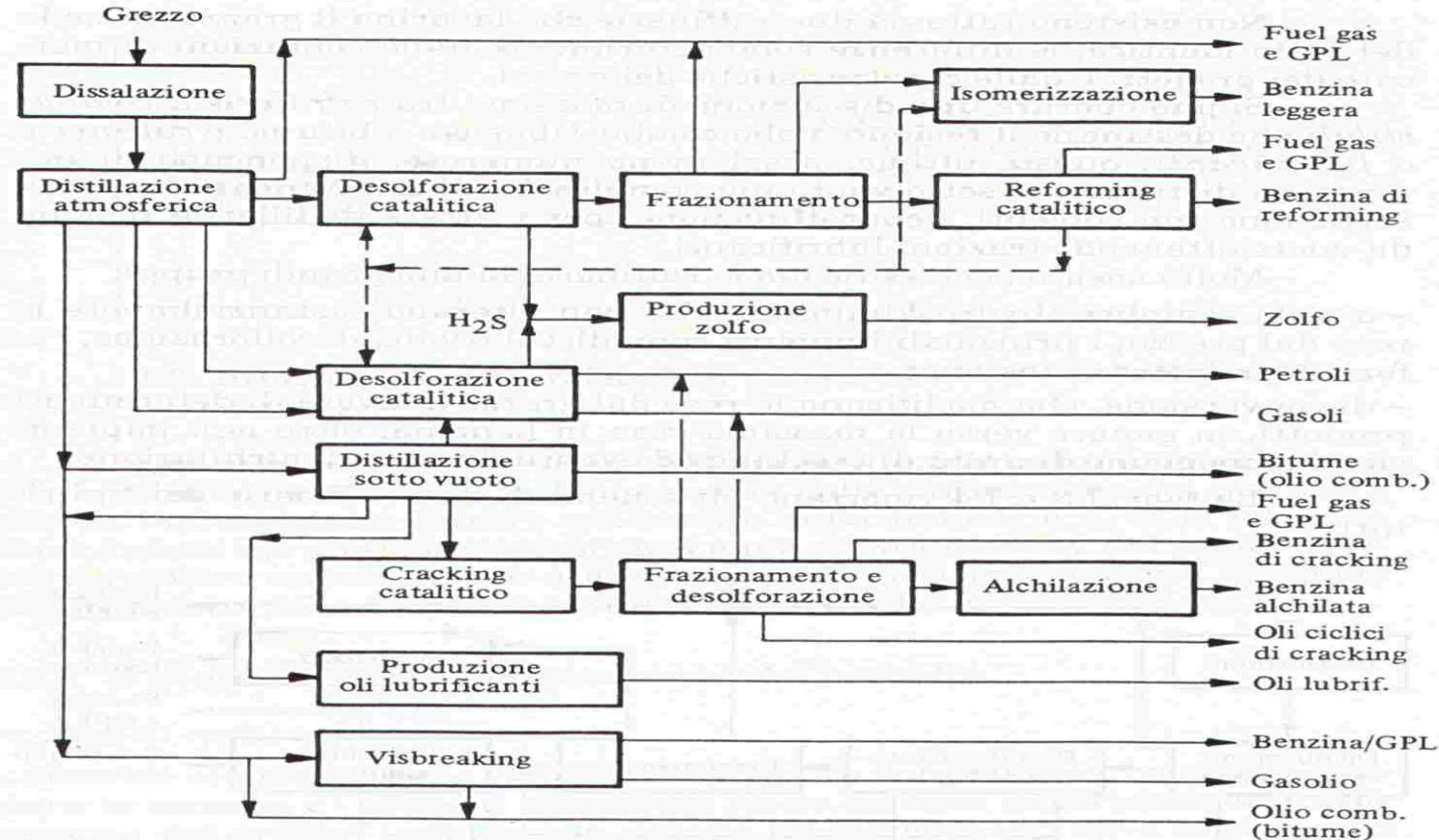


Fig. 1.4 - Schema di raffineria di conversione.

PROCESSI TERMICI E CATALITICI

L'industria petrolifera e l'industria petrolchimica sono regolati da:

- **Processi termici** (per impianti di frazionamento e di conversione).
- **Processi catalitici** (per trasformare la materia base in prodotti pregiati).

Materiali dell'industria petrolchimica

- Acciaio comune ($0.05 < C > 0.4 \%$)
- Acciai basso legati con Mo o Cr-Mo (per scorrimento a caldo e attacco da H_2)
- Acciai ad alto tenore di Cr (fino al 7-9%) serpentini dei forni
- Acciaio inox al Cr-Ni interno di reattori
- Per lo Steam cracking (forni etilene) leghe ricche di CR-Ni (25 e 35%) con Si, MN, MO etc.
- Per casi particolari vi sono materiali specifici

Gli idrocarburi del Petrolio (e i non HC)

- **Alcani e isoalcani o paraffine:** idrocarburi saturi a catena aperta
- **Cicloalcani:** cicloparaffine o nafteni anelli a 5 atomi di C (sostituzioni con gruppi metile)
- **Areni o aromatici:** presenza di almeno un anello benzenico (abbondanti le strutture aromatiche miste con anelli sia aromatici che naftenici)
- **Olefine:** (idrocarburi nei quali 2 o più atomi di sono tenuti insieme da legami doppi o tripli (ALCHENI e ALCHINI).

Gli idrocarburi del Petrolio (e i non HC)

• **Composti dello zolfo:** (composti solforati \longrightarrow H₂S) quantità variabile fino al 5-6 %

• Problematiche per:

- ✓ SO₂ inquinante e corrosiva
- ✓ Corrosione ad alta T
- ✓ Avvelenamento dei catalizzatori
- ✓ Deprimono le caratteristiche della benzina

• **Composti dell'azoto:** avvelenano i catalizzatori (piccole quantità comunque presenti nel grezzo). Si eliminano con trattamento idrogenanti

Composti dell'O₂: Acidi carbossilici (in particolare acidi naftenici).

Peggiorano la qualità creando saponi; si estraggono con soda.

Composti organometallici: Ni, V, Fe, Cu, As etc. problemi durante la combustione

Gli idrocarburi del Petrolio (e i non HC)

- **Asfalteni:** insolubili in solventi paraffinici (n-pentano) separabili come solidi. Aromaticità elevata, si concentrano nei residui.
- **Acqua, sale e sedimenti:** dipendono dall'ambiente estrattivo e dove il grezzo è stato in contatto prima del trattamento. I Sali si concentrano nei residui e provocano problemi in zone calde (combustione). I cloruri nei grezzi (CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl) si decompongono —————→ HCl e danno corrosione (soprattutto su teste colonne)

Primo trattamento del Grezzo

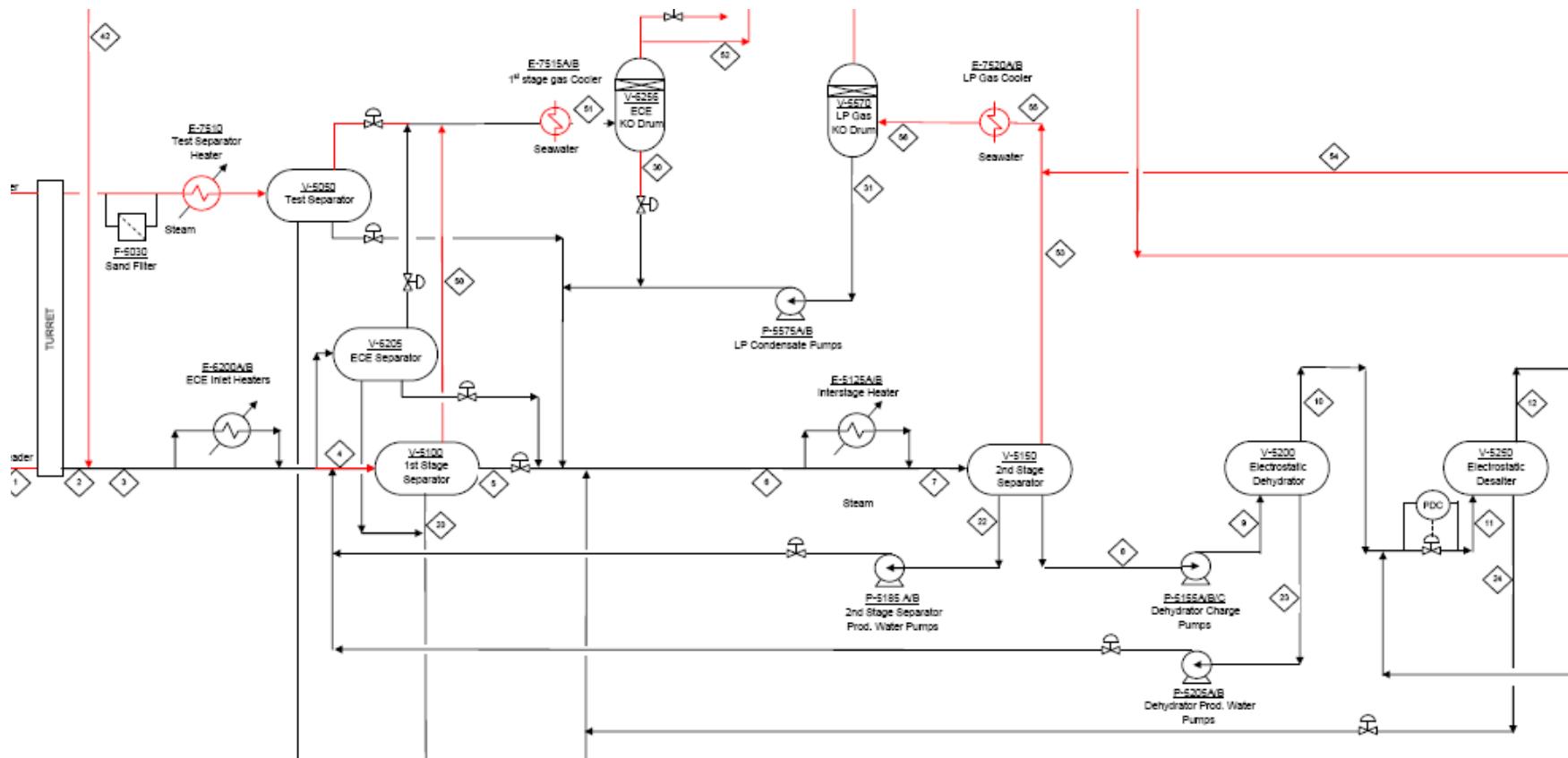
Il grezzo appena estratto viene mandato sulle piattaforme (Offshore) o nei centri oli (Onshore).

In questi impianti subisce una prima serie di trattamenti per poi poter essere inviato alle raffinerie che lo lavoreranno per ottenere prodotti finiti.

Questi trattamenti sono i seguenti:

- Separazione trifasica
- Stabilizzazione
- Trattamento Acqua
- Compressione gas
- Disidratazione gas
- Addolcimento gas (lavaggio amminico)
- Trattamento zolfo

Separazione trifasica



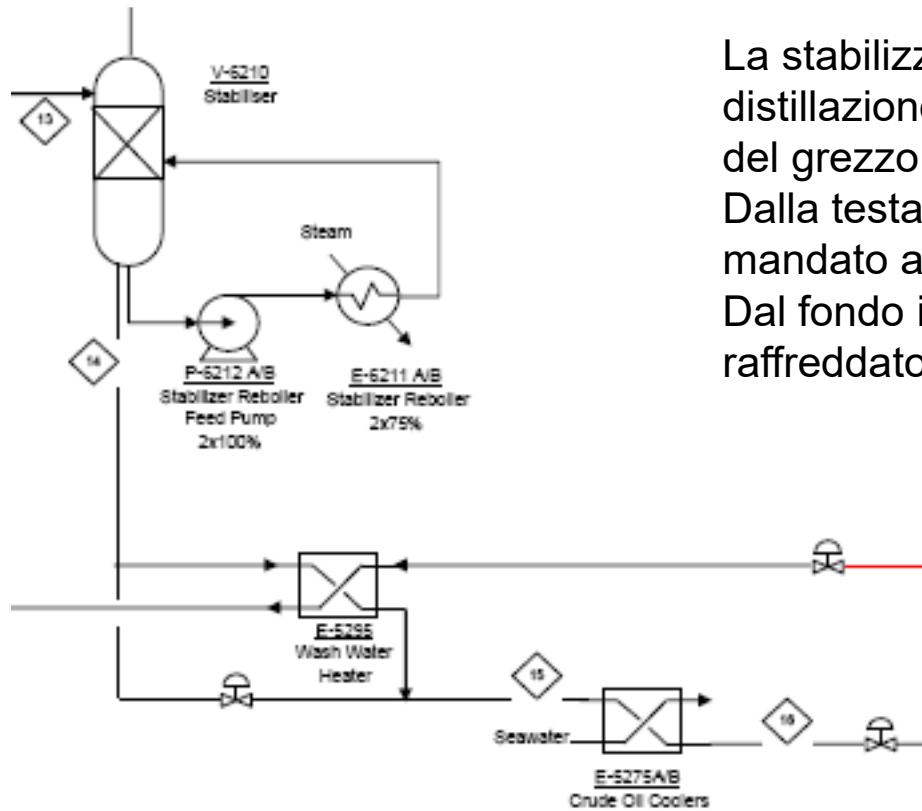
Il grezzo che arriva dai pozzi contiene principalmente tre elementi: olio, acqua e gas. Inoltre può trascinare con esso anche particelle solide derivanti dalle pareti del pozzo.

Separazione trifasica

Principalmente la divisione del fluido trifasico avviene nei separatori di primo e secondo stadio, dove il gas si libera nella parte superiore e viene collettato alla compressione gas (o all'addolcimento se contenesse solfuro d'idrogeno).

L'olio e l'acqua invece vengono separati attraverso un sistema interno di setti separatori, il primo viene inviato alla disidratazione e dissalazione eletrostatica, mentre l'acqua al trattamento acque.

Stabilizzazione

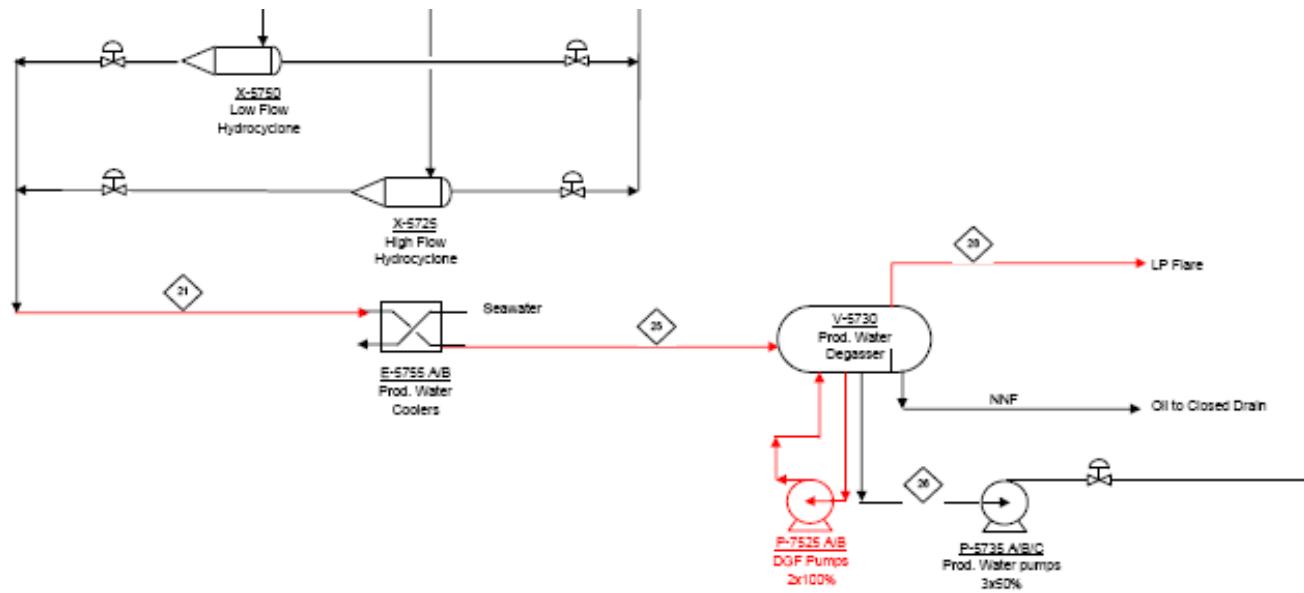


La stabilizzazione è il processo per estrarre mediante distillazione i composti leggeri ancora presenti all'interno del grezzo.

Dalla testa della stabilizzatrice si libera il gas, che viene mandato a compressione o addolcimento.

Dal fondo invece il grezzo stabilizzato viene prima raffreddato e poi inviato a stoccaggio.

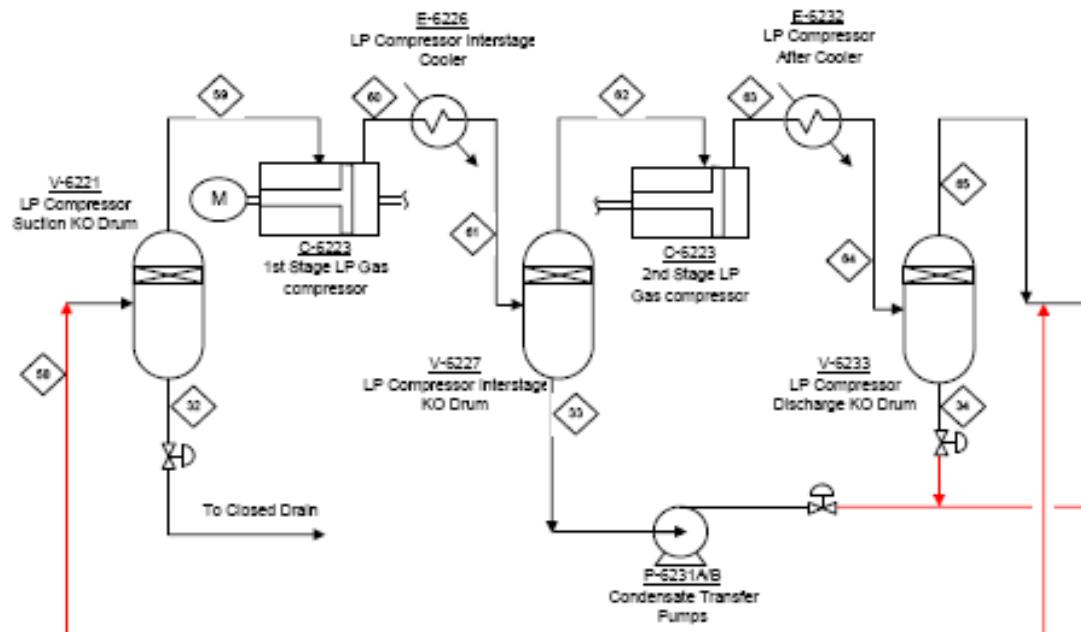
Trattamento acque



Le acque separate nelle varie operazioni vengono tutte collettate prima nei cicloni, che separano l'eventuale olio rimasto e le particelle solide trasportate. Quindi il fluido risultante viene inviato al degastore, dal quale escono principalmente tre correnti:

- Acqua – a stoccaggio interno o fuori bordo
- Gas – a torcia
- Idrocarburi residui – a slop

