

# Etilene e propilene

## 10.5.1 Etilene

### Proprietà

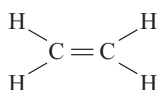
L'etilene ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) è il principale precursore nella sintesi di molti prodotti petrolchimici e di prodotti finiti come plastiche, resine, fibre, ecc. Il suo nome IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) è etene.

### Proprietà fisiche

L'etilene è un gas infiammabile, incolore, con un leggero odore. La **tab. 1** riassume le sue proprietà fisiche, termodinamiche e di trasporto; ulteriori proprietà possono essere trovate in bibliografia (Harrison e Douslin, 1971; Starling, 1973; Bonscher *et al.*, 1974; Vargaftik, 1975; Douslin e Harrison, 1976; TRC, Thermodynamics Research Center, 1986; Jacobsen, 1988).

### Proprietà chimiche

L'etilene è un intermedio molto reattivo ed è per questo utilizzato in molte reazioni chimiche. La chimica dell'etilene è principalmente basata sul suo doppio legame, il quale reagisce prontamente per formare idrocarburi saturi e loro derivati, e polimeri. L'etilene è una molecola planare con una distanza di legame tra i due atomi di carbonio pari a 1,34 Å, che è più corta rispetto alla lunghezza di 1,53 Å del legame C—C (legame  $\sigma$ ) dell'etano, una molecola satura.



Nell'etilene gli atomi di carbonio sono ibridizzati  $sp^2$ . Ciascun atomo di carbonio utilizza due orbitali  $sp^2$  per formare legami  $s$  con due atomi di idrogeno. I due rimanenti orbitali  $sp^2$ , uno su ciascun atomo di carbonio, si sovrappongono per formare un legame  $\sigma$  tra i due atomi

di carbonio. I due orbitali  $2p$  non ibridizzati, uno su ciascun atomo di carbonio, formano un legame molecolare  $\pi$ . Il doppio legame dell'etilene è quindi composto da una componente  $\sigma$  e una componente  $\pi$ .

Secondo la teoria degli orbitali molecolari, gli orbitali  $2p$  si ricombinano per formare un orbitale  $\pi$  e un orbitale  $\pi^*$ ; nell'etilene, tuttavia, in condizioni normali, solo l'orbitale  $\pi$  è occupato. Gli elettroni in un legame  $\pi$  sono legati più debolmente e sono più facilmente polarizzabili che in un legame  $\sigma$ . L'energia del doppio legame carbonio-carbonio ( $\sigma+\pi$ ) è pari a 611 kJ/mol, inferiore a due volte l'energia di dissociazione del legame C—C ( $\sigma$ ) dell'etano, pari a 736 kJ/mol. L'energia di dissociazione del legame C—H è 451 kJ/mol e la sua acidità, in termini di costante di dissociazione  $K_a$ , è pari a circa  $10^{-45}$ . L'etilene reagisce con specie elettrofile come acidi forti ( $\text{H}^+$ ), alogeni, agenti ossidanti, ma non con specie nucleofile come i reagenti di Grignard e le basi. Per i meccanismi fondamentali di queste reazioni si rimanda alla bibliografia (Sykes, 1975; Carey, 1987). Alcune importanti reazioni sono discusse qui di seguito; altre reazioni non incluse nell'elenco sono principalmente di interesse accademico e vengono trattate in modo esteso in altri testi (Miller, 1969; Kniel *et al.*, 1980).

### Polimerizzazione

La polimerizzazione è una delle principali reazioni dell'etilene e il polietilene è il suo principale polimero:  $n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{-}$ . Etilene di elevata purezza (>99,9%) viene polimerizzato, a specifiche condizioni di temperatura e pressione, in presenza di un iniziatore o catalizzatore. La reazione è esotermica e in essa vengono impiegati sia iniziatori omogenei (radicalici o cationici) sia iniziatori eterogenei (catalizzatore solido; Miller, 1969; Reichert e Geiseler, 1983; Ulrich, 1988). Il peso molecolare dei prodotti varia da poche centinaia a pochi milioni di unità di massa atomica.

tab. 1. Proprietà fisiche dell'etilene

PROPRIETÀ	VALORE
Peso molecolare, u	28,0536
Punto triplo	
Temperatura, °C	-169,164
Pressione, kPa	0,12252
Calore latente di fusione, kJ/mol	3,353
Punto normale di congelamento	
Temperatura, °C	-169,15
Calore latente di fusione, kJ/mol	3,353
Punto normale di ebollizione	
Temperatura, °C	-103,71
Calore latente di vaporizzazione, kJ/mol	13,548
Densità del liquido	
mol/l	20,27
$d_4^{-104}$	0,566
Calore specifico del liquido, J/mol·K	67,4
Viscosità del liquido, mPa·s (=cP)	0,161
Tensione superficiale del liquido, mN/m (=dyn/cm)	16,4
Calore specifico del gas ideale a 25 °C, J/mol·K	42,84
Punto critico	
Temperatura, °C	9,194
Pressione, kPa	5.040,8
Densità, mol/l	7,635
Fattore di compressibilità	0,2812
Calore di combustione superiore a 25 °C, MJ/mol	1,411
Limiti di infiammabilità a pressione atmosferica e a 25 °C	
Limite inferiore in aria, % molare	2,7
Limite superiore in aria, % molare	36,0
Temperatura di autoignizione in aria a pressione atmosferica, °C	490
Fattore acentrico di Pitzer	0,278
Momento di dipolo, D	0,0
Entalpia standard di formazione a 25 °C, kJ/mol	52,3
Energia libera di Gibbs standard di formazione a 25 °C per il gas ideale a pressione atmosferica, kJ/mol	68,26
Solubilità in acqua a 0 °C e 101 kPa, ml/ml H <sub>2</sub> O	0,226
Velocità del suono a 0 °C e 409,681 kPa, m/s	224,979
Entropia standard di formazione, J/mol·K	219,28
Capacità termica standard, J/mol·K	42,86

Quattro tipi di reazione sono di importanza commerciale nella produzione di polietilene:

- polimerizzazione via radicale libero ad alta pressione (60-350 MPa) utilizzando ossigeno, perossido o altri ossidanti forti come iniziatori, a temperature fino a 350 °C. Queste producono polietilene a bassa densità (Low-Density PolyEthylene, LDPE), un polimero ramificato con densità comprese tra 0,91 e 0,94 g/cm<sup>3</sup>;
- polimerizzazione a bassa pressione (0,1-20 MPa) e temperature comprese tra 50 e 300 °C, mediante catalizzatori eterogenei come ossido di molibdeno o ossido di cromo su supporti inorganici. Queste sono utilizzate per produrre polietilene ad alta densità (High-Density PolyEthylene, HDPE), che è più lineare, con densità comprese tra 0,94 e 0,97 g/cm<sup>3</sup>;
- polimerizzazione a bassa pressione con catalizzatori

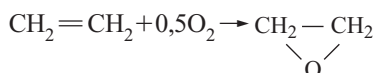
ionici, mediante catalizzatori di Ziegler (alluminioalchili e alogenuri di titanio);

- polimerizzazione a bassa pressione con catalizzatori di Ziegler su supporti inorganici.

Un importante progresso nella polimerizzazione dell'etilene è il processo LDPE semplificato a bassa pressione. La pressione varia tra 0,7 e 2,1 MPa con temperature inferiori a 100 °C. La reazione avviene in fase gassosa anziché in fase liquida come nella sintesi LDPE convenzionale. Queste nuove tecnologie necessitano di etilene ultrapuro e molte possono utilizzare catalizzatori metallocenici (Bennett, 1999). Le proprietà fisiche dei polimeri possono essere modificate copolimerizzando etilene con altri composti, come olefine superiori, anidride maleica, ecc. In generale, la linearità di un polimero ne aumenta la resistenza, mentre la ramificazione ne aumenta la durezza.

### Ossidazione

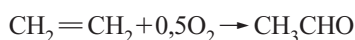
L'ossidazione dell'etilene produce ossido di etilene:



La reazione è condotta su un catalizzatore d'argento metallico supportato, a 250-300 °C e 1-2 MPa.

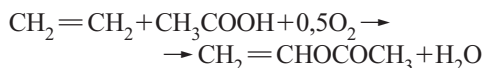
Per produrre glicole etilenico, l'ossido di etilene viene a sua volta fatto reagire con etilene in presenza di un eccesso di acqua e di un catalizzatore acido a basse temperature (50-70 °C), con successiva idrolisi a temperature relativamente alte (140-230 °C) e pressioni moderate (2-4 MPa). A basse concentrazioni d'acqua, si ottiene glicole polietilenico.

L'acetaldeide può essere ottenuta mediante il processo Wacker, in cui viene utilizzato un sistema omogeneo  $\text{CuCl}_2/\text{PdCl}_2$  per l'ossidazione:



La reazione è condotta in una colonna a bolle a 120-130 °C e 0,3 MPa. Il cloruro di palladio viene ridotto a palladio durante la reazione e quindi ossidato nuovamente dal cloruro rameico. L'ossigeno converte il cloruro rameoso così formato in cloruro rameico.

L'acetato di vinile si ottiene dalla ossidazione in fase vapore dell'etilene con acido acetico, il quale è prodotto per ossidazione dell'acetaldeide:

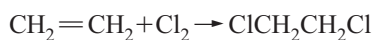


Questo processo utilizza un catalizzatore di palladio su carbonio, un catalizzatore a base di allumina o silice-allumina a 175-200 °C e tra 0,4 e 1,0 MPa.

### Addizione

Molte reazioni di addizione dell'etilene sono importanti nell'industria chimica. L'alogenazione e l'idroalogenazione

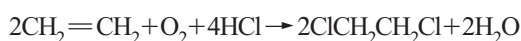
sono utilizzate per produrre diversi alogenuri dell'etilene, come il dicloruro di etilene, il quale viene a sua volta sottoposto a pirolisi per produrre cloruro di vinile, il monomero necessario per la produzione del polivinilcloruro (PVC):



Il cloruro di vinile è ottenuto per deidroclorurazione dell'1,2-dicloroetano in fase gassosa (500-600 °C e 2,5-3,5 MPa):



L'ossiclorurazione dell'etilene è condotta in un reattore a letto fisso o a letto fluido a 220 °C, con un adatto cloruro solido come catalizzatore:

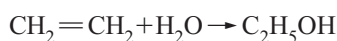


Il tricloroetilene e il tetracloroetilene sono due importanti solventi organici prodotti per ulteriore clorurazione del 1,2-dicloroetilene in fase gassosa, con la simultanea deidroclorurazione in presenza di un opportuno cloruro come catalizzatore.

L'oligomerizzazione è impiegata nella produzione delle  $\alpha$ -olefine e di alcoli primari lineari. L'idratazione dell'etilene produce etanolo.

L'etilbenzene, precursore dello stirene, è prodotto da benzene ed etilene. L'etilazione del benzene può essere condotta in molti modi differenti. Le prime sintesi si basavano su una reazione in fase liquida in presenza di un catalizzatore di Friedel-Crafts ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ); tutti i nuovi processi utilizzano invece catalizzatori zeolitici. ABB Lummus Global e UOP (Universal Oil Products) hanno commercializzato un processo per l'alchilazione in fase liquida basato su un catalizzatore zeolitico (Horigome *et al.*, 1991). Badger e Mobil hanno proposto un processo simile, oltre a un processo di alchilazione in fase vapore anch'esso mediante catalizzatori zeolitici (Lewis e Dwyer, 1977). Inoltre è stato commercializzato un processo basato sulla distillazione catalitica in un reattore chimico, mediante impiego di zeoliti (Ercan *et al.*, 1998). Quasi tutto l'etilbenzene prodotto è utilizzato per la sintesi di stirene, ottenuto per deidrogenazione in presenza di un adatto catalizzatore a 550-640 °C e a pressioni relativamente basse (Lummus Crest, 1988).

L'etanolo è sintetizzato a partire dall'etilene, mediante idratazione catalitica diretta, utilizzando un catalizzatore  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  a 300 °C e 7,0 MPa (come prodotto secondario di reazione si forma dietilere):



L'etilene può essere fatto reagire per formare propilene attraverso la metatesi di butene ed etilene (v. oltre). I buteni sono estratti dall'effluente dello *steam cracker* o da un'unità di raffineria di Fluid Catalytic Cracking (FCC). Può essere anche utilizzata la dimerizzazione

dell'etilene a butene, realizzando così un percorso per la conversione diretta dell'etilene in propilene. Quest'ultimo processo sembra destinato a divenire prevalente con il crescere della domanda di propilene e la diffusione della produzione di etilene dalla pirolisi dell'etano.

### Proprietà biologiche

L'etilene è un anestetico leggermente più efficace dell'ossido nitroso ma, poiché l'odore provoca soffocamento, non viene più utilizzato. La diffusione attraverso la membrana alveolare è sufficientemente rapida da causare il raggiungimento dell'equilibrio tra il sangue capillare alveolare e polmonare, in seguito a una sola esposizione. L'etilene è trattenuto sia nelle cellule, sia nel plasma, in soluzione fisiologica semplice; viene assorbito dalla membrana lipidica dei globuli rossi, ma non si combina con l'emoglobina. Viene completamente eliminato dal corpo senza modificazioni – principalmente attraverso i polmoni – entro tre minuti dall'assunzione.

L'etilene è stato impiegato nella maturazione controllata di vari tipi di frutta e verdura, fin dagli anni Trenta del 20° secolo. Esso causa l'imbianchimento del tessuto verde, provoca abscissione fogliare, sopprime alcuni tipi di dormienze e promuove la crescita cellulare. Per ulteriori informazioni su questo argomento, si rimanda alla bibliografia (Miller, 1969).

### Produzione mediante cracking termico

Il cracking termico degli idrocarburi è il principale processo per la produzione industriale dell'etilene. La chimica e l'ingegneria del cracking termico sono state trattate da Kniel *et al.* (1980), Froment (1981), Albright *et al.* (1983), Raseev (2003) e in una rassegna di Sundaram *et al.* (1994). Nel cracking termico si formano importanti prodotti secondari, tra i quali il propilene, il butadiene e il benzene. Il metano e l'olio combustibile, di minor valore, sono anch'essi prodotti in quantità significative. Un parametro importante nella progettazione di forni commerciali per il cracking termico è la selettività verso il prodotto desiderato.

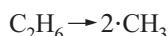
### Meccanismo, cinetica, conversione

Il cracking termico degli idrocarburi segue un meccanismo a radicale libero, come proposto da Rice (1931). A partire da questa scoperta, molti schemi di reazione sono stati proposti per le differenti alimentazioni (Allara ed Edelson, 1975; Sundaram e Froment, 1978b; Allara e Shaw, 1980; Dente e Ranzi, 1983; Willems e Froment, 1988a, 1988b; Depeyre *et al.*, 1989). Poiché i radicali sono specie neutre con un tempo di vita medio-breve, la loro concentrazione, in condizioni di reazione, è estremamente bassa. Per integrare l'equazione di continuità per i radicali e le specie molecolari, è quindi necessario utilizzare algoritmi di integrazione speciali (Gear, 1971).

Molti metodi approssimati sono stati introdotti in passato per ovviare a queste difficoltà, tra i quali l'approssimazione di stato pseudostazionario per i radicali (Semenov, 1959; Boudart, 1968); gli errori associati a queste tecniche sono stati discussi da Sundaram e Froment (1978a). Con l'aumentata potenza dei computer moderni questi metodi approssimati non sono più necessari.

Il cracking termico è una reazione complessa che coinvolge migliaia di reazioni a catena, anche per il solo cracking dell'etano (Sundaram e Froment, 1978b; Dente e Ranzi, 1983); le reazioni possono essere classificate in alcuni gruppi noti (**tab. 2**).

Durante l'*iniziazione*, per ogni molecola paraffinica vengono prodotti due radicali. Per esempio:



Solo una piccola percentuale di reagente è coinvolta in questo stadio. Quando vengono coinvolti i nafteni, si formano dei biradicali. Per composti aromatici con catene laterali si ha la formazione di radicale idrogeno  $\cdot\text{H}$ . In genere, in condizioni operative normali, questo è lo stadio lento del processo.

Nella *propagazione* sono coinvolti molti tipi di reazioni, tra le quali l'H-estrazione, la metil-estrazione, l'addizione radicalica, la decomposizione radicalica e l'isomerizzazione radicalica.

Nella H-estrazione, un radicale idrogeno reagisce con una molecola (generalmente una paraffina) per produrre una molecola di idrogeno e un radicale. Nella metil-estrazione la reazione con un radicale metile porta alla formazione di metano e di un radicale. Possono avvenire reazioni simili anche con altri radicali (etile e propile).

Nell'addizione radicalica, alcuni radicali, come  $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{CH}_3$ , ecc., si addizionano alle olefine (o alle diolefine) per formare radicali di dimensioni maggiori. La decomposizione radicalica è una delle reazioni più importanti. In questo caso un radicale si decompone in un'olefina e in un radicale di dimensioni minori. La decomposizione avviene di solito in posizione beta rispetto al centro radicalico, dove il legame C—C è più debole. Questo può non essere vero per i nafteni e i composti aromatici, in cui il legame più debole può essere il legame C—H. Infine, l'isomerizzazione radicalica è tipica di radicali di grandi dimensioni e spiega in larga misura la grande varietà di isomeri prodotti.

La *terminazione radicalica* è la reazione inversa dell'iniziazione.

Oltre alle reazioni radicaliche avvengono anche *reazioni molecolari e di superficie*.

Secondo Laidler (1965), i radicali possono essere classificati come radicali  $\beta$  e radicali  $\mu$ . I radicali  $\beta$  (per esempio,  $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{CH}_3$ ) partecipano esclusivamente a reazioni di addizione e non si decompongono. I radicali  $\mu$  (per esempio,  $\cdot\text{C}_4\text{H}_9$ ) partecipano principalmente a reazioni

tab. 2. Esempi di reazioni coinvolte nel cracking termico

	FATTORE DI FREQUENZA* (migliaia di t)	ENERGIA DI ATTIVAZIONE (kJ/mol)
A) Iniziazione $C_2H_6 \rightarrow 2 \cdot CH_3$	$4,0 \cdot 10^{16}$	366,1
B) Propagazione H-estrazione $C_2H_6 + \cdot H \rightarrow \cdot C_2H_5 + H_2$ Metil-estrazione $C_2H_6 + \cdot CH_3 \rightarrow \cdot C_2H_5 + CH_4$ Addizione radicalica $C_2H_4 + \cdot H \rightarrow \cdot C_2H_5$ Decomposizione radicalica $\cdot C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + \cdot H$ Isomerizzazione radicalica $1-\cdot C_4H_9 \rightarrow 2-\cdot C_4H_9$	$1,0 \cdot 10^{11}$   $1,0 \cdot 10^{10}$  $3,2 \cdot 10^{13}$  $5,2 \cdot 10^{14}$	40,6   6,3  167,4  171,5
C) Terminazione $2 \cdot C_2H_5 \rightarrow n-C_4H_{10}$	$4,0 \cdot 10^8$	0
D) Reazioni molecolari $C_2H_4 + C_4H_6 \rightarrow \text{ciclo-}C_6H_{10}$	$3,0 \cdot 10^7$	125,5
E) Reazioni di superficie $\cdot C_2H_3 + T \rightarrow C_2H_2 + \cdot H + T$	$2,0 \cdot 10^9$	131,8

T = molecola per l'urto a tre corpi

\* Per reazioni del primo ordine l'unità di misura è il  $s^{-1}$  e per le reazioni di secondo ordine è  $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ; quelli riportati sono valori tipici

di decomposizione. Alcuni radicali, come  $\cdot C_2H_5$ , si comportano sia come radicali  $\beta$  sia come radicali  $\mu$ .

La cinetica del cracking termico è complessa e coinvolge una serie di reazioni elementari. L'ordine delle reazioni elementari segue approssimativamente la molecolarità. Piccoli radicali energeticamente attivi, come  $\cdot H$  e  $\cdot C_2H_3$ , possono coinvolgere collisioni a tre corpi. Sulla base delle sole reazioni di iniziazione, propagazione e terminazione, è possibile dedurre l'ordine di reazione complessivo per la decomposizione di molecole semplici come l'etano (Laidler, 1965).

La maggior parte delle decomposizioni delle paraffine segue una cinetica del primo ordine, mentre le olefine decompongono con ordini di reazione superiori. Con l'avvento dei moderni computer, è possibile simulare un cracking termico degli idrocarburi che coinvolga centinaia o migliaia di reazioni e risolvere in pochi minuti le equazioni di bilancio di massa e di energia. Per una discussione più dettagliata, si rimanda alla bibliografia (Allara ed Edelson, 1975; Sundaram e Froment, 1978b; Dente *et al.*, 1979; Allara e Shaw, 1980; Dente e Ranzi, 1983; Willems e Froment, 1988a, 1988b; Depeyre *et al.*, 1989; Froment, 1992). I valori dei parametri cinetici delle

reazioni tipiche coinvolte nel cracking termico sono riportati nella tab. 2.

Il termine *conversione* (talvolta anche indicato con il termine inglese *severity*) è impiegato per indicare il grado di cracking. La conversione ( $X$ ) può essere facilmente misurata per un singolo componente in alimentazione:

$$X = \frac{\text{componente in ingresso} - \text{componente in uscita}}{\text{componente in ingresso}}$$

dove le quantità in ingresso e in uscita sono misurate in peso.

Quando una miscela viene sottoposta a cracking, uno o più componenti dell'alimentazione possono essere formati come prodotti. Per esempio, nel cracking simultaneo di etano e propano, l'etano è formato come prodotto del cracking del propano e viceversa. Nell'espressione della conversione, sopra riportata, il componente in uscita contiene quindi il contributo dovuto alla sua formazione, in reazioni parallele, a partire da altri componenti dell'alimentazione e quindi la formula sopra riportata non rappresenta correttamente la conversione reale del processo. Per miscele semplici, tale effetto può

essere tenuto in considerazione ed è quindi possibile calcolare conversioni approssimate ma reali (Sundaram e Fernandez-Baujain, 1988). Per alimentazioni liquide come la naphtha, calcolare la vera conversione è difficile, se non impossibile. Sulla base dei valori misurati per i componenti dell'alimentazione, è possibile calcolare una media pesata della conversione ( $\bar{X}$ ) come proposto da van Camp *et al.* (1985):

$$\bar{X} = \sum W_i X_i$$

dove  $X_i$  è la conversione per l' $i$ -esimo componente e  $W_i$  è il fattore di peso (di solito la frazione in peso o la frazione molare).

Diversi metodi pratici sono stati utilizzati per rappresentare tale conversione, come la conversione di un componente chiave (per esempio,  $n$ -pentano), il fattore di conversione cinetica (Zdonik e Green, 1970), o il parametro di collisione molecolare (Lohr e Schwab, 1979). In alternativa, per definire la conversione per alimentazioni liquide, è stato utilizzato il peso molecolare della distribuzione completa dei prodotti:

$$X = \frac{\frac{M_f}{M_e} - 1}{\frac{M_f}{24,5} - 1}$$

In questa equazione,  $M_f$  e  $M_e$  sono rispettivamente il peso molecolare dell'alimentazione e dell'effluente anidro (privo di vapori). Al posto del peso molecolare viene anche utilizzato il contenuto di idrogeno del prodotto  $C_{5+}$ :

$$X = \frac{Y - 1}{CY - 1}$$

Nell'equazione,  $Y = (H - 6)/(HF - 6)$ , dove  $HF$  è il contenuto in idrogeno dell'alimentazione espresso in peso percentuale,  $H$  è il contenuto di idrogeno del prodotto  $C_{5+}$  espresso in peso percentuale e  $C$  è una costante che dipende dall'alimentazione.

Al posto della conversione sopra indicata, alcuni produttori preferiscono utilizzare altri indici di conversione, quali la temperatura in uscita dal serpentino, il rapporto propilene/metano, il rapporto propilene/etilene, o l'indice di conversione del cracking (Ross e Shu, 1979). Ovviamente, tutte queste definizioni dipendono dalle proprietà dell'alimentazione e molte dipendono anche dalle condizioni operative.

Quando vengono sottoposti a cracking liquidi semplici come la naphtha, la composizione dell'alimentazione può essere determinata mediante la gas cromatografia accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS; van Camp *et al.*, 1985); quando invece viene sottoposto a cracking il gasolio, non è possibile effettuare l'analisi completa dell'alimentazione. Per questo motivo, per caratterizzare le alimentazioni vengono utilizzate alcune

semplici definizioni. Quando è disponibile, il contenuto in paraffine, olefine, nafteni e composti aromatici (PONA) viene usato come proprietà di riferimento. Quando il PONA non è disponibile si utilizza l'indice di correlazione BMCI (Bureau of Mines Correlation Index):

$$BMCI = \frac{48.640}{MABP} + 473,7\gamma - 456,8$$

dove MABP (Molal Average Boiling Point) è il punto di ebollizione molale medio (espresso in K) e  $\gamma$  è la densità dell'alimentazione.

Altre proprietà utilizzate sono la densità, la distillazione ASTM, la viscosità, l'indice di rifrazione, il carbonio Conradson e il numero di bromo. Per miscele pesanti è stata anche usata la risonanza magnetica nucleare.

### Forni commerciali

Il cracking termico degli idrocarburi è condotto in reattori tubolari anche noti come *cracking furnaces*, *crackers*, *cracking heaters*, ecc. Diverse società di ingegneria, come ABB Lummus Global, KBR, Linde, Stone and Webster (una compagnia del gruppo Shaw) e Technip producono reattori per il cracking. Due reattori possono condividere lo stesso camino e l'altezza del forno può variare da 30 a 50 m. Prima degli anni Sessanta, i reattori tubolari erano disposti in file orizzontali all'interno di una camera riscaldante e questo portava a una scarsa capacità produttiva di etilene (<20.000 t/a, tonnellate all'anno). Gli impianti moderni prevedono tubi disposti in file verticali, con prestazioni meccaniche migliori e maggiore capacità. Al giorno d'oggi, un singolo forno ha una capacità produttiva superiore a 150.000 t/a. La **fig. 1** mostra lo schema di un tipico forno.

### Reazione

La reazione avviene nei serpentini di pirolisi posti nella sezione radiante del forno. Poiché durante la pirolisi si forma coke, in alimentazione viene aggiunto del vapore come diluente, il quale minimizza la reazione collaterale che genera coke e migliora la selettività verso le olefine, abbassando la pressione parziale degli idrocarburi. La temperatura della miscela composta dagli idrocarburi e dal vapore al momento dell'ingresso nella camera radiante (nota come *temperatura di crossover*) è compresa tra 500 e 700 °C. Temperature più basse vengono impiegate per miscele pesanti come il gasolio atmosferico (AGO, Atmospheric Gas Oil) e i gasoli da vuoto (VGO, Vacuum Gas Oils), per minimizzare il coking nella sezione convettiva, mentre per gas leggeri più refrattari, come l'etano e il propano, si impiegano temperature maggiori. Si può avere cracking incipiente anche a 400 °C. Tuttavia, per i gas leggeri la conversione incipiente è piuttosto bassa. A seconda del tempo di residenza nella zona radiante e della conversione richiesta, la temperatura in uscita dal serpentino è tipicamente mantenuta tra 775 e 950 °C.



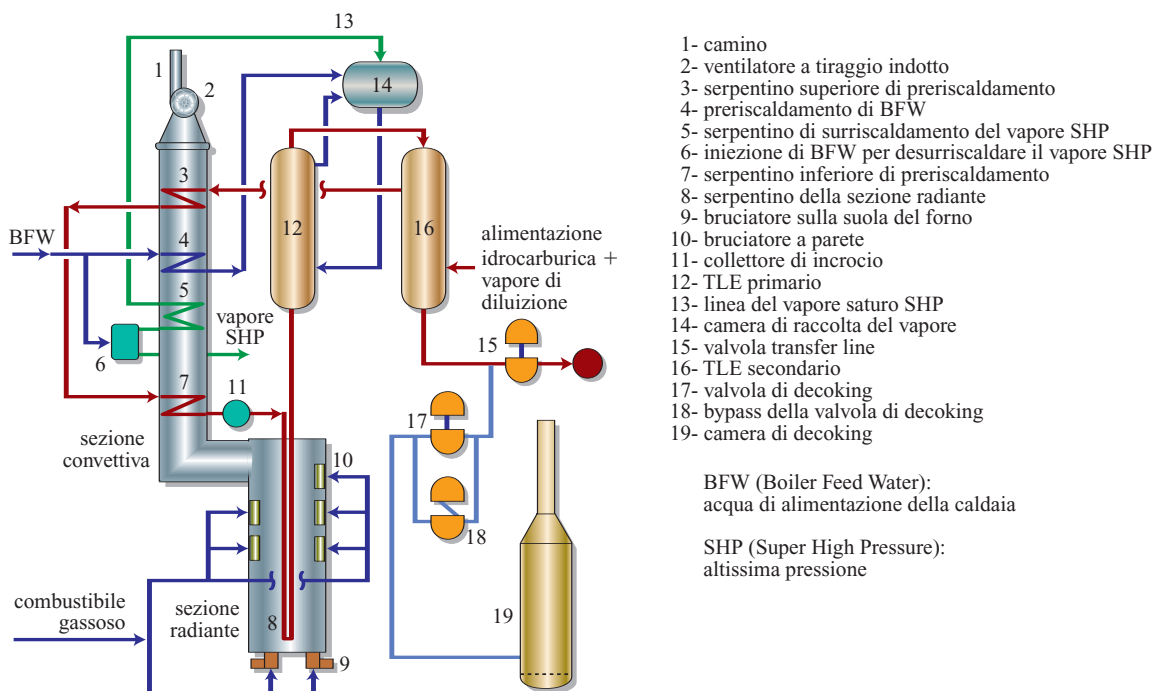


fig. 1. Tipica configurazione di un forno per cracking termico.

La combinazione di brevi tempi di residenza e basse pressioni parziali degli idrocarburi, a conversione costante, conferisce al processo un'elevata selettività verso le olefine. Negli anni Sessanta il tempo di residenza era compreso tra 0,5 e 0,8 s; negli anni Novanta tra 0,1 e 0,2 s. Nella **tab. 3** sono riportate le caratteristiche tipiche di un forno di pirolisi a riscaldamento radiante. Nella **fig. 2** sono illustrati i profili tipici della temperatura, della pressione, della conversione e del tempo di residenza lungo un reattore per il cracking della naphtha.

Le reazioni di cracking sono reazioni endotermiche (da 1.800 a 2.800 kJ/kg di etilene prodotto) in cui il calore necessario viene fornito da combustibili gassosi e/o oli combustibili bruciati all'interno delle pareti laterali o in bruciatori posti a terra. I bruciatori laterali hanno il vantaggio di riscaldare in modo uniforme, ma la loro potenza è limitata (0,1-1 MW) e in un singolo forno sono richiesti da 40 a 200 bruciatori. Con i moderni bruciatori posti alla base dei forni, detti anche *hearth burner*, è possibile ottenere una distribuzione uniforme del flusso di calore per serpentine alti fino a 13,1 m, che sono i più diffusi negli impianti moderni. La potenza di questi bruciatori è notevole (1-4 MW) e per questo motivo se ne richiede un numero limitato. La scelta dei bruciatori dipende dal tipo di combustibile (gas e/o liquido), dalla sorgente dell'aria comburente (ambiente, preriscaldato o scarico di una turbina a gas) e dai livelli di  $\text{NO}_x$  necessari.

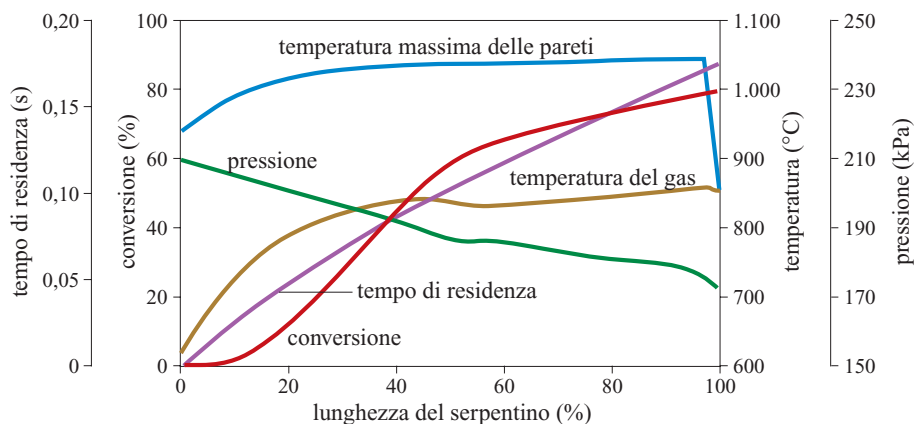
La miscela di reazione che esce dal forno è raffreddata rapidamente mediante quenching (raffreddamento

rapido) termico in raffreddatori chiamati Transfer Line Exchangers (TLE). Nei vecchi impianti, per alimentazioni liquide, si ricorreva spesso al quenching diretto

**tab. 3.** Caratteristiche di un forno di pirolisi a riscaldamento radiante (forno a singola schiera di bruciatori)

Numero di serpentine	2-176
Lunghezza del serpentino, m	9-80
Diametro interno di un serpentino, mm	30-200
Temperatura del gas in uscita, °C	750-950
Temperatura del metallo in un serpentino pulito, °C	900-1.080
Temperatura massima del metallo, °C	1.040-1.150
Assorbimento medio di calore, kW/m <sup>2</sup> area esterna	50-120
Tempo di residenza, s	0,1-0,6
Pressione in uscita, kPa	150-275
Calo di pressione di un serpentino pulito, kPa	10-200
Capacità produttiva di etilene, t/a	20.000-250.000

**fig. 2.** Conversione, pressione, temperatura e tempo di residenza lungo un reattore per il cracking della naphtha.



(mediante spruzzatori ad acqua o a olio). Oggi si tende a preferire il quenching indiretto che ha il vantaggio di generare vapore ad alta pressione. Il quenching diretto è talvolta tuttora impiegato per miscele pesanti.

Nei TLE, per ottenere il grado di raffreddamento desiderato, si utilizzano processi a singolo o a doppio stadio. Nel primo stadio il gas di processo viene raffreddato in uno scambiatore a doppio tubo o in uno scambiatore a tubo e mantello. Nel secondo stadio uno scambiatore a tubo e mantello è utilizzato per generare altro vapore e talvolta per preriscaldare la carica e il vapore di diluizione. La temperatura del gas in uscita dal TLE varia da 350 a 650 °C, a seconda del materiale di partenza e del progetto. Se la miscela di reazione non viene raffreddata rapidamente, a causa delle molteplici reazioni collaterali che possono avvenire in questa zona, la selettività verso le olefine viene ridotta. Dopo il TLE, un ulteriore abbassamento della temperatura è ottenuto mediante quenching diretto dell'effluente con olio. L'effluente così raffreddato prosegue quindi verso la sezione di recupero per un'ulteriore separazione.

#### Efficienza termica

Poiché solo una percentuale compresa tra il 35 e il 50% del carico termico viene assorbita nella sezione radiante, il gas di combustione proveniente dalla camera radiante contiene un'elevata quantità di energia che può essere efficacemente estratta nella camera di convezione del forno dove la carica viene preriscaldata con il vapore di diluizione alla temperatura di crossover desiderata. Il calore residuo viene recuperato formando vapore. L'efficienza termica complessiva dei forni moderni supera il 93% e non è raro trovare valori pari al 95%. I riscaldatori moderni generano vapore ad altissima pressione (> 11 MPa), se confrontati con quelli della vecchia generazione per i quali la pressione del vapore era compresa tra 4 e 6 MPa. Poiché il vapore prodotto nei riscaldatori è usato per azionare le turbine nella sezione di recupero, una pressione ultraelevata è preferibile in quanto aumenta l'efficienza.

La sezione convettiva è costituita da una serie di scambiatori a flusso incrociato con gas di combustione da un lato e fluidi di processo dal lato del tubo. Poiché lo scambio di calore avviene principalmente da gas a gas, quando è possibile vengono usati tubi ad aletta per aumentare il tasso di conversione del calore. Il materiale dei tubi varia dall'acciaio, al carbonio, alle leghe per alte temperature, a seconda dell'utilizzo. Se si desidera un'elevata efficienza complessiva, nella selezione dei materiali bisogna tenere in considerazione la condensazione di gas di combustione acidi. L'accumulo di sporco sulle superfici coinvolte nel trasferimento di calore, sia interne sia esterne, è inevitabile. Le superfici esterne vengono pulite mediante un getto di vapore, mentre sulle superfici interne lo sporco viene bruciato con aria (e vapore) o rimosso meccanicamente.

Nella progettazione dei nuovi impianti un'attrattiva economica è rappresentata dalla cogenerazione di elettricità e vapore. A seconda della potenza dell'impianto, per generare elettricità vengono utilizzate turbine a gas (da 15 a 70 MW). Queste turbine generalmente bruciano gas combustibile in presenza di un eccesso d'aria superiore al 200%. Per questo motivo il gas di scarico non solo è caldo, ma anche ricco di ossigeno. Anziché produrre vapore direttamente dai gas di scarico mediante caldaie di recupero del calore, il gas viene introdotto nei riscaldatori per il cracking, come sorgente di ossigeno per la combustione. Tipicamente la temperatura di questi gas è compresa tra 400 e 590 °C con un contenuto in ossigeno del 14% molare o maggiore. I risparmi energetici riportati variano dal 10 al 30% (Albano *et al.*, 1991; Cooke e Parizot, 1991). L'utilizzo di aria calda come comburente richiede condutture particolari, che aumentano leggermente i costi di investimento per i riscaldatori.

Per ridurre il consumo di carburante, in alcuni impianti è stato utilizzato il preriscaldamento dell'aria. Il gas di combustione che fuoriesce dal camino passa in un preriscaldatore d'aria e l'aria preriscaldata viene diretta nei bruciatori. Utilizzando gli *hearth burner*, la complessità del sistema di tubazioni e i costi di investimento possono



essere minimizzati con il preriscaldamento dell'aria e gli scarichi delle turbine a gas. È anche possibile operare con forni riscaldati lateralmente al 100%, come mostrato in operazioni commerciali (Albano *et al.*, 1991). Per aumentare l'efficienza termica sono stati impiegati anche degli economizzatori.

### Ambiente

Le leggi ambientali impongono limiti severi all'emissione di ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) e ossidi di zolfo provenienti dai forni. In molti paesi le leggi prevedono che i livelli di  $\text{NO}_x$  non superino le 70 ppm in volume su base umida. I bruciatori convenzionali producono da 100 a 150 ppm in volume di  $\text{NO}_x$ . Molti produttori forniscono bruciatori a bassa emissione di azoto (<40 ppm; *low  $\text{NO}_x$  e ultra-low  $\text{NO}_x$  burners*).

Poiché la produzione di  $\text{NO}_x$  dipende dalla temperatura della fiamma e dall'eccesso d'aria, non è possibile rientrare nei limiti imposti mediante la sola progettazione del bruciatore. Molti nuovi progetti includono unità De $\text{NO}_x$  che riducono il livello di  $\text{NO}_x$  per via catalitica, mediante catalizzatori monolitici contenenti platino (Boer *et al.*, 1990). Ciascun catalizzatore ha una propria temperatura di esercizio ottimale e la maggior parte di essi lavora al meglio attorno a 400 °C. Sia l'American Institute of Chemical Engineers (AIChE), sia la European Ethylene Producers Association organizzano regolarmente congressi i cui atti riportano lo stato attuale della produzione di etilene e della legislazione vigente. La compagnia John Zink ha recentemente pubblicato un manuale (Baukal Jr., 2001) in cui vengono trattate le basi per la progettazione di bruciatori e il controllo delle emissioni in un bruciatore a fiamma.

### Distribuzione dei prodotti

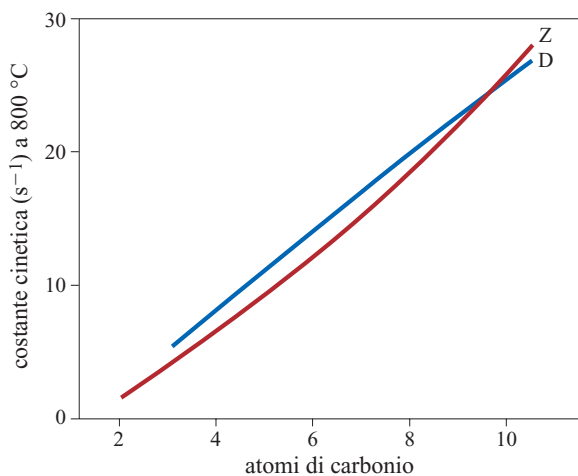
Insieme all'etilene vengono formati molti prodotti secondari. Nella **tab. 4** sono mostrati i prodotti tipici ottenuti in un reattore a breve tempo di residenza, a partire da differenti alimentazioni. La distribuzione finale dei prodotti è fortemente influenzata dal tempo di residenza, dalla pressione parziale degli idrocarburi, dal rapporto vapore/olio e dalla pressione in uscita dal reattore. In generale, maggiore è il contenuto di idrogeno dell'alimentazione, maggiore sarà la resa in etilene. Le paraffine normali producono più etilene e propilene delle isoparaffine. I composti aromatici producono poco etilene e propilene. Il gasolio da hydrocracking sottovuoto (HVGO, Hydrocracked Vacuum Gas Oil) si comporta come la naphtha per quanto riguarda la produzione di olefine e come il gasolio sottovuoto per quanto riguarda le caratteristiche di sporcamento (*fouling*). Esso proviene dal combustibile non convertito nel processo di hydrocracking, ricco di idrogeno ma contenente composti aromatici polinucleari. Le frazioni liquide del gas naturale (NGL, Natural Gas Liquids), note anche come conden-

sati di giacimento (*field condensate*), sono sottoposte a cracking in molti impianti e si comportano all'incirca come una miscela di naphtha e gasolio. I prodotti ottenuti sono simili a quelli della naphtha *full range*, fatta eccezione per il coking. Poiché il punto finale dei NGL non è ben definito, bisogna tenere in considerazione il processo di coking nella sezione convettiva e nei TLE.

La tab. 4 (colonne 8 e 9) mostra l'effetto della variazione del rapporto vapore/olio sulla distribuzione dei prodotti ottenuti a partire dalla naphtha. Nonostante la tabella mostri una conversione massima, è teoricamente possibile aumentare ulteriormente la conversione e quindi la resa in etilene. L'aumento della conversione oltre questi valori produce quantità significativamente maggiori di oli combustibili e metano, con una forte riduzione nella resa in propilene. Inoltre viene ridotta la durata effettiva di lavoro del riscaldatore. Se si spinge la conversione del processo oltre un certo limite, la resa in etilene diminuisce (passando per un massimo); operando vicino oppure oltre questo punto si verifica un coking molto severo.

### Modelli cinetici utilizzati nella progettazione

A causa del numero elevato di reazioni molecolari e di reazioni via radicali liberi, in passato è stato impiegato un approccio cinetico semplificato. Con i moderni computer questo non è più necessario. Laidler (1965) ha proposto una generalizzazione valida per la decomposizione di qualsiasi tipo di alimentazione, basata su reazioni semplici degli alcani. Molti studiosi hanno trattato la decomposizione complessiva di una miscela come una reazione di ordine  $n$ , in cui la maggior parte delle paraffine segue una cinetica del primo ordine e la maggior parte delle olefine segue cinetiche di ordine superiore. La **fig. 3** mostra l'andamento della costante cinetica del primo ordine per le paraffine in funzione del



**fig. 3.** Costanti cinetiche del primo ordine per il cracking delle paraffine. Z, Zdonik; D, Davis (adattata da Froment, 1981).

tab. 4. Prodotti ottenuti in un reattore a breve tempo di residenza a 172 kPa

ALIMENTAZIONE	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	NAPHTHA LEGGERA	NAPHTHA FULL RANGE	NAPHTHA FULL RANGE	NAPHTHA FULL RANGE	GASOLIO LEGGERO DA DISTILLAZIONE ATMOSFERICA	GASOLIO HYDROCRACKING SOTTOVUOTO
Densità					0,662	0,726	0,726	0,726	0,8191	0,852
ASTM, °C										
Punto di ebollizione iniziale (IBP)					35,1	37,8	37,8	37,8	185,0	360,0
10% in vol					43,5	76,7	76,7	76,7	215,0	382,2
30% in vol					47,3	105,0	105,0	105,0	241,7	417,2
50% in vol					53,2	133,0	133,0	133,0	266,1	443,9
70% in vol					65,8	157,0	157,0	157,0	290,0	472,2
90% in vol					99,2	180,0	180,0	180,0	316,0	508,9
Punto di ebollizione finale (EBP)					148,9	199,0	199,0	199,0	335,0	536,1
BMCI					3,5	12,0	12,0	12,0	23,3	15,6
Paraffine, % in peso	100,00	100,00	100,00	100,00	89,60	73,80	73,80	73,80	–	–
Nafteni, % in peso					7,70	18,00	18,00	18,00	–	–
Composti aromatici, % in peso					2,70	8,20	8,20	8,20	–	–
Rapporto iso/normale					0,80	1,00	1,00	1,00	–	–
Peso molecolare, u	30,0	44,0	58,0	58,0	81,0	108,0	108,0	108,0	205,0	425,0
H <sub>2</sub> nell'alimentazione	20,10	18,29	17,34	17,34	16,00	15,25	15,25	15,25	13,93	14,20
Vapore/HC, peso/peso	0,30	0,30	0,40	0,40	0,50	0,50	0,50	0,75	0,75	0,75
Conversione	65%	95%	96%	95%	Max etilene	Max etilene	Max propilene	Max etilene	Max etilene	Max etilene
RESA, % IN PESO										
H <sub>2</sub>	3,93	1,56	1,17	1,31	1,00	0,91	0,75	0,91	0,63	0,65
CH <sub>4</sub>	3,82	25,30	21,70	23,80	18,00	15,70	12,60	15,30	11,20	12,60
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,43	0,64	0,78	0,90	0,95	0,78	0,43	0,95	0,47	0,33
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	53,00	39,04	39,20	15,50	34,30	30,80	25,50	32,20	26,50	29,00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	35,00	3,94	3,02	0,55	3,80	3,30	4,30	2,80	3,40	3,70
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	0,06	0,53	1,15	3,55	1,02	1,00	0,56	1,15	0,80	0,95
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,89	11,34	15,34	19,30	14,10	14,00	17,00	14,40	13,40	13,10
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,17	5,00	0,16	0,33	0,35	0,28	0,45	0,22	0,25	0,24
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1,19	4,50	4,08	2,70	4,45	4,70	4,50	4,90	5,00	5,00
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,18	0,80	1,69	16,15	3,70	3,80	6,50	3,81	3,70	3,40
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,22	0,09	4,00	5,00	0,20	0,20	0,80	0,20	0,10	0,07
C <sub>5</sub>	0,27	1,61	1,38	1,40	2,10	2,93	4,95	3,10	2,75	1,90
C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> non aromatici	0,39	0,31	1,45	0,35	0,80	1,80	6,40	2,20	1,20	1,40
Benzene	0,37	2,74	2,48	4,03	6,40	6,70	4,00	5,95	6,90	7,30
Toluene	0,08	0,67	0,52	1,63	2,30	4,00	3,80	3,90	3,20	3,65
Xilene + etilbenzene	0,00	0,09	0,20	0,41	0,21	1,30	2,20	1,24	1,30	1,10
Stirene	0,00	0,51	0,23	0,42	0,75	0,82	0,65	0,75	0,79	0,65
C <sub>9</sub> -205 °C	0,00	0,93	0,87	0,86	1,40	1,82	2,16	1,72	2,96	2,90
Oli combustibili	0,00	0,40	0,58	1,81	4,17	5,16	2,45	4,30	15,45	12,06
TOTALE	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

numero di atomi di carbonio. In generale, le costanti cinetiche per le isoparaffine sono inferiori a quelle per le paraffine normali. È da notare che le costanti cinetiche, a causa di effetti inibitori, dipendono in qualche modo dalla conversione. In particolare, tali costanti spesso decrescono all'aumentare della conversione, mentre l'ordine di reazione non varia in modo significativo. Questo effetto è stato spiegato considerando la formazione di radicali allilici (Buekens e Froment, 1968). Per prevedere la distribuzione dei prodotti, le rese delle reazioni sono spesso correlate alla conversione o ad altri parametri ad essa collegati (Fernandez-Baujin e Solomon, 1975); sono stati anche impiegati modelli cinetici dettagliati (Ranzi *et al.*, 1994; Tomlin *et al.*, 1995).