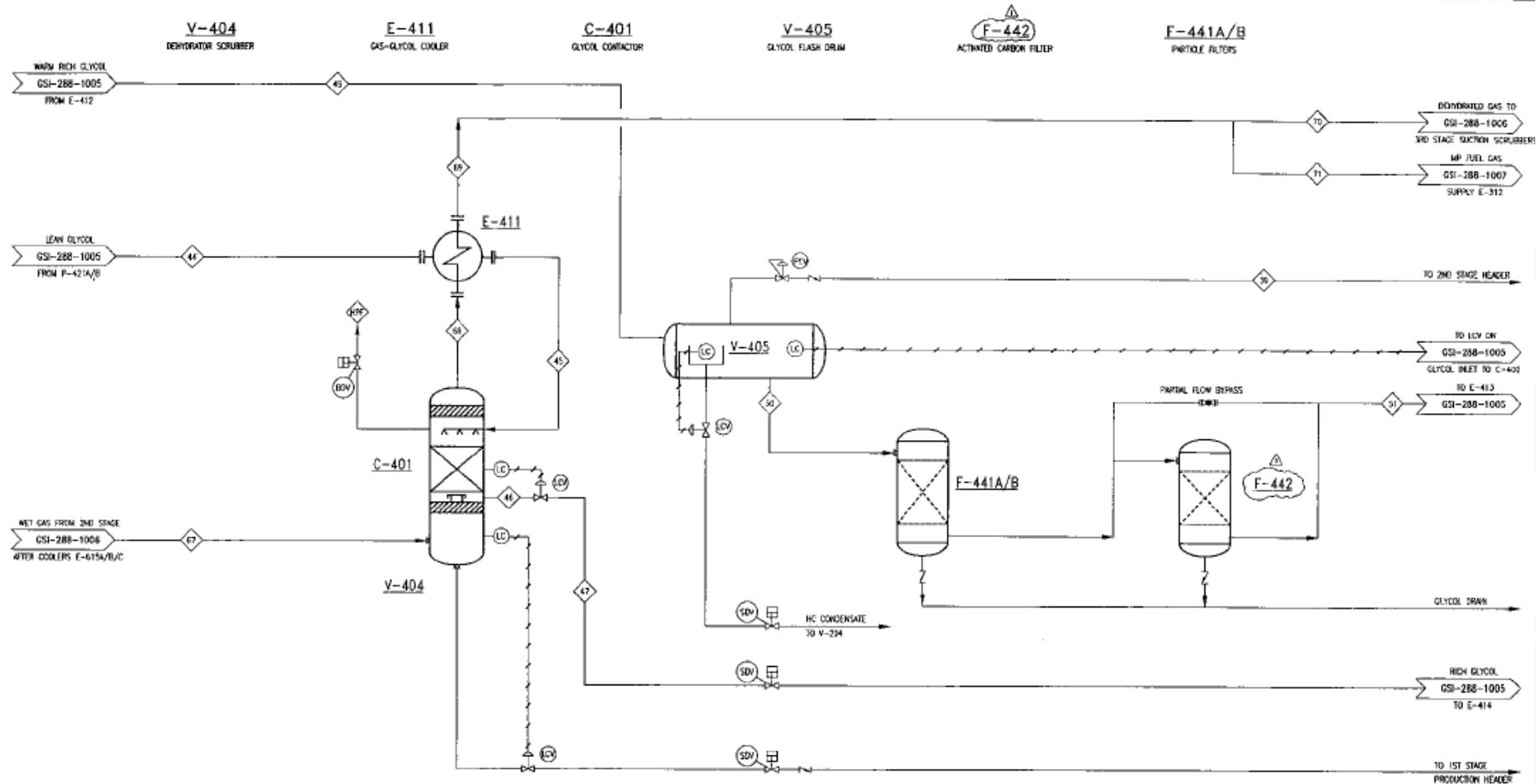
Compressione gas



Questa fase è una semplice compressione successiva che può essere eseguita in due o tre fasi di compressione a pressione crescente.

Si ha una separazione preventiva in un KO drum, dopodiché il gas passa all'interno del compressore di I stadio. Viene quindi raffreddato, inviato ad un successivo separatore e nuovamente compresso. Si ripete poi il raffreddamento e la separazione. La compressione è resa necessaria Offshore per poter reiniettare il gas nel pozzo per mantenere la pressione di equilibrio all'interno dello stesso.

Disidratazione gas



Disidratazione gas

Il gas trattato prima di essere inviato alla compressione ad alta pressione viene precauzionalmente disidratato mediante lavaggio con glicole.

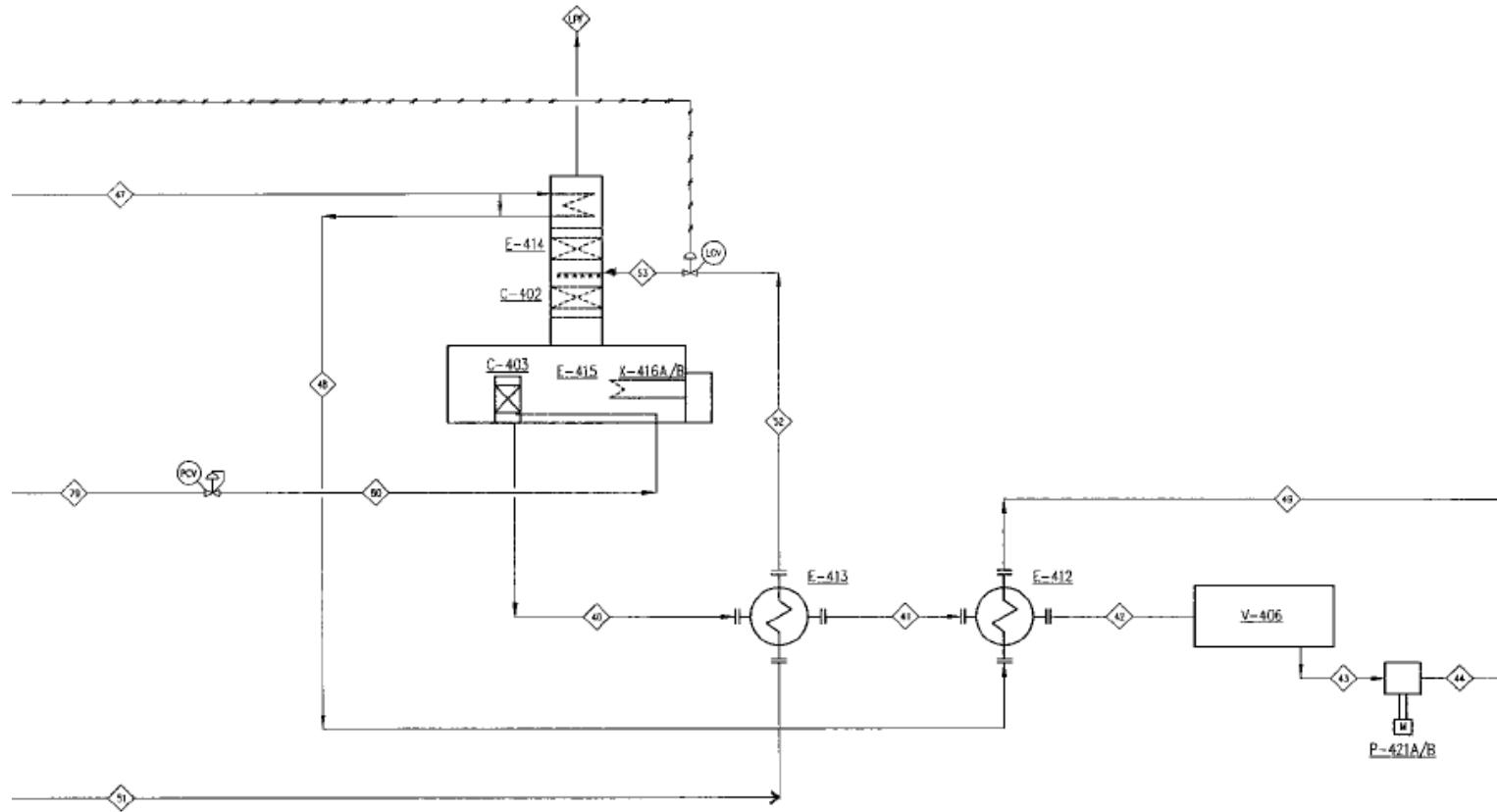
Questo può essere glicole etilenico, dietilenico, ma generalmente si utilizza il TEG (Tri-etilen-glicole), che inviato in controcorrente in una colonna di lavaggio, permette di adsorbire l'eventuale acqua di trascinamento intimamente legata al gas.

Oltre alle apparecchiature che servono per il lavaggio del gas, è presente una sezione di rigenerazione del glicole.

Se l'impianto funziona a dovere il glicole fresco da reintegrare nel circuito è minimo, se invece la richiesta è alta significa che vi è qualche problema di rigenerazione.

Questo è facile in quanto la molecola del TEG è termosensibile e si rigenera ad una temperatura di circa 200°C, mentre la sua temperatura di decomposizione è di 207°C.

Disidratazione gas



IMPIANTO DI DISTILLAZIONE PRIMARIA (TOPPING)

E' il primo stadio di lavorazione del petrolio grezzo.

Pressione atmosferica.

Si ottengono le seguenti frazioni:

- **benzina,**
- **petrolio,**
- **gasoli leggeri,**
- **gasoli pesanti,**
- **residuo.**

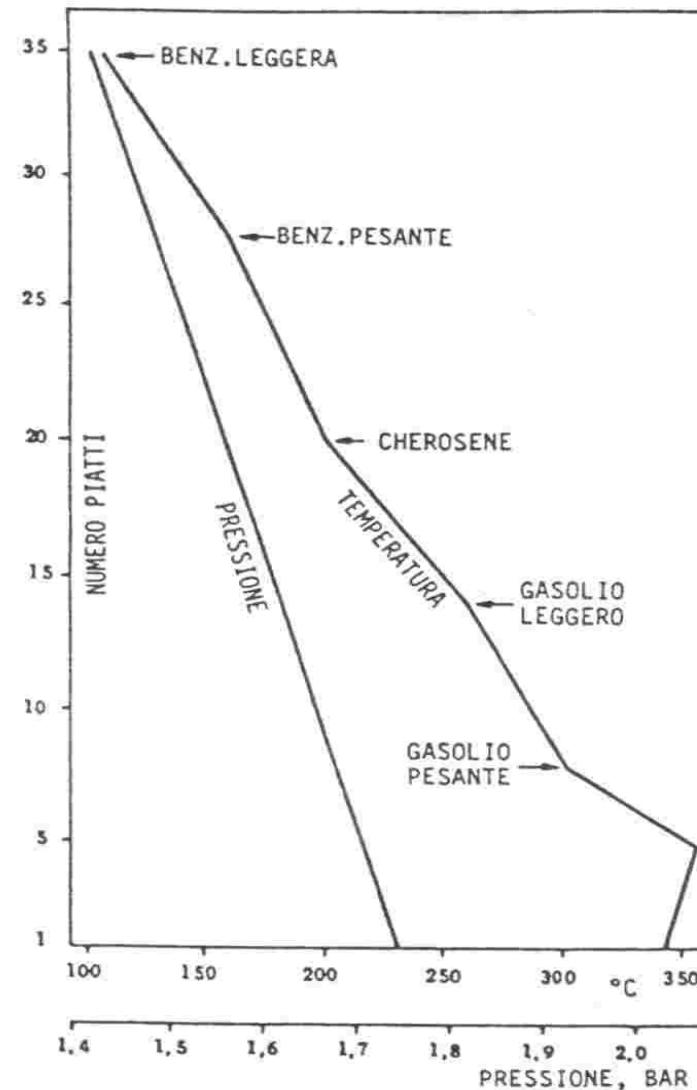
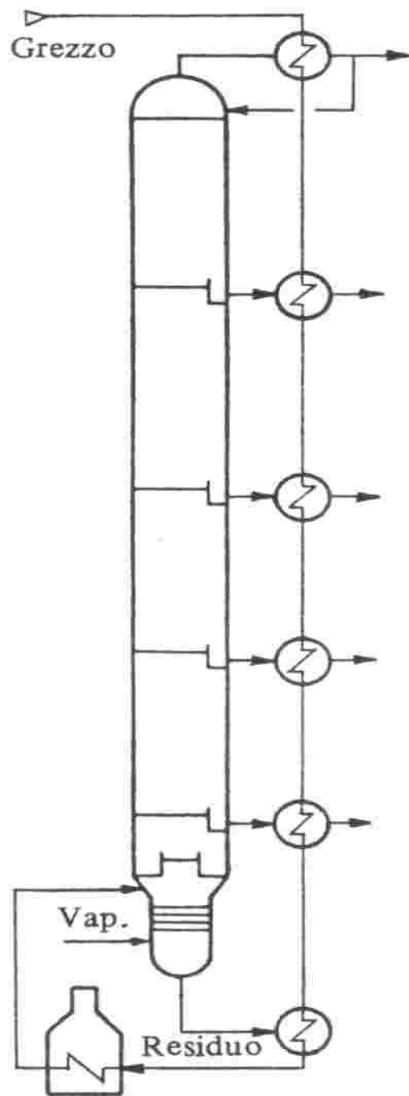


IMPIANTO DI DISTILLAZIONE PRIMARIA (TOPPING)

Tipologia costitutiva dell'impianto è:

- **Primo treno di scambio** (carica con prodotti di testa colonna e pump-round superiore)
 - **Dissalazione**
 - **Secondo treno di scambio** (carica con pump-round inferiori e prodotti pesanti)
 - **Preflash**
 - **Forno**
 - **Colonne:**
- **di distillazione, di strippaggio, di stabilizzazione, splitter benzine**

Profilo piatti/pressione/temperatura



Preflash

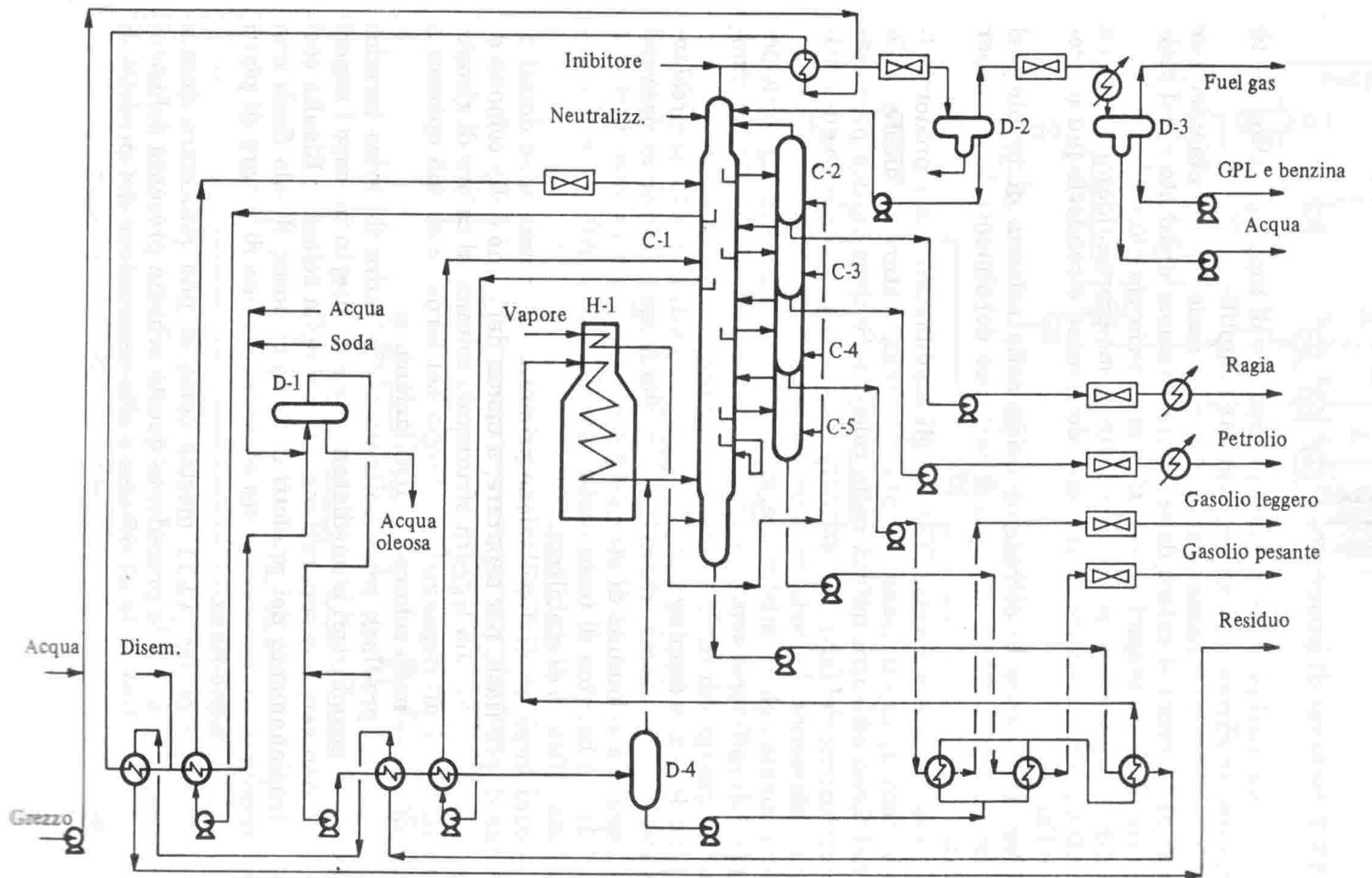


Fig. VII - Inserimento del preflash (a valle del forno) e del doppio accumulatore in testa alla colonna principale. D-2 accumulatore con riflusso totale, D-3 accumulatore finale a freddo, D-4 preflash.

Variabili operative

Sono quelle grandezze fisiche che l'operatore può variare per migliorare la qualità dei prodotti e l'efficienza dell'impianto non superando i valori limiti di progetto.

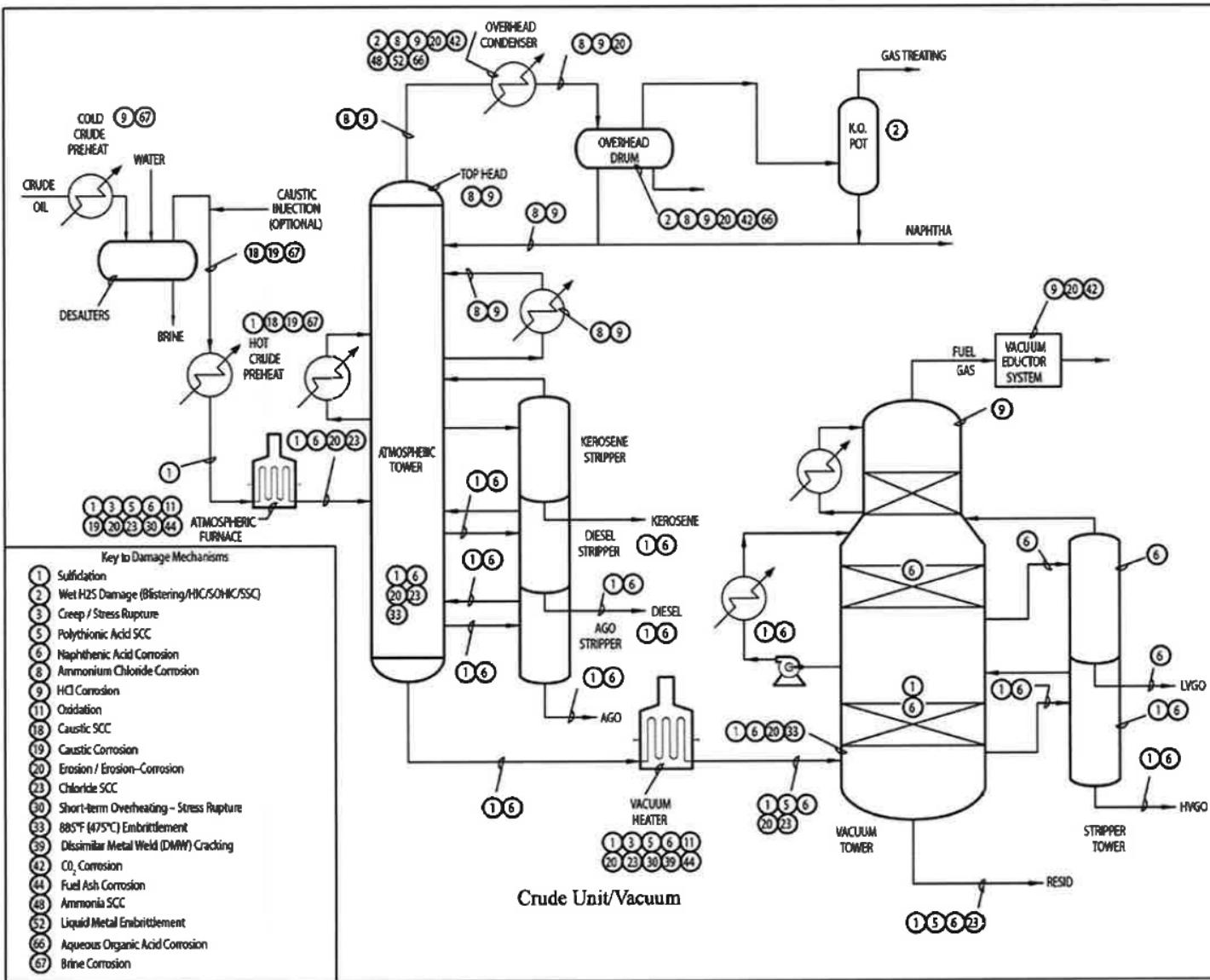
Le principali variabili operative del topping sono:

- **Portata della carica al forno**
- **Temperatura di uscita forno**
- **Temperatura di testa colonna**
- **Portata e temperatura dei riflussi circolanti**
- **Portata dei prelievi laterali**
- **Portata del vapore di stripping**

Problematiche di corrosione su impianto Topping

- Corrosione per HCl e H₂S.
- Corrosione per acidi naftenici
- Corrosione sotto deposito dei refrigeranti ad acqua
- Corrosione sotto deposito su condensatori di testa e accumulatore.
- Problemi di ossidazione a caldo sulle parti interne del forno
- T > 390 °C sui forni topping sono da evitare per non avere piroscissione di idrocarburi che causerebbero la formazione di coke nei tubi del forno.

Problematiche di corrosione su impianto Topping



Problematiche di corrosione su impianto Topping

CORROSION CONTROL METHODS

<u>TREATMENT</u>	<u>ADVANTAGES</u>	<u>DISADVANTAGES</u>
DESALTING	MINIMIZES HCl EVOLUTION	REMOVES A SULFIDIC-CORROSION INHIBITOR
	REMOVES SOLIDS	MAY ADD OXYGEN MAY ADD VOLATILE SALTS ADDS WATER FOR SALT HYDROLYSIS
NEUTRALIZING	MINIMIZES CORROSIVITY	FORMS CHLORIDE SALTS
	MINIMIZES INHIBITOR USAGE	DEPOSITS CHLORIDE SALTS MAY ADD OXYGEN MAY STRESS—CORROSION CRACK COPPER ALLOYS
WATER WASHING	MINIMIZES FOULING	MAY FORM HIGHLY CORROSIVE SALT FORMS EMULSIONS ADDS WATER TO PRODUCT AND TO REFLUX MAY ADD OXYGEN
ADDING CORROSION INHIBITORS	ESSENTIALLY ELIMINATES CORROSION	MAY ACCELERATE CORROSION AT LOW CONCENTRATIONS EMULSIFIES AT HIGH CONCENTRATIONS CORROSIVE ABOVE 250°F (121°C) AT HIGH CONCENTRATIONS

UOP 132N-7

Impianto Topping - Materiali

- Acciai al carbonio
- Acciai legati 1,25%, 5% e 9% Cr in sezioni suscettibili di sulfidazione ad alta temperatura
- Acciai inossidabili serie AISI 400 e AISI 300 per la placcatura fondo colonna rispettivamente per sulfidazione ad alta temperatura (AISI 410-410S) e corrosione da acini naftenici (AISI 316-317) e apparecchiature soggette agli stessi meccanismi di danno
- Rivestimenti in lega di Nichel, tipicamente lega 400 (Monel), per corrosione da HCl in testa colonna

IMPIANTO DI DISTILLAZIONE SOTTO VUOTO (Vacuum)

Si opera sotto vuoto, in modo di vaporizzare alla stessa temperatura idrocarburi che altrimenti non distillerebbero alla pressione atmosferica.

- Aumenta la resa di distillati,
- Basi per lubrificanti,
- Cariche per il cracking catalitico.

Evitare fenomeni di cracking:

- Vuoto,
- Riduzione dei tempi di permanenza alle alte temperature nella zona flash,
- Utilizzo di maggior quantità di vapore,
- Riduzione delle perdite di carico dei piatti utilizzando tipi di piatti forati o sistemi di riempimento.

IMPIANTO DI DISTILLAZIONE SOTTO VUOTO (vacuum)

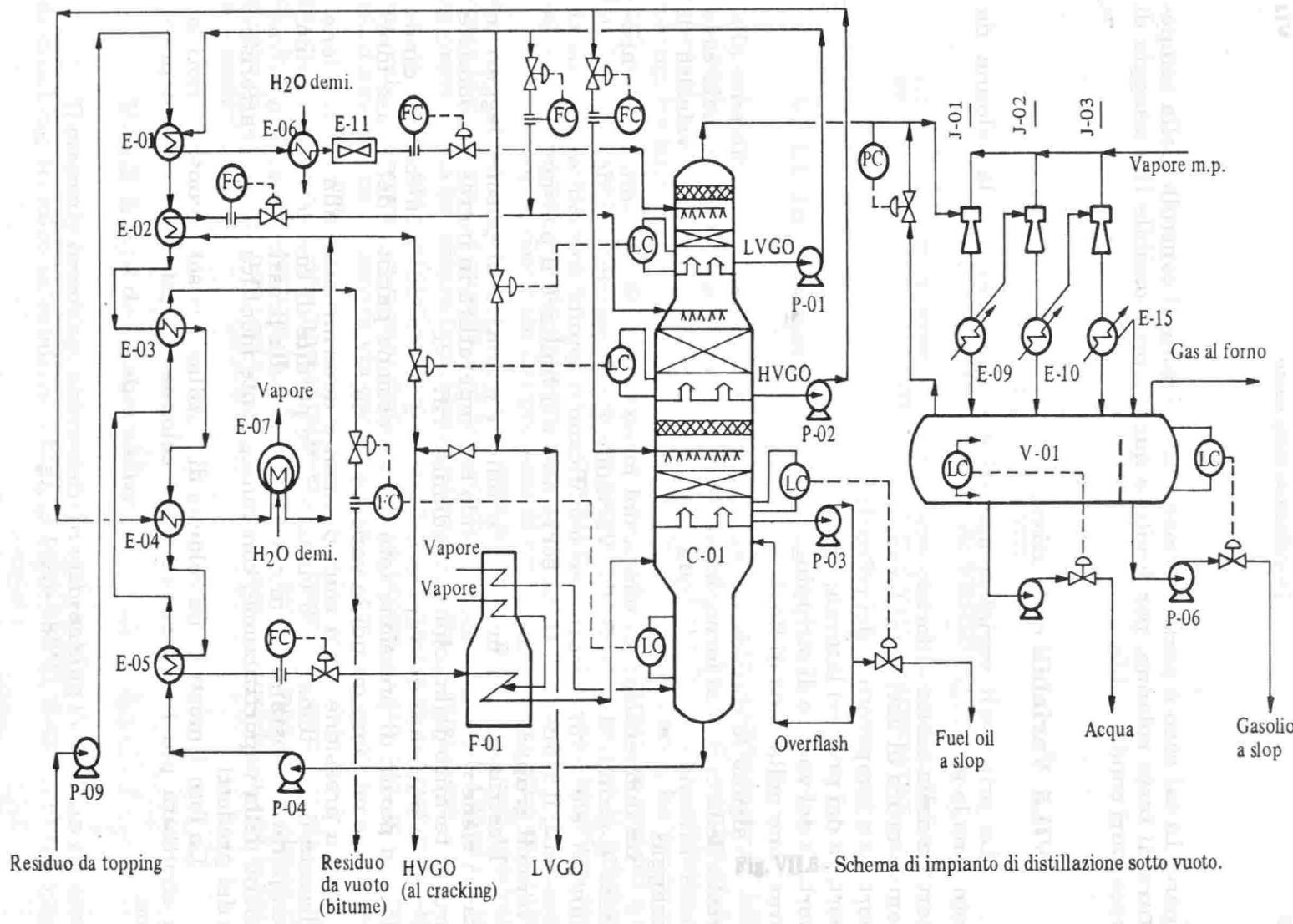
E' il secondo stadio di lavorazione del petrolio grezzo.

Lo scopo fondamentale di tale impianto è il recupero di composti leggeri che possono essere ancora presenti nel residuo atmosferico proveniente dal fondo colonna topping.

Le principali parti dell'impianto sono:

- **Treno di scambio per il recupero del calore tra la carica alla colonna e i prodotti a stoccaggio compresi i relativi pump-ruond.**
- **Forno per la vaporizzazione della carica alla colonna.**
 - **Colonna di frazionamento**
 - **Sistema del vuoto**

IMPIANTO DI DISTILLAZIONE SOTTO VUOTO (vacuum)



VILLE - Schema di impianto di distillazione sotto vuoto.

IMPIANTO DI DISTILLAZIONE SOTTO VUOTO (vacuum)

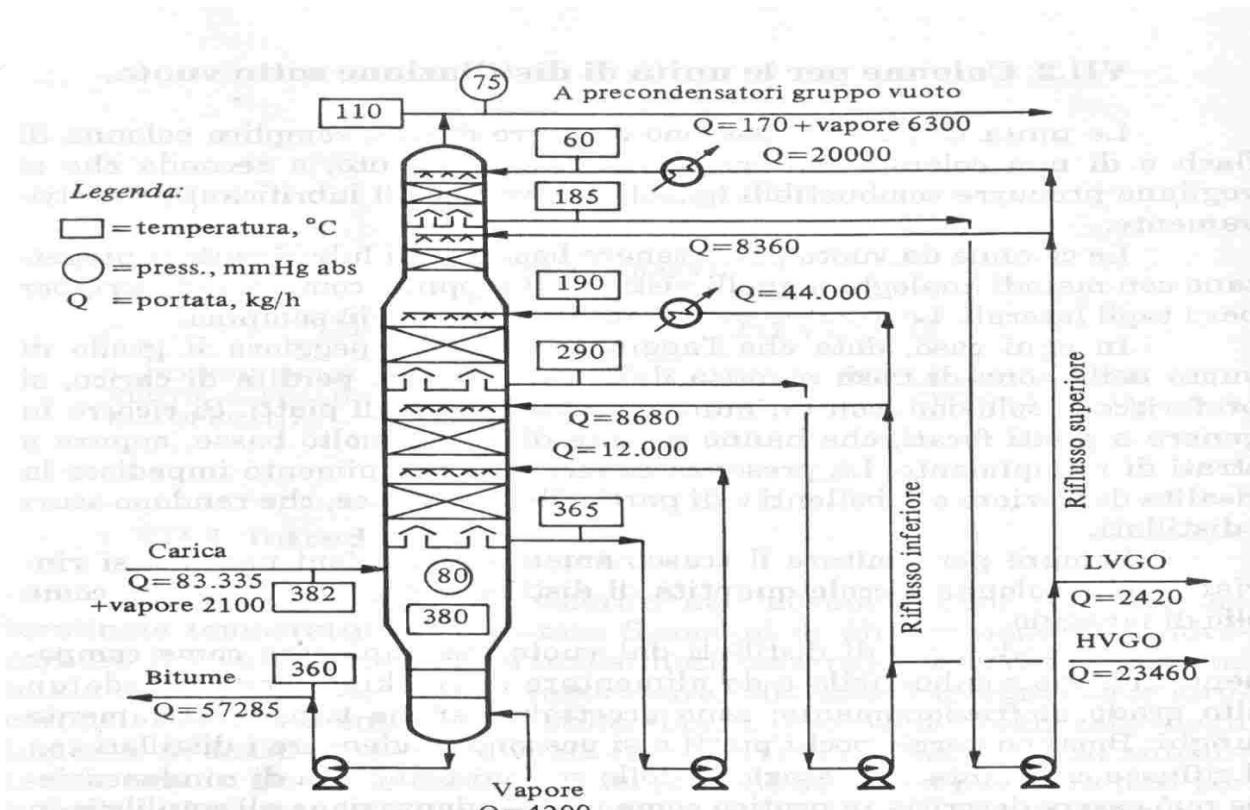
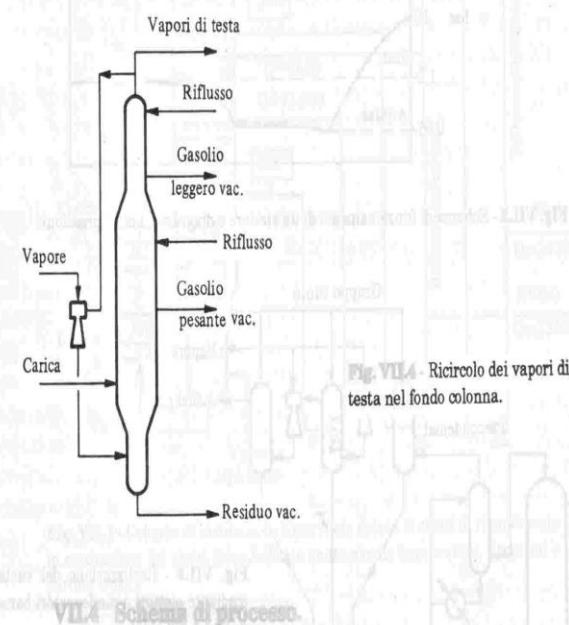
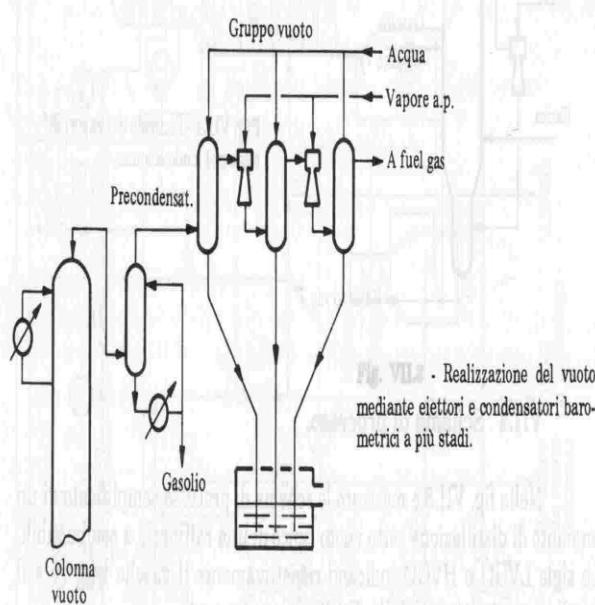


Fig. VII.1 - Colonna di distillazione sotto vuoto dotata di strati di riempimento in sostituzione dei piatti. Sono indicate anche alcune temperature, pressioni e portate tipiche.

SISTEMI PER IL VUOTO

Il vuoto è normalmente ottenuto mediante eiettori a vapore e condensatori. Gli eiettori usano la variazione di energia cinetica del vapore per generare il vuoto in colonna



VARIABILI OPERATIVE

Le variabili operative che interessano la colonna di vuoto sono:

- **Portata della carica al forno**
- **Temperatura di uscita forno**
- **Portata e temperatura dei riflussi e Portata dei prelievi laterali**
- **Portata del vapore di strappaggio**
- **Pressione della zona flash**

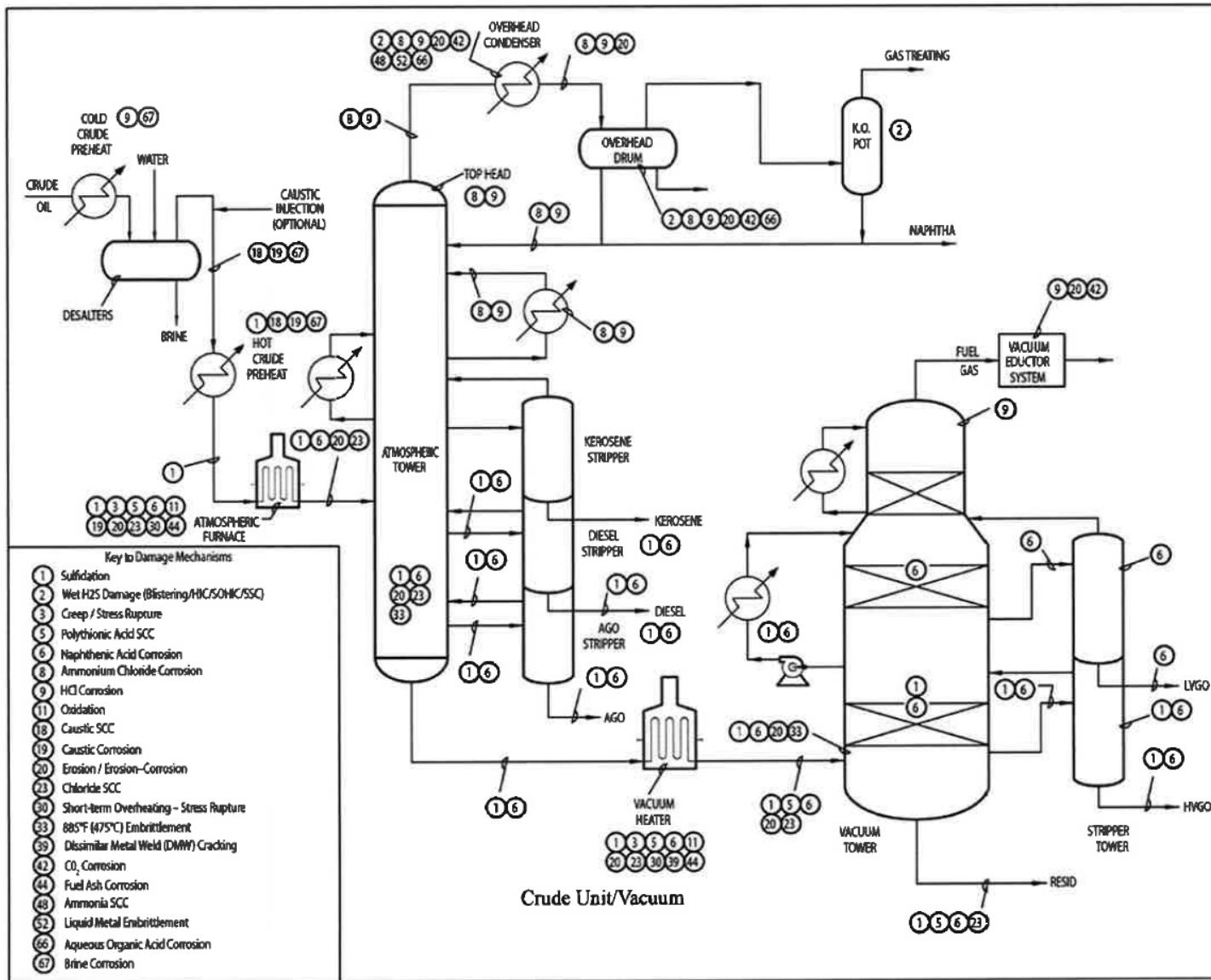
PROBLEMATICHE DI CORROSIONE SULL'IMPIANTO VACUUM

- Corrosione per HCl e H₂S sui condensatori di testa e sul sistema vuoto
 - Corrosione per acidi naftenici
 - Formazione di coke sui serpentini del forno.
 - Corrosione a caldo sulle parti interne del forno.
- Fenomeni di corrosione per H₂S sul forno e le parti basse della colonna di frazionamento.
- Fenomeno delle scorie piroforiche durante la fase di bonifica delle colonne per fermata.