Per il cracking di alcani semplici e di alimentazioni liquide come la naphtha e il gasolio, al posto delle reazioni radicaliche sono stati proposti modelli basati su reazioni molecolari (Hirato e Yosida, 1973; Sundaram e Froment, 1977a, 1977b; Kumar e Kunzru, 1985; Zou *et al.*, 1993). La validità di questi modelli è comunque limitata e non può essere estrapolata al di fuori dei limiti di confidenza.

Con l'introduzione dell'algoritmo di Gear per l'integrazione di equazioni differenziali rigide, è divenuto possibile risolvere con un personal computer l'insieme completo delle equazioni di continuità che descrivono la formazione di specie radicaliche e molecolari. Esistono molti articoli che trattano di modelli cinetici basati su reazioni a radicale libero (Rice, 1931, 1933; Trotman-Dickenson, 1965; Benson, 1968; Allara ed Edelson, 1975; Sundaram e Froment, 1978b; Dente e Ranzi, 1983; Dean, 1985; Weast, 1987; Hillewaert *et al.*, 1988; Ranzi *et al.*, 1994; Pant e Kunzru, 1996). Alcuni di questi modelli utilizzano un'approssimazione di stato pseudostazionario per le concentrazioni radicaliche che non è richiesta. Di fatto, alcuni radicali non raggiungono mai uno stato stazionario (Sundaram e Froment, 1978b).

#### *Durata operativa*

Il coke si forma come prodotto indesiderato, depositato sulle pareti del serpentino radiante. Questo limita il trasferimento di calore verso il serpentino e aumenta la caduta di pressione lungo il serpentino stesso. Oltre a diminuire il trasferimento di calore, la deposizione del coke riduce la selettività verso le olefine. Il riscaldatore deve essere pulito periodicamente. Una durata operativa tipica varia da 15 a 100 giorni tra due operazioni di decoking. La previsione della durata operativa di un forno commerciale è tuttora un'arte e molte procedure sono state proposte in letteratura (*Proceedings* [...], 1991-2004). Spesso la manutenzione e il funzionamento del riscaldatore hanno sulla durata operativa di un'unità un'influenza maggiore di qualunque altra variabile. Il coke si deposita anche nei TLE. Il meccanismo di coking nei serpentini radianti e nei TLE sembra dipendere dal tipo di alimentazione.

Fin dall'inizio degli anni Sessanta, Lichtenstein (1964) correlò in modo empirico il coking di un serpentino radiante alle condizioni operative. Fernandez-Baujin e Solomon (1975) hanno ipotizzato che la velocità di deposizione sia controllata dal trasferimento di massa dei precursori del coke dalla fase gassosa alle pareti. Goossens *et al.* (1980), Dente e Ranzi (1983), Plehiers *et al.* (1990), Kopinke *et al.* (1993a, 1993b) e Wauters e Marin (2002) hanno sviluppato modelli cinetici che prevedono come stadio lento la reazione chimica sulla parete del serpentino. Dati di laboratorio di Sundaram *et al.* (1981) e altri (Newsome e Leftin, 1980; Trimm e Turner, 1981; Lee *et al.*, 2004) sembrano indicare che la cinetica è controllata da una reazione chimica. In ogni caso, i regimi di flusso in reattori di laboratorio sono così differenti da quelli dei forni commerciali che un'extrapolazione dei dati di laboratorio per i forni commerciali risulta poco affidabile. Per esempio, il coke depositato su un campione controllato di forma cilindrica, in un reattore CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor), mostra una velocità di deposizione che diminuisce con il tempo fino a raggiungere uno stato pseudostazionario (Sundaram *et al.*, 1981). Sebbene in laboratorio questo venga raggiunto in alcuni minuti, in un forno commerciale tale processo può richiedere alcuni giorni.

La deposizione iniziale del coke è influenzata dalle condizioni della superficie ed è nota come coking catalitico. Lo stato stazionario del processo di coking, che segue lo stadio catalitico iniziale, è noto come coking termico. In ogni caso, l'influenza delle condizioni superficiali sul processo termico non è ancora chiara.

Molti inibitori e additivi tendono a ridurre la velocità di formazione del coke in esperimenti di laboratorio, ma nessuna influenza significativa è stata riscontrata nelle unità commerciali. Comunque, per beneficiare anche di un minimo vantaggio, molti produttori usano alcuni tipi di inibitori – principalmente composti dello zolfo – per sopprimere il coking. In particolare, vengono usati il dimetildisolfuro (DMDS) o altri gas di raffineria, contenenti tra 50 e 300 ppm di H<sub>2</sub>S. Questi composti sono impiegati per il cracking di miscele gassose e di liquidi con basse concentrazioni di zolfo. In genere, la naphtha e il gasolio contengono più di 100 ppm di zolfo, e quindi questo viene raramente aggiunto alla miscela. L'aggiunta di zolfo, almeno nel cracking dell'etano, riduce la formazione di CO e quindi il carico di lavoro dei metanatori nella sezione di recupero. Lo zolfo è spesso iniettato continuamente insieme alla miscela di idrocarburi, anche se alcuni produttori, prima di iniettare la miscela, preferiscono sottoporre il reattore a un pretrattamento con zolfo (di solito in concentrazioni maggiori a 300 ppm) per alcune ore e non usano zolfo durante il funzionamento. L'effettiva utilità di tale pretrattamento è ancora discutibile. Anche il vapore, sebbene usato di solito come

diluyente, favorisce la soppressione del coking (Lee *et al.*, 2004).

In molti casi la durata operativa è controllata dalla temperatura dei tubi metallici, sebbene non sia raro che essa sia limitata dalla caduta di pressione lungo il serpentino, la quale è parimenti importante per il cracking di miscele gassose. I serpentine a uno e due passaggi sono fortemente influenzati dalla regolazione della fiamma (mediante l'eccesso di aria) e la durata operativa può essere limitata dalla caduta di pressione lungo i serpentine (o dal rapporto tra le pressioni in un tubo di Venturi a flusso critico, utilizzato per distribuire il flusso), anziché dal limite imposto dalla temperatura dei tubi metallici.

Il processo di coking nei TLE è diverso da quello che si verifica nei serpentine radianti. Fernandez-Baujin e Solomon (1975) sostengono che la formazione di incrostazioni all'interno dei TLE sia dovuta alla condensazione di precursori del coke contenuti negli oli combustibili. La diffusione di tali precursori verso la superficie sarebbe lo stadio lento del processo. Al contrario, Chen e Vogel (1973) e Dente *et al.* (1983, 1990) ipotizzano che lo stadio lento sia la reazione chimica e hanno proposto un meccanismo di polimerizzazione simile al meccanismo di Ziegler-Natta. Entrambi questi modelli simulano bene i risultati sperimentali. Sulla base dell'esperienza commerciale per l'hydrocracking sottovuoto dei gasoli (Sundaram e Fernandez-Baujin, 1990), sembra che nei TLE il processo di condensazione prevalga sulla polimerizzazione. A titolo d'esempio, nella **fig. 4** sono riportati i valori tipici per la temperatura del gas in uscita da un TLE in funzione del tempo di operazione per diverse alimentazioni.

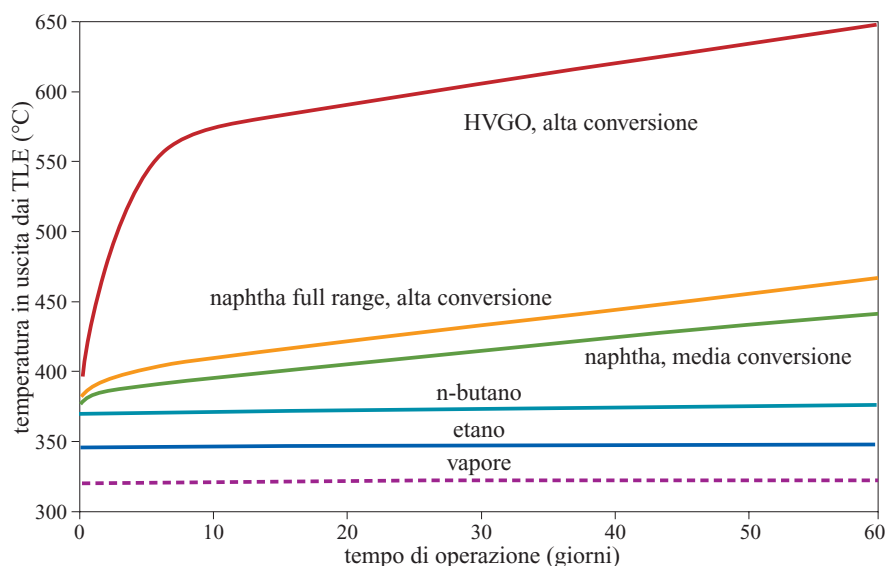
Il meccanismo di incrostazione di un TLE differisce a seconda che l'alimentazione sia gassosa o liquida. Nel caso di composti gassosi (specialmente etano) il coke si

deposita principalmente sulle griglie d'ingresso e solo in misura minore all'interno dei tubi. Con il passare del tempo la quantità di coke formatasi è sufficiente per bloccare parzialmente o totalmente l'accesso ai tubi, riducendo la superficie per il trasferimento di calore e aumentando sia la temperatura di uscita sia la caduta di pressione. Questo effetto può essere minimizzato aumentando il diametro dei tubi, il che costituisce un vantaggio in presenza di scambiatori a doppio tubo, scambiatori lineari e scambiatori per il raffreddamento veloce. In genere l'aumento di temperatura osservato tra l'inizio e la fine del processo è piccolo.

Durante la rimozione del coke dai serpentine vengono parzialmente puliti anche i TLE (almeno nel caso dell'etano, per il quale la maggior parte del coke si forma sulle griglie d'ingresso dei TLE). Per l'eliminazione completa il forno viene raffreddato e i TLE vengono aperti e puliti con acqua a pressione. In alcuni casi il coke nei TLE può anche essere bruciato e non è necessario alcun trattamento meccanico (BASF, 1980; Sliwka, 1981). I serpentine radianti vengono sempre puliti bruciando il coke con una miscela di aria e vapore. In genere, tutti i serpentine all'interno di un riscaldatore vengono puliti simultaneamente e l'effluente viene immagazzinato o bruciato.

La formazione di coke all'interno dei tubi nella zona di convezione è scarsa, ma le molecole insature provenienti da miscele liquide possono polimerizzare e attaccarsi alle pareti, riducendo il trasferimento di calore. Questo coke morbido viene rimosso con metodi meccanici, ma può essere anche bruciato con una miscela di aria e vapore. In genere, la superficie esterna della sezione convettiva si sporca a causa della polvere presente nel gas di combustione. Essa viene pulita periodicamente (ogni 6-36 mesi). Con combustibili liquidi la superficie potrebbe richiedere pulizie più frequenti.

**fig. 4.** Valori tipici per la temperatura in uscita da un TLE (Transfer Line Exchanger) in funzione del tempo di operazione, per diverse alimentazioni.



### Metodi per la soppressione del coking

Molte compagnie sono impegnate nel tentativo di ridurre la formazione del coke, mediante additivi chimici o modificando la superficie dei serpentini (Tong *et al.*, 1994; Brown *et al.*, 1997; Redmond e Bergeron, 1999; Magnan *et al.*, 2002). Al posto dello zolfo, o talora in aggiunta a esso, additivi specifici per la soppressione del coke sono introdotti nella miscela di idrocarburi/vapore di diluizione, prima dell'iniezione nei serpentini. Si pensa che questi additivi riducano la formazione di CO e prolunghino la durata operativa di un fattore da due a quattro. Alcuni additivi sono già stati utilizzati con successo in forni commerciali per il cracking di miscele gassose, mentre resta da dimostrare la loro efficacia nel caso di miscele liquide. Il costo di questi composti deve essere ancora valutato in relazione ai benefici in termini di durata operativa. Alcuni produttori, invece di utilizzare composti chimici, hanno ricoperto la superficie dei serpentini con uno speciale rivestimento. Questo riduce sia il coking catalitico, che è predominante all'inizio del processo, sia l'adesione del coke da fase gassosa, un fattore che diviene dominante dopo alcuni giorni di utilizzo dell'impianto. Mentre i risultati di laboratorio mostrano una diminuzione nella velocità di formazione del coke pari a dieci volte, i test commerciali, effettuati in riscaldatori per miscele gassose a breve tempo di residenza, evidenziano un incremento nella durata operativa di sole due volte. Attualmente il rivestimento è costoso e la sua durata non è ancora stata valutata definitivamente. Spesso questi rivestimenti o trattamenti superficiali possono aumentare il tempo di vita dei tubi. Questo argomento è stato discusso in molte conferenze di produttori di etilene (*Proceedings* [...], 1991-2004; *Health* [...], 2001-2004).

### Aspetti di metallurgia e ingegneria meccanica

Il cracking termico è una tecnologia molto sviluppata e i progressi recenti sono principalmente orientati a migliorare la metallurgia dei serpentini. Questo argomento non può essere trattato in modo estensivo in questa sede, ma esso è spesso oggetto di discussione nelle conferenze sull'etilene (*Proceedings* [...], 1991-2004; *Health* [...], 2001-2004). I produttori necessitano di tubi dalla lunga durata; i serpentini radianti sono composti in genere da materiali molto resistenti, in grado di essere sottoposti a temperature fino a 1.150 °C per vari anni. La principale causa di guasti è la carburizzazione dei serpentini, ma in alcuni casi contribuisce anche la formazione di crepe o di rigonfiamenti. I forni moderni utilizzano le cosiddette microleghe di nichel (>30% in peso), cromo (>25% in peso) e ferro contenenti vari additivi (Si, C, W, Mn); queste sono leghe brevettate. Nei processi commerciali sono state usate sia leghe lavorate sia leghe da getto con superfici levigate. Per una discussione dettagliata dell'argomento, si rimanda alla bibliografia

(*Proceedings* [...], 1991-2004; *Health* [...], 2001-2004). Per aumentare il trasferimento di calore sono stati utilizzati tubi ad aletta (Albano *et al.*, 1988; Barker e Jones, 2000) e tubi ellittici (Heynderickx e Froment, 1996), alcuni dei quali sono operativi da più di 15 anni.

### Impurezze nell'alimentazione

Sebbene i forni industriali siano in grado di accettare una vasta gamma di alimentazioni, tali miscele non sono quasi mai prive di contaminanti. Alcune impurezze possono danneggiare il forno, bloccando l'impianto, anche se presenti in tracce (da ppb a ppm). I contaminanti danneggiano il riscaldatore di pirolisi o la sezione di recupero, o entrambi. La maggior parte delle impurezze riduce la durata operativa, che talvolta può passare da giorni a ore. Anche questi effetti sono discussi nei vari atti delle conferenze sopracitate (*Proceedings* [...], 1991-2004; *Health* [...], 2001-2004). Il mercurio danneggia significativamente gli scambiatori in alluminio applicati per brasatura presenti nella sezione di recupero e l'arsenico e il mercurio danneggiano i reattori di idrogenazione (McPhaul e Reid, 1995). Il sodio spesso riduce la durata operativa dei serpentini radianti e aumenta la formazione di CO e CO<sub>2</sub>. I cloruri sono responsabili della corrosione dei tubi. Alcune molecole pesanti, presenti nelle alimentazioni in concentrazioni dell'ordine delle ppm, possono causare una notevole formazione di coke nella sezione convettiva e nei TLE. Alcuni contaminanti (ossigenati) influiscono solo sul grado di purezza ottenibile per le olefine (etilene e propilene). Gli ossidi di azoto nelle alimentazioni o negli effluenti gassosi possono produrre miscele esplosive nella catena di refrigerazione (*chilling train*; Halle, 1994).

### Decoking

Il riscaldatore necessita di periodiche operazioni di pulizia per la rimozione del coke depositato nei serpentini radianti, nei TLE e/o nella sezione convettiva. Di solito per fare ciò si brucia il coke per 12-48 ore, con una miscela di vapore e aria in proporzioni che variano durante l'operazione. Poiché la reazione con una miscela vapore/aria è esotermica, la concentrazione iniziale di ossigeno è mantenuta bassa in modo da controllare la combustione ed evitare sbalzi di temperatura. In altri casi viene impiegato il solo vapore con conseguente gassificazione del coke. Questa reazione è endotermica e più lenta rispetto alla precedente. Alcuni produttori impiegano soltanto aria per rimuovere il coke dai TLE; se il coke non può essere bruciato, deve essere rimosso meccanicamente.

Per evitare ogni contatto tra l'aria utilizzata nel decoking e gli idrocarburi, tutti i progettisti e i produttori adottano standard di sicurezza rigorosi che includono l'uso di interruttori di sicurezza. Per esempio, quando l'impianto è nella fase di decoking, l'interruttore blocca



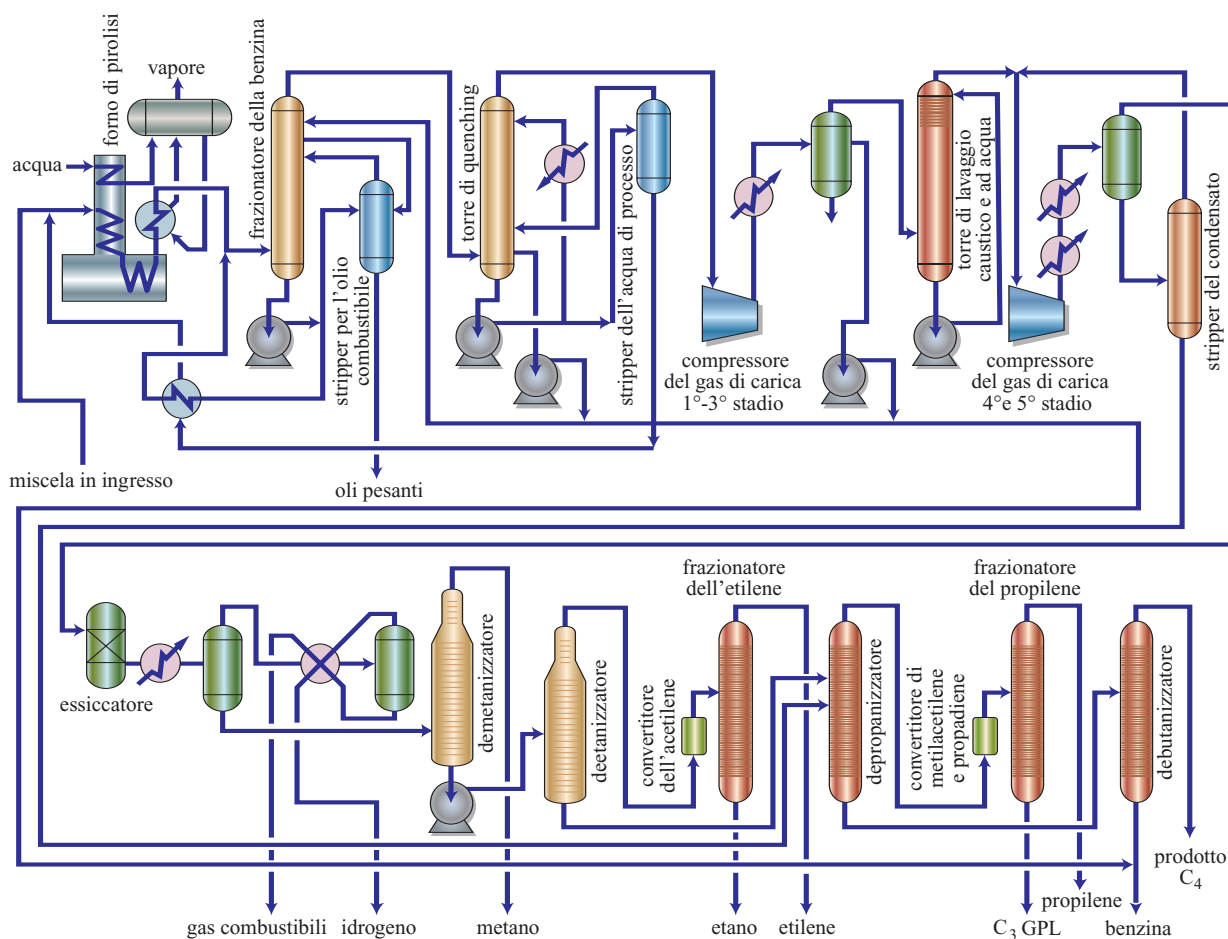
le valvole per l'immissione degli idrocarburi ed elimina il rischio di contatto tra idrocarburi e aria.

### Recupero e purificazione

Per miscele gassose e per la naphtha leggera, il gas di pirolisi esce dai TLE a 300-400 °C e per miscele liquide pesanti (gasolio) a 550-650 °C. La temperatura più bassa si ha all'inizio di un ciclo operativo, quando gli scambiatori sono puliti. Per minimizzare ogni ulteriore pirolisi nelle miscele liquide, la temperatura deve essere abbassata rapidamente. Ciò viene realizzato mediante raffreddamento a olio. Negli impianti per la naphtha, il raffreddamento viene tipicamente effettuato prima della torre per il raffreddamento a olio. Negli impianti per il gasolio, il raffreddamento avviene immediatamente dopo i TLE, con conseguente flusso bifasico nella linea di trasferimento. Per miscele gassose, il gas di pirolisi proveniente dai TLE è raffreddato in una torre ad acqua prima di essere mandato nel compressore. I gas di pirolisi provenienti da miscele liquide vengono prima raffreddati in una torre a olio e poi in una torre ad acqua.

Per tutte le alimentazioni l'effluente viene separato nei prodotti desiderati mediante compressione seguita da condensazione e frazionamento a temperature più basse.

La **fig. 5** mostra un diagramma di flusso tipico di un impianto per la produzione di etilene dalla naphtha. L'effluente raffreddato entra nel frazionatore, dove il gas di pirolisi viene separato dagli oli combustibili pesanti. La funzione del frazionatore è quella di separare la benzina di pirolisi e gli oli pesanti e di raffreddare il gas da cracking. La temperatura dell'olio per il raffreddamento viene portata a 185 °C mediante diluizione o generazione di vapore a bassa pressione. La temperatura alla base del frazionatore deve essere controllata accuratamente, in quanto l'olio di raffreddamento è instabile ad alte temperature. Lunghi tempi di residenza in combinazione con temperature elevate danno luogo a reazioni di polimerizzazione che causano depositi nel sistema e un aumento della viscosità. Quando miscele leggere vengono sottoposte a cracking, il contenuto in oli combustibili è basso e sono quindi presenti elevate concentrazioni di materiale instabile. Al contrario, per il cracking



**fig. 5.** Diagramma di flusso di un impianto per la produzione di etilene dalla naphtha.

del gasolio, sebbene il contenuto di oli combustibili sia alto, esso è principalmente dovuto a composti che non hanno reagito. Ne segue che la concentrazione di materiale instabile è bassa ed è possibile operare con temperature alla base maggiori.

A causa della piccola differenza di temperatura tra l'olio di raffreddamento e i generatori di vapore, e della grande quantità di calore che deve essere rimossa dal gas di pirolisi, il flusso di olio per il raffreddamento dev'essere elevato ed è tipicamente tra 15 e 25 volte maggiore rispetto al flusso della carica in entrata al reattore. Poiché nell'olio sono presenti particelle di coke, devono essere utilizzate delle pompe speciali. Il generatore per il vapore di diluizione è uno dei più grandi scambiatori a mantello multiplo dell'impianto. Inoltre servono pompe e scambiatori di ricambio a causa del rapido processo di sporcamento (Picciotti, 1977a, 1977b, 1977c).

La torre di raffreddamento funziona come un condensatore parziale, condensando praticamente tutto il vapore e le componenti più pesanti della benzina di pirolisi. La separazione della fase acquosa dalla benzina avviene in una cisterna per il raffreddamento ad acqua. L'acqua per il raffreddamento così riscaldata viene impiegata come sorgente di calore nella sezione di recupero. Una parte della benzina è rimessa in circolo per il frazionatore di benzina, mentre il rimanente viene mandato all'estrattore di benzina per essere stabilizzato. Questo tipo di benzina ha un numero di ottano RON (Research Octane Number) compreso tra 95 e 99 ed è in genere miscelato con altri derivati della benzina.