Impianto Vacuum - Materiali

- Acciai al carbonio
- Acciai legati 5% e 9% Cr in sezioni suscettibili di sulfidazione ad alta temperatura
- Acciai inossidabili serie AISI 400 per la placcatura fondo colonna rispettivamente per sulfidazione ad alta temperatura (AISI 410-410S)
- Rivestimenti in lega di Nichel, tipicamente lega 400 (Monel), per corrosione da HCl in testa colonna

Problematiche di corrosione (da API RP 571)



IMPIANTI DI DESOLFORAZIONE

Sono i più diffusi processi catalitici industriali. Processi di reazione con **Idrogeno**.

Hanno lo scopo di eliminare dai vari tagli:

- **Zolfo**
- **Azoto**
- **Ossigeno**
- **Metalli legati alle molecole organometalliche.**

IMPIANTI DI DESOLFORAZIONE

Essi comprendono un ampio spettro dei processi catalitici:

- **Desolforazione della benzina di carica reforming,**
 - **Desolforazione kerosene,**
 - **Desolforazione gasoli,**
 - **Desolforazione dei residui.**
- Il processo di idrotrattamento (p.e. idrodesolforazione,..) ha lo scopo di eliminare dagli idrocarburi i legami C-S, C-O, C-N trasformandoli in idrocarburi saturi e allontanare lo zolfo, l'azoto e ossigeno trasformandoli in idrogeno solforato, ammoniaca e acqua

IMPIANTI DI DESOLFORAZIONE

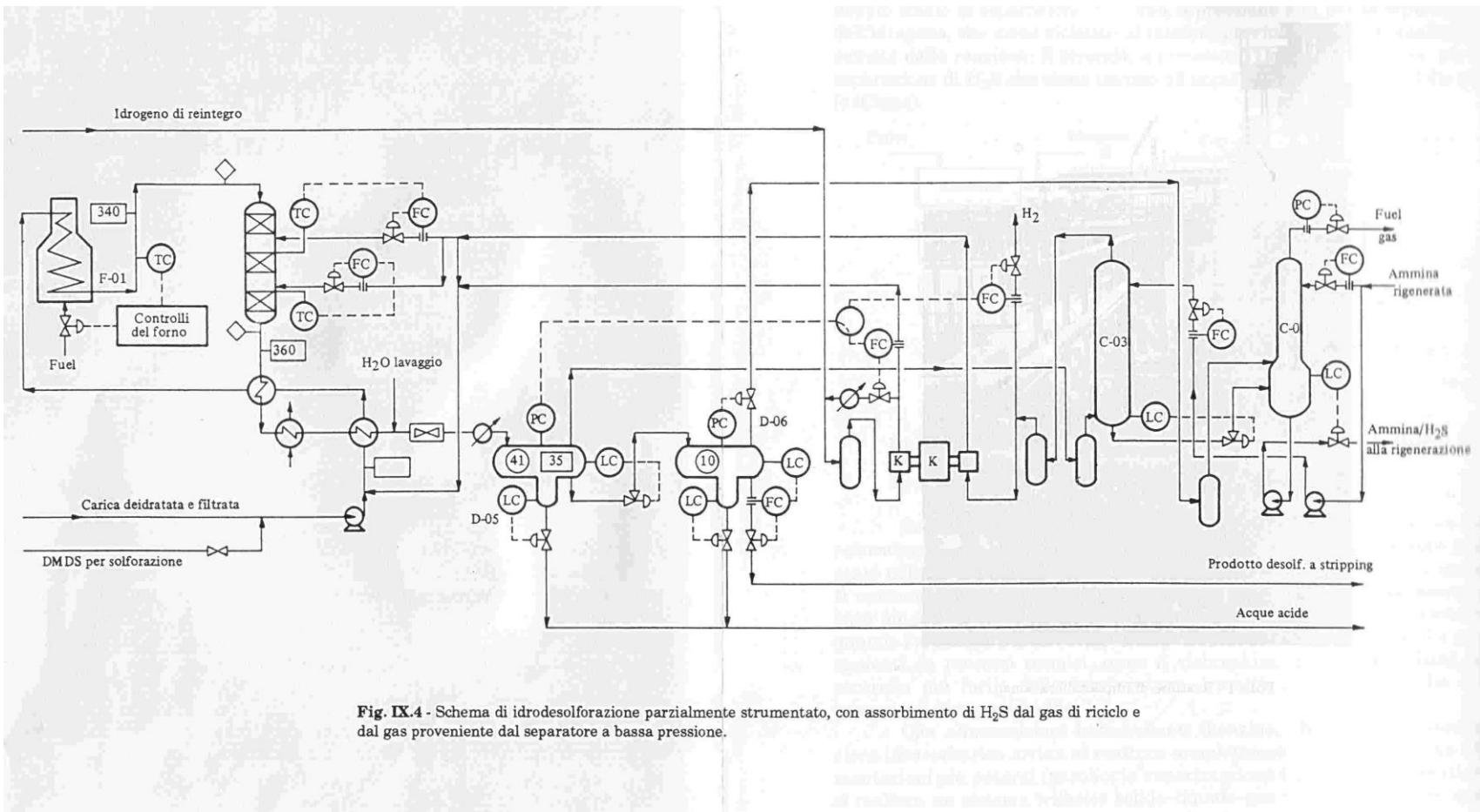


Fig. IX.4 - Schema di idrodesolforazione parzialmente strumentato, con assorbimento di H_2S dal gas di riciclo e dal gas proveniente dal separatore a bassa pressione.

VARIABILI OPERATIVE

Le principali variabili operative del processo di desolforazione sono:

- **Qualità della carica**
- **Temperatura di reazione.**
- **Pressione del reattore**
- **Velocità spaziale**
- **Rapporto idrogeno/idrocarburi**
- **Purezza e consumo dell'idrogeno:**

L'H₂ deve avere una elevata purezza (H₂ di make up e H₂ nel gas di riciclo). Il consumo è pari a 0.3 kg/kg di zolfo rimosso per un Kero, e di 0.40-0.45 kg/kg di zolfo rimosso per un gasolio. Spesso si rende necessario la purificazione del gas riciclato.

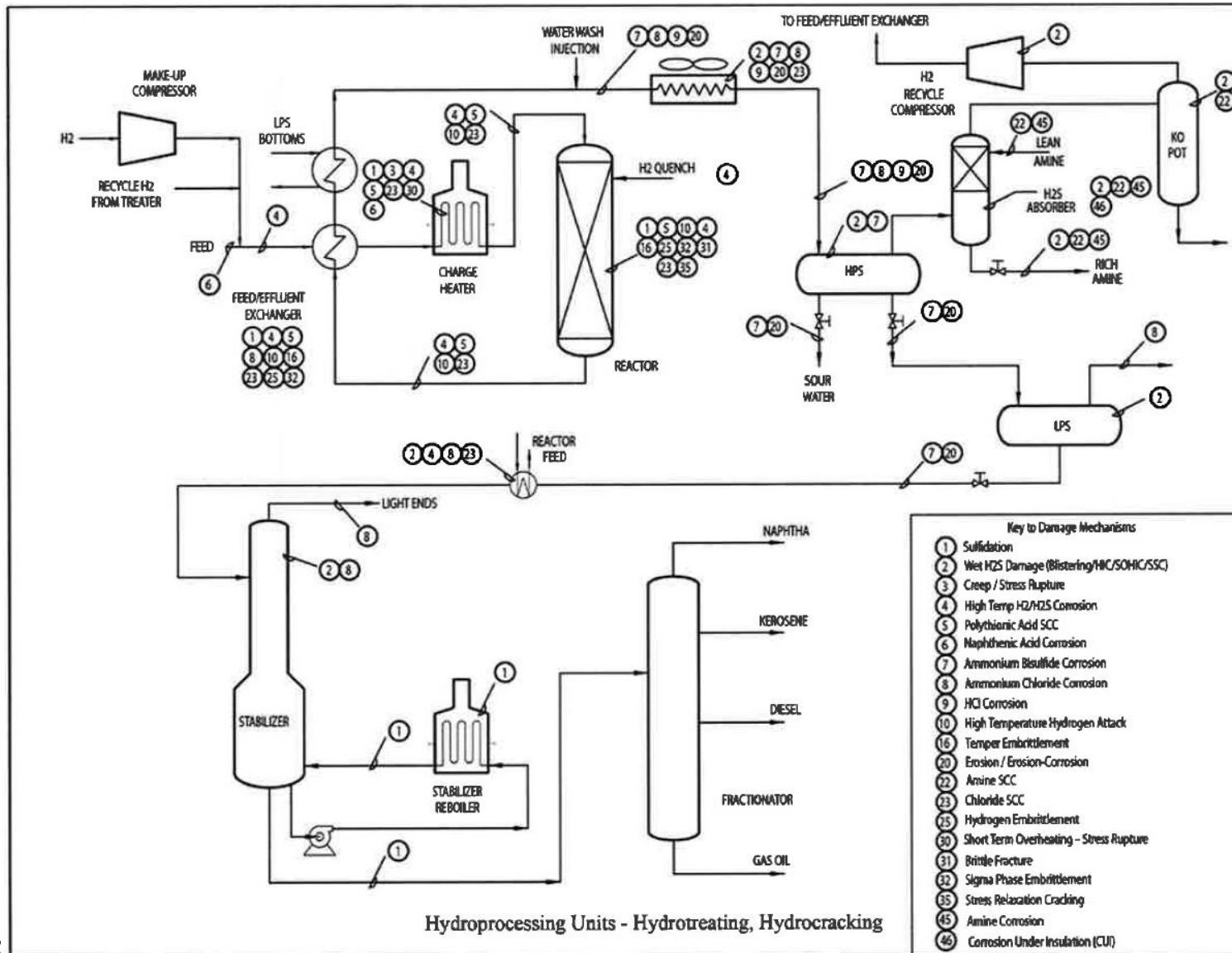
Problematiche di corrosione sugli impianti di desolforazione

- Attacco da idrogeno per alta temperatura e pressione
 - Corrosione per H_2S a caldo
- Corrosione dovuta alla presenza di $(\text{NH}_4)\text{HS}$ e NH_4Cl (circuito effluente reattore – REAC)
- Tensocorrosione da acidi politionici

Impianto di Desorazione - Materiali

- Acciai al carbonio
- Acciai bassolegati 0,5 Mo o legati 1,25 e 2,25 Cr per il reattore
- Acciai inossidabili serie AISI 300 (gradi stabilizzati tipo 321) per la placcatura reattore e sezioni suscettibili per sulfidazione ad alta temperatura ed attacco da idrogeno ad alta temperatura
- Acciai inossidabili austeno-ferritici tipo 2205 e 2507 per i condensatori circuito effluente reattore (REAC)

Problematiche di corrosione (da API RP 571)



IMPIANTO REFORMING

Incremento del RON della benzina pesante prodotta dall'impianto topping.

L'incremento del numero di ottano:

n-paraffine → cicloparaffine → aromatici.

La trasformazione delle cicloparaffine in aromatici porta alla produzione di idrogeno usato per desolforare le varie frazioni. Oltre alla reazione di aromatizzazione sui reattori del reforming avvengono le reazioni di isomerizzazione e di idrocracking, quest'ultime tendono a produrre GPL e coke che si deposita sul catalizzatore riducendone l'attività

IMPIANTO REFORMING

Conduzione impianto:

- Temp. RR_{xx} tra i 490-540 °C
- Tagli di benzine desolforate comprese tra i 100-170 °C
- Pressione di idrogeno tra i 10-30 Bar.

Gli impianti di reforming sono di tre tipi:

- Impianto a letto fisso tipo semi-rigenerativo,
 - Impianto con reattori ciclici,
 - Impianto a rigenerazione continua.

In tutti i tre tipi di impianto il catalizzatore è posto su reattori con flusso radiale e i reattori sono in serie, per poter contrastare l'elevata endotermicità del processo i flussi di uscita tra il 1° e 2°Rx e tra il 2° e 3°Rx vengono riscaldati con appositi forni alle temperature desiderate. Di solito negli impianti **semirigenerativi** la rigenerazione avviene ogni dodici mesi

IMPIANTO REFORMING

Processo ciclico.

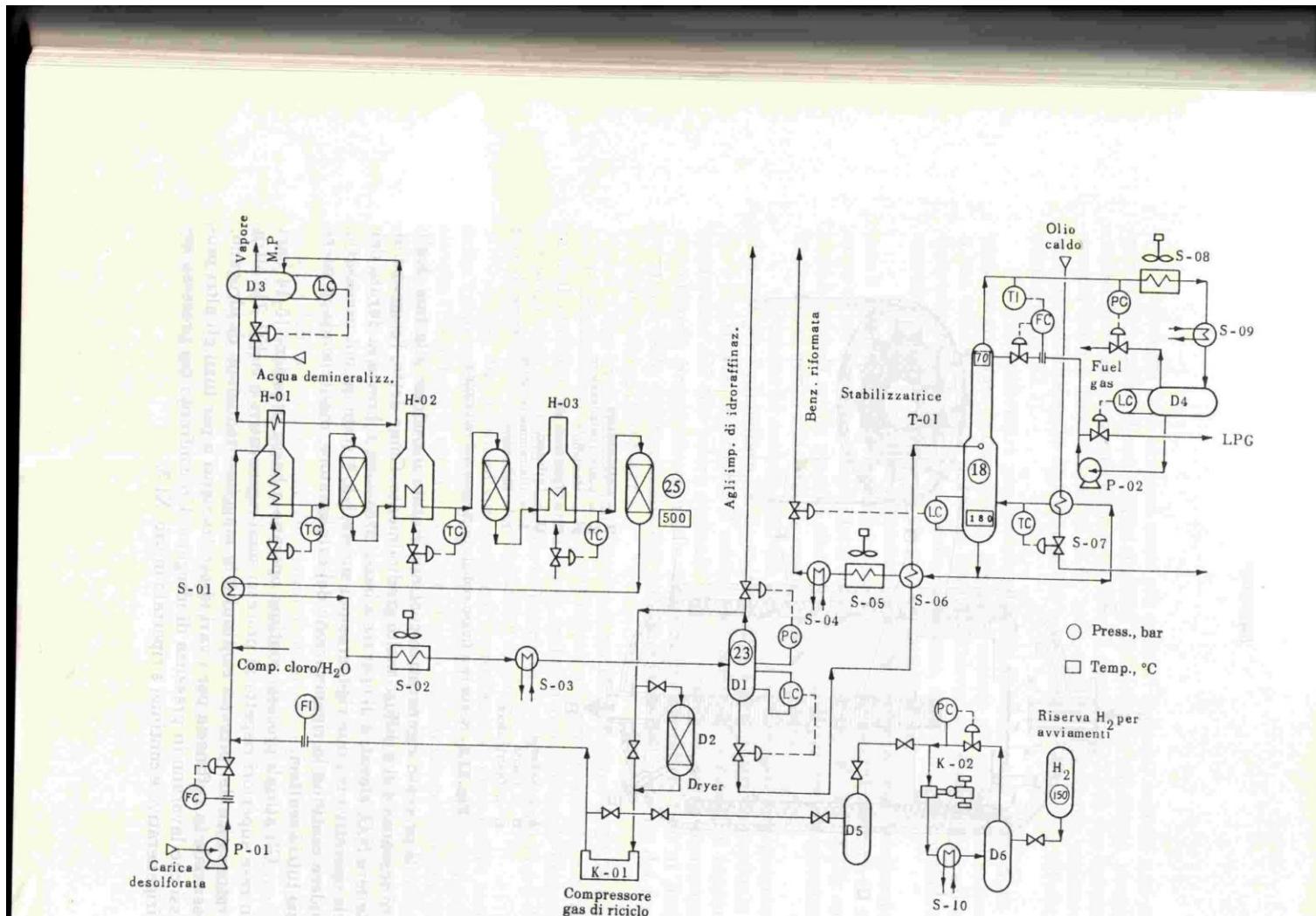
Poco diffusi, in genere tali processi hanno quattro RRxx dei quali uno è in rigenerazione, mentre gli altri tre restano in produzione.

La conduzione di tale processo è del tutto analoga al processo semirigenerativo.

Processo a rigenerazione continua.

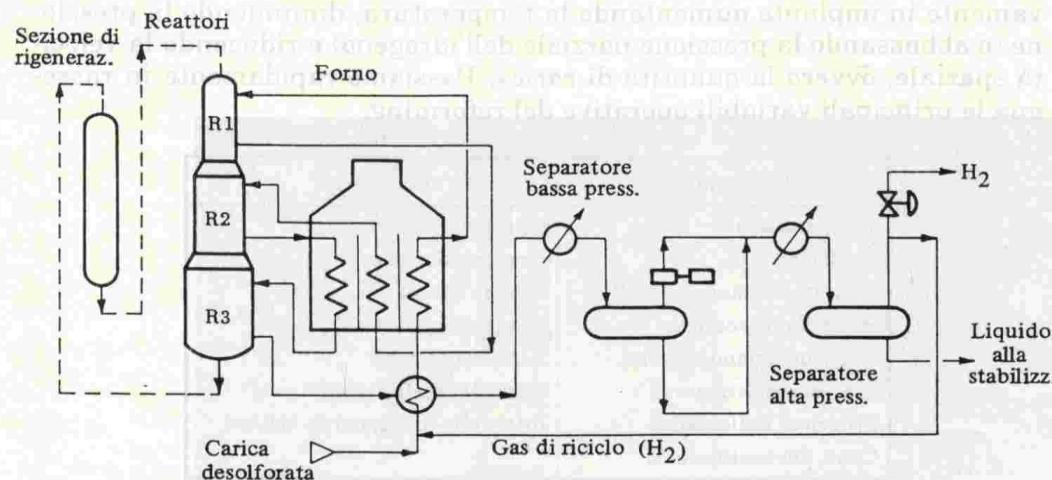
Ha lo scopo di ottenere RON elevati operando con una pressione bassa. Questi processi introdotti sul mercato verso gli anni '60 hanno incrementato le rese in riformate e la produzione di H_2 .

IMPIANTO REFORMING

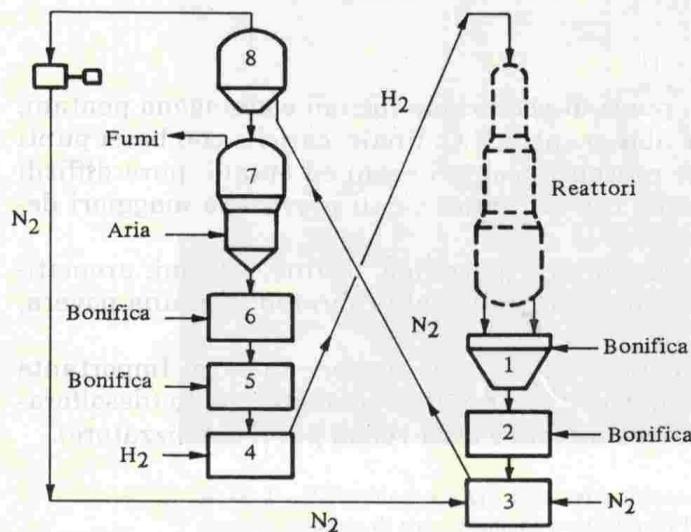


- Schema di un impianto di reforming catalitico semirigenerativo. Sono riportate anche alcune temperature e pressioni indicative e la sezione di stoccaggio dell'idrogeno per l'avviamento.

IMPIANTO PLATFORMING



- 1 Tramoggia a tenuta per il catalizzatore esausto;
- 2-5 Serbatoi di tenuta;
- 3-4 Polmoni del gas di sollevamento;
- 6 Serbatoio di compensazione;
- 7 Torre di rigenerazione;
- 8 Separatore gas-catalizzatore.



- Schema semplificato di processo Platforming continuo (UOP) e dettaglio della sezione di rigenerazione (parte inferiore della figura).

VARIABILI OPERATIVE

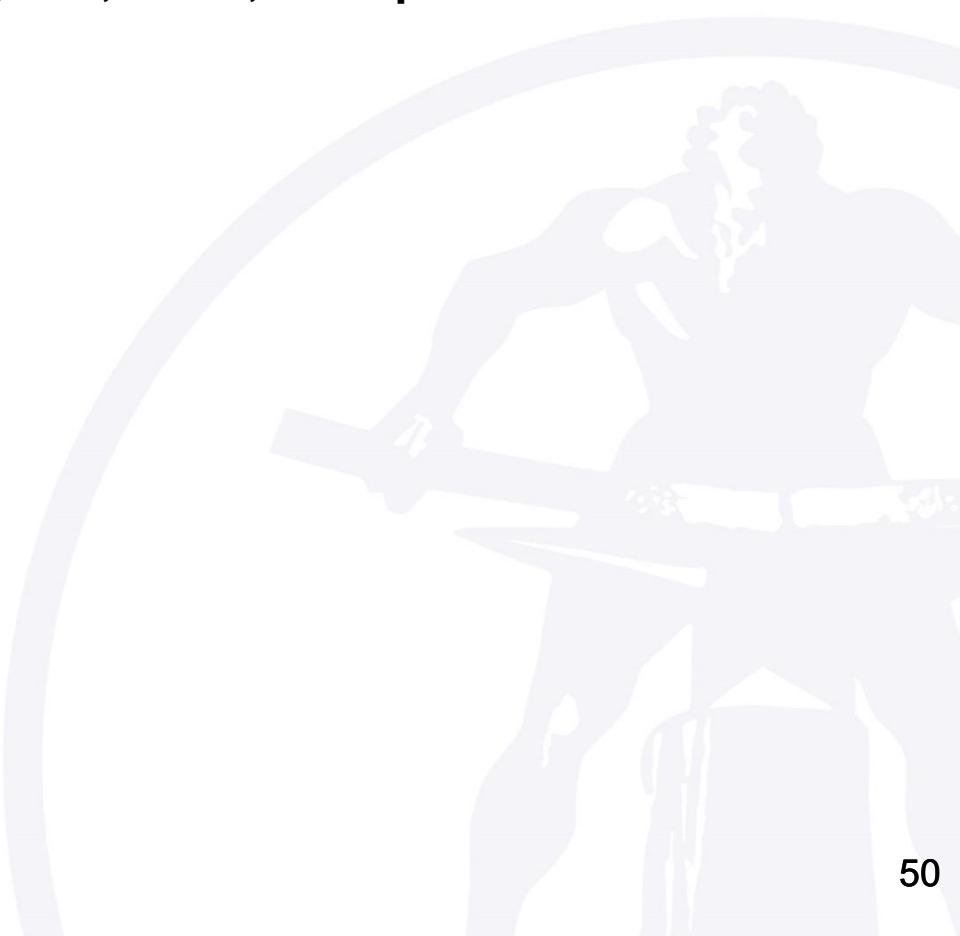
Indipendenti	Dipendenti
Temperatura	N° di ottano
Pressione	Resa in Riformato C ₅ ⁺
Velocità spaziale (LHSV)	Rese in aromatici
Rapporto H ₂ /carica	Resa in leggeri C ₁ -C ₃
Concentrazione alogeno	Resa in idrogeno
Proprietà della carica	Intervallo di rigener. Catal.
Concentrazione dei contaminanti	/

Problematiche di corrosione su gli impianti reforming

- Attacco da idrogeno ad alta temperatura
- Attacco per HCl sul refrigerante e sul separatore di reazione nella fase di rigenerazione del catalizzatore.
- Attacco per HCl sul sistema di rigenerazione continua presso i punti di condensazione nella fase di raffreddamento.
- Corrosione da cloruro d'ammonio (REAC)

Impianto di Reforming - Materiali

- Acciai al carbonio
- Acciai bassolegati 0,5 Mo o legati 1,25 e 2,25 Cr per il reattore



IMPIANTO CRACKING CATALITICO

Il più diffuso processo per la trasformazione delle frazioni pesanti del grezzo in prodotti leggeri, quali benzina e GPL.

PRO:

- Maggior resa in benzine con RON più elevato
 - minor produzione di coke,
 - resa in gas e residuo;
- Oltre alle alte rese in benzina il cracking catalitico produce frazioni gassose che costituiscono l'alimentazione dei processi di alchilazione e di produzione del MTBE (Metil-t-butil etere).

CONTRO:

Gestione complessa e costosa

IMPIANTO CRACKING CATALITICO

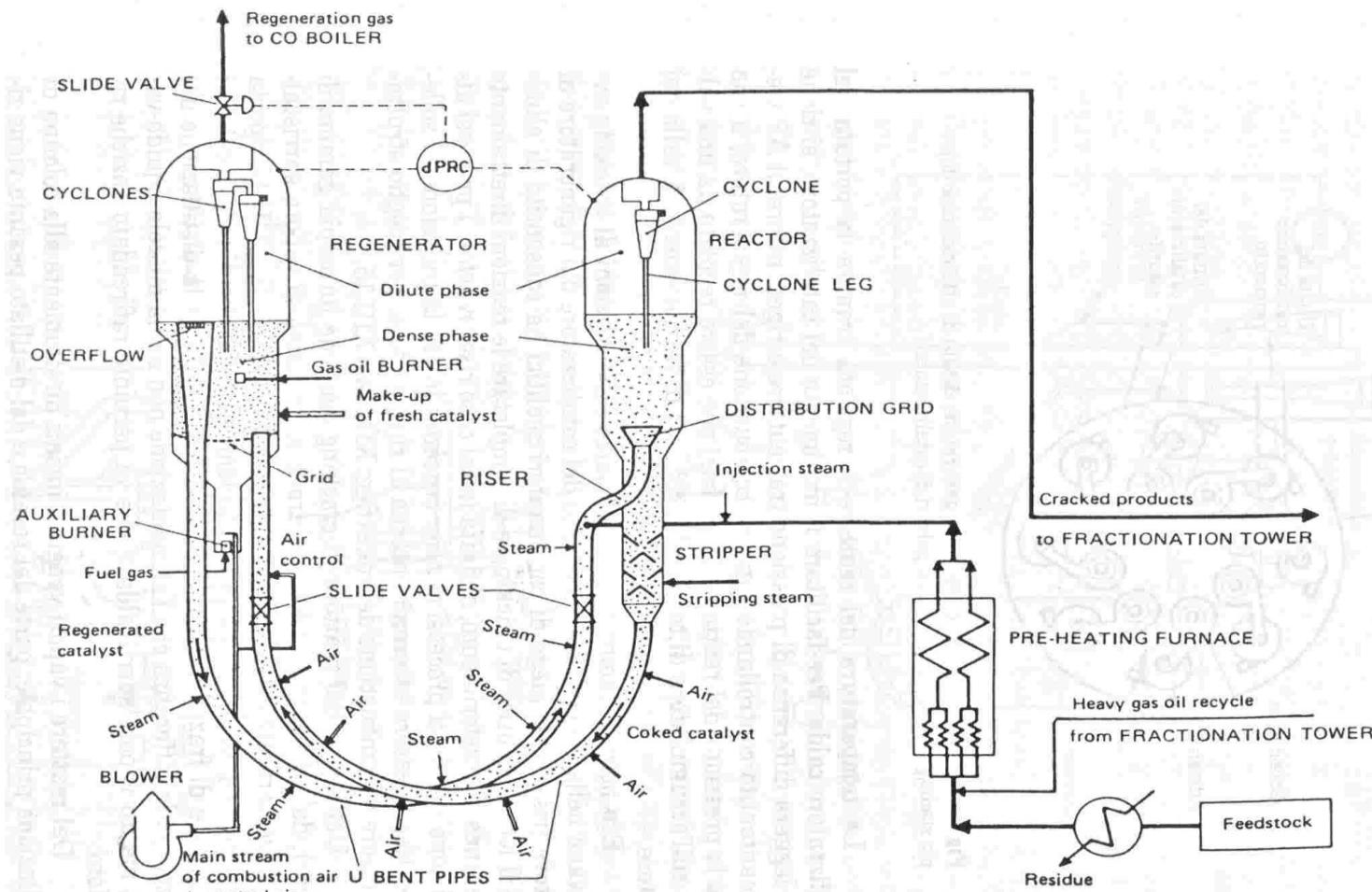
Alimentazioni Tipiche :

Distillati alto-bollenti ottenuti da impianti di vuoto e da idrocracking.

Con l'avvento dei catalizzatori zeolitici è possibile alimentare il cracking con residui fino al 70% della carica totale.

(A basso contenuto di residuo carbonioso e a basso contenuto di metalli per evitare avvelenamento del catalizzatore).

IMPIANTO CRACKING CATALITICO



- Unità di cracking con reattore e rigeneratore affiancati (Esso IV, da D. Decroocq: "Catalytic cracking of heavy petroleum fractions", Technip, 1984).

IMPIANTO CRACKING CATALITICO

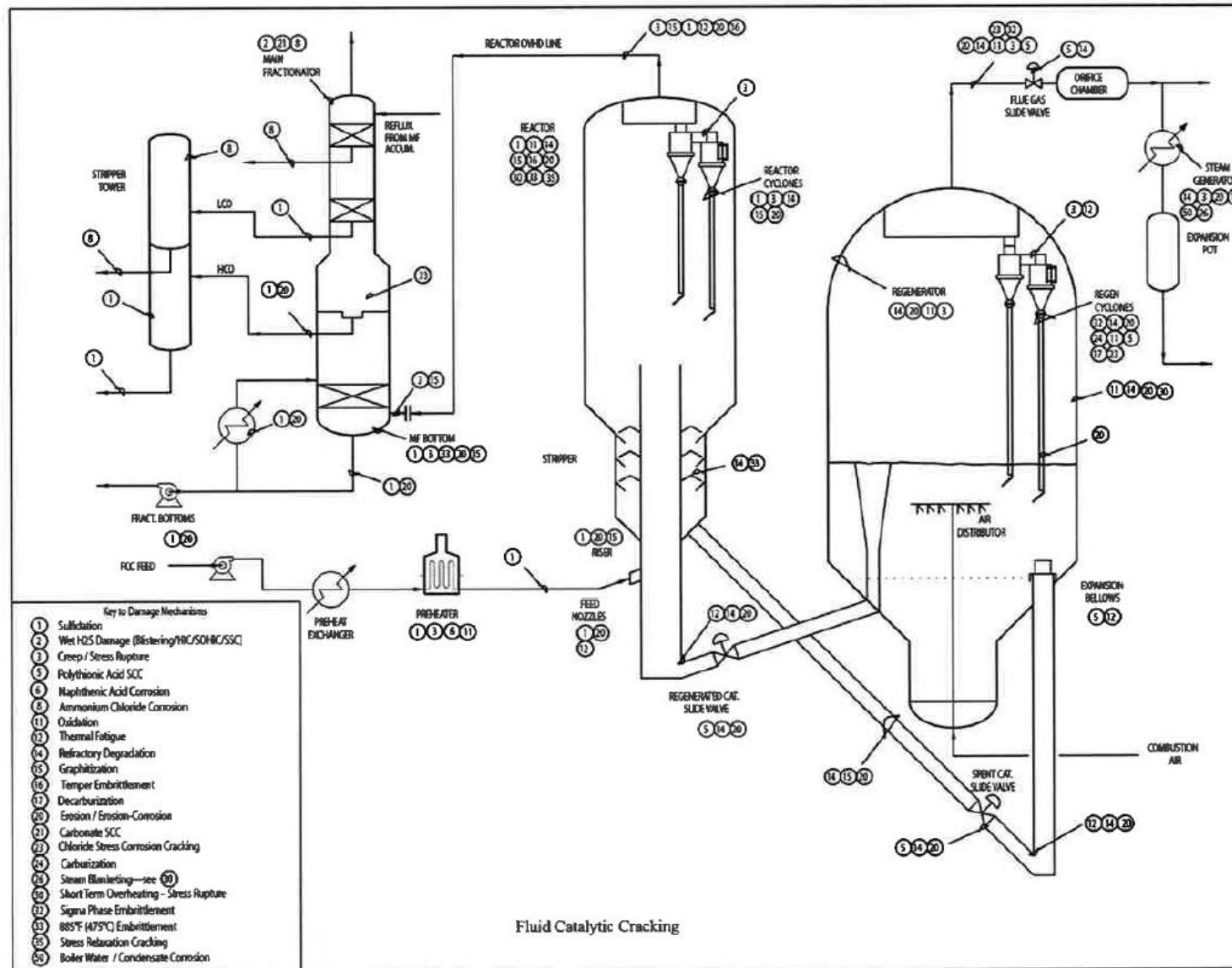
Gli attuali processi di cracking catalitico tendono a massimizzare la resa in benzina impiegando catalizzatori in polvere (Granolumetria 20-100 micron).

La rigenerazione viene effettuata in continuo inviando parte del catalizzatore dal reattore al rigeneratore, e dopo rigenerazione, dal rigeneratore al reattore. Una parte del calore prodotto durante la combustione del coke nel rigeneratore viene utilizzato per compensare la forte endotermicità del cracking, l'altra parte esce come calore sensibile dal rigeneratore e inviato su una caldaia a recupero per produrre vapore (CO-Boiler. **Completa la combustione del CO a CO₂**) La produzione di coke nelle unità moderne è normalmente compresa tra il 3 e 5 % della carica impianto.

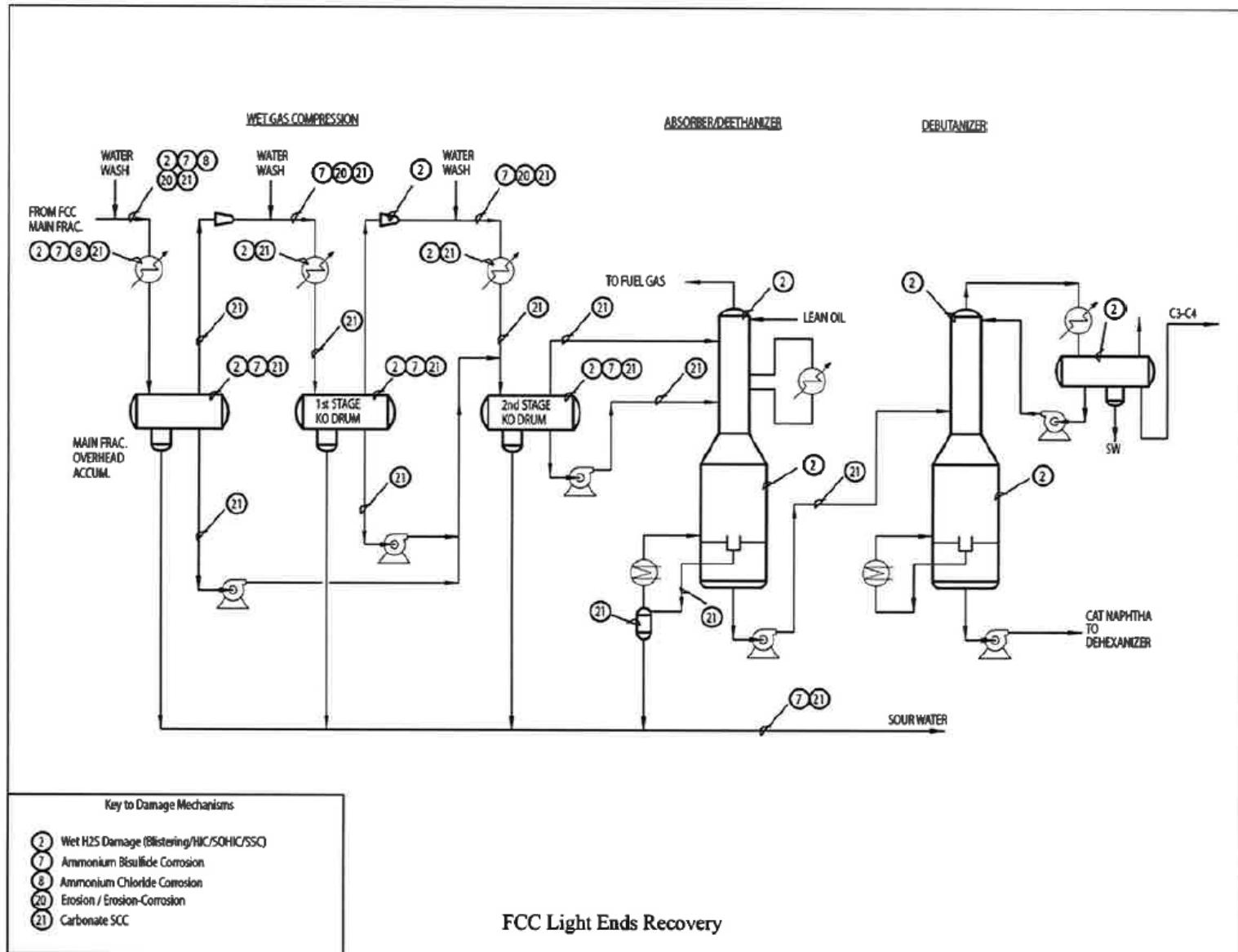
IMPIANTO CRACKING CATALITICO

- La temperatura per la rigenerazione del catalizzatore è in genere tra i 600-780°C con temperature del reattore compresa fra 490-545 °C.
 - **Avvelenamento del catalizzatore:**
 1. Deposito di coke,
 2. Deposito di metalli e di composti basici presenti nella carica,
 3. La continua circolazione determina una usura meccanica che ne altera la porosità (per tale motivo è previsto un reintegro continuo di catalizzatore alternato da spurghi per mantenere una adeguata attività catalitica).
 - Nei processi cracking il reattore e il rigeneratore possono essere affiancati o sovrapposti. I cicloni a doppio stadio sul cielo del reattore e rigeneratore hanno lo scopo di catturare le particelle di catalizzatore trascinati dai vapori o dei gas effluenti.

IMPIANTO CRACKING CATALITICO



IMPIANTO CRACKING CATALITICO



IMPIANTO CRACKING CATALITICO PROBLEMATICHE DI CORROSIONE

- Corrosione per idrogeno solforato,
- Attacco per H_2S umido per presenza di cianuri e sulfuri,
 - Cracking da carbonati,
- Attacco per bisolfuro d'ammonio e cloruro d'ammonio
 - Attacco per ammoniaca,
- Erosione dovuta ai fini del catalizzatore,
- Corrosione per presenza di acidi politionici,
 - Danneggiamento da idrogeno (HIC)
- Corrosione da acidi naftenici

Impianto di Cracking Catalitico - Materiali

- Acciai al carbonio
- Acciai legati 1,25, 2,25 e 5 Cr
- Acciai inossidabili serie AISI 300 (internals reattore e rigeneratore)
- Rivestimenti refrattari antierosione su pareti interne reattore e rigeneratore e internals

PROCESSO DI CONVERSIONE CON IDROGENO

I processi di idroconversione con idrogeno hanno lo scopo di migliorare la qualità delle frazioni pesanti e dei residui producendo prodotti privi di olefine

I processi di idroconversione più comuni sono:

- Mild-hydrocracking,**
- Impianti dewaxing,**
- Impianti di conversione catalitica dei residui.**

Alti consumi di idrogeno per cui di solito abbinato all'impianto vi è una unità di produzione idrogeno; il consumo oscilla tra i 250-400 Nm³ di H₂ per m³ di carica.