Il gas di pirolisi proveniente dalla torre di raffreddamento viene compresso a 3,5 MPa in un compressore centrifugo a quattro o cinque stadi. Il numero di stadi è determinato dalla massima temperatura concessa dal processo di sporcamento dovuto al gas di pirolisi. Il compressore in genere consiste in tre camere di compressione azionate da una singola turbina a estrazione e condensazione. Per impianti di grandi dimensioni possono essere impiegate due turbine. L'acqua e gli idrocarburi sono separati dal gas di pirolisi tra uno stadio e l'altro e riciclati.

I gas acidi ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ ) vengono rimossi dopo il terzo o il quarto stadio di compressione. Questo è un momento ideale, in quanto il volume del gas è stato ridotto significativamente e i gas acidi non hanno ancora contaminato alcun prodotto finale. Quando il contenuto di zolfo dell'alimentazione è piccolo, come in alcuni tipi di naphtha, il lavaggio con una soluzione diluita di soda caustica (tipicamente tra il 4 e il 12% di soda libera) è costoso. In questo caso vengono utilizzate soluzioni relativamente poco aggressive, per evitare la precipitazione di sali di sodio e minimizzare la formazione di complessi di sodio e dell'«olio giallo». Il gas di pirolisi che esce dall'impianto di lavaggio contiene meno di 1 ppm di gas acidi e viene ulteriormente trattato con acqua per eliminarne

ogni traccia residua; un'analisi dettagliata di tale processo è fornita da Raab (1976). Negli impianti per il cracking di miscele ad alto contenuto di zolfo (maggiore di 500 ppm), può essere inserito un sistema rigenerativo di rimozione dei gas acidi a monte dell'impianto di lavaggio. Questi sistemi impiegano monoetanolamina, dietanolamina o Alkazid come solventi con un sistema standard di assorbimento-desorbimento. A seconda della collocazione dell'impianto, i gas acidi sono mandati in un bruciatore a fiamma o in un impianto Claus per la conversione di solfuro d'idrogeno a zolfo elementare. Gli additivi per la soppressione del coke, discussi precedentemente, diminuiscono la formazione di  $\text{CO}_2$  e possono essere economicamente interessanti.

Dopo la rimozione dei gas acidi, il gas di pirolisi proveniente dall'ultimo stadio di compressione è raffreddato da un refrigerante a propilene e inviato verso gli essiccatori. Gli essiccatori a setaccio molecolare rimuovono completamente l'acqua dal gas di pirolisi. In genere sono presenti due essiccatori, in modo che mentre uno è attivo, l'altro viene rigenerato. Gli essiccatori devono essere rigenerati ogni 24-48 ore. Di solito la rigenerazione si effettua con metano ad alta pressione riscaldato con vapore a 225 °C. Nel sistema di refrigerazione a cascata, il gas di pirolisi è parzialmente condensato, a pressione pressoché costante, fino a una temperatura di circa -165 °C, alla quale solo l'idrogeno rimane in fase vapore. Le diverse frazioni di condensato (nella fig. 5 ne è mostrata solo una) vengono introdotte negli appositi scomparti del demetanizzatore. L'idrogeno (95% molare) viene prelevato dallo stadio a più bassa temperatura. Il demetanizzatore è progettato per separare completamente il metano dall'etilene e dai componenti più pesanti e, nello schema del demetanizzatore a bassa pressione di ABB Lummus Global, opera a circa 0,7 MPa. La condensazione del propilene usato come refrigerante fornisce calore ai ribollitori e la vaporizzazione del refrigerante condensa il riflusso. Il prodotto di testa del demetanizzatore è costituito da metano (95% molare) e da alcune impurezze minori di idrogeno, monossido di carbonio e tracce di etilene. Per il trasferimento di calore nel sistema criogenico vengono utilizzati scambiatori ad alette longitudinali di alluminio applicati per brasatura, i quali sono installati in contenitori cilindrici o rettangolari in acciaio al carbonio, noti come *cold box*. Questi sono riempiti con perlite o lana di roccia come isolanti.

I prodotti di coda del demetanizzatore, principalmente etilene e componenti più pesanti, vengono mandati al deetanizzatore, una colonna a piatti convenzionale che lavora a pressioni comprese tra 2,4 e 2,8 MPa. Nel deetanizzatore si ha la formazione di un prodotto di testa, contenente idrocarburi  $\text{C}_2$  e un prodotto di coda di idrocarburi  $\text{C}_3$  e più pesanti. Poiché l'acetilene di solito non viene recuperato, il prodotto di testa del deetanizzatore è

riscaldato a 20-100 °C e miscelato con idrogeno. La miscela viene fatta passare sopra un catalizzatore di palladio a letto fisso per l'idrogenazione dell'acetilene. A causa dell'esotermicità di questa reazione si usano letti multipli con un raffreddamento intermedio. L'effluente dal reattore per l'idrogenazione dell'acetilene contiene meno di 1 ppm di acetilene, ma contiene tracce di metano e di idrogeno. Questo processo è noto come idrogenazione *back-end* dell'acetilene e la si preferisce all'idrogenazione *front-end* – specialmente nel caso di vecchi catalizzatori dotati di un'elevata sensibilità verso il monossido di carbonio (CO) – a causa della selettività più elevata e del maggiore controllo, poiché l'idrogeno viene variato a seconda della concentrazione dell'etilene; la temperatura è regolata secondo l'attività del catalizzatore.

Anche l'idrogenazione *front-end* dell'acetilene viene impiegata nello schema di flusso dell'etilene. Questo approccio richiede un catalizzatore meno sensibile al CO, e il reattore è collocato a monte del demetanizzatore. In un progetto di questo tipo un depropanizzatore o un depropanizzatore sono collocati a monte del demetanizzatore per rimuovere le frazioni pesanti prima dell'idrogenazione dell'acetilene. I catalizzatori di idrogenazione sono generalmente più sensibili a variazioni significative della concentrazione di CO, come accade quando un impianto per il cracking viene rimesso in funzione, in seguito alle operazioni di decoking.

Durante l'idrogenazione dell'acetilene si ha un guadagno netto in etilene in quanto, in condizioni normali, si ha una idrogenazione di acetilene a etilene maggiore rispetto a quella di etilene a etano. Il catalizzatore viene deattivato con il passare del tempo a causa della produzione di coke e di olio verde (un polimero prodotto da reazioni parallele) e viene quindi rigenerato periodicamente (da sei a dodici mesi). La cinetica di questa reazione è stata discussa da Lam (1988) e da Cider e Schoon (1991). Per alcuni catalizzatori viene usato CO in tracce per controllare la selettività dell'idrogenazione; con i catalizzatori di ultima generazione, comunque, l'aggiunta di CO non è più necessaria.

L'acetilene può essere recuperato mediante un processo di assorbimento a torri multiple. Nella prima torre l'acetilene viene assorbito in acetone, dimetilformamide o metilpirrolidone (Lorber *et al.*, 1971; Stork *et al.*, 1974); nella seconda torre vengono separati l'etilene e l'etano assorbiti; nella terza torre viene desorbito l'acetilene. Poiché in determinate condizioni di temperatura, pressione e composizione l'acetilene può decomporsi, la progettazione di queste unità deve seguire precise norme di sicurezza.

Dopo l'idrogenazione/rimozione dell'acetilene il gas anidro entra in un separatore etilene-etano (frazionatore per l'etilene). Questa colonna contiene da 80 a 150 piatti e, a seconda dell'alimentazione, il rapporto di riflusso varia tipicamente tra 2,5 e 4,0. In cima al frazionatore

è di solito posta una sezione di pastorizzazione per la rimozione dei residui di idrogeno, monossido di carbonio e metano, in modo da ottenere un'elevata purezza di etilene (>99,95%). Il propilene refrigerante è usato come mezzo per la condensazione e la bollizione. La condensazione dei vapori del refrigerante fornisce calore al ribollitore, mentre il refrigerante in ebollizione a basse pressioni è usato per il raffreddamento del condensatore sovrastante. Nel sistema di raffreddamento dell'etilene si può usare una pompa di calore aperta integrata con il frazionatore etilene-etano. L'etano recuperato dal fondo della torre viene riciclato nel riscaldatore e sottoposto a cracking fino a completa estinzione.

I prodotti di fondo provenienti dall'estrattore del condensato e dal deetanizzatore vengono processati nel depropanizzatore e sottoposti a una accurata separazione degli idrocarburi C<sub>3</sub> dagli idrocarburi C<sub>4</sub> o più pesanti. Il ribollitore può essere sporcato da polimeri gommosi e necessita di una periodica pulizia meccanica. Per minimizzare questo problema, si usano due tipi di sistemi. Nel primo sistema la temperatura dei prodotti di fondo è mantenuta bassa, e questo causa una pressione operativa tale da rendere necessario l'utilizzo di propilene al posto dell'acqua, come refrigerante per la condensazione dei prodotti di testa. Nel sistema a due torri l'acqua viene usata per il raffreddamento della torre ad alta pressione mentre il propilene per quella a bassa pressione. Quest'ultimo sistema fornisce una maggiore efficienza energetica, ma richiede maggiori investimenti di capitale.

I prodotti di fondo del depropanizzatore vengono ulteriormente separati nel debutanizzatore in idrocarburi C<sub>4</sub> e in benzina leggera. Il debutanizzatore lavora a pressioni moderate comprese tra 0,4 e 0,5 MPa ed è un frazionatore convenzionale con ribollitori riscaldati a vapore e condensatori raffreddati ad acqua.

I prodotti di testa del depropanizzatore sono inviati al frazionatore di propilene. Il metilacetilene (MA) e il propadiene (PD) vengono in genere idrogenati prima di entrare nella torre. Un convertitore MAPD è simile a un convertitore di acetilene, ma lavora a temperature più basse e in fase liquida. Grazie ai recenti progressi nella catalisi, l'idrogenazione è ora condotta a bassa temperatura (50-90 °C) in reattori a letto fluido (Stanley e Venner, 1991). Il metilacetilene e il propadiene non vengono quasi mai recuperati. Negli impianti moderni si è utilizzata la distillazione catalitica per saturare il MAPD (Gildert *et al.*, 1995).

Il frazionamento del propilene e del propano, a causa della loro bassa volatilità relativa, è persino più complicato di quello dell'etilene e dell'etano. Il frazionatore di propilene lavora a pressioni comprese tra 1,8 e 2,0 MPa e necessita di circa 160 piatti per produrre propilene a elevata purezza. Quando è richiesto propilene di grado di purezza polimerico (purezza >99,9%) spesso si ricorre

a un sistema a due torri. Per ottenere un'elevata purezza si può anche impiegare una sezione di pastorizzazione. Il prodotto di fondo contiene principalmente propano, che può essere riciclato nell'impianto di cracking o usato come combustibile.

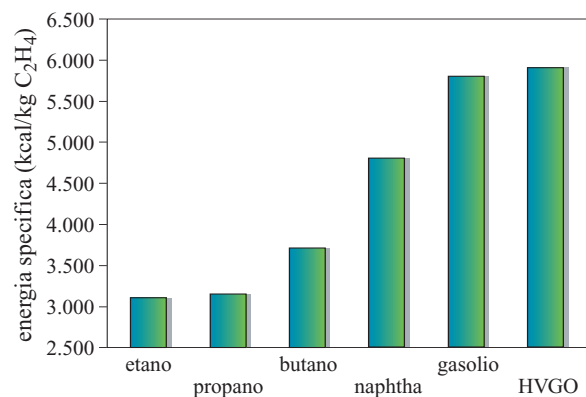
Nella **fig. 6** sono riportati i consumi di energia specifica in funzione delle varie alimentazioni, processate a elevata conversione. Il consumo di energia in un impianto per la conversione della naphtha è stato ridotto da 8.100 kcal/kg  $C_2H_4$  negli anni Sessanta a 5.000 kcal/kg nel 2003. Questo risparmio è stato possibile grazie ai progressi nella tecnologia dei serpentini per il cracking e nella progettazione della sezione di recupero. I valori di consumo energetico non includono l'unità di conversione delle olefine (OCT, Olefins Conversion Technology). Quando un'unità OCT viene integrata in un impianto per l'etilene, l'energia specifica diminuisce fino al 10% a parità di costi di investimento.

### Progressi recenti

Alcuni recenti miglioramenti, oltre a diminuire il consumo energetico, vanno nella direzione di aumentare la capacità degli impianti già esistenti. Questi approcci sono discussi di seguito.

*Impianti di cracking a elevata capacità.* Negli impianti per l'etilene di grandi capacità è possibile utilizzare forni a elevata capacità e tuttavia non sovradimensionare le capacità di riserva degli stessi. Tutti i fornitori raccomandano di utilizzare forni a elevata capacità, con una produzione di etilene tra 150.000 e 250.000 t/a. I nuovi computer, che utilizzano la dinamica dei fluidi computazionale (CFD, Computational Fluid Dynamics), hanno permesso una maggiore comprensione dell'aerodinamica nella zona dei forni a elevata capacità in cui è presente la fiamma (Platvoet *et al.*, 2003).

*Controllo della viscosità dell'olio di quenching.* L'aumento della temperatura dei prodotti di fondo nel frazionatore di benzina aumenta la viscosità del liquido;



**fig. 6.** Consumo di energia specifica per un impianto costruito nel 2003.

per questo motivo viene spesso aggiunto del lubrificante per ridurre la viscosità. Gli effluenti dal cracking dell'etano possono essere usati come mezzi di controllo della viscosità e permettono di lavorare a temperature comprese tra 195 e 230 °C (a seconda dell'alimentazione). Questo riduce la potenza di pompaggio dell'olio di quenching, elimina lo stadio di addizione del lubrificante (Stanley e Venner, 1991) e aumenta l'efficienza energetica.

*Saturazione dell'alimentazione.* Quando si effettua il cracking di un composto gassoso, come l'etano o il propano, il vapore di diluizione può essere aggiunto per umidificazione diretta all'interno di torri dette saturatori. In questo modo si riduce il carico sul sistema di diluizione e/o il livello del vapore di media pressione.

*Predemetanizzazione.* Gli impianti convenzionali utilizzano un processo a uno stadio in una torre alimentata da più composti. L'impiego di una seconda torre a monte di questa riduce il carico sulla torre primaria, con conseguente riduzione della potenza spesa per la refrigerazione con il propilene e della quantità di propilene necessaria. Questo metodo non è conveniente nel caso di demetanizzatori a bassa pressione.

*Espansore a monte del demetanizzatore.* Incorporando un espansore all'interno di un sistema convenzionale per la demetanizzazione ad alta pressione si eliminano strozzature nel sistema di refrigerazione, nel condensatore del demetanizzatore e nel compressore del gas in entrata. Questo riduce i costi in quanto diminuisce la potenza richiesta per la refrigerazione.

*Deetanizzazione e frazionamento dell'etilene per miscela composta.* Questo metodo rimuove le strozzature nel deetanizzatore, nel frazionatore di etilene e nei sistemi di refrigerazione, riducendo quindi i consumi.

*Modifiche alle torri.* L'aumento della capacità delle torri può essere ottenuto mediante riempimento alla rinfusa o strutturato oppure tramite piatti di maggiore capacità, come il piatto a scarico multiplo di UOP. L'impacchettamento, che riduce la caduta di pressione e aumenta la capacità, è stato impiegato nel frazionatore di benzina, nella torre per il raffreddamento ad acqua, nelle torri caustiche e ad ammine, nel demetanizzatore, nella zona superiore del deetanizzatore, nel debutanizzatore e nell'estrattore del condensato. I nuovi rotori dei compressori moderni riducono notevolmente i consumi. I fasci di tubi convenzionali, presenti nel frazionatore di etilene e nei condensatori di propilene, possono essere sostituiti con fasci di tubi a superficie estesa.

*Deflemmatori.* Questi apparati separano i gas introdotti (frazionamento) all'interno di un recipiente freddo, in combinazione con il trasferimento di calore. I deflammatori criogenici sono scambiatori di calore in alluminio applicati per brasatura (*plate-fin* o *core*) disegnati per funzionare come sistemi per il trasporto di massa. A seconda della composizione dell'alimentazione,

con un deflammatore si possono avere da 5 a 15 piatti teorici. L'utilizzo di deflammatori negli impianti per la produzione dell'etilene è discusso da Bowen (1991) e Nachenberg (1991). I deflammatori richiedono un maggior investimento di capitale se paragonati agli scambiatori plate-fin convenzionali.

*Pinch technology.* Questa tecnologia è stata impiegata nella ottimizzazione di molti impianti (Greene *et al.*, 1994). La produzione di etilene mediante cracking termico è un processo altamente energetico. Per questo motivo sono state proposte diverse soluzioni per l'ottimizzazione delle torri e dei refrigeranti (Manley, 1996).

*Membrane.* Le membrane sono state impiegate per separare parzialmente l'idrogeno dagli altri prodotti in modo da aumentare l'efficienza degli impianti. Sebbene i vantaggi economici di questo metodo siano discutibili, esso può essere utile nel cracking dell'etano per il quale si riscontra la più alta concentrazione di idrogeno nella miscela effluente.

*Distillazione catalitica.* La combinazione dell'idrogenazione e del frazionamento nella purificazione delle olefine è un'innovazione costosa. In un impianto per la produzione dell'etilene la distillazione catalitica può essere applicata nell'idrogenazione del MAPD, nell'idrogenazione selettiva di acetileni e dieni  $C_4$  e  $C_5$  e nella idrogenazione totale di olefine e dieni  $C_3/C_4/C_5$  (Stanley e Weidert, 2002). Essa può essere anche applicata all'idrogenazione selettiva degli acetileni e delle diolefine  $C_2-C_5$  in una torre depentanizzatrice front-end. In questo modo è possibile rimuovere tra il 35 e il 40% dell'idrogeno contenuto nell'effluente proveniente dal riscaldatore per mezzo di una reazione chimica, invece che per separazione criogenica, diminuendo la potenza impiegata nei compressori e il consumo energetico. La distillazione catalitica combina l'idrogenazione e la separazione in un unico reattore, portando ad un risparmio di capitale. Un letto catalizzatore sostituisce parte dei piatti nella torre di distillazione. Poiché il riflusso di distillazione passa attraverso il letto catalizzatore, gli oligomeri formati sul letto stesso sono continuamente rimossi, con conseguente aumento della vita del catalizzatore e della sua selettività verso le olefine. L'idrocarburo e l'idrogeno entrano nella camera di reazione come una miscela bifasica. Poiché la reazione avviene in fase liquida, si ha una riduzione del rischio, associato alla elevata esotermicità della reazione di idrogenazione, che il processo sfugga al controllo. La scelta del catalizzatore è essenziale in quanto un catalizzatore con un'attività troppo elevata può saturare anche il propilene.

*Refrigerazione multicomponente.* Il demetanizzatore a bassa pressione usa un sistema di refrigerazione a metano per ottenere un raffreddamento più spinto del gas sottoposto a cracking e il riflusso verso il demetanizzatore. Questo sistema ha dei vantaggi, in termini di

costi operativi e di investimento, rispetto a un demetanizzatore ad alta pressione che impiega etilene come liquido refrigerante. I recenti sviluppi in questo campo semplificano ulteriormente il problema, combinando la refrigerazione a etilene e a metano in un sistema di raffreddamento binario. Questo consiste in un sistema di raffreddamento misto, a ciclo chiuso e a composizione costante, che permette il raffreddamento a quattro differenti temperature, nel campo che va da  $-40$  a  $-140$  °C. Il concetto di raffreddamento misto è stato provato su scala commerciale ed è stato esteso a un sistema a tre componenti che permette un ulteriore risparmio. Un sistema di raffreddamento ternario combina insieme tutti i sistemi di raffreddamento (metano, etilene e propilene), raffreddando da  $+40$  a  $-140$  °C. In questo modo si riducono significativamente i costi di investimento, si migliora l'affidabilità e si diminuiscono i costi di manutenzione.

*Sistemi di controllo e di simulazione computerizzati.* Un impianto per la produzione dell'etilene è costituito da più di 300 componenti. Con l'avvento dei computer moderni, l'attività dell'impianto può essere simulata in tempo reale e il risultato può essere mostrato sui monitor. Modelli matematici sofisticati, insieme a pannelli di controllo, vengono impiegati per simulare situazioni di emergenza e per addestrare gli operatori a rispondere adeguatamente. In modo simile i computer vengono impiegati nei moderni impianti per controllare l'intera operazione. Per i riscaldatori sta acquistando sempre più importanza un particolare sistema di controllo basato su un modello (Advanced Process Control Handbook, 1991). Anziché controllare solo la temperatura in uscita dal serpentino (COT, Coil Outlet Temperature) viene controllata anche la conversione. Tuttavia la misura della conversione (basata sui rapporti  $C_3H_6/C_2H_4$  o  $C_3H_6/CH_4$ ), necessita di un sistema di analisi dell'effluente, come la cromatografia, che ha un tempo di risposta piuttosto lungo. Per ovviare a questo inconveniente vengono utilizzati sofisticati modelli cinetici per prevedere la conversione per una determinata COT e comparare il risultato con il valore proveniente dall'analisi, quando esso diventa disponibile. Sebbene la COT sia usata per la regolazione, la variabile di controllo è la conversione (Stancato *et al.*, 1991). Questo permette anche di regolare al meglio la conversione in risposta alla formazione di incrostazioni nel serpentino radiante o nel TLE.

### Fattori ambientali e di sicurezza

Nella progettazione e nella messa in opera di un impianto per la produzione di etilene bisogna seguire delle precauzioni fondamentali. Sebbene l'etilene sia un gas incolore con un leggero odore, non irritante per gli occhi o per il sistema respiratorio, è pur sempre un idrocarburo e, come tale, infiammabile. Tutti i contenitori devono essere progettati per contenere i liquidi o i gas alle temperature e pressioni di esercizio, e devono contenere



valvole di sicurezza e di depressurizzazione. Si deve evitare il rilascio di grandi quantità di idrocarburi nell'atmosfera a causa del pericolo di incendi e di inquinamento. Per proteggere l'impianto e il personale in caso di incendio deve essere presente un sistema antincendio completo. Le cisterne vengono raggruppate per minimizzare il pericolo di incendi e fornite di estintori a schiuma e sistemi antincendio a pioggia.

Le revisioni, effettuate in varie fasi del progetto, garantiscono la sicurezza, alla quale viene riservata una speciale attenzione durante tutta la progettazione. La revisione dei vari componenti e la cosiddetta Hazard and Operability (HAZOP) review sono procedure standard a livello industriale. Sono stati adottati anche altri metodi di previsione dei rischi, come il Failure Modes and Effects Analysis (FMEA), il What-If e la Qualitative Fault Tree Analysis.

In quasi tutti i paesi del mondo esiste una regolamentazione ambientale molto severa. Un impianto per la produzione dell'etilene produce residui solidi, liquidi e gassosi che devono essere trattati secondo le disposizioni locali vigenti.

I residui liquidi che si generano all'interno di un impianto sono principalmente dovuti ad acqua di scarico, con una percentuale relativamente bassa di composti organici, e ai liquidi di scarico del processo che contengono invece un'elevata percentuale di residui organici. Le acque di scarico provenienti dalle varie unità sono separate a seconda delle loro caratteristiche, come il tipo di contaminanti, la concentrazione e i trattamenti o pretrattamenti speciali necessari. Un sistema di drenaggio separato permette il miglior trattamento di tali residui.

Le emissioni atmosferiche dell'impianto possono essere di due tipi: controllate o dovute a fughe accidentali. Le emissioni controllate, provenienti da emissioni di processo, dall'incenerimento dei residui, dalle operazioni di decoking e dall'accensione dei bruciatori, sono rilasciate dai camini. Le fughe sono dovute a falle presenti nei sistemi di carico e di accumulo dei prodotti. La maggior parte dei moderni impianti impiega bruciatori a basso contenuto di  $\text{NO}_x$  e/o la tecnologia SCR (Selective Catalytic Reduction, riduzione catalitica selettiva) e invia gli effluenti provenienti dal decoking verso la caldaia. In generale, tutti gli sfiati continui vengono incendiati o bruciati nel forno; se necessario essi possono essere depurati per minimizzare l'emissione di gas acidi. Nei canali principali vengono posti dei sensori di flusso in cima agli inceneritori per monitorare lo scarico. Una fiamma senza fumo ha un'efficienza di combustione maggiore del 98%.