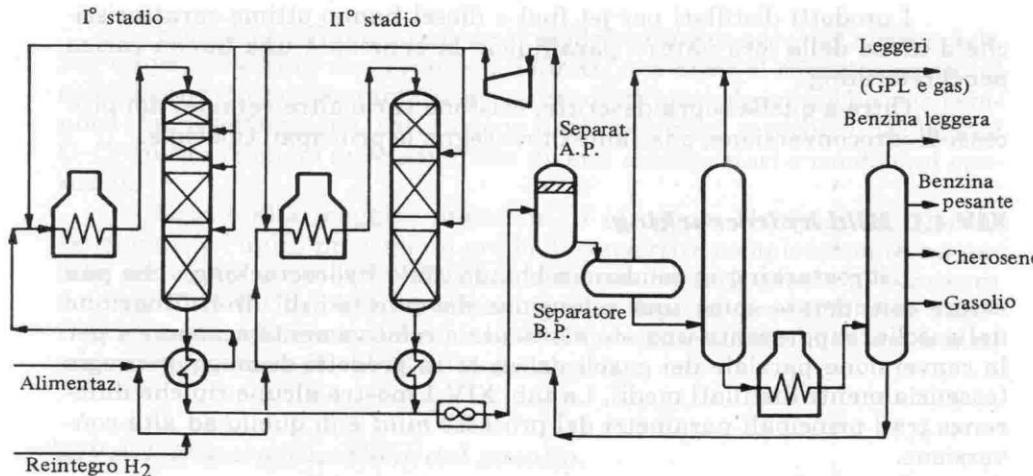
PROCESSO DI CONVERSIONE CON IDROGENO

Scopo dei processi di idrotrattamento/hydrocracking:

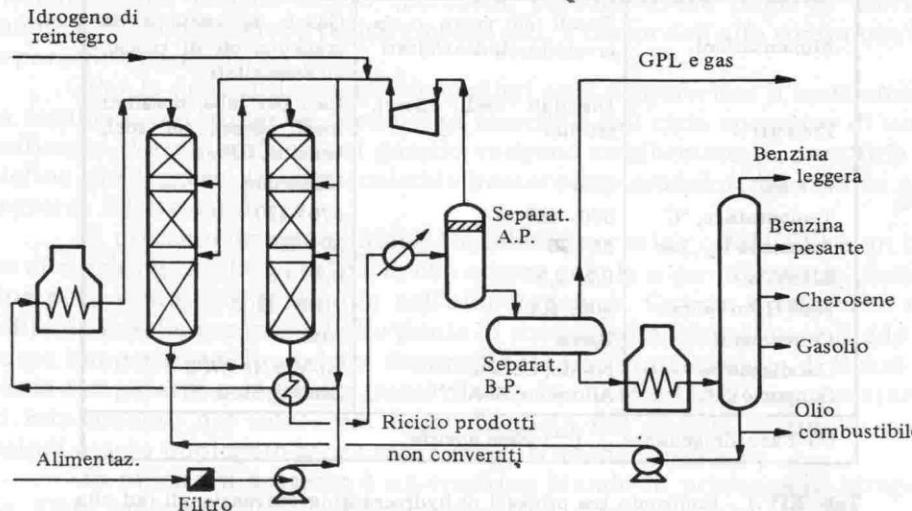
- **Migliorare le qualità dei distillati medi mediante reazioni con idrogeno ad alta temperatura,**
 - **Eliminazione composti solforati, azotati e ossigenati,**
- **Trasformazione degli idrocarburi alto bollenti in idrocarburi saturi più leggeri saturando le olefine,**
 - **Trasformazione dei composti aromatici in cicloparaffine.**

Gli impianti idrocracking sono del tutto analoghi agli impianti di desolforazione con la differenza sostanziale che esistono stadi di reazione in serie e operano con alte pressioni di idrogeno dai 40-100 bar e con temperature tra i 350-400°C

PROCESSO DI CONVERSIONE CON IDROGENO



- Schema di processo di hydrocracking a due stadi.



- Schema di processo hydrocracking a uno stadio con due reattori in serie.

Variabili operative

- Composizione della carica
- Portata dell'alimentazione
- Temperatura e pressione dei reattori

Problematiche di corrosione (da API RP 571)

- Attacco per idrogeno a caldo.

- Attacco per H_2S a caldo.

- Attacco per solfuro d'ammonio e cloruro d'ammonio

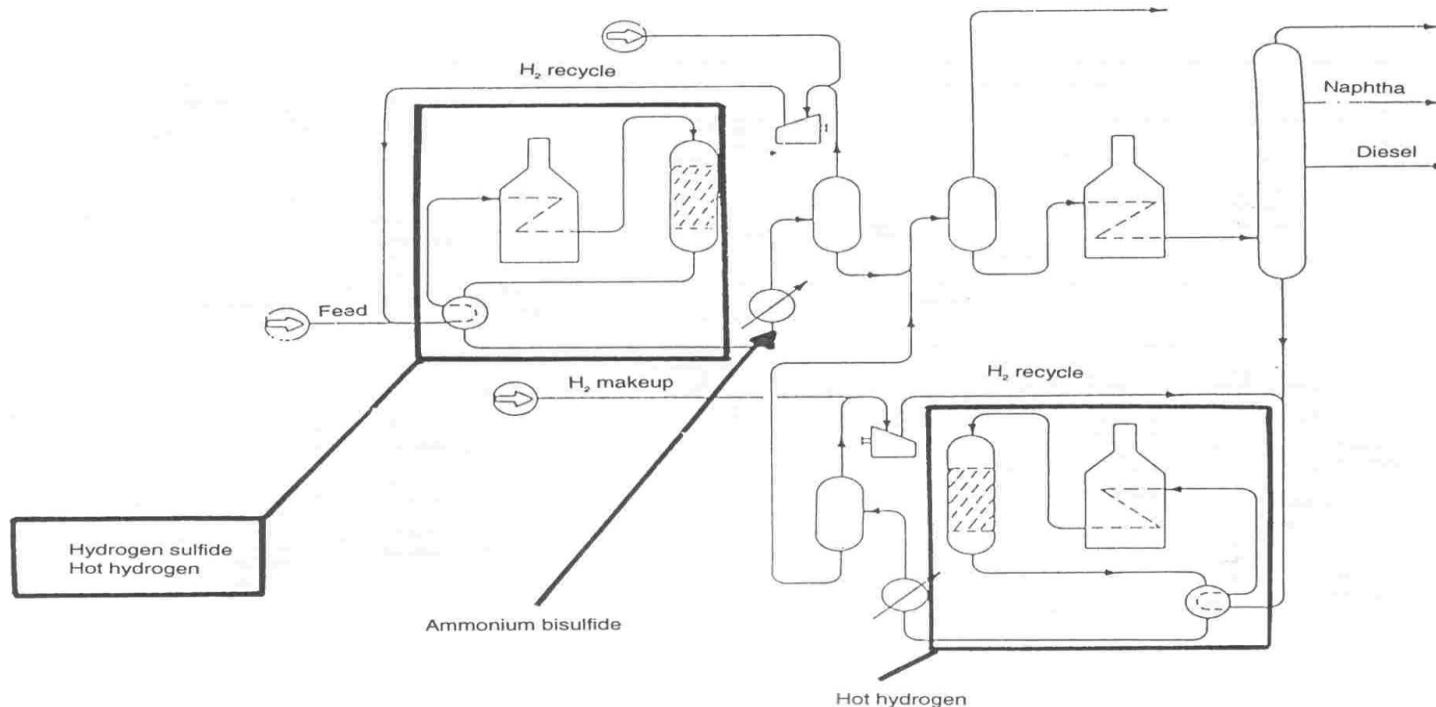
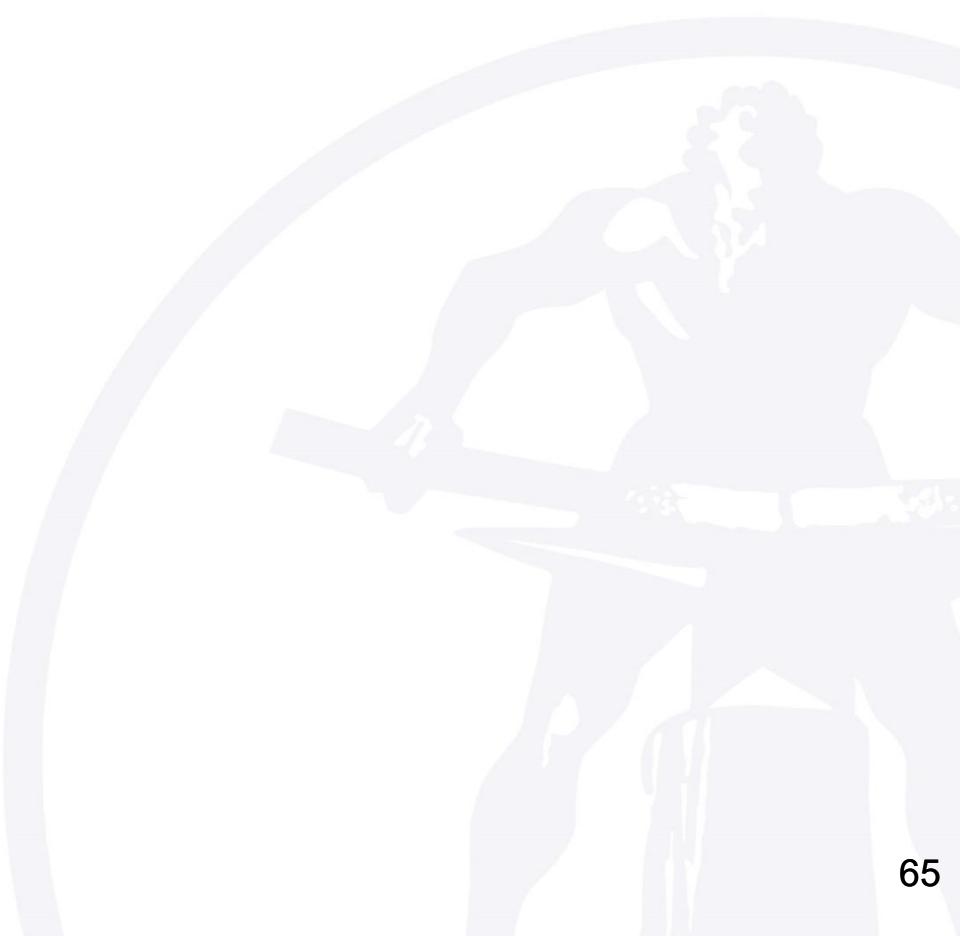


Fig. 3-4 Hydrocracker unit corrosion

Impianti di conversione con idrogeno

- Acciaio al carbonio
- Acciai legati al cromo
- Acciai inossidabili austenitici (placcature)



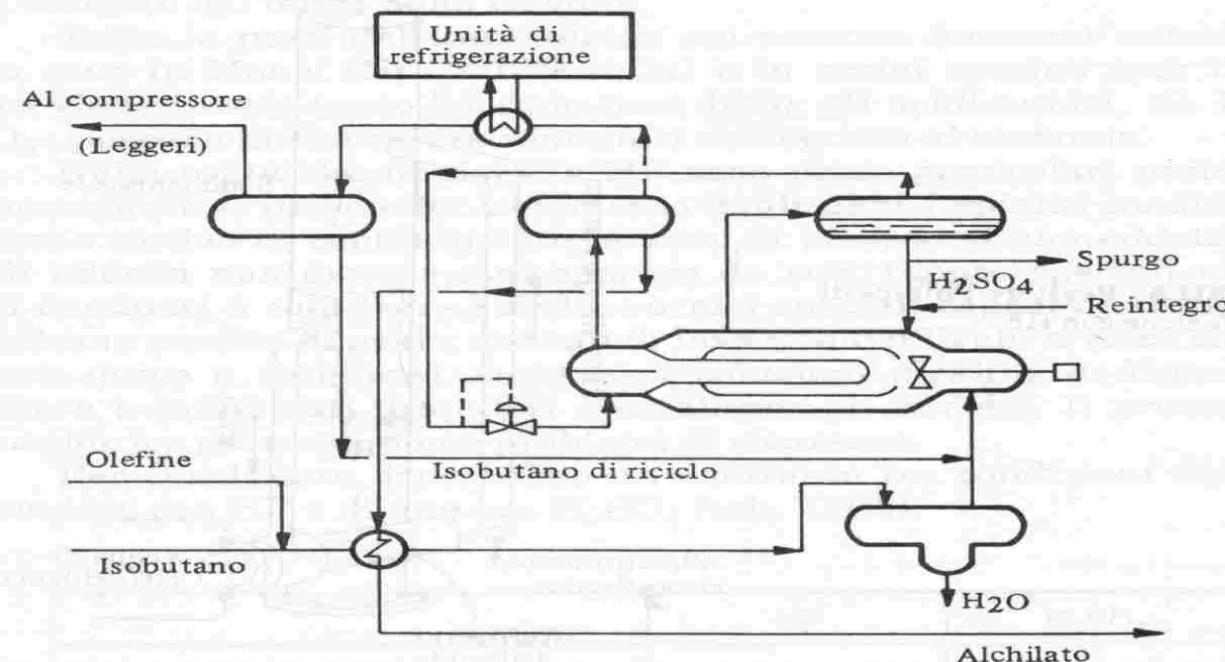
IMPIANTO ALCHILAZIONE

Ha lo scopo fondamentale di ricomporre in benzina parte del GPL olefinico prodotto dal FCC; inoltre la benzina alchilata ottenuta è ricca di isoottano e isoepano componenti che arricchiscono il RON delle benzine.

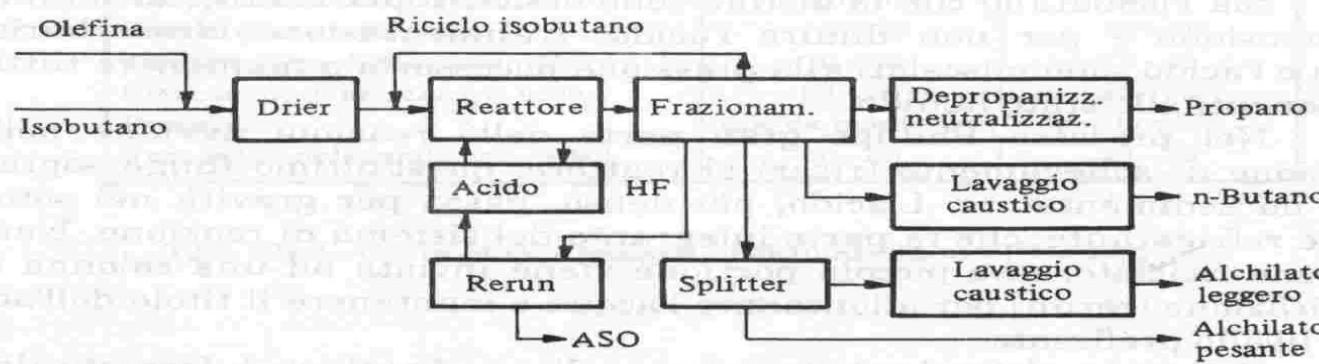
Gli impianti di alchilazione vengono usati anche nell'industria petrolchimica in particolar modo per alchilare il benzene e gli alchilbenzeni. I catalizzatori usati per tale impianto sono HF e H_2SO_4

Le reazione di alchilazione avvengono a bassa temperatura; essa evita la formazione di sottoprodoti secondari e azeotropi che rallenterebbero notevolmente le reazioni di isomerizzazione. Le cariche devono essere essicate per evitare di introdurre in impianto acqua che diluirebbe l'acido rendendolo fortemente corrosivo. Il contenuto di H_2O nell'acido in circolazione non deve superare il 2%, la purezza dell'acido non deve scendere sotto il 92% per avere una adeguata attività di conversione.

IMPIANTO ALCHILAZIONE



Schema semplificato del processo di alchilazione con H_2SO_4



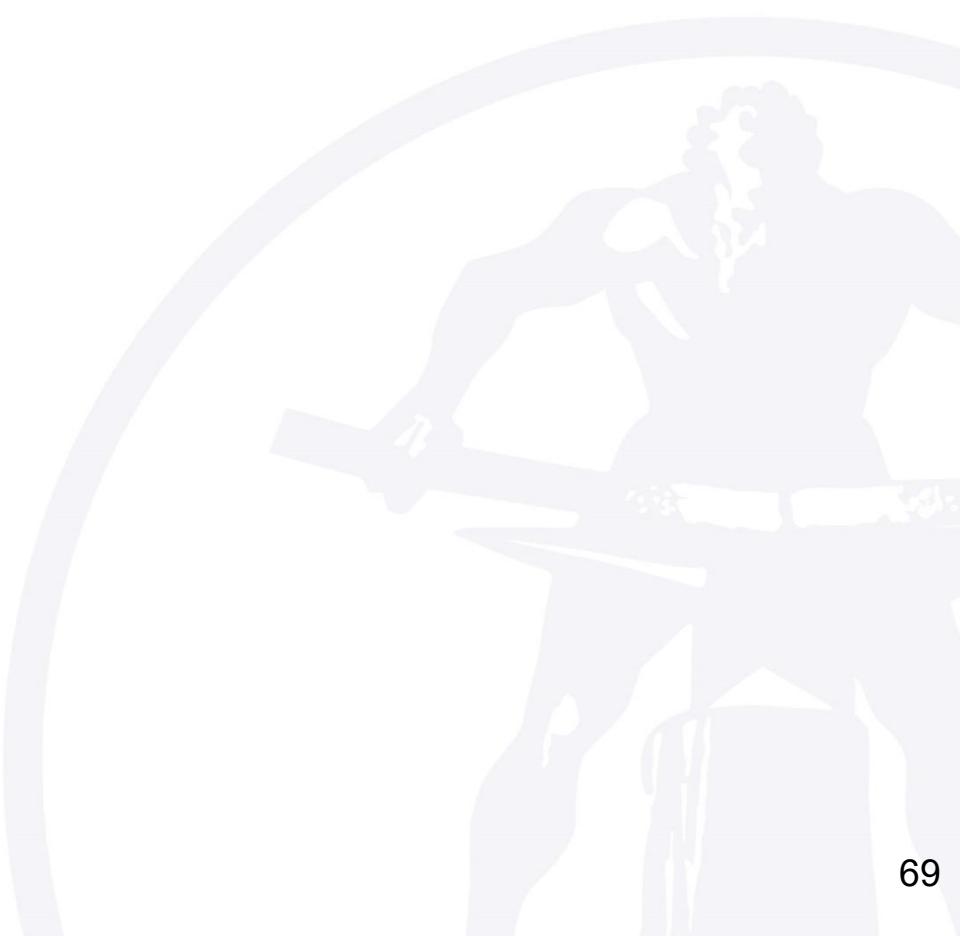
- Schema a blocchi del processo di alchilazione con HF.