Durante l'attività di un impianto vengono anche prodotti rifiuti solidi. Questi rifiuti sono trattati in un'area specializzata, per ridurre il volume e/o la tossicità prima di essere sotterrati in una discarica sicura. I rifiuti

combustibili vengono inceneriti in un forno rotativo per le scorie, in modo da ridurre il volume e la tossicità.

### Altri metodi per la produzione dell'etilene

Oltre al cracking termico in forni tubolari, sono stati sviluppati altri metodi termici e catalitici per produrre etilene. Nessuno di questi al momento è di uso commerciale.

#### Reattore di cracking avanzato

Un reattore di cracking avanzato (ACR, Advanced Cracking Reactor) è stato sviluppato mediante la collaborazione tra Union Carbide, Kureha Chemical Industry e Chiyoda Chemical Construction (Wett, 1972). Gli aspetti essenziali di questo processo, che garantiscono un'elevata selettività verso l'etilene, sono l'alta temperatura, il breve tempo di residenza e la bassa pressione parziale degli idrocarburi. Il calore di reazione viene fornito da vapore surriscaldato. Bruciato con ossigeno puro, il combustibile ( $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$ ) genera temperature di 2.000 °C e la reazione di cracking è condotta tra 950 e 1.050 °C (Hosoi e Keister, 1975; Kearns *et al.*, 1979; Baldwin e Kamm, 1982) con un tempo di residenza inferiore a 10 ms. A causa della brevità del tempo di residenza, è necessario un particolare tipo di refrigerante (*Ozaki quench cooler*) per ottenere un raffreddamento rapido. Un prototipo è stato attivo per più di 18 mesi negli anni Ottanta. Sfortunatamente tutti i processi ad altissima temperatura producono quantità elevate di acetilene (>2% in peso); in assenza di una adeguata domanda di acetilene, la sua idrogenazione rende il processo molto costoso.

#### Reattore di cracking adiabatico

Il principio di funzionamento si basa sull'iniezione della carica idrocarburea all'interno del gas di combustione a temperature elevate. A causa della temperatura così elevata (1.200 °C), la carica viene vaporizzata all'istante e si ottiene una velocità di decomposizione molto alta. La temperatura del gas di combustione viene controllata mediante la regolazione del rapporto ossigeno/combustibile nella camera di combustione e mediante l'iniezione di vapore al suo interno. Dopo l'iniezione della carica la temperatura decresce rapidamente a causa della natura endotermica delle reazioni di cracking. Con questo metodo è ragionevole aspettarsi un aumento sostanziale nella resa di olefine (maggiore del 10% in peso); tuttavia la regolazione della temperatura è un problema finora non risolto e il processo rimane economicamente non favorevole. Questo metodo per la produzione dell'etilene è stato analizzato mediante modelli matematici da Dente *et al.* (1981, 1985). Al posto degli idrocarburi si è anche usato idrogeno come materiale combustibile,

con il vantaggio di avere la formazione *in situ* del vapore diluente.

#### *Cracking a letto fluido*

Lurgi ha sviluppato il sistema di cracking su sabbia (Schmalfeld, 1963) che utilizza la sabbia come trasportatore di calore, mentre BASF ha usato come mezzo fluido particelle di coke (Steinhofer *et al.*, 1963). Ube (Matsunami *et al.*, 1970) ha utilizzato ossidi inorganici come trasportatori di calore, mentre nel processo Kunugi e Kunii (Kunugi, 1980) si utilizza un letto fluido in cui il coke funge da trasportatore di calore. Il cracking termico rigenerativo, sviluppato congiuntamente da Gulf Chemical (attualmente Chevron Phillips) e Stone & Webster (Ellis *et al.*, 1981) usa trasportatori di calore solidi nel letto fluido. Altri processi termici sono discussi da Hu (1982).

#### *Pirolisi catalitica*

Negli ultimi tempi sono stati scritti molti lavori sulla pirolisi catalitica, che non deve essere confusa con il cracking catalitico a letto fluido, il quale viene impiegato nella raffinazione del petrolio per la produzione di benzina. Il principale prodotto della pirolisi catalitica è l'etilene. Negli ultimi vent'anni si sono susseguiti molti articoli e brevetti in questo campo (Kikuchi *et al.*, 1985; Kolts e Delzer, 1986; Lemonidou *et al.*, 1987; Lemonidou *et al.*, 1989; Lemonidou e Vasalos, 1989; Chernykh, 1991; Basu e Kunzru, 1992; DeHertog *et al.*, 1998; Picciotti, 2000; Jeong *et al.*, 2001).

Quasi tutti i catalizzatori producono quantità di CO e CO<sub>2</sub> più elevate rispetto a una pirolisi convenzionale. Questo fatto indica che la reazione di shift del gas d'acqua in presenza di questi catalizzatori è molto attiva e ciò causa una riduzione nella resa in olefine. Con il passare del tempo si ha un'ulteriore riduzione di tale resa a causa del coking. La maggior parte di questi catalizzatori è basata su allumina a bassa area superficiale (Lemonidou *et al.*, 1989). Una notevole eccezione è costituita dal catalizzatore sviluppato nell'ex Unione Sovietica (Chernykh, 1991). Il materiale attivo di questo catalizzatore è principalmente costituito da vanadio su pomice e produce piccole quantità di ossidi di carbonio. LG Petrochemicals (Corea) ha recentemente sviluppato un processo catalitico simile (Jeong *et al.*, 2001). DeHertog *et al.* (1998) e il MITI (un consorzio di ricerca giapponese; Picciotti, 2000) hanno annunciato la scoperta di catalizzatori per il cracking della naphtha a temperature relativamente basse.

In Cina, il cracking catalitico fluido (noto anche come *deep catalytic cracking*) è stato impiegato in unità semi-commerciali per processare gasolio e miscele pesanti per la produzione di olefine (Chapin e Letsch, 1997). I catalizzatori impiegati sono principalmente zeoliti o tipo-zeoliti. Le temperature di cracking sono comunque elevate e la distribuzione dei prodotti ottenuti è quasi identica a

quella che si ottiene in un'unità di pirolisi. Tuttavia, questi catalizzatori permettono rese maggiori in propilene e rese leggermente minori in etilene rispetto al cracking termico, portando a un rapporto propilene/etilene maggiore di quanto non si possa ottenere con il solo processo termico. Da quanto noto, questo processo è stato impiegato in una sola unità commerciale al di fuori della Cina. Gli aspetti economici o l'idoneità per il cracking di miscele leggere non sono stati riportati.

Le temperature impiegate nella pirolisi catalitica sono in genere inferiori a quelle osservate nella pirolisi termica. La pirolisi catalitica è ancora dominata da reazioni a radicale libero. Come affermato da Lemonidou e Vasalos (1989), la maggior parte di questi catalizzatori influisce sull'attivazione delle reazioni di pirolisi e aumenta la velocità complessiva di decomposizione delle alimentazioni. L'applicabilità di questo processo al cracking dell'etano è dubbia, in quanto l'equilibrio tra etano ed etilene + idrogeno non viene influenzato dal catalizzatore; la selettività verso le olefine a temperature più basse potrebbe quindi essere inferiore a quella del cracking termico convenzionale. L'applicabilità di questo processo alle miscele pesanti, come i condensati e i gasoli, deve essere ancora dimostrata. Spesso questi processi catalitici non aumentano la selettività verso le olefine in modo significativo, ma semplicemente riducono il consumo energetico nella sezione calda. Nonostante molti anni di ricerche, l'interesse delle industrie petrolchimiche verso queste tecnologie rimane limitato.

#### **Reattore a membrana**

Attualmente, un'altra area di ricerca utilizza membrane nella deidrogenazione dell'etano per spostare l'equilibrio etano/etilene. I nuovi progressi tecnologici hanno portato alla produzione di membrane ceramiche o inorganiche in genere (Champagnie *et al.*, 1990) che possono essere impiegate ad alte temperature (600 °C o più) e possono inoltre essere ricoperte con un adatto catalizzatore senza fenomeni di occlusione dei pori e venire impiegate sia nella reazione sia nella separazione.

Per esempio, Champagnie *et al.* (1990) hanno discusso l'uso di membrane ceramiche per la deidrogenazione dell'etano. Tuttavia la costruzione di un reattore commerciale è difficoltosa ed è necessario impiegare un gas di trasporto per spostare la composizione dei prodotti dall'equilibrio. La conversione ottenibile dipende anche dalla permeabilità della membrana.

Un altro modo di utilizzare le membrane è quello di impiegarle nella sola separazione e non nella reazione. In questo metodo, per la deidrogenazione viene impiegato un reattore catalitico a letto fisso multiplo di tipo convenzionale. Dopo ciascun letto l'idrogeno viene parzialmente separato mediante una membrana che sposta l'equilibrio. Poiché la separazione è indipendente dalla

reazione, la temperatura di reazione può essere ottimizzata per ottenere prestazioni migliori.

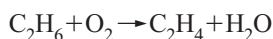
Entrambi questi sistemi sono stati testati in unità di laboratorio, ma la loro efficacia deve essere ancora dimostrata su scala commerciale. Per aumentare l'efficienza energetica è stato proposto (Choudhary *et al.*, 2000) l'accoppiamento di una reazione endotermica (pirolisi) da un lato della membrana, con una reazione esotermica (combustione) dall'altro lato. Al momento non esistono reattori commerciali.

### Deidrogenazione dell'etano

La deidrogenazione delle paraffine è limitata dall'equilibrio e perciò necessita di temperature elevate. ABB Lummus Global e UOP hanno messo in commercio processi per la deidrogenazione del propano a propilene che utilizzano questo approccio, combinato con metodi di separazione convenzionali (Vora *et al.*, 1986). Questa tecnologia è stata applicata commercialmente e ha attirato l'attenzione degli operatori mediorientali, i quali dispongono di propano a basso costo. Un concetto simile è applicabile alla deidrogenazione dell'etano, ma non è ancora stato costruito un reattore commerciale competitivo.

### Ossideidrogenazione dell'etano

A causa delle limitazioni imposte dall'equilibrio di deidrogenazione dell'etano, la ricerca ha concentrato gli sforzi verso metodi di rimozione di uno dei prodotti – in questo caso l'idrogeno – mediante metodi chimici. L'idrogeno può essere completamente ossidato ad acqua permettendo di superare le limitazioni termodinamiche:



Tuttavia, l'ossigeno ossida anche l'etano e l'etilene a CO<sub>2</sub> e altri prodotti ossigenati. Per questo motivo si cercano sistemi selettivi verso le olefine. In alcuni lavori recenti è riportato lo sviluppo di catalizzatori per la ossideidrogenazione altamente selettivi, operanti a basse temperature (Conway e Lunsford, 1991; Laegreid, 1991). Questo processo, nonostante non sia stato ancora commercializzato, sembra promettente.

Recentemente, Schmidt *et al.* (2000) hanno introdotto un approccio nuovo per la ossideidrogenazione dell'etano. L'idrogeno viene bruciato con ossigeno su di una griglia di platino che agisce da catalizzatore, generando temperature molto elevate. La reazione è selettiva per l'idrogeno e produce acqua. L'acqua (in fase vapore) agisce sia come diluente sia come mezzo riscaldante. L'esotermicità della reazione è impiegata per riscaldare la carica (l'etano), la quale viene sottoposta a cracking adiabatico con il vapore prodotto *in situ*. Questo è un processo termico. La carica viene convertita nei prodotti in meno di 10 ms, dando luogo a un'elevata selettività verso l'etilene. Poiché il cracking dell'etano produce più

idrogeno di quanto non sia richiesto nell'ossidazione per mantenere il bilancio energetico, non è necessario importare idrogeno dall'esterno. Questo metodo è tuttavia meno attraente nel caso di altri tipi di alimentazione. L'aspetto interessante di questo processo è che riduce significativamente la produzione di gas serra e inquinanti, che sono forti deterrenti nell'utilizzo di forni per il cracking termico convenzionale.

### Accoppiamento ossidativo del metano

Il metano è la paraffina più stabile, e i suoi legami C—H sono difficili da rompere. Nel corso degli anni Ottanta sono stati sviluppati nuovi catalizzatori per l'attivazione del metano con produzione di radicali metile. Questi radicali metile si combinano per formare etano, il quale a sua volta viene sottoposto a pirolisi. Tale processo, anche nei suoi aspetti economici, è stato discusso in dettaglio (Preuss e Baerns, 1987; Baerns, 1991); secondo tali autori, esso non è economicamente competitivo fintanto che le materie prime convenzionali (naphtha, GPL, ecc.) sono poco costose, ma potrebbe risultare vantaggioso nel caso di un'ampia disponibilità di metano a bassissimo costo, come in Arabia Saudita e in altre regioni geografiche. Poiché l'accoppiamento ossidativo non dipende dal petrolio greggio, la ricerca è andata avanti in molti paesi ed è possibile che questo processo venga presto commercializzato. Al posto dell'accoppiamento diretto è stato proposto di ossidare il metano a metanolo e quindi processare il metanolo per ottenere olefine (Nexant, 2002), ma tale metodo non è economicamente interessante.

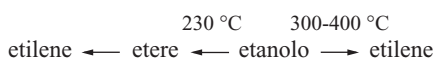
### Conversione del metanolo in etilene

L'economia della conversione del metanolo in etilene segue di pari passo quella della conversione del metano in etilene. La conversione del metanolo in benzina è stata pienamente sviluppata e, nel corso degli studi su tale processo, sono stati scoperti nuovi catalizzatori per la produzione di etilene. Inui e Takegami (1982) e Inui *et al.* (1991) hanno discusso l'aspetto economico di questo processo e hanno recentemente annunciato di aver trovato un catalizzatore (Ni/SAPO 34) con una selettività verso l'etilene prossima al 95%. Secondo tali autori il metanolo viene convertito in dimetiletere, il quale a sua volta si decompone in etilene e acqua. Il maggior progresso nella resa di questi catalizzatori non è dovuto tanto alla scelta dei materiali, quanto piuttosto all'ottimizzazione del metodo di preparazione. Ottimizzando le proprietà dei catalizzatori e le condizioni operative, gli autori citati sono stati infatti in grado di massimizzare la resa di etilene, di propilene o di entrambi. Questo metodo è attualmente a livello di esperimento pilota di laboratorio e deve essere ancora trasferito su scala commerciale.

### Disidratazione dell'etanolo

Il vantaggio economico di questo processo dipende dalla disponibilità e dal prezzo dell'etanolo. La produzione di grandi quantità di etilene dall'etanolo, il quale viene ricavato dalla fermentazione di materie prime, non può in genere competere con la quantità di etilene prodotto nelle grandi unità per la produzione di olefine a partire da idrocarburi. Tuttavia questo processo può offrire numerosi vantaggi a un paese ricco di materiale capace di fermentare, ma povero di idrocarburi (Winfield, 1960).

Nel processo industriale la scelta del catalizzatore cade sull'allumina attivata o su acido fosforico adeguatamente supportato. Anche il sistema ossido di zinco+allumina è ritenuto un buon catalizzatore. Il meccanismo esatto di disidratazione non è noto, ma qui di seguito viene fornito un meccanismo plausibile:



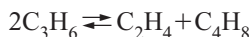
Nella produzione industriale la resa di etilene è compresa tra il 94 e il 99% del valore teorico, a seconda dello schema di processo. Le tracce di aldeidi, acidi, idrocarburi superiori e ossidi di carbonio devono essere rimosse, così come l'acqua. I processi a letto fisso sviluppati all'inizio del 20° secolo sono stati commercializzati in alcuni paesi, e in Brasile e in India sono tuttora operativi piccoli impianti. Nuovi processi a letto fluido sono stati sviluppati per ridurre i costi di investimento e i costi operativi (Winter, 1976; Taso e Reilly, 1978).

### Produzione di etilene dal carbone

Esistono molti modi, sia convenzionali sia di recente scoperta, per convertire il carbone in etilene. Il gas di sintesi ottenuto per gassificazione del carbone può essere convertito in idrocarburi mediante il processo Fischer-Tropsch (FT). Il processo FT convenzionale produce idrocarburi pesanti saturi e olefinici e composti ossigenati. L'etilene può essere estratto direttamente o dopo aver sottoposto a pirolisi l'etano e la naphtha prodotti. In genere questo processo non è economicamente vantaggioso, sebbene esista un impianto di questo tipo in Sudafrica (Dry, 1981). Nell'ultimo decennio sono stati sviluppati catalizzatori per il processo FT che massimizzano le rese di etilene e propilene. Comunque nei processi Mobil MTG (Methanol To Gasoline) o MTO (Methanol To Olefins), vengono impiegati catalizzatori zeolitici con alte rese di olefine (Inui, 1990).

### Disproporzione del propilene

Un impianto commerciale per la disproporzione del propilene a etilene e butene è stato costruito nel 1966 da Gulf Oil of Canada, con tecnologia sviluppata da Phillips:



Poiché questa reazione è reversibile può essere impiegata per produrre sia propilene sia etilene e buteni, a

seconda dei prezzi relativi. Impianti commerciali basati sulla reazione inversa sono stati costruiti sulla costa statunitense del Golfo del Messico e in altre regioni. Per una discussione più dettagliata, v. par. 10.5.2.

### Etilene come prodotto secondario

Negli impianti FCC viene prodotta una piccola quantità di etilene che non è quasi mai recuperata. Molti nuovi catalizzatori FCC (in genere ZSM 5), insieme a vari additivi, hanno permesso di aumentare la resa in olefine. Per questo motivo molti produttori hanno integrato le operazioni di raffineria con un impianto per l'etilene. Sebbene la maggior parte del propilene prodotto in quantità significativa venga recuperata, le quantità di etilene, etano e buteni prodotte sono sufficientemente elevate per rendere economicamente vantaggiosa l'integrazione con un impianto per etilene.

### Immazzinamento e trasporto

Negli ultimi 15 anni la geografia della domanda e dell'offerta dell'etilene e dei suoi derivati è cambiata in modo significativo. Nuovi impianti sono in fase di costruzione in regioni che abbondano di alimentazione a basso costo per soddisfare il bisogno crescente delle economie in forte sviluppo. La produzione di etilene e dei suoi derivati è passata da 4,5 milioni di t/a di etilene equivalente nel 1990 a circa 9 milioni di t/a nel 2003, dei quali circa un milione solo di etilene. I maggiori paesi esportatori sono situati in Medio Oriente, mentre i maggiori paesi importatori si trovano in Europa occidentale e nella macroarea Asia-Pacifico. L'etilene viene trasportato in navi cisterna raffreddate con capacità comprese tra 2.000 e 10.000 t. I serbatoi semirefrigerati trasportano etilene liquido a pressione atmosferica e a  $-104\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Le navi cisterna includono al loro interno impianti di ricondensazione per evitare i costi associati alle perdite di etilene.

Sebbene la quantità di etilene trasportato dalle petroliere internazionali sia molto elevata, essa costituisce solo l'1% della produzione globale. La maggior parte dell'etilene prodotto negli Stati Uniti e nell'Europa occidentale viene trasportato in gasdotti locali integrati funzionalmente.

Negli Stati Uniti, la maggior parte dell'etilene viene prodotta e consumata nell'area costiera del Golfo del Messico. Gli impianti sono situati lungo la costa sud-orientale del Texas e si estendono fino in Louisiana (CMAI, 1989); sono alimentati da un sistema di gasdotti che collega gli impianti di produzione a quelli di lavorazione. L'etilene viene trasportato come gas a pressione molto elevata (5-5,7 MPa; Burdick e Leffer, 1983). Poiché la temperatura critica dell'etilene è di  $9,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pur se compresso l'etilene rimane in forma gassosa. Le condutture sono poste sotto terra a una profondità compresa

tra 3 e 5 m, per evitare che la temperatura del suolo si avvicini a quella critica.

Anche in Europa occidentale è presente un sistema di gasdotti integrati, che collega i principali produttori e consumatori situati in Germania, nei Paesi Bassi, in Francia e in Belgio. Tale sistema è in espansione sia per quanto riguarda la portata di etilene sia per la possibilità di trasportare propilene, in modo da soppiantare del tutto il trasporto su rotaia. I produttori ritengono che il trasporto via gasdotto offra delle garanzie superiori in quanto nel trasporto su rotaia o via navi cisterna manca un controllo diretto da parte del destinatario finale (*Olefins* [...], 1990).

Parte dell'etilene prodotto viene conservata all'interno degli impianti di produzione come misura di precauzione. La quantità immagazzinata può variare soggettivamente dall'equivalente di poche ore di produzione a qualche giorno, a seconda delle scelte del produttore. Piccole quantità di etilene vengono conservate in fase liquida dentro serbatoi pressurizzati, mantenuti a bassa temperatura dal sistema di refrigerazione dell'impianto. Questo metodo è vantaggioso solo per poche ore di produzione, poiché necessità di serbatoi costosi, pesanti e voluminosi. L'immagazzinamento criogenico può essere utilizzato per quantità di etilene più elevate, in quanto comporta l'utilizzo di serbatoi meno voluminosi e più

economici. L'etilene è conservato al di sotto della temperatura critica ed è quindi possibile avere basse pressioni. Per mantenere l'etilene al di sotto del suo punto di ebollizione ( $-103,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), esso viene in parte vaporizzato e quindi recuperato in un impianto di refrigerazione (Burdick e Leffer, 1983). Per l'immagazzinamento criogenico si impiegano due serbatoi, uno dentro l'altro, separati da un'intercapedine riempita di materiale isolante (Perry e Chilton, 1973).

Per l'immagazzinamento di grandissime quantità si usano caverne sotterranee o diapiri salini. La cavità viene ottenuta sciogliendo i sali e rimuovendo l'acqua salmastra (Perry e Chilton, 1973). Quando l'etilene viene pompato nella caverna, sposta l'acqua salmastra, la quale forma un bacino che mantiene l'etilene stesso sotto pressione. L'etilene viene recuperato pompando nuovamente l'acqua nella cavità. Poiché le caverne sono poste a qualche centinaio di metri sotto terra, al loro interno la temperatura resta pressoché costante ed è superiore a quella critica dell'etilene (Burdick e Leffer, 1983).

## Usi

Quasi tutto l'etilene prodotto viene impiegato come materia prima per la fabbricazione di altri prodotti petrolchimici. Una piccola percentuale è usata in agricoltura

**tab. 5.** Consumo mondiale dei derivati dell'etilene\*

	1991	1996	2000**
Polietilene***			
LDPE/LLDPE	19.250	24.516	29.024
HDPE	12.618	17.604	23.582
Dicloroetilene	8.766	10.560	12.698
Etilbenzene/stirene	4.213	5.163	6.349
Ossido di etilene	6.952	8.424	10.884
Etanolo	729	685	
Gomma EPDM****	347	475	
Oligomeri	1.406	1.959	
Acetato di vinile	925	1.113	
Acetaldeide	997	1.005	
Altri	1.872	1.143	8.163
TOTALE	58.075	72.647	90.700

\* Consumo mondiale in etilene equivalente espresso in  $10^3$  t/a (SRI Consulting, 1997)

\*\* Stima sulla base di dati provenienti da CMAI (Chemical Market Association)

\*\*\* LDPE, Low-Density PolyEthylene; LLDPE, Linear Low-Density PolyEthylene; HDPE, High-Density PolyEthylene

\*\*\*\* EPDM, Ethylene Propylene Diene Monomer



**tab. 6.** Specifiche di purezza dell'etilene di grado polimerico

ETILENE, % MOLARE METANO + ETANO, % MOLARE	99,95 MIN RIMANENTE
<i>Altre impurezze, ppm molare</i>	
Idrogeno	5,0 max
Acetilene	1,0 max
Ossigeno	1,0 max
Monossido di carbonio	1,0 max
Biossido di carbonio	1,0 max
Propilene	10,0 max
C <sub>4+</sub>	10,0 max
Acqua	2,0 max
Zolfo totale	2,0 max
Metanolo	5,0 max
Cloro totale	2,0 max
Dimetilformammide (DMF)	1,0 max
Altri composti	5,0 max

per la maturazione della frutta. La **tab. 5** riporta una lista dei principali derivati dell'etilene e il relativo consumo mondiale.

Sebbene vengano trasportate via nave anche grandi quantità di etilene, di solito si preferisce imbarcare i prodotti di prima lavorazione, come il polietilene, l'etilbenzene, ecc.

### Specifiche di purezza e analisi

Il polietilene è il derivato più importante dell'etilene e necessita di monomeri di elevata purezza (>99,9%). Specifiche tipiche dell'etilene di grado polimerico sono riportate nella **tab. 6**. In quasi tutti gli impianti per la produzione dell'etilene si eseguono analisi gascromatografiche, spesso accoppiate a spettrometria di massa. Per alcune impurezze particolari, come zolfo, acqua e altri idrocarburi ed elementi, è raccomandato l'uso di analisi ASTM (D2504-67, D2505-67 2785-70, E203-75). La nuova generazione di catalizzatori per il polietilene necessita di purezze superiori al 99,95%.

### Aspetti economici

Nel 2003 la capacità produttiva mondiale di etilene è stata di circa 110,8 milioni di t; di queste quasi il 25% (27,7 milioni) proviene dagli Stati Uniti, seguiti dall'Europa occidentale con quasi il 22% (24 milioni; Nakamura, 2004).

Sebbene gli Stati Uniti e l'Europa occidentale coprano circa la metà della capacità produttiva mondiale di etilene, la crescita più rapida della capacità produttiva si è verificata nelle aree in via di sviluppo. La **tab. 7** mostra l'aumento di tale capacità dal 1996 al 2003 nelle principali regioni del mondo. Come si vede la crescita della capacità produttiva dei paesi in via di sviluppo sarà quasi doppia rispetto a quella dell'America Settentrionale e dell'Europa occidentale.

L'etilene è il prodotto petrolchimico con il più alto valore di mercato. Sulla base della capacità produttiva di 110,8 milioni di t del 2003, assumendo un prezzo di 750 dollari/t, si stima un valore della produzione potenziale globale pari a circa 83 miliardi di dollari.

Dal punto di vista economico la produzione dell'etilene dipende in larga misura dai prezzi delle alimentazioni

**tab. 7.** Capacità produttiva di etilene e tasso di crescita\*

REGIONE	1996	2003	TASSO DI CRESCITA, %/anno 1996-2003
America Settentrionale	28,7	34,41	2,8
Europa occidentale	20,13	24,07	2,8
Asia + Oceania	19,80	29,35	6,9
Medio Oriente e Africa	5,94	11,01	12,2
America Meridionale e Centrale	3,29	4,36	4,6
Europa orientale	6,20	7,58	3,2
TOTALE	84,06	110,78	4,5

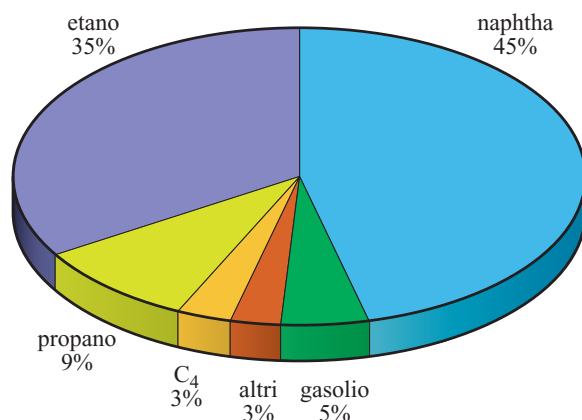
\* Capacità produttiva espressa in 10<sup>6</sup> t/a. Il tasso di crescita medio previsto per i prossimi cinque anni è del 3,2% all'anno. Il tasso di utilizzo della capacità produttiva su base mondiale è stato nel 2003 pari al 90%.

**tab. 8.** Percentuale di etilene prodotto da differenti alimentazioni negli Stati Uniti (Nakamura, 2004; Olefins [...], 1990; SRI Consulting, 1997)

ANNO	ETANO/PROPANO/ BUTANO (%)	NAPHTHA (%)	GASOLIO (%)
1987	74	15	11
1988	70	25	5
1989	69	26	5
1990	68	27	5
1991	71	24	5
1992	71	24	5
1996	76	20	4
2000	70	25	5
2003	70	27	3

del processo produttivo e dei prodotti secondari dello stesso. Negli Stati Uniti gli impianti sono alimentati principalmente con composti leggeri come l'etano, il propano e i butani, in contrasto con l'Europa occidentale e l'Estremo Oriente, dove si preferisce impiegare la naphtha (DeWitt and Company, 1989-90). La **tab. 8** mostra le produzioni percentuali di etilene prodotto a partire da diverse alimentazioni negli Stati Uniti dal 1987.

Nella **fig. 7** sono riportati i tipi di cariche idrocarburiche impiegate nella produzione di etilene. Il cracking della naphtha rappresenta circa il 45% della capacità produttiva complessiva, mentre l'etano contribuisce per il 35%. La crescita della capacità produttiva prevista per i prossimi anni in Medio Oriente sarà in gran parte dovuta al cracking dell'etano, e quindi le proporzioni dei diversi



**fig. 7.** Distribuzione dei vari tipi di carica impiegati per la produzione di etilene nel mondo.

tipi di carica cambieranno negli anni a venire. Questo cambiamento si ripercuoterà inoltre sulla produzione di prodotti secondari come il propilene, il butadiene e il benzene. Dalla **tab. 8** si evince che circa il 70% della produzione statunitense dell'etilene deriva da etano, propano e butano. Questa percentuale è rimasta pressoché costante durante gli anni Ottanta e Novanta e si presume non debba cambiare in futuro. Nello stesso arco di tempo l'uso della naphtha come alimentazione è quasi raddoppiato, a scapito del gasolio.

A titolo di esempio nella **tab. 9** sono riportati i costi di produzione dell'etilene a partire dall'etano, sulla base dei prezzi delle alimentazioni e dei coprodotti relativi al 2003. Il costo di produzione riportato è basato sui costi energetici (riferiti alla 'sezione calda' dell'impianto) praticati sulla costa statunitense del Golfo del Messico. I costi di investimento e di manodopera non sono inclusi. La capacità produttiva dell'impianto è di 800.000 t/a di etilene, un valore stimato sulla media dei nuovi impianti nel 2003. I costi energetici sono spesso espressi in termini di consumo energetico specifico definito come la richiesta netta di combustibile equivalente nell'ambito dell'unità di produzione dell'etilene. Il consumo energetico specifico include il combustibile bruciato nei forni, il consumo di energia elettrica e la produzione di vapore. L'etano e il propano non convertiti (ottenuti tra i prodotti) vengono riciclati fino a consumo completo. L'acetilene e il MAPD vengono idrogenati rispettivamente a etilene/etano e propilene/propano. Tabelle simili possono essere stilate per altri tipi di alimentazione; lo stesso si può fare per quanto riguarda la sezione di recupero. In genere più dell'80% dei costi di produzione deriva dall'alimentazione. L'analisi appena mostrata è quindi un buon esempio illustrativo.

**tab. 9.** Analisi economica riferita alla 'sezione calda' dell'impianto. Capacità produttiva di 800.000 t/a di etilene dal cracking dell'etano

	COSTO UNITARIO (dollari/t)	CONSUMO (t/a)	RICAVO (dollari)	COSTO (dollari)
ALIMENTAZIONE				
Alimentazione idrocarburica	169	985.416		166.535.304
Vapore		2.526		
Totale		987.942		
PRODOTTI				
Idrogeno	578	87.181	50.390.618	
Metano off-gas	155	40.282	6.243.710	
Etilene (grado polimerico)	500	800.000	400.000.000	
Propilene	430	12.477	5.365.110	
C <sub>4</sub> s	205	25.738	5.276.290	
Benzina-C <sub>5</sub>	124	20.613	2.556.012	
Olio pesante	155	529	81.995	
Gas acidi		1.122		
TOTALE		987.942		
UTILITIES*				
Vapore ad altissima pressione	9	1.700.000	15.300.000	
Combustibile	110	36.000		3.960.000
Vapore di diluizione	6	380.500		2.283.000
Acqua per caldaia	2	1.780.000		3.560.000
Elettricità (dollari/MW)**	3	5.120		15.360
Altro (dollari/h)	10			87.600
RICAVO/COSTO TOTALE			485.213.735	176.441.264
UTILE NETTO ESENTASSE (dollari)			308.772.471	

\* È incluso il decoking. I calcoli si basano su 8.000 ore di funzionamento all'anno per tener conto delle fermate non previste e della manutenzione

\*\* Tasso espresso in MW

L'impiego di etano come materiale di partenza minimizza i costi di produzione e massimizza gli utili. Con alimentazioni più pesanti, i costi di produzione aumentano limitatamente, ma gli utili diminuiscono in quanto sono necessari investimenti maggiori di capitale. La **tab. 10** mostra gli effetti degli investimenti relativi di capitale per vari tipi di alimentazione e per diverse capacità produttive dell'impianto. La scelta di un impianto viene in ogni caso determinata dalla disponibilità sul luogo delle materie prime.

Un altro fattore che influenza i costi di investimento è la capacità produttiva di un impianto. Prima del 1970 tale capacità superava raramente 300.000 t/a. A partire dalla fine degli anni Novanta sono diventati comuni impianti con una capacità produttiva di 1.000.000 t/a. Gli impianti di grandi dimensioni hanno un vantaggio di scala, in quanto diminuiscono il costo di investimento per t di etilene prodotto.

Nel 2000 è stato costruito un impianto a treno singolo (senza raddoppiare i compressori o altre parti, eccetto

**tab. 10.** Investimenti e costi relativi per un impianto di produzione dell'etilene in funzione del tipo di alimentazione e della capacità produttiva dell'impianto

CAPACITÀ PRODUTTIVA (t/a)	ETANO	PROPANO	BUTANO	NAPHTHA	GASOLIO
INVESTIMENTO RELATIVO					
300.000	1,17	1,35	1,40	1,70	1,93
500.000	1,00	1,15	1,20	1,45	1,55
600.000	0,96	1,10	1,15	1,39	1,58
800.000	0,84	0,97	1,01	1,22	1,39
1.000.000	0,76	0,89	0,92	1,12	1,30
COSTO RELATIVO DI PRODUZIONE					
300.000	1,05	1,15	1,16	1,15	1,48
500.000	1,00	1,09	1,11	1,08	1,40
600.000	0,99	1,08	1,09	1,06	1,38
800.000	0,96	1,06	1,07	1,04	1,35
1.000.000	0,93	1,03	1,04	1,01	1,33

che per i forni) con una capacità produttiva di 1.300.000 t/a di etilene; tale limite è stato imposto dal volume di aspirazione dei compressori e/o dei refrigeranti. Attualmente sono in costruzione impianti per l'etilene capaci di produrre 2.000.000 t/a mediante cracking dell'etano e 1.500.000 t/a a partire da alimentazioni liquide. Altri fattori che limitano le dimensioni degli impianti per l'etilene sono: i maggiori costi della fabbricazione *in loco* di componenti – non disponibili sul mercato – che limitano i potenziali risparmi sugli investimenti; il rischio elevato connesso ai grandi capitali da investire e alle fluttuazioni di mercato.

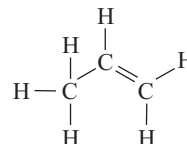
## 10.5.2 Propilene

### Proprietà

Il propilene ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ) è un gas infiammabile, incolore e praticamente inodore, impiegato come precursore nella sintesi di molti composti petrolchimici e prodotti finiti, la cui produzione è trainata soprattutto dalla crescita della domanda di materie plastiche; il suo nome IUPAC è propene. La **tab. 11** riassume le sue proprietà fisiche, termodinamiche e di trasporto.

Il propilene è un intermedio molto reattivo ed è per questo utilizzato in molte reazioni chimiche. La chimica del propilene è principalmente basata sul suo doppio legame, il quale reagisce velocemente per formare idro-

carburi saturi e loro derivati, e polimeri. La sua formula di struttura è:



La lunghezza del doppio legame carbonio-carbonio è pari a 1,341 Å.

### Produzione

La maggior parte del propilene è ottenuta come prodotto secondario dagli impianti per la produzione di etilene basati sul cracking termico degli idrocarburi e dalle unità di raffinerie FCC (Fluid Catalytic Cracking) alimentate con gasoli da vuoto e residui. Altri processi specificamente concepiti per la produzione del propilene sono: reazioni di metatesi, deidrogenazione del propano, conversione del gas naturale o del metanolo in olefine e interconversione delle olefine mediante reattori a letto fisso o a letto fluido.

### Metatesi

La metatesi sta diventando uno dei principali processi per la produzione specifica di propilene. La parola metatesi (dal greco *μετάθεσις*) è composta dai termini *μετα* (dopo, tra) e *τίθημι* (porre) e in chimica indica la reazione di scambio di gruppi di atomi tra due molecole. La rea-

tab. 11. Proprietà fisiche del propilene

PROPRIETÀ	VALORE
Peso molecolare	42,078
Punto triplo Temperatura, °C Pressione, kPa Calore latente di fusione, kJ/mol	-185,3 9,5·10 <sup>7</sup> 3,004
Punto normale di congelamento Temperatura, °C Calore latente di fusione, kJ/mol	-185,3 3,004
Punto normale di ebollizione Temperatura, °C Calore latente di vaporizzazione, kJ/mol	-47,7 18,42
Densità del liquido g/ml $d_4^{-47}$	0,5139 0,609
Calore specifico del liquido, J/mol·K	92,1
Viscosità del liquido, mPa·s (= cP)	0,187
Tensione superficiale del liquido, mN/m (= dyn/cm)	16,51
Calore specifico del gas ideale a 25 °C, J/mol·K	71,21
Punto critico Temperatura, °C Pressione, kPa Volume, cm <sup>3</sup> /mol Fattore di compressibilità	91,85 4620,4 181 0,278
Calore di combustione superiore a 25 °C, MJ/mol	2,058
Limiti di infiammabilità a pressione atmosferica e a 25 °C Limite inferiore in aria, % molare Limite superiore in aria, mol% Temperatura di autoignizione in aria a pressione atmosferica, °C	2,0 11,1 460
Fattore acentrico di Pitzer	0,148
Momento di dipolo, D	0,366
Entalpia standard di formazione a 25°C, kJ/mol Gas Liquido	20,0 1,7
Energia libera di Gibbs standard di formazione a 25 °C per il gas ideale a pressione atmosferica, kJ/mol	62,72
Solubilità in acqua a 0 °C e 101 kPa, ml/ml H <sub>2</sub> O	0,446
Energia di ionizzazione, eV	9,73±0,02
Calore di ionizzazione, kJ/mol	959
Entropia standard di formazione, J/mol·K	266,61
Capacità termica standard, J/mol·K	64,31

zione di metatesi consiste nello scambio diretto di gruppi atomici tra due olefine acicliche, in presenza di un composto contenente metalli di transizione: tale processo è anche detto di doppio scambio. Questa reazione, basata su

catalizzatori eterogenei, è stata usata per la prima volta a livello industriale in un impianto (Shawinigan Chemicals) avviato nel 1966, basato sul processo noto come Phillips Triolefin Process (adesso di proprietà di ABB Lummus



Global con il nome di Olefins Conversion Technology, OCT). L'impianto produce etilene e 2-butene dalla metatesi del propilene. Poiché la reazione è reversibile, se si usano etilene e 2-butene come reagenti (cariche), si ottiene propilene. La metatesi delle olefine è stata scoperta negli anni Cinquanta da ricercatori operanti nel campo della catalisi eterogenea. Herbert S. Eleuterio (DuPont) osservò per primo, nel 1956, la produzione di una miscela di propilene, etilene e 1-butene, in seguito al passaggio di propilene su di un catalizzatore di molibdeno su alluminio. Peters ed Evering (1960), di Standard Oil, riportarono la formazione di etilene e buteni in seguito al passaggio di propilene su ossido di molibdeno supportato su alluminio, trattato con triisobutilalluminio. Alla fine degli anni Cinquanta i ricercatori di Phillips osservarono la formazione di propilene e 2-pentene in seguito al passaggio di *n*-buteni su molibdeno esacarbonile supportato su  $\gamma$ -allumina a elevata area superficiale (Banks e Bailey, 1964; Banks, 1986). Sulla base di numerose osservazioni sperimentali, Banks e Bailey (1964) scoprirono una reazione in cui i doppi legami delle olefine subiscono una rottura catalitica, seguita da una ricombinazione per formare nuove olefine; trovarono inoltre che gli ossidi di molibdeno e tungsteno supportati erano catalizzatori più attivi dei loro corrispondenti carbonili.

Successivamente, nelle reazioni di rottura e ricombinazione dei doppi legami delle olefine fu osservata la formazione di altri prodotti inattesi. Calderon *et al.* (1967, 1968), di Goodyear Tire & Rubber, chiamarono questa reazione metatesi delle olefine. Anche Mol *et al.* (1968), dell'Università di Amsterdam, osservarono reazioni simili in presenza di un catalizzatore eterogeneo.

#### Meccanismo, cinetica e conversione

Per spiegare la metatesi delle olefine sono stati proposti diversi meccanismi (Mol *et al.*, 1968; Pettit, 1971; Grubbs e Brunck, 1972; Biefeld *et al.*, 1973). Nel 1971, Yves Chauvin e Jean-Louis Herisson, dell'Institut Français du Pétrole, hanno avanzato l'ipotesi che la metatesi delle olefine sia iniziata da un metallo-carbene (Chauvin e Herisson, 1971; Chauvin, 1973). Questo lavoro valse a Yves Chauvin il Premio Nobel per la chimica nel 2005, che egli condivise con Robert H. Grubbs e Richard R. Schrock. Secondo questo meccanismo, il metallo-carbene reagisce con un'olefina per formare un intermedio metallaciclobutano, il quale si decompone in una nuova olefina e in un altro metallo-carbene in grado di propagare la reazione (fig. 8). I metallo-carbeni svolgono un ruolo fondamentale nello scambio dei gruppi atomici attorno al doppio legame carbonio-carbonio.

Katz e McGinnis (1975) hanno analizzato la cinetica della metatesi delle olefine; dal loro lavoro si ricava che, se i gruppi attorno al doppio legame sono sufficientemente differenti, si formerà preferenzialmente uno dei

due metallo-carbeni possibili. In questo caso si formerà un solo prodotto, come previsto dal meccanismo convenzionale. Se invece i gruppi sono simili, si possono formare tre diversi prodotti: due prodotti incrociati e il prodotto previsto dal meccanismo convenzionale.

Heckelsberg *et al.* (1969) e Banks (1979) hanno studiato un gran numero di catalizzatori per la metatesi delle olefine e hanno scoperto che gli ossidi di molibdeno e tungsteno, supportati su silice a elevata area superficiale, rimangono attivi a temperature superiori di centinaia di gradi rispetto ai migliori catalizzatori supportati su allumina. Sebbene la maggior parte dei catalizzatori con metalli di transizione sia attiva per la metatesi, l'ossido di magnesio, trattato con monossido di carbonio, catalizza la reazione del propilene in assenza di promotori (Katz e McGinnis, 1975). Questi nuovi catalizzatori hanno ampliato l'intervallo di temperature di esercizio, favorendo la reazione di metatesi desiderata, rispetto alle reazioni parallele. Ciò ha portato a conseguire maggiori conversioni (con conseguente riduzione delle dimensioni dei reattori) e un minor avvelenamento dei catalizzatori.

Esperimenti di laboratorio hanno mostrato che i prodotti primari della metatesi del propilene sono etilene e *cis*-/*trans*-2-butene (Heckelsberg *et al.*, 1969). È stato inoltre osservato che l'1-butene favorisce la produzione di etilene ed esene, mentre il 2-butene favorisce

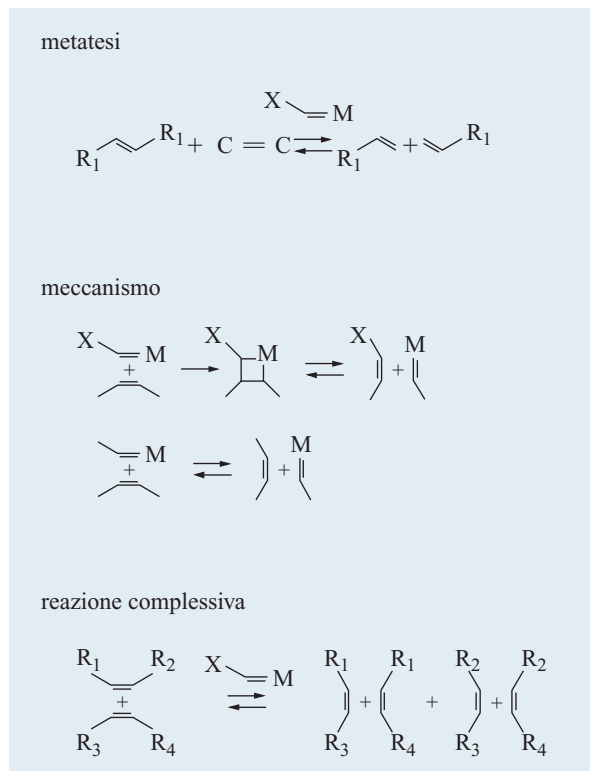


fig. 8. Meccanismo proposto per la reazione di metatesi delle olefine.

propilene e penteni. La conversione di una miscela di *n*-buteni è maggiore che nel caso della metatesi di 1-butene o di 2-butene da soli, indice di un'elevata reattività tra i buteni. Il primo meccanismo proposto, basato su una reazione a quattro centri, ha favorito la comprensione dell'isomerizzazione del doppio legame. In alcune applicazioni, sopprimendo l'isomerizzazione si evitano reazioni di metatesi secondarie, ottenendo un'elevata selettività verso il prodotto desiderato. In altri casi, il modello cinetico suggerisce di aumentare il grado di isomerizzazione.

Il termine *conversione* è impiegato per misurare il grado di conversione dei reagenti. La conversione (*X*) può essere facilmente misurata per un singolo componente:

$$X = \frac{\text{componente in ingresso} - \text{componente in uscita}}{\text{componente in ingresso}}$$

Le quantità in ingresso e in uscita sono espresse in peso.

La resa delle reazioni di metatesi può essere misurata secondo tre criteri:

- selettività verso l'etilene (% molare):

$$\frac{1}{2} \frac{\text{propilene}}{\text{etilene reagito}}$$

- selettività verso il butene (% molare):

$$\frac{1}{2} \frac{\text{propilene}}{\text{butene reagito}}$$

- selettività verso il propilene (% in peso):

$$\frac{\text{propilene}}{\text{propilene} + C_5 \text{ e più pesanti}}$$

#### Reattore commerciale

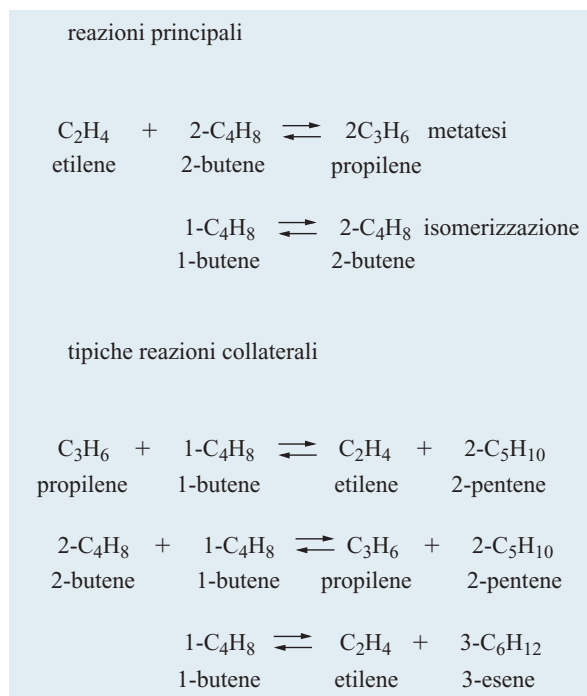
Nel processo OCT di ABB Lummus Global, la metatesi delle olefine viene condotta in un reattore adiabatico a letto fisso. La reazione è lievemente esotermica. Il catalizzatore consiste in una miscela di ossidi di magnesio e tungsteno. La reazione in fase vapore avviene in un'atmosfera ricca di etilene e procede fino al raggiungimento dell'equilibrio. Carica  $C_4$  fresca e composti  $C_4$  non convertiti sono miscelati con altro etilene e con l'etilene non convertito. Prima di entrare nel reattore in cui avvengono l'isomerizzazione e le reazioni di equilibrio, la miscela viene riscaldata. Il catalizzatore promuove la reazione di etilene e 2-butene per formare propilene e contemporaneamente isomerizza l'1-butene a 2-butene. La conversione per singolo passaggio del 2-butene è maggiore del 60%, con una selettività complessiva per il propilene superiore al 90%. Le reazioni sono sostanzialmente isotermiche. L'effluente dal reattore OCT, contenente principalmente propilene e alimentazione non convertita, è raffreddato e quindi inviato alla sezione di recupero.