Variabili operative

- Qualità della carica
- Temperatura di reazione
- Rapporto isobutano/olefine
- Velocità spaziale dell'olefina
- Concentrazione dell'acido
- Rapporto acido/idrocarburi

Variabili operative

- **Velocità spaziale dell'olefina**
- **Concentrazione dell'acido**
- **Rapporto acido/idrocarburi**



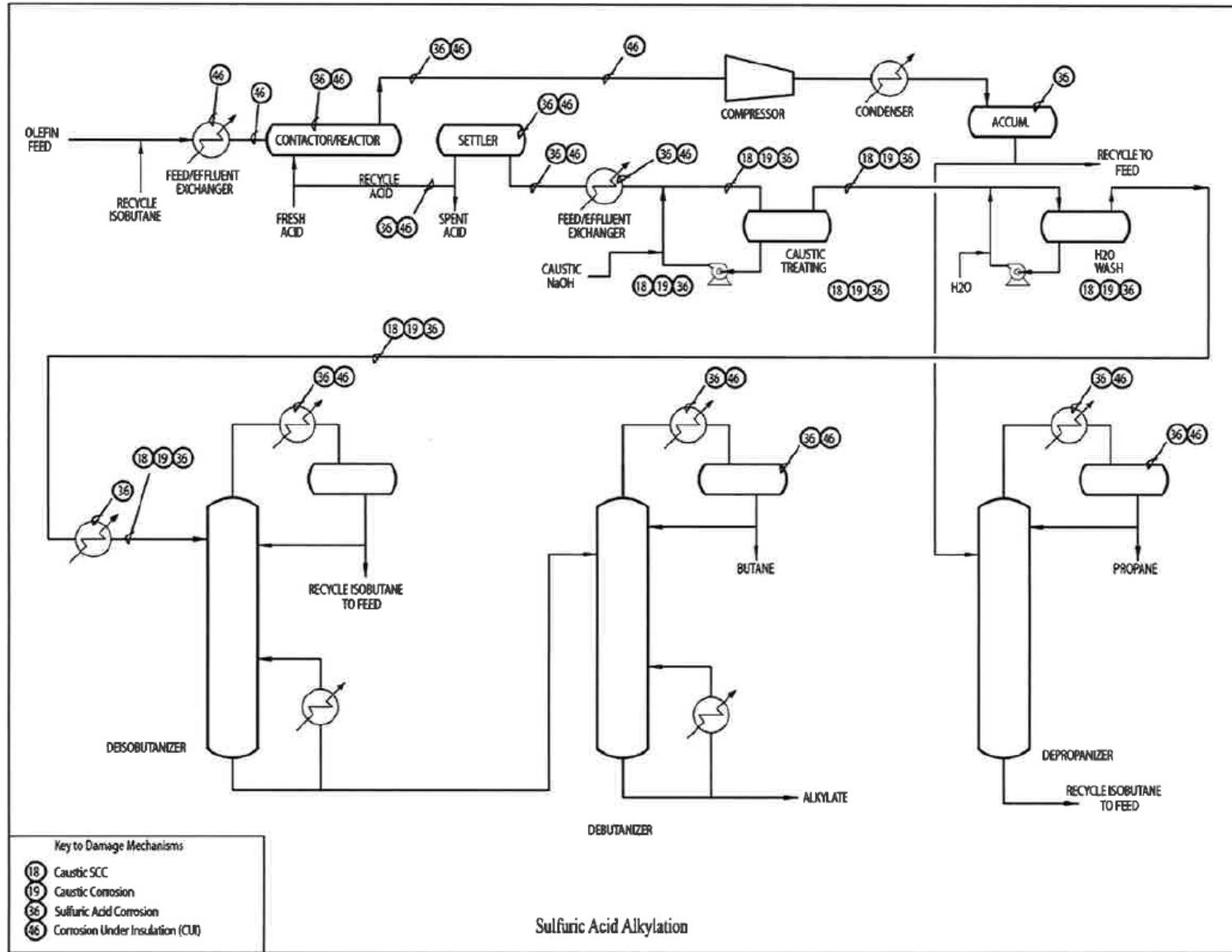
Problematiche di corrosione (da API RP 571)

Corrosione per presenza di acido diluito sui sistemi di rigenerazione acido, in particolar modo nelle zone scarsamente investite dal flusso.

In tutte le parti d'impianto ove si possono formare miscele HF - acqua si consiglia di utilizzare Monel (Ni 63-70% e Cu), per H_2SO_4 si utilizza acciaio inox tipo AISI 316 oppure Lega 20

E' fondamentale per la buona gestione dell'impianto assicurarsi che la carica sia essiccata, in tal modo i problemi di corrosione vengono ridotti notevolmente.

Problematiche di corrosione (da API RP 571)

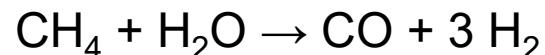


Steam reforming (produzione idrogeno)

Come visto in precedenza, la domanda di idrogeno di una raffineria è alta. Alcuni impianti (es. Reforming) producono idrogeno come elemento secondario, ma molto spesso non basta a soddisfare le richieste degli impianti di idroconversione.

Per questo motivo si ha bisogno di un impianto che produca idrogeno in quantità significative.

Il più utilizzato è lo steam reforming, che permette di utilizzare i tagli leggeri delle distillazioni per trasformarli in idrogeno mediante la reazione con vapore d'acqua.



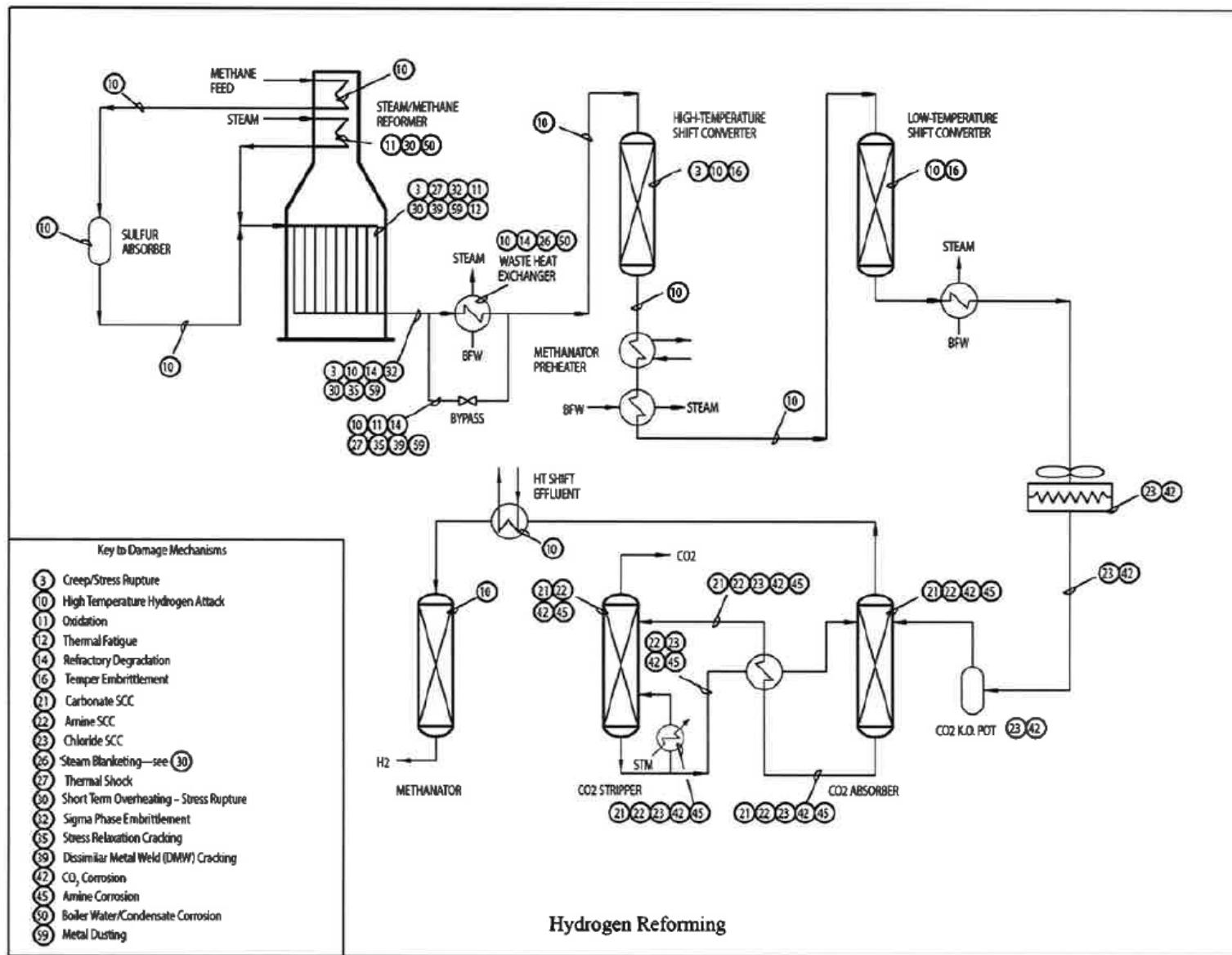
La reazione soprastante avviene ad una temperatura compresa tra i 700 e i 1000°C, all'interno di un particolare tipo di forno chiamato forno catalitico.

Steam reforming (produzione idrogeno)

Come prodotto di “scarto” l'impianto forma anidride carbonica che viene spesso lavorata in un processo di assorbimento mediante soluzione carbopotassica.

L'idrogeno prodotto invece viene affinato nella sezione di PSA (Pressure Swing Absorption) ed inviato infine agli impianti di idroconversione.

Steam reforming (produzione idrogeno)



IMPIANTO STEAM REFORMING - PROBLEMATICA DI CORROSIONE

- Cracking da carbonati
- Scorrimento viscoso
- Attacco da idrogeno ad alta temperatura
- Tensocorrosione da cloruri
- Corrosione da CO e CO₂

IMPIANTO STEAM REFORMING - MATERIALI

- Acciaio al carbonio
- Acciaio legato al 1,25, 2,25 Cr
- Acciaio inossidabile austenitico serie 300
 - Leghe di nichel (es. Incoloy 800)
- Leghe speciali Ni-Cr (es. Manauriti) per i tubi catalitici

Lavaggio amminico (addolcimento gas)

Gli impianti di lavaggio amminico hanno il compito di rimuovere l'idrogeno solforato presente nelle correnti idrocarburiche, attraverso l'assorbimento selettivo operato dalle ammine.

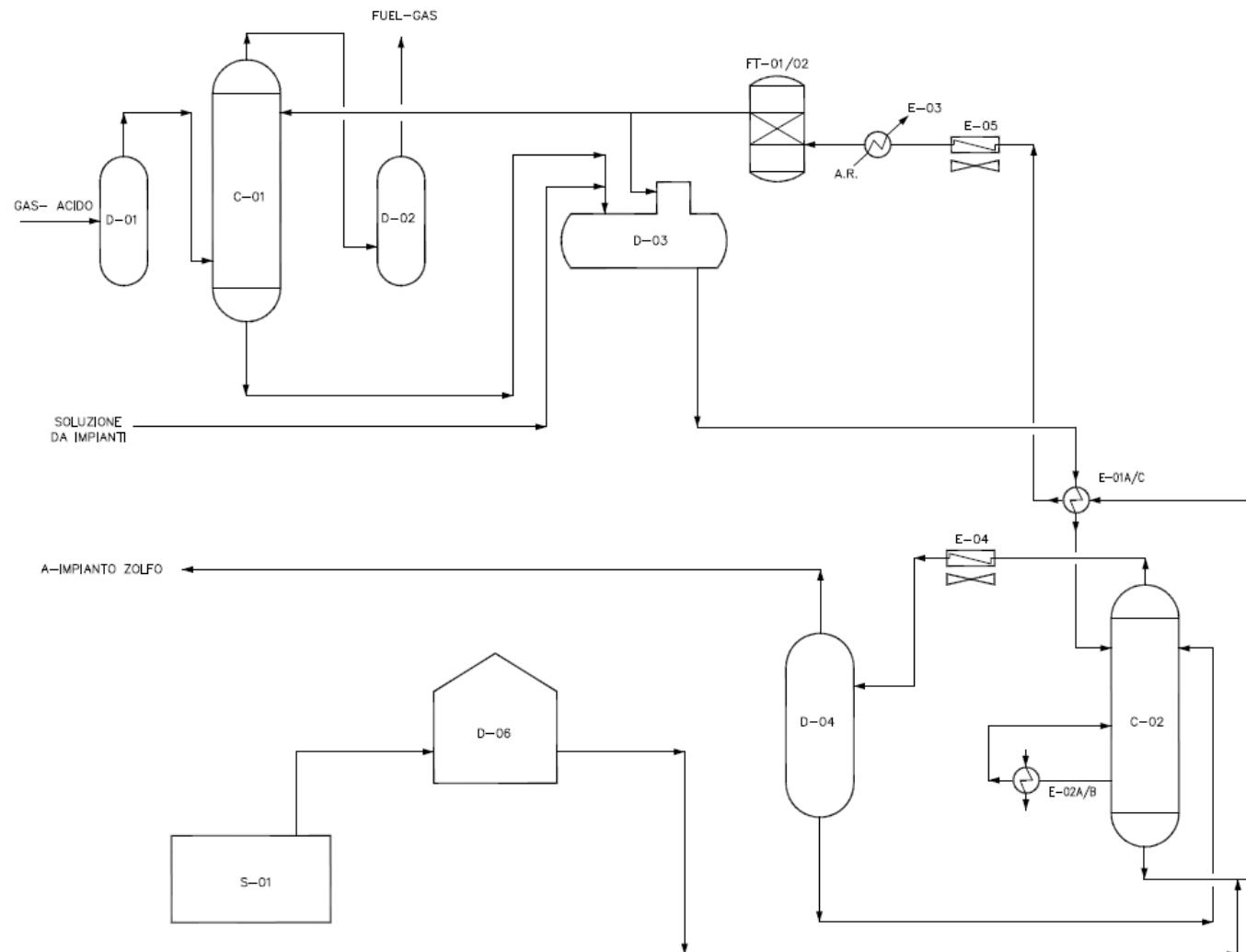
Le molecole utilizzate più spesso sono le seguenti:

- MDEA (Metil-Di-Etanol-Ammina)
- DEA (Di-Etanol-Ammina)

Ma sono utilizzate anche altri tipi di alcanolammine: DIPA (Diisopropanolammina), MEA e DGA (Diglycolamine).

La bassa stabilità termica di alcune e il prezzo di altre, però ne limita l'utilizzo.

Lavaggio amminico (addolcimento gas)

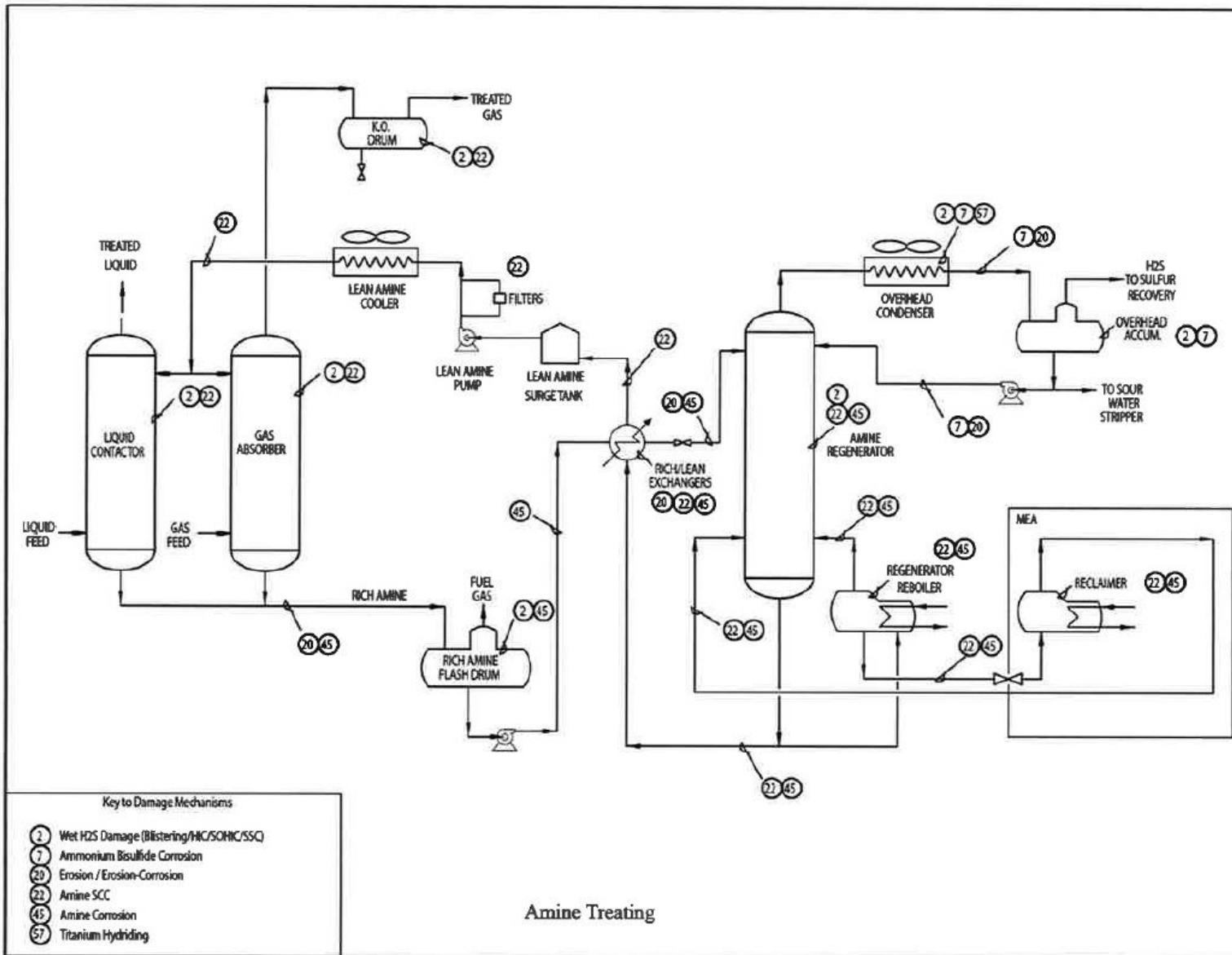


Lavaggio amminico (addolcimento gas)

Per limitare i costi ed evitare quindi il reintegro di ammina fresca, gli impianti di addolcimento gas o lavaggio amminico, sono spesso dotati di una sezione di rigenerazione dove la soluzione di ammina ricca (contenente idrogeno solforato) viene strippata in una colonna detta rigeneratrice.

In questa fase bisogna avere cura di mantenere il profilo della temperatura costante senza superare il limite di decomposizione della stessa, altrimenti potremmo avere un ambiente aggressivo verso le membrature a pressione.

Lavaggio amminico (addolcimento gas)



IMPIANTO DI LAVAGGIO AMMINICO - PROBLEMATICHE DI CORROSIONE

- Corrosione e tensocorrosione da ammina
- Corrosione e tensocorrosione da acque acide (wet H_2S)
 - Corrosione da bisolfuro d'ammonio

IMPIANTI LAVAGGIO AMMINICO- MATERIALI

- Acciaio al carbonio con impegno esteso di PWHT per mitigare le problematiche di tensocorrosione
- Acciaio inossidabile austenitico per placcatura della colonna di rigenerazione

Impianto Zolfo

L'impianto di recupero zolfo (SRU) ha lo scopo di convertire l'idrogeno solforato formatosi negli impianti di raffineria in zolfo elementare, che andrà quindi stoccatto ed utilizzato da altri utilizzatori (es. industria cosmetica, agroalimentare, fertilizzanti, ecc.)