*Reazione.* L'OCT converte il 2-butene e l'etilene in propilene, tramite una reazione di metatesi. Nel processo si distinguono due reazioni di equilibrio: la metatesi e l'isomerizzazione. Il propilene è formato per metatesi di etilene e 2-butene, a mano a mano che il 2-butene viene consumato nella reazione, e l'1-butene è isomerizzato a 2-butene. Parallelamente alla reazione principale, avvengono anche altre reazioni tra le olefine (**fig. 9**). Su base stechiometrica, 3 t di propilene vengono prodotte da 2 t di butene e 1 di etilene.

*Durata operativa.* Il coke si forma come prodotto secondario, depositandosi sul catalizzatore e limitandone l'attività e abbassando di conseguenza la conversione. Anche le impurezze presenti nell'alimentazione si depositano sul catalizzatore limitandone l'attività. Il catalizzatore necessita quindi di essere periodicamente rigenerato. Durante la rigenerazione il coke è bruciato in un'atmosfera controllata di aria e azoto.

*Impurezze nell'alimentazione.* Il catalizzatore della metatesi è soggetto ad avvelenamento per mezzo di arsina, mercurio, composti ossigenati, mercaptani, nitrili, ecc. Per questo motivo, l'alimentazione deve essere trattata, prima di essere introdotta nel reattore.

Il processo di metatesi può essere progettato per usare come alimentazione butene proveniente da fonti diverse. L'etilene può essere di grado polimerico o in forma di un flusso di etilene diluito. Gli idrocarburi saturi, come l'etano o il metano, non reagiscono. Le fonti possibili di alimentazione  $C_4$  sono: a) miscele provenienti



**fig. 9.** Schema delle reazioni coinvolte nella sintesi del propilene mediante metatesi.

da FCC; b) miscele da *steam cracking*; c) raffinato dall'estrazione del butadiene; d) raffinato dalla produzione di MTBE (o di altri processi di rimozione dell'isobutene); e) butene proveniente dal processo di dimerizzazione dell'etilene.

Gli acetileni e i dieni, quando presenti nell'alimentazione, promuovono la formazione di coke. Il butadiene può essere idrogenato selettivamente per aumentare il contenuto di buteni nell'alimentazione. Le unità di idrogenazione selettiva (Selective Hydrogenation Unit, SHU) contengono catalizzatori altamente selettivi verso l'idrogenazione di butadiene a buteni, con perdite minime di saturazione.

L'isobutene, a elevate concentrazioni, promuove le reazioni di coking e ha una bassa conversione per singolo passaggio. Per diminuire i costi dell'impianto, a seconda delle quantità di isobutano e isobutene presenti tra i composti  $C_4$  dell'alimentazione, l'unità può includere un deisobutenizzatore in modo da aumentare la durata operativa tra due operazioni di rigenerazione e ridurre il carico di lavoro dell'unità OCT.

Il deisobutenizzatore è una colonna di distillazione catalitica che isomerizza l'1-butene a 2-butene (*CD/Isom technology*) in modo da massimizzare il recupero di alimentazione per l'OCT.

#### Recupero e purificazione

La **fig. 10** riporta uno schema del processo OCT. L'effluente consiste in una miscela di propilene, etilene e buteni non convertiti e alcuni composti  $C_3$  e superiori formati in reazioni secondarie. Dopo essere stato raffreddato, l'effluente viene mandato nella sezione di recupero. Questa è composta essenzialmente da due torri: la prima torre separa i composti  $C_3$  e più pesanti dall'etilene, che viene riciclato nel reattore di metatesi; la seconda torre riceve i prodotti di fondo della torre di recupero dell'etilene e li separa in un prodotto

di testa, contenente propilene di grado polimerico, e in una miscela di composti  $C_4$  che vengono riciclati. I flussi di scarico, contenenti composti leggeri non reattivi e composti  $C_4$  o più pesanti, vengono rimossi e mandati in una raffineria OSBL (OutSide Battery Limit).

#### Fattori ambientali e di sicurezza

Le considerazioni in merito alla sicurezza e all'impatto ambientale sono simili a quelle esposte per l'etilene nel par. 10.5.1.

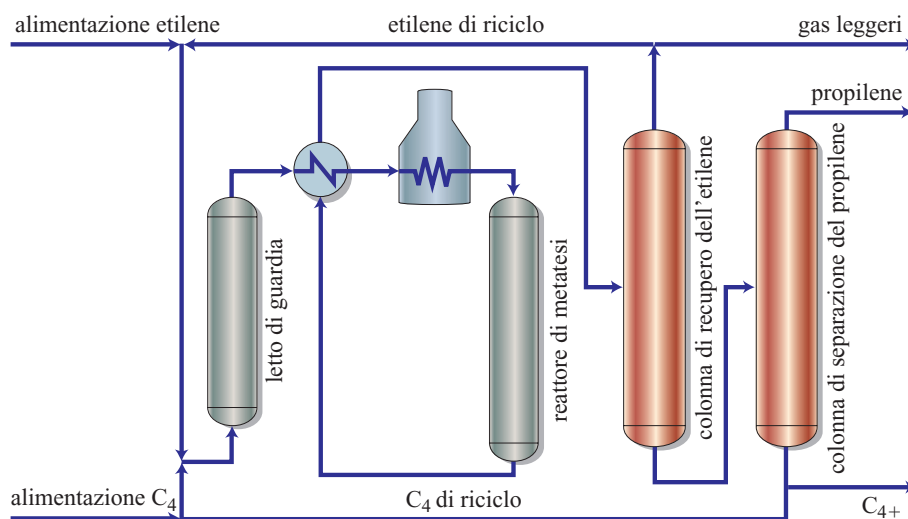
#### Altri metodi di produzione del propilene

Esistono altri processi per la produzione del propilene. Alcuni sono stati impiegati su scala commerciale, mentre altri sono tuttora in attesa di commercializzazione.

#### Processi di cracking catalitico

I processi FCC sono la seconda fonte di propilene come prodotto secondario e provvedono al 30% della produzione mondiale. Le unità FCC sono progettate principalmente per produrre benzina e distillati, con rese che variano dal 60 all'80% in peso rispetto all'alimentazione. Il propilene è un prodotto secondario del processo e la sua resa (insieme a quella delle olefine leggere) può essere modulata con la scelta di catalizzatori opportuni e regolando la conversione operativa. La temperatura di reazione può raggiungere  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , a seconda della conversione richiesta. La resa in propilene, espressa come percentuale in peso dell'alimentazione, può variare dal 4 al 22%. Tra le compagnie che offrono processi FCC si ricordano ABB Lummus Global, ExxonMobil, Kellogg Brown & Root, Shaw Stone & Webster, Shell International, UOP, ecc. Questi processi richiedono elevati investimenti di capitale e sono più indicati in un ambiente di raffineria, essendo

**fig. 10.** Diagramma di flusso di un'unità di conversione delle olefine (processo OCT di ABB Lummus Global).



principalmente diretti a soddisfare la domanda di benzina. Le maggiori potenzialità di sviluppo per le unità già in funzione risiedono in un miglior recupero dei sottoprodotti e in una resa più elevata.

#### *Deidrogenazione del propano*

La deidrogenazione del propano è impiegata in impianti che hanno accesso a propano a basso costo. La reazione di deidrogenazione avviene in fase gassosa, a pressione subatmosferica o atmosferica e tra 550 e 650 °C, in presenza di un catalizzatore (cromia-allumina, Pt su allumina o Pt su alluminato di zinco). La principale causa di disattivazione del catalizzatore è la rapida formazione di coke, per cui è necessario effettuare rigenerazioni frequenti. La conversione per singolo passaggio è limitata e ciò porta a grandi flussi di riciclo. La selettività complessiva verso il propilene è tipicamente dell'85% o maggiore. ABB Lummus Global, UOP e Phillips Petroleum offrono queste tecnologie. Gli impianti sono costosi e i vantaggi economici dipendono dal prezzo del propano.

#### *Conversione del gas naturale o del metanolo in olefine*

Questi processi sono stati sviluppati per convertire il gas remoto (*stranded gas*) – una fonte di metano a basso costo – in olefine; essi saranno in competizione economica con progetti GTL (Gas To Liquid). Il gas naturale è prima convertito in metanolo, il quale a sua volta è convertito in olefine. Questi processi possono produrre diversi rapporti etilene/propilene. UOP/Hydro e ExxonMobil hanno sviluppato processi per la conversione di metanolo in olefine (etilene e propilene), mentre il processo Lurgi converte il metanolo in propilene e benzina. Il processo UOP/Hydro impiega silicoalluminofosfati (SAPO) come catalizzatori. Uno dei maggiori problemi di questo metodo è la grande quantità di acqua (circa il 56% in metanolo) che bisogna manovrare e trasportare. Questi processi sono molto costosi e richiedono un elevato consumo energetico.

#### *Processi di interconversione delle olefine*

I processi di interconversione delle olefine comprendono un gran numero di nuove tecnologie, che convertono olefine C<sub>4</sub> (e più pesanti) provenienti da correnti di naphtha in propilene e altri prodotti secondari olefinici. Queste tecnologie impiegano catalizzatori zeolitici e reattori simili a quelli usati nei processi FCC, in alternativa a letti fissi multipli operanti a elevate temperature. I processi inclusi in questa categoria sono l'Atofina/UOP's Olefin Cracking Process, l'ExxonMobil's Olefins Interconversion, il Kellogg Brown & Root's Superflex, il Lurgi's Propylur e altri. I costi di questi processi sono superiori rispetto alla

metatesi e la loro applicabilità dipende dal prezzo delle alimentazioni.

#### *Propilene come prodotto secondario*

Una piccola percentuale di propilene è ricavata come prodotto secondario di diversi processi: cracking termico nelle raffinerie (visbreaking, coking ritardato, ecc.), gassificazione del carbone, processo Fischer-Tropsch, ecc. La concentrazione di propilene nei prodotti di questi processi è relativamente piccola e il suo recupero non è di solito conveniente.

### **Immagazzinamento e trasporto**

Attualmente la produzione mondiale di propilene e dei suoi derivati è di circa 3.000.000 t/a. La maggior parte delle esportazioni proviene dall'America Settentrionale ed è diretta verso l'Asia, ove c'è carenza di propilene. Il propilene viene imbarcato come gas ad alta pressione o liquefatto a basse temperature in carichi di 5.000-10.000 t. I costi di spedizione dall'America Settentrionale verso l'Asia nel 2003 si sono aggirati attorno a 150 dollari/t. A causa dei costi così elevati l'importazione del propilene in forma monomerica non può essere considerata come una soluzione a lungo termine. La maggior parte del commercio di propilene passa per i suoi derivati, principalmente polipropilene e acrilonitrile. L'Asia continuerà a essere il maggior importatore, almeno nel prossimo futuro, mentre le esportazioni provengono principalmente dall'America Settentrionale e, in parte, dal Medio Oriente.

In America Settentrionale e in Europa occidentale, i principali mezzi di distribuzione del propilene sono i gasdotti, sebbene una parte venga trasportata mediante navi cisterna, chiatte e autocisterne. In America Settentrionale, la maggior parte del propilene è immagazzinata in diapiri salini e la capacità stimata per lo stoccaggio sotterraneo di propilene è attorno a 3,5 milioni di t. L'immagazzinamento in superficie si avvale di contenitori sferici ad alta pressione, di cisterne (bullet) e di serbatoi raffreddati adatti allo stoccaggio a basse pressioni.

### **Usi**

Circa due terzi del propilene prodotto nel mondo sono impiegati nella fabbricazione di resina di polipropilene. Altri derivati importanti includono acrilonitrile, oxoalcoli, ossido di propilene e cumene. Di seguito sono discusse alcune importanti applicazioni chimiche.

#### *Polipropilene*

Il polipropilene è il maggior prodotto finale del propilene e, grazie alla sua versatilità, è il derivato del propilene con il più alto tasso di crescita. È impiegato in:

stampaggio a iniezione (componenti di automobili, elettrodomestici, tappi di bottiglia, contenitori, ecc.), stampaggio a soffio (bottiglie, contenitori, ecc.), fibre (tappeti, abiti sportivi, ecc.), pellicole/fogli (imballaggio, laminati, fodere, ecc.). La densità del polipropilene è molto bassa (0,90-0,91 g/cm<sup>3</sup>) nonostante esso possieda durezza, resistenza alla trazione e temperatura di inflessione termica abbastanza elevate, nonché buona purezza e resistenza alla rottura. Queste proprietà, insieme ai bassi costi, rendono il polipropilene una valida alternativa, dove possibile, rispetto ai metalli o ad altri polimeri.

Le resine di polipropilene sono prodotte per polimerizzazione sia in fase gassosa sia in fase semiliquida, principalmente mediante catalizzatori tipo di Ziegler-Natta, sebbene stia crescendo l'impiego di metalloceni che produce resine con proprietà fisiche e meccaniche migliori. La maggior parte dei processi richiede propilene a elevata purezza (99,5%).

#### Ossido di propilene

L'ossido di propilene è impiegato nella sintesi di propilenglicoli e di polieteri polioli per la produzione di polimeri uretanici. Può essere prodotto per idroperossidazione o mediante il processo via cloridrina. Nell'idroperossidazione un idrocarburo viene prima convertito in idroperossido con aria o con ossigeno, l'idroperossido reagisce quindi con propilene per produrre ossido di propilene e un grande numero di coprodotti. Nel processo via cloridrina, il propilene reagisce con acido ipocloroso per dare propilenciloridrina, la quale è deidrociorurata (con soda caustica o calce spenta) a ossido di propilene.

#### Acrilonitrile

L'acrilonitrile è un precursore usato nella sintesi di fibre di poliacrilonitrile, materie plastiche (resine ABS, acrilonitrile-butadiene-stirene), adiponitrile, ecc. È prodotto per ammassidazione del propilene, una reazione in fase vapore condotta a bassa pressione (50-200 kPa) e a temperature moderate (400-500 °C) in presenza di un catalizzatore (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> con ferro e additivi). Per alimentare questo processo si impiega propilene di grado chimico. Per ottenere 1 kg di acrilonitrile servono 1,10-1,20 kg di propilene.

#### Composti ossigenati

L'addizione del gas di sintesi al doppio legame del propilene produce butirraldeidi o butanoli. Queste reazioni vengono condotte a temperature e pressioni elevate, in presenza di un catalizzatore (cobalto o rodio). L'*n*-butanolo è impiegato come solvente per lacche e vernici ed è un intermedio nella sintesi di molti composti. La *n*-butirraldeide è convertita in 2-etilesanolo, usato come alcool plastificante. L'isobutirraldeide è convertita in isobutanolo, un solvente per vernici.

#### Cumene

Il cumene è prodotto per alchilazione del benzene con propilene. La reazione avviene a temperature e pressioni elevate in presenza di un catalizzatore (zeoliti o acido fosforico). Il processo Hock consisteva in una reazione di alchilazione in fase vapore, mentre i nuovi processi sono condotti principalmente in fase liquida (o in presenza di miscele bifasiche). Tutto il cumene viene consumato nella produzione di fenolo, impiegato per la fabbricazione di resine fenoliche, caprolattame e bisfenolo.

#### Specifiche di purezza e analisi

Il polipropilene, il derivato più importante del propilene, necessita di propilene di elevata purezza (>99,5%). La **tab. 12** mostra le specifiche tipiche del propilene di grado polimerico. Quasi tutti gli impianti usano per l'analisi del prodotto la gascromatografia o la gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa. Per alcune impurezze specifiche, come zolfo, acqua e altri idrocarburi ed elementi, è raccomandato l'impiego di test standard ASTM (D2504-67, D2505-67, D-2712, D-3246, D5623).

#### Aspetti economici

Nel 2003, la capacità produttiva mondiale di propilene è stata di circa 57 milioni di t, di cui i due terzi

**tab.12.** Specifiche di purezza del propilene di grado polimerico

PROPILENE % MOLARE PROPANO + ETANO, % MOLARE	99,95 MIN EQUILIBRIO
<i>Altre impurezze, ppm molare</i>	
Idrogeno	10 max
Acetilene	1 max
Metilacetilene (MA)	1 max
Propadiene (PD)	1 max
Ossigeno	2 max
Monossido di carbonio	0,1 max
Biossido di carbonio	2 max
Buteni	10 max
C <sub>4+</sub> (saturi)	50 max
Acqua	2 max
Zolfo complessivo	2 max
Metanolo	5 max
Butadiene	1 max
Ammoniaca	5 max



provenienti da *steam cracking*, il 30% da unità di raffinaria FCC e il resto da processi specifici per la produzione di propilene (deidrogenazione del propano e metatesi). La capacità produttiva statunitense contribuisce per il 25% circa – ovvero circa 15 milioni di t – mentre la macroarea Asia-Pacifico, che presenta un tasso di crescita maggiore, produce più del 30%, ovvero circa 18 milioni di t. Più della metà del propilene statunitense viene recuperato dalle raffinerie.

Sebbene gli Stati Uniti e l'Europa occidentale contribuiscano per più della metà della capacità produttiva mondiale di propilene, la crescita maggiore di capacità produttiva si è avuta nelle aree in via di sviluppo. La **tab. 13** riassume i dati sul consumo mondiale dei derivati del propilene. La **tab. 14** mostra l'aumento della capacità produttiva dal 1996 al 2003 per le principali regioni del pianeta. Secondo le previsioni la crescita della capacità produttiva nelle aree in via di sviluppo continuerà a essere più del doppio rispetto alla crescita dell'America Settentrionale e dell'Europa occidentale.

**tab. 13.** Consumo mondiale dei derivati del propilene (milioni di t/a)

	2003
Polipropilene	35,5
Acilonitrile	5,1
Ossido di propilene	5,0
Cumene	5,9
Composti ossigenati	7,1
Altri	6,7
TOTALE	65,3

Tra i prodotti petrolchimici il propilene ha un elevato valore di mercato. Sulla base della capacità produttiva del 2003, se si assume un prezzo del propilene di 500 dollari/t, il valore della produzione potenziale globale di propilene si aggira attorno ai 29 miliardi di dollari.

Dal punto di vista economico, la produzione di propilene mediante processi dedicati dipende in larga misura dai prezzi delle alimentazioni e da quello del propilene stesso. Il processo di metatesi può essere integrato in uno *steam cracker* o in una unità FCC.

## Bibliografia generale

- AMIGUES P. *et al.* (1990) *Propylene from ethylene and butane-2*, «Hydrocarbon Processing», 83, 79.
- BANKS R.L. (1979) *Olefins from olefins*, «CHEMTECH», 9, 494-500.
- BRADSHAW C.P.C. *et al.* (1967) *Olefin dismutation. Reactions of olefins on cobalt oxide molybdenum oxide-alumina*, «Journal of Catalysis», 7, 269-276.
- CASEY C.P., BURKHARDT T.J. (1974) *Reactions of (diphenylcarbene)pentacarbonyltungsten(o) with alkenes. Role of metacarbene complexes in cyclopropanation and olefin metathesis reactions*, «Journal of the American Chemical Society», 96, 7808-7809.
- CMAI (Chemical Market Associated Inc.) (1988) *CMAI Petrochemical handbook*.
- CMAI (Chemical Market Associated Inc.) (1989-August 1991) *CMAI Monomers market report*.
- FARRAUTO R.J., BARTHOLOMEW C.H. (1997) *Fundamentals of industrial catalytic processes*, London, Blackie Academic & Professional.
- IVIN K.J., MOL J.C. (1997) *Olefin metathesis and metathesis polymerization*, San Diego (CA), Academic Press.
- KAPUR S. (2004) *Metathesis. Low cost propylene route, CMR*, in: *Proceedings of the Global business forum*, Houston/Galveston (TX), 12-14 May.
- KAPUR S. *et al.* (2001) *Olefins metathesis technology*, in: *Proceedings of the Annual DeWitt petrochemical review*, Houston (TX), 28-29 March, G 1-12.

**tab. 14.** Capacità produttiva di propilene (10<sup>6</sup> t/a) e tasso di crescita

REGIONE	1996	2003	TASSO DI CRESCITA, %/ANNO 1996-2003
America Settentrionale	15,2	17	1,6
Europa occidentale	13,1	14,1	1
Asia/Pacifico	11,5	18,1	6,6
Medio Oriente e Africa	1,6	2,5	6,5
America Meridionale e Centrale	2,3	2,75	2,5
Europa orientale	3,2	3,4	1
TOTALE	46,9	57,85	3

- LIDE D.R. (editor in chief) (1994) *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, Boca Raton (FL)-London, CRC.
- MANLEY D.B. (1997) *Multilevel mixed refrigeration for ethylene recovery*, in: *Proceedings of the annual American Institute of Chemical Engineers - Ethylene Producers' Conference*, Houston (TX), 9-13 March.
- MOULIJN J.A. et al. (2001) *Chemical process technology*, Chichester, John Wiley.
- RASE H.F. (2000) *Handbook of commercial catalysts. Heterogeneous catalysts*, Boca Raton (FL)-London, CRC.
- SRI CONSULTING (1996) *Chemical economics handbook*, SRI Consulting.
- STANLEY S.J., KAPUR S. (2002) *Recent advances in olefins production*, in: *Proceedings of the Annual DeWitt petrochemical review*, Houston (TX), 19-21 March, B 1-10.
- YAWS C.L. (1977) *Physical properties. A guide to the physical, thermodynamic and transport property data of industrially important chemical compounds*, New York, McGraw-Hill.
- ZINGER S. (2004) *Where can I find propylene?*, in: *Proceedings of the Chemical Market Associated Inc. World petrochemical conference*, Houston (TX), 24-25 March, 185-200.
- Bibliografia citata**
- Advanced process control handbook* (1991), «Hydrocarbon Processing», September.
- ALBANO J.V. (1988) *Applications of extended surfaces in pyrolysis coils*, «Energy Progress», 8, 160-168.
- ALBANO J.V. et al. (1991) *Gas turbine integration in ethylene plants*, in: *ACHEMA 91. Proceedings of the International meeting on chemical engineering and biotechnology*, Frankfurt am Main, 9-15 June.
- ALBRIGHT A.L. et al. (1983) *Pyrolysis. Theory and industrial practice*, New York-London, Academic Press.
- ALLARA D.L., EDELSON D.A. (1975) *A computational modeling study of the low-temperature pyrolysis of n-alkanes. Mechanisms of propane, n-butane, and n-pentane pyrolyses*, «International Journal of Chemical Kinetics», 7, 479-507.
- ALLARA D.L., SHAW R.A. (1980) *A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules*, «Journal of Physical and Chemical References Data», 9, 523-559.
- BAERNS M. (1991) *Progress in methane conversion science-technology-economics*, in: *Proceedings of the SPUNG seminar*, Trondheim (Norway), 24-25 September.
- BALDWIN R.L., KAMM G.R. (1982) *Make ethylene by ACR process*, «Hydrocarbon Processing. International Edition», 61, 127-130.
- BANKS R.L. (1979) *Olefin from olefins*, «CHEMTECH», 9, 494-500.
- BANKS R.L. (1986) *Discovery and development of olefin disproportionation*, «CHEMTECH», 16, 112-117.
- BANKS R.L., BAILEY G.C. (1964) *Olefin metathesis announced*, «Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development», 3, 170.
- BARKER T., JONES J. (2000) *Internally finned ethylene coils*, «Hydrocarbon Engineering», 5, 77-78; 80-81.
- BASU B., KUNZRU D. (1992) *Catalytic pyrolysis of naphtha*, «Industrial & Engineering Chemistry Resources», 31, 146-155.
- BAUKAL C.E. (editor) (2001) *The John Zink combustion handbook*, Boca Raton (FL), CRC.
- BENNETT A.M.A. (1999) *Novel, highly active iron and cobalt catalysts for olefin polymerization*, «CHEMTECH», 24.
- BENSON S.W. (1968) *Thermochemical kinetics. Methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters*, New York, John Wiley.
- BIEFELD C.G. et al. (1973) *Crystal structure of bis (triphenylphosphine)tetramethyleneplatinum (II)*, «Inorganic Chemistry», 12, 2166-2170.
- BOER F.P. et al. (1990) *Controlling power plant nox emissions*, «CHEMTECH», 20, 312-319.
- BONSCHER F.S. et al. (1974) *Viscosity and conductivity data. I*, «Hydrocarbon Processing», 53, 145.
- BOUDART M. (1968) *Kinetics of chemical processes*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice-Hall.
- BOWEN C.P. (1991) *Olefin expansion strategies*, in: *Proceedings of the Advanced petrochemical technologies and high tech products symposium*, Nijing, Interpec China.
- BROWN R.E. et al. (1997) *Ethane pyrolysis with Phillips antifoulant in full scale plant operations*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers annual meeting*, Houston (TX), 9 March.
- BUEKENS A.G., FROMENT G.F. (1968) *Thermal cracking of propane. Kinetics and product distribution*, «Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development», 7, 435-447.
- BURDICK D.L., LEFFER L. (1983) *Petrochemicals for the non-technical person*, Tulsa (OK), Pennwell, 53-56.
- CALDERON N. et al. (1967) *Olefin metathesis. A novel reaction for skeletal transformation of unsaturated hydrocarbons*, «Tetrahedron Letters», 34, 3327-3329.
- CALDERON N. et al. (1968) *Olefin metathesis. I: Acyclic vinylenic hydrocarbons*, «Journal of the American Chemical Society», 90, 4133-4140.
- CAMP C.E. VAN et al. (1985) *Severity in the pyrolysis of petroleum fractions. Fundamentals and industrial application*, «Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development», 24, 561-570.
- CAREY F.A. (1987) *Organic chemistry*, New York, McGraw-Hill.
- CHAMPAGNE A.M. et al. (1990) *A high temperature catalytic membrane reactor for ethane dehydrogenation*, «Chemical Engineering Science», 45, 2423-2429.
- CHAPIN L.E., LETZSCH W.S. (1997) *Deep catalytic cracking*, «Petroleum Technology Quarterly», 1, 57.
- CHAUVIN Y. (1973) *Catalyse de transformation des oléfins par les complexes du tungstène. Forme possible des intermédiaires*, «Comptes Rendus. Académie des Sciences», 276, 169-171.
- CHAUVIN Y., HERISSON J.-L. (1971) *Mechanism of ruthenium carbene mediated olefin metathesis*, «Makromolekulare Chemie», 141, 161.
- CHEN J., VOGEL W. (1973) *Fouling of transferline exchangers in ethylene services*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers national meeting*, New Orleans (LA), March.
- CHERNYKH S.P. (edited by) (1991) *New organic synthesis processes*, Moskow, Mir.

- CHOUHARY V.R. *et al.* (2000) *High-temperature catalytic oxidative conversion of propane to propylene and ethylene involving coupling of exothermic and endothermic reactions*, «Industrial & Engineering Chemistry Resources», 39, 904-908.
- CIDER L., SCHOON N.H. (1991) *Hydrogenation of acetylene at transient conditions in the presence of olefins and carbon monoxide over palladium/alumina*, «Industrial & Engineering Chemistry Resources», 30, 1437.
- CMAI (Chemical Market Associates Inc.) (1989) *World light olefins analysis*, August, 1.
- CONWAY S.J., LUNSFORD J.H. (1991) *The oxidative dehydrogenation of ethane over chlorine-promoted lithium-magnesium oxide catalysts*, «Journal of Catalysis», 131, 513-522.
- COOKE D.H., PARIZOT W.D. (1991) *Cogenerative, direct exhaust integration of gas turbines in ethylene production*, «Transactions of American Society of Mechanical Engineers», 113, 212-220.
- DEAN J.A. (editor) (1985) *Lange's handbook of chemistry*, New York, McGraw-Hill.
- DE HERTOG W. *et al.* (1998) *A catalytic process for olefins production*, in: *American Institute of Chemical Engineers Conference*, Houston (TX), 15-18 March.
- DENTE M., RANZI E. (1983) *Mathematical modeling of hydrocarbon pyrolysis reactions*, in: Albright L.F. *et al.* (editors) *Pyrolysis theory and industrial practice*, New York, Academic Press, 133-175.
- DENTE M. *et al.* (1979) *Detailed prediction of olefin yields from hydrocarbon pyrolysis through a fundamental simulation model (SPYRO)*, «Computers and Chemical Engineering», 3, 61-75.
- DENTE M. *et al.* (1981) *Adiabatic cracking yields theoretically predicted*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring national meeting*, New Orleans (LA), July.
- DENTE M. *et al.* (1983) *Ethylene cracker transferline exchanger fouling*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers annual meeting*, Houston (TX), March.
- DENTE M. *et al.* (1985) *Steam cracking of heavy liquid feedstocks. Cracking yields rigorously predicted*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring national meeting*, New Orleans (LA), 4-10 April.
- DENTE M. *et al.* (1990), in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring meeting*, Orlando (FL), 18-22 March.
- DEPEYRE D. *et al.* (1989) *Modeling of thermal steam cracking of an atmospheric gas oil*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 28, 967-976.
- DEWITT AND COMPANY (1989-1990) *Ethylene annual*, Houston (TX), DeWitt and Company.
- DOUSLIN D.R., HARRISON R.H. (1976) *Pressure, volume, temperature relations of ethylene*, «Journal of Chemical Thermodynamics», 8, 301-330.
- DRY M.E. (1981) *The Fischer Tropsch synthesis*, in: Anderson J.R., Boudart M. (editors) *Catalysis science and technology*, Berlin-New York, Springer, 1981-1996, 11v.; v.I, 159-255.
- ELLIS A.F. *et al.* (1981) *TRC. A new olefins technology*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers national meeting*, Houston (TX), 5-9 April.
- ERCAN C. *et al.* (1998) *Mass-transfer effects in liquid-phase alkylation of benzene with zeolite catalysts*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 37, 1724-1728.
- FERNANDEZ-BAUJIN J.M., SOLOMON S.M. (1975) *An industrial application of pyrolysis technology. Lummus SRT-III module*, in: *Proceedings of the 1<sup>st</sup> Chemical congress of the North American continent*, Mexico City, 30 November-5 December.
- FROMENT G.F. (1981) *Thermal cracking for olefins production. Fundamentals and their application to industrial problems*, «Chemical Engineering Science», 36, 1271-1282.
- FROMENT G.F. (1992) *Kinetics and reactor designed in the thermal cracking for olefins production*, «Chemical Engineering Science», 47, 2163-2177.
- GEAR C.W. (1971) *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.
- GILDERT G. *et al.* (1995) *Combining hydrogenation with distillation in ethylene plants*, in: *Proceedings of the annual American Institute of Chemical Engineers-Ethylene Producers' Conference*, Houston (TX), 19-23 March.
- GOOSSENS A.G. *et al.* (1980) *Improve steam cracker operation*, in: Kane Les A. (compiled by) *Process control and optimization handbook for hydrocarbon processing industries*, Houston (TX)-London, Gulf, 30.
- GREENE D.G. *et al.* (1994) *Thermomechanically integrated distillation of ethylene from ethane*, in: *Proceedings of the annual American Institute of Chemical Engineers-Ethylene Producers' Conference*, Atlanta (GA), 17-21 April, 703-714.
- GRUBBS R.H., BRUNCK T.K. (1972) *Possible intermediate in the tungsten-catalyzed olefin metathesis reaction*, «Journal of the American Chemical Society», 94, 2538-2540.
- HALLE R.T. (1994) *Potential hazards of nitrogen oxide compound accumulations in cryogenic ethylene recovery facilities*, in: Oballa M.C., Shih S.S. (edited by) *Catalytic hydroprocessing of petroleum and distillates. Based on the proceedings of the AIChE Spring national meeting, Houston (TX), March 1993*, New York, Marcel Dekker.
- HARRISON R.H., DOUSLIN D.R. (1971) *Derived thermodynamic properties of ethylene*, «Journal of Chemical and Engineering Data», 22, 24-30.
- Health, safety and environment conference. Proceedings of the European ethylene producer's committee (2001-2004)*.
- HECKELSBERG L.F. *et al.* (1968) *Tungsten oxide on silica catalyst for Phillips' triolefin process*, «Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development», 7, 29-31.
- HECKELSBERG L.F. *et al.* (1969) *Olefin disproportionation catalysts*, «Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development», 8, 259-261.
- HEYNDERICKX G.J., FROMENT G. (1996) *A pyrolysis furnace with reactor tubes of elliptical cross section*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 35, 2183-2189.
- HILLEWAERT L.P. *et al.* (1988) *Computer generation of reaction schemes and rate equations for thermal cracking*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 34, 17.
- HIRATO M., YOSIDA S. (1973) *Simulation of the pyrolysis of naphtha, kerosene and gasoil with a tubular reactor*, «International Chemical Engineering», 13, 347.
- HORIGOME T. *et al.* (1991) *The first world scale plant using the Lummus/Unocal/UOP process for ethylbenzene is a huge success*, in: *Proceedings of the Catalyst conference*, München, 4 July.



- HOSOI T., KEISTER R.G. (1975) *Ethylene from crude oil*, «Chemical Engineering Progress», 71, 63-67.
- HU Y.C. (1982) *Unconventional olefin processes. Part I: Crude/residual oil cracking*, «Hydrocarbon Processing. International Edition», 61, 109-116.
- INUI T. (1990) *Structure-reactivity relationship in methanol to olefin conversion on various microporous crystalline catalysts*, in: *Proceedings of the American Chemical Society national meeting*, Boston (MA), 22-27 April.
- INUI T., TAKEGAMI T. (1982) *Olefins from methanol by modified zeolites*, «Hydrocarbon Processing. International Edition», 61, 117-120.
- INUI T. *et al.* (1991) *Highly selective synthesis of light olefins from methanol on the novel nickel-silicoaluminophosphate*, in: *Catalytic science and technology. Proceedings of the 1<sup>st</sup> Tokyo Conference on advanced catalytic science and technology*, Tokyo, 1-5 July 1990, 85.
- JACOBSEN R.T. (written and compiled by) (1988) *Ethylene (Ethene)*, Oxford, Blackwell.
- JEONG S.M. *et al.* (2001) *Study on catalytic pyrolysis of naphtha over a  $K_2VO_4/\alpha-Al_2O_3$  catalyst for production of light olefins*, «Industrial & Engineering Chemistry Resources», 40, 6081-6086.
- KATZ T.J., MCGINNIS J. (1975) *Mechanism of the olefin metathesis reaction*, «Journal of the American Chemical Society», 97, 1592-1594.
- KEARNS J.D. *et al.* (1979) *Development of scaling methods for a crude oil cracking reactor by using short duration test techniques*, «Advances in Chemistry Series», 183, 107-128.
- KIKUCHI K. *et al.* (1985) *New catalytic cracking process*, «Chemical Engineering Progress», June, 54-58.
- KNIEL L. *et al.* (1980) *Ethylene-Keystone to the petrochemical industry*, New York, Marcel Dekker.
- KOLTS J.H., DELZER G.A. (1986) *Enhanced ethylene and ethane production with free-radical cracking catalysts*, «Science», 232, 744-746.
- KOPINKE F.D. *et al.* (1993a) *Relative rates of coke formation from hydrocarbons in steam cracking of naphtha. 2: Paraffins, naphthenes, mono-, di-, and cycloolefins, and acetylenes*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 32, 56-61.
- KOPINKE F.D. *et al.* (1993b) *Relative rates of coke formation from hydrocarbons in steam cracking of naphtha. 3: Aromatic hydrocarbons*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 32, 2620-2625.
- KUMAR P., KUNZRU D. (1985) *Modeling of naphtha pyrolysis*, «Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development», 24, 774-782.
- KUNUGI D. (1980) *Chemical reaction engineering and research and development of gas solid systems*, «Chemical Engineering Science», 35, 1887-1911.
- LAEGREID T. (1991) *ADH. The dehydrogenation process, status, and possibilities*, in: *Proceedings of the SPUNG seminar*, Trondheim (Norway), 24-25 September.
- LAIDLER K.J. (1965) *Chemical kinetics*, New York, McGraw-Hill.
- LAM W.K. (1988), in: *Proceedings of the 4<sup>th</sup> Pacific Area Chemical Engineering Congress*, Acapulco, 19-22 October.
- LEE J.H. *et al.* (2004) *Effect of steam on coking in the non-catalytic pyrolysis of naphtha components*, «Korean Journal of Chemical Engineering», 21, 252-256.
- LEMONIDOU A.A., VASALOS I.A. (1989) *Preparation and evaluation of catalysts for the production of ethylene via steam cracking. Effect of operating conditions on the performance of 12 CaO-7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*, «Applied Catalysis», 54, 119-138.
- LEMONIDOU A.A. *et al.* (1987) *Catalyst evaluation and kinetic study for ethylene production*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring national meeting*, Houston (TX), 29 March-2 April.
- LEMONIDOU A.A. *et al.* (1989) *Catalyst evaluation and kinetic study for ethylene production*, «Industrial & Engineering Chemistry Resources», 28, 524-530.
- LEWIS P.J., DWYER F.G. (1977) *Ethylbenzene unit operates well on dilute ethylene*, «Oil & Gas Journal», 75, 55-58.
- LICHTENSTEIN I. (1964) *Design cracking furnaces by computer*, «Chemical Engineering Progress», 60, 64.
- LOHR B., SCHWAB W. (1979) *Advances in cracking technology and cracking furnace design*, «Linde Reports on Science and Technology», 30, 18-27.
- LORBER U. *et al.* (1971) *Acetylene recovered from ethylene feedstock*, «Chemical Engineering», 78, 83-85.
- LUMMS CREST (1988) *New styrene plant optimizer*, in: *Resource recovery of municipal solid wastes. Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring national meeting*, New Orleans (LA), 8-12 March, Paper 65B.
- MCPHAUL D.R., REID J.A. (1995) *Ethylene plant feedstock contaminants and treatment*, in: *Proceedings of the annual American Institute of Chemical Engineers-Ethylene Producers' Conference*, Houston (TX), 19-23 March.
- MAGNAN J. *et al.* (2002) *Improved steam cracker furnace efficiency*, «Petroleum Technology Quarterly», Summer, 125.
- MANLEY D.B. (1996) *Process design for ethylene recovery*, in: *Proceedings of the annual American Institute of Chemical Engineers-Ethylene Producers' Conference*, New Orleans (LA), 601-606.
- MATSUNAMI T. *et al.* (1970), «Hydrocarbon Processing», November, 121.
- MILLER S.A. (editor) (1969) *Ethylene and its industrial derivatives*, London, Benn.
- MOL J.C. *et al.* (1968) *Carbon-14 studies on the mechanism of the disproportionation of propene*, «Chemical Communications», 11, 633.
- NACHENBERG J.A. (1991) *ARS update/revamp concepts*, in: *Proceedings of the 8<sup>th</sup> Ethylene forum*, The Woodlands (TX), 15-17 May.
- NAKAMURA D.N. (2004) *Global ethylene capacity growth slows to lowest level since mid-1980s*, «Oil & Gas Journal», 102, 48-57.
- NEWSOME D.S., LEFTIN H.P. (1980) *Coking rates in a laboratory pyrolysis furnace*, «Chemical Engineering Progress», May, 76.
- NEXANT (2002) *Methanol to olefins*, Nexant Chemical System Report, 1 January.
- Olefins pipelines set to reshape new logistics* (1990), «European Chemistry News», 55, 13.
- PANT K.K., KUNZRU D. (1996) *Pyrolysis of n-heptane. Kinetics and modeling*, «Journal of Analytical and Applied Pyrolysis», 36, 103-120.
- PERRY R.H. (editorial direction), CHILTON C.H. (senior adviser) (1973) *Chemical engineers handbook*, London-Tokyo, McGraw-Hill, 6-89.

- PETERS E.F., EVERING B.L. (1960) US Patent 2963447 to Standard oil.
- PETTIT R. (1971) *Mechanism of the metal-catalyzed disproportionation of olefins*, «Journal of the American Chemical Society», 93, 7087-7088.
- PICCIOTTI M. (1977a) *Optimize quench oil systems*, «Hydrocarbon Processing», 56, 183.
- PICCIOTTI M. (1977b) *Design quench water tower*, «Hydrocarbon Processing», 56, 163.
- PICCIOTTI M. (1977c) *Optimize quench water systems*, «Hydrocarbon Processing», 56, 179.
- PICCIOTTI M. (2000) *Advances in ethylene technology. An update*, in: *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Iran Petrochemical Forum*, Teheran, 6-8 May.
- PLATVOET E. *et al.* (2003) *Ethylene furnace modelling. An integrated approach*, in: *Proceedings of the annual American Institute of Chemical Engineers-Ethylene Producers' Conference*, New Orleans (LA), 30 March-3 April.
- PLEHIERS P.M. *et al.* (1990) *Simulation of the run length of an ethane cracking furnace*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 29, 637-641.
- PREUSS U., BAERNS M. (1987) *Chemical technology of natural gas. Its present state and prospects*, «Chemical Engineering and Technology», 10, 297-305.
- Proceedings of the annual American Institute of Chemical Engineers/Ethylene Producer's Conference (1991-2004)*.
- RAAB M. (1976) *Sodium hydroxide washes in petrochemical production, ethylene production for example. Effect of methods and plant conditions on the dimension (of production)*, «Linde Reports on Science and Technology», 23, 23.
- RANZI E. *et al.* (1994) *Prediction of kinetic parameters for hydrogen abstraction reactions*, «Combustion Science and Technology», 95, 1-50.
- RASEEV S. (2003) *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*, New York, Marcel Dekker.
- REDMOND T., BERGERON M.P. (1999) *Tests demonstrate anticoking capability of new coating*, «Oil & Gas Journal», May.
- REICHERT K.H., GEISELER W. (editors) (1983) *Polymer reaction engineering. Influence of reaction engineering on polymer properties*, München, Hanser.
- RICE F.O. (1931) *The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. I: Saturated hydrocarbons*, «Journal of the American Chemical Society», 53, 1959-1972.
- RICE F.O. (1933) *The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. III: The calculation of the products formed from paraffin hydrocarbons*, «Journal of the American Chemical Society», 55, 3035-3040.
- ROSS L.L., SHU W.R. (1979) *Computer modeling of hydrocarbon pyrolysis for olefins production*, «Advances in Chemistry Series», 183, 129-152.
- SCHMALFELD P. (1963) *How Lurgi improved sand crackers*, «Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner», 42, 145-148.
- SCHMIDT L.D. *et al.* (2000) *New ways to make old chemicals*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 46, 1492-1495.
- SEMENOV N.N. (1959) *Some problems in chemical kinetics and reactivity*, Princeton (NJ), University Press, 1958-1959, 2v.; v.II.
- SLIWKA A.D. (1981) European Patent 0036151 to BASF AG.
- SRI CONSULTING (1997) *World petrochemicals*, SRI Consulting, v.I, May.
- STANCATO B. *et al.* (1991) *Advanced control/optimization for Mitsubishi Kashima ethylene plant*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring national meeting*, Houston (TX), 7-11 April.
- STANLEY S.J., VENNER R.M. (1991) *Revamp of world scale ethylene unit*, in: *Proceedings of the 4<sup>th</sup> World congress of chemical engineers*, Karlsruhe (Germany), 16-20 June.
- STANLEY S.J., WEIDERT D. (2002) *Advances in CDHydro applications in olefin production*, in: *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International conference on microreactor technology*, New Orleans (LA), 10-14 March.
- STARLING K.E. (1973) *Fluid thermodynamic properties for light petroleum systems*, Houston (TX), Gulf.
- STEINHOFFER A. *et al.* (1963) *Production of ethylene from crude oil*, «Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner», 42, 119-124.
- STORK K. *et al.* (1974) US Patent 3816976 to Lummus.
- SUNDARAM K.M., FERNANDEZ-BAUJIN J.M. (1988) *Effect of methane and hydrogen during thermal cracking of light hydrocarbons*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 34, 321-325.
- SUNDARAM K.M., FERNANDEZ-BAUJIN J.M. (1990) *An experience on HVGO*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring national meeting*, Orlando (FL), March 18-22.
- SUNDARAM K.M., FROMENT G.F. (1977a) *Modeling of thermal cracking kinetics. I: Thermal cracking of ethane, propane and their mixture*, «Chemical Engineering Science», 32, 601-608.
- SUNDARAM K.M., FROMENT G.F. (1977b) *Modeling of thermal cracking kinetics. II: Cracking of iso-butane, of n-butane and of mixture ethane-propane-n-butane*, «Chemical Engineering Science», 32, 609-617.
- SUNDARAM K.M., FROMENT G.F. (1978a) *The accuracy of the pseudo-steady-state approximation for radicals in thermal cracking*, «International Journal of Chemical Kinetics», 10, 1189-1193.
- SUNDARAM K.M., G.F. FROMENT (1978b) *Modeling of thermal cracking kinetics. III: Radical mechanisms for the pyrolysis of simple paraffins, olefins and their mixture*, «Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals», 17, 174-182.
- SUNDARAM K.M. *et al.* (1981) *Coke deposition in the thermal cracking of ethane*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 27, 946-951.
- SUNDARAM K.M. *et al.* (1994) *Ethylene*, in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology*, New York, John Wiley, 1991-1998, 27v.; v. IX.
- SYKES P. (1975) *A guidebook to mechanism in organic chemistry*, London, Longman.
- TASO U., REILLY J.W. (1978), «Hydrocarbon Processing», February.
- TOMLIN A.S. *et al.* (1995) *Reduced mechanism for propane pyrolysis*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 34, 3749-3760.
- TONG Y. *et al.* (1994) *Development of a new coke inhibitor for ethylene unit cracking furnaces*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers annual meeting*, Atlanta (GA), 17-21 April.
- TRC (Thermodynamics Research Center) (1986) *TRC*



- thermodynamic tables. Hydrocarbons*, The Texas University System, College Station (TX).
- TRIMM D.L., TURNER C.J. (1981) *The pyrolysis of propane. I: Production of gases, liquids and carbon*, «Journal of Chemical Technology and Biotechnology», 31, 195-204.
- TROTMAN-DICKENSON A.F. (1965) *The abstraction of hydrogen atoms by free radicals*, «Advances in Free-Radical Chemistry», 1, 1-38.
- ULRICH H. (1988) *Raw materials for industrial polymers*, München, Hanser.
- VARGAFIK N.B. (1975) *Tables on the thermophysical properties of liquids and gases in normal and dissociated states*, Washington (D.C.), Hemisphere.
- VORA B.V. et al. (1986) *Oleflex – C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> dehydrogenation updated*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers meeting on new developments in olefin technology*, New Orleans (LA), 6-10 April.
- WAUTERS S., MARIN G.B. (2002) *Kinetic modeling of the coke formation during steam cracking*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 41, 2379-2391.
- WEAST R.C. (editor in chief) (1987) *CRC Handbook of chemistry and physics*, Boca Raton (FL), CRC.
- WETT T. (1972) *Kureha cracks crude oils for olefins*, «Oil & Gas Journal», 70, 76.
- WILLEMS P.A., FROMENT G.F. (1988a) *Kinetic modeling of the thermal cracking of hydrocarbons. I: Calculation of frequency factors*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 27, 1959-1966.
- WILLEMS P.A., FROMENT G.F. (1988b) *Kinetic modeling of the thermal cracking of hydrocarbons. II: Calculation of activation energies*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 27, 1966-1971.
- WINFIELD M.E. (1960) *Catalytic dehydration and hydration*, in: Emmett P.H. (edited by) *Catalysis*, New York, Van Nostrand Reinhold, 1954-1960, 7v.; v.VII, 93-182.
- WINTER O. (1976) *Ethylene from ethanol*, in: *Proceedings of the 1<sup>st</sup> Brazilian petrochemical congress*, Rio de Janeiro, 7-12 November.
- ZDONIK S.B. et al. (1970) *Manufacturing ethylene*, Tulsa (OK), Petroleum Publishing.
- ZOU R. et al. (1993) *Study on a kinetic model of atmospheric gas oil pyrolysis and coke deposition*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 32, 843-847.

SANJEEV KAPUR  
ABB Lummus Global  
Houston, Texas, USA