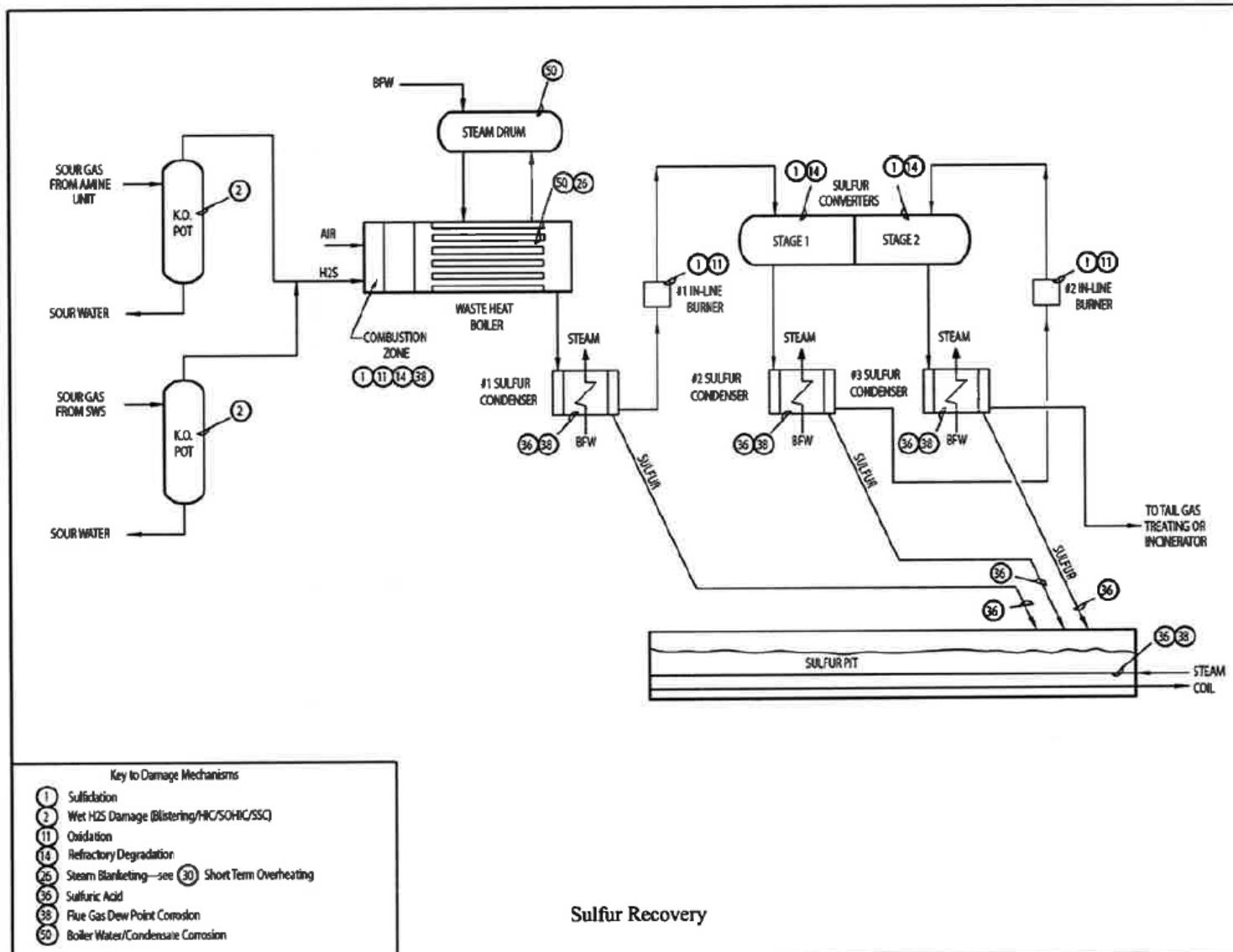
Il processo più comune utilizzato è il processo CLAUS.

L'idrogeno solforato viene ossidato ad anidride solforosa mediante combustione in un reattore termico, con atmosfera fortemente ossidante (iniezione di aria e ossigeno).

La corrente prodotta viene quindi raffreddata ed inviata ai reattori catalitici di conversione ed ulteriormente raffreddata. Quindi l'operazione viene ripetuta ed infine la corrente arriva al condensatore finale.

Durante ogni fase di raffreddamento, una parte dello zolfo elementare formatosi si condensa e viene inviato alla vasca di raccolta e di qui alle pensiline di carico.

Impianto Zolfo



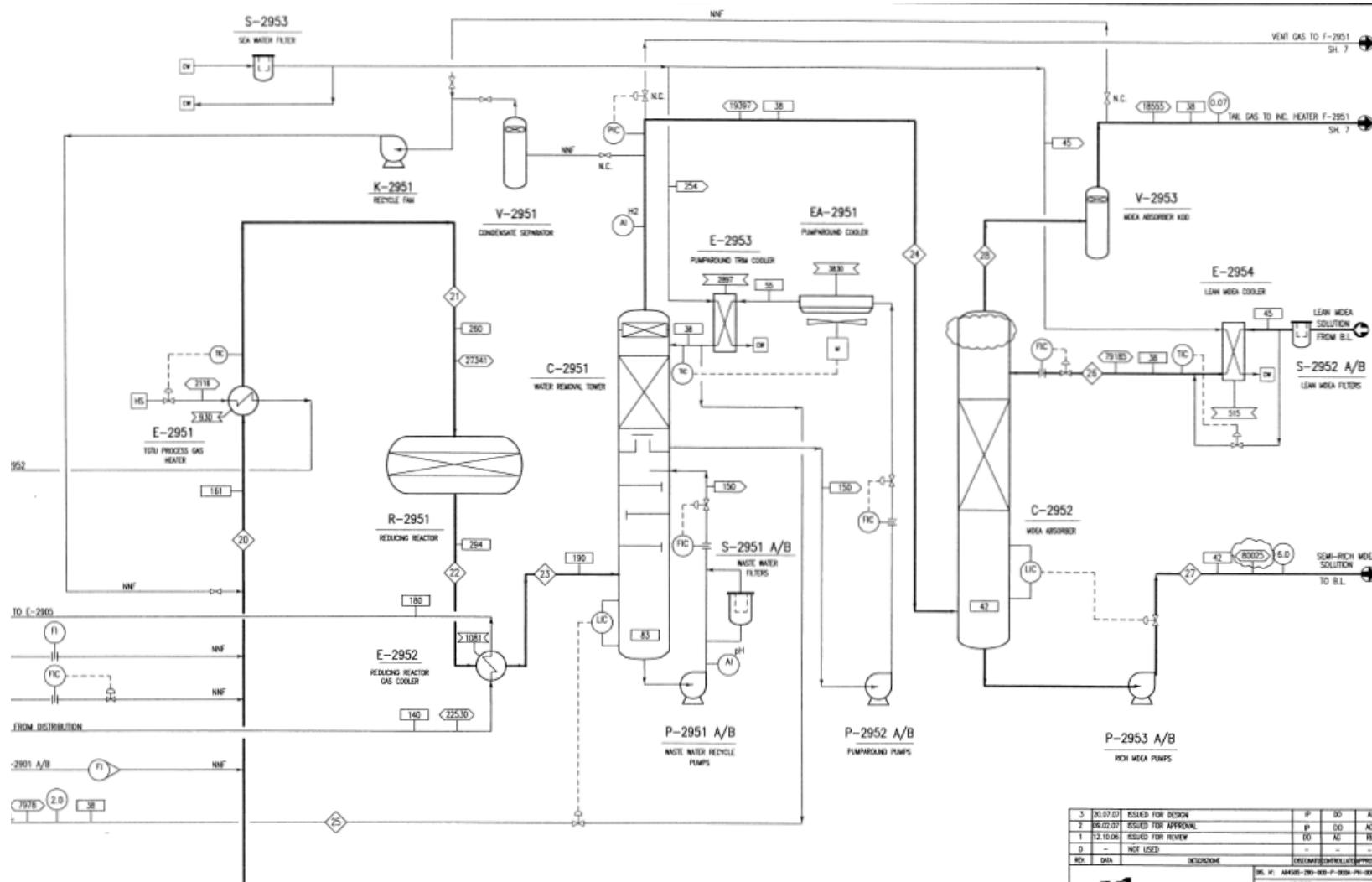
Impianto Zolfo

Ormai è prassi soprattutto nelle raffinerie di installare a valle dell'impianto zolfo l'impianto di trattamento gas di coda, per poter così migliorare la resa di conversione di idrogeno solforato, riducendo l'anidride solforosa non reagita nuovamente in idrogeno solforato ed inviarlo così in alimentazione all'impianto zolfo.

Come il CLAUS è l'impianto tipico di recupero zolfo, così lo SCOT (Shell Claus Offgas Treatment) è l'impianto tipico di trattamento gas di coda.

I gas rimanenti vengono poi inceneriti in un forno inceneritore e liberati in atmosfera.

Impianto Zolfo



IMPIANTO DI RECUPERO ZOLFO - PROBLEMATICA DI CORROSIONE

- Sulfidazione ad alta temperatura
- Corrosione e tensocorrosione da acque acide (wet H₂S)
 - Corrosione da acido solforico
 - Corrosione da condensazione acida (flue gas)

IMPIANTO RECUPERO ZOLFO - MATERIALI

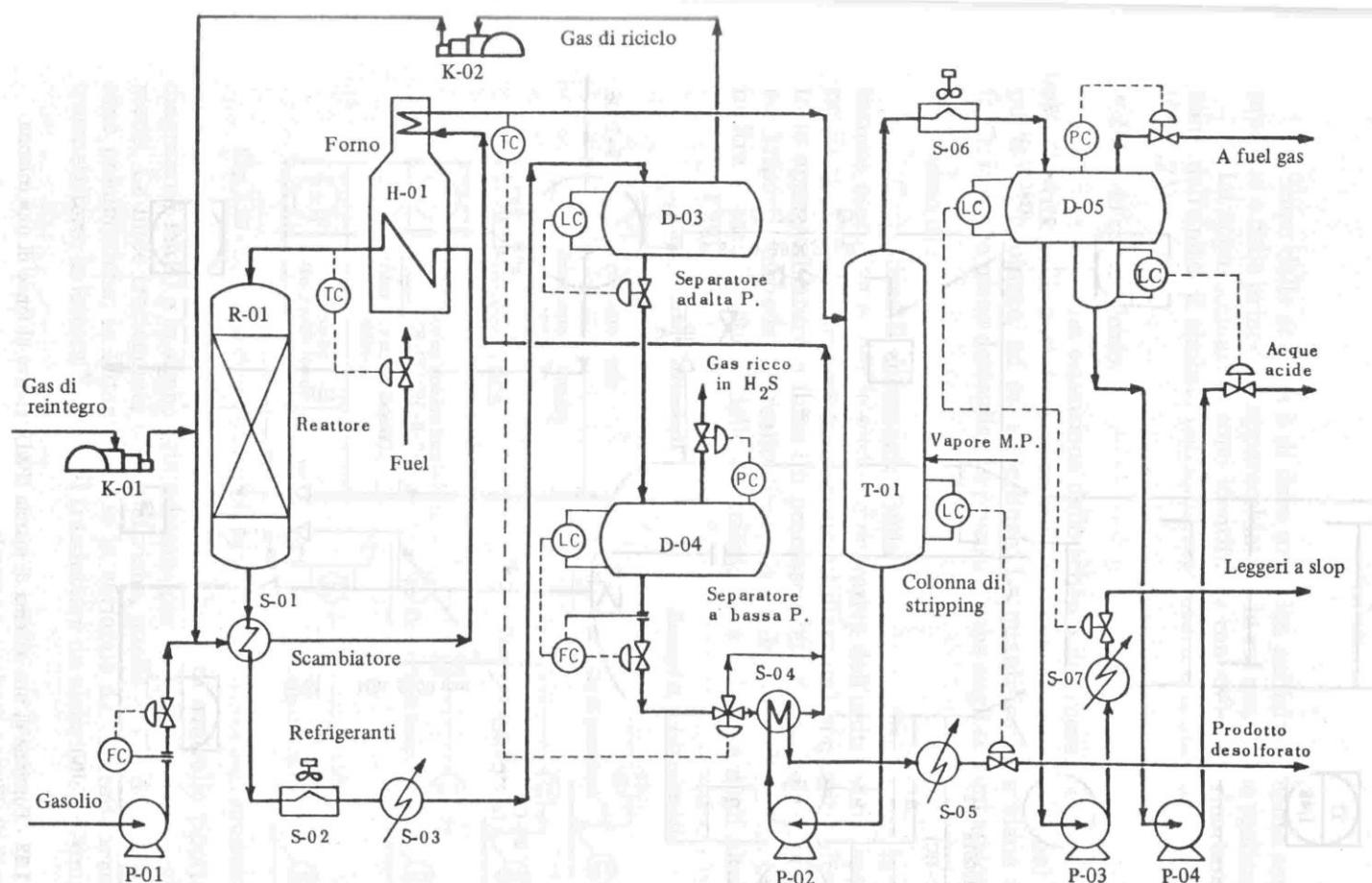
- Acciaio al carbonio
- Impiego di rivestimenti refrattari



Documentazione di processo-Schema di processo - PFD

Comprende le principali apparecchiature e macchine nelle quali si realizzano le operazioni fondamentali del processo. Le apparecchiature sono rappresentate secondo una rappresentazione simbolica definita. Vengono riportati T. P. e gli stream di processo. Non vengono indicate la strumentazione e la linea dei servizi.

Documentazione di processo-Schema di processo - PFD



- Schema di processo parzialmente strumentato di un impianto di idrodesolforazione catalitica del gasolio. Le singole delle apparecchiature sono, nella pratica, precedute dal numero identificativo dell'unità (ad es. H-2301).

Documentazione di processo-Schema meccanico - PID

E' il documento ufficiale per la progettazione esecutiva e per la gestione operativa dell'unità viene comunemente chiamato P&ID (piping and instrument diagram).

Sono riportate tutte le apparecchiature le linee di processo e dei servizi compreso quelle utilizzate per l'avviamento. Riporta inoltre le caratteristiche delle tubazioni delle valvole e degli altri accessori. Per i sistemi di controllo si adotta la simbologia ufficiale della strumentazione; che permette anche di chiarire la localizzazione degli strumenti (linee tratteggiate sono elettriche, quelle con doppia barra sono pneumatiche, la lettera T dopo la variabile da controllare indica il trasmettitore la lettera Y dopo la variabile da controllare indica il trasduttore di segnale da elettrico a pneumatico, la lettera C dopo la variabile da controllare indica il controllore).

Documentazione di processo-Schema meccanico - PID

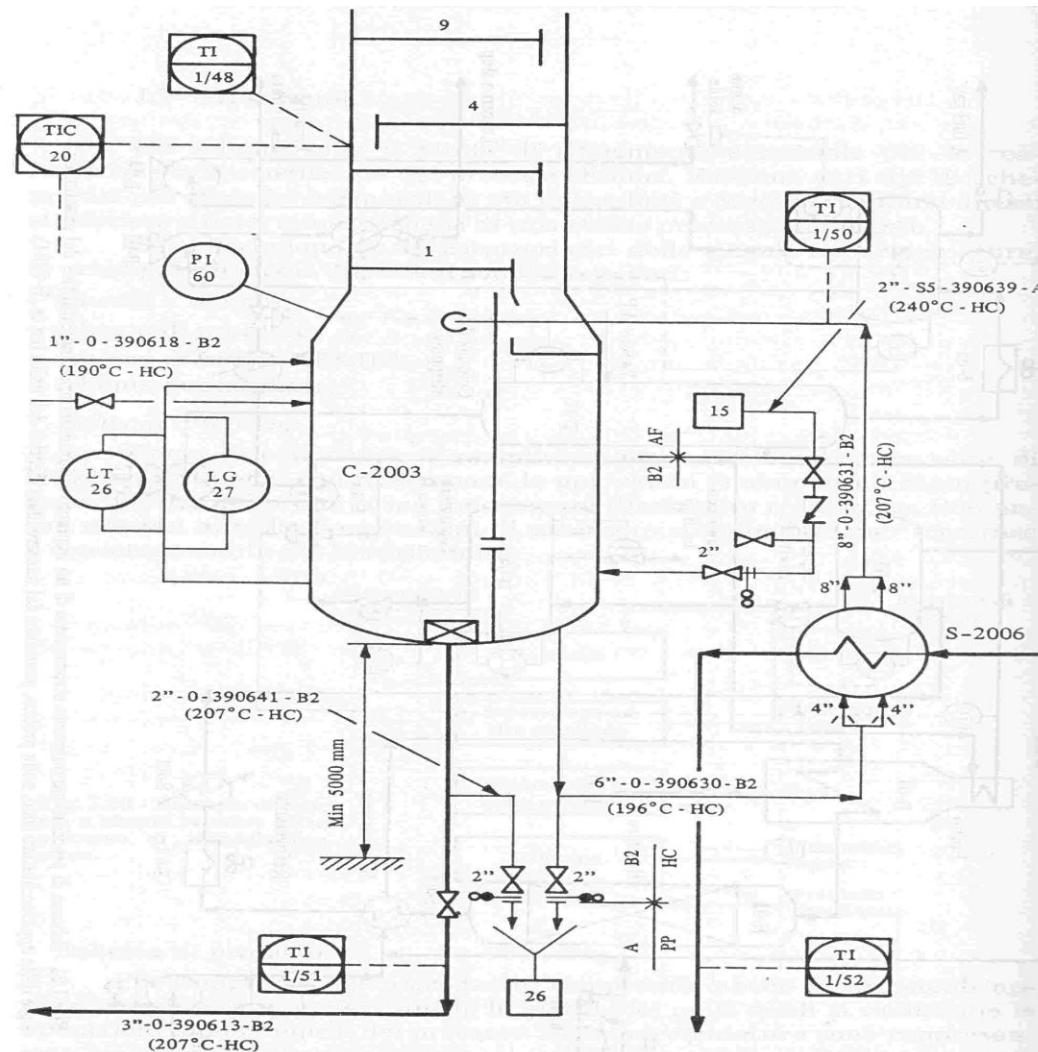


Fig. 1.22 - Porzione di uno schema di marcia (P&I) relativo al fondo di una colonna dotata di ribollitore a circolazione naturale.

Documentazione di processo-Schema meccanico - PID

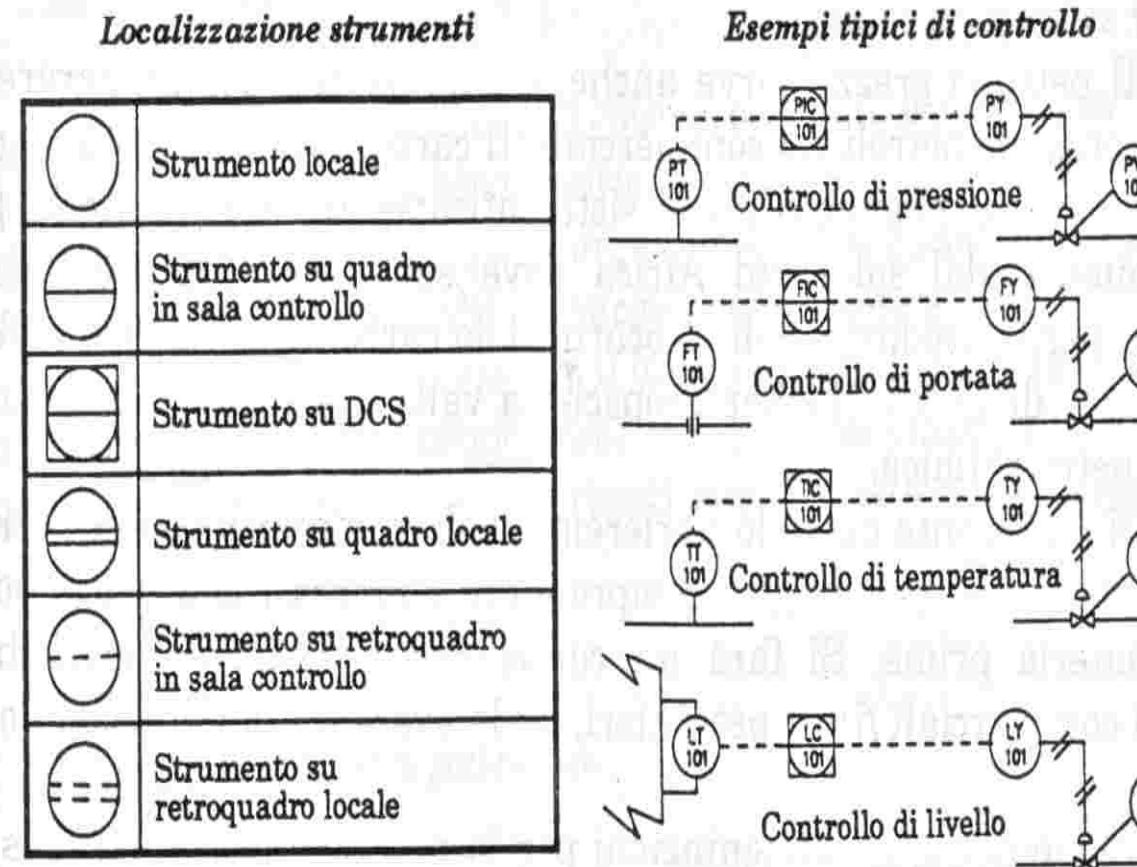


Fig. 1.28 - Esempi di controllo e simbologia per la localizzazione degli strumenti.