

distillazione, il rimanente viene distribuito, anche fuori della cokeria, come gas combustibile. Prima di immettere il gas di distillazione al consumo bisogna provvedere ad allontanare una serie di sostanze in esso contenute, in parte perché prodotti di valore, in parte perché potrebbero originare inconvenienti di varia natura nella distribuzione e nella combustione. Queste sostanze, oltre che dal catrame, sono rappresentate da *ammoniaca, solfuro di idrogeno, acido cianidrico, benzene* ed omologhi, *naftalina* ed omologhi.

L'ammoniaca NH_3 deve essere allontanata perché nel corso della combustione potrebbe trasformarsi almeno in parte in NO e successivamente in NO_2 ed acido nitrico, con conseguente inquinamento atmosferico e corrosione dei materiali metallici da parte dei fumi. Per ragioni analoghe (formazione di SO_2 , SO_3 ed acido solforico) deve essere eliminato il solfuro di idrogeno. L'acido cianidrico nel caso di combustione incompleta potrebbe rendere i fumi velenosi, mentre per ossidazione più spinta potrebbe originare anch'esso ossidi d'azoto. La naftalina, sostanza solida a temperatura ambiente anche se dotata di notevole tensione di vapore, può condensarsi nelle zone più fredde delle tubazioni di distribuzione, con graduale diminuzione della sezione e conseguenti forti perdite di carico. Il benzene ed i suoi omologhi non darebbero origine per la verità a inconvenienti di rilievo, salvo quello di rendere la fiamma un po' fuliginosa, ma vengono recuperati per il loro valore intrinseco, trovando larga utilizzazione come solventi o come materia prima per l'industria chimica.

La composizione media del gas purificato, sul secco, è la seguente:

Idrogeno	50 - 55%
Metano	28 - 30%
Ossido di carbonio	4 - 8%
Idrocarburi insaturi	3 - 4%
Anidride carbonica	1 - 3%
Azoto	1 - 2%
Potere calorifico superiore	5200 - 5500 kcal/Nm ³

Qualora lo si voglia utilizzare come gas di città, il gas di distillazione del liantrace viene diluito con altri combustibili gassosi di minor pregio, quali gas d'acqua e gas d'aria, sino a portare il potere calorifico superiore a circa 4000 kcal/Nm³.

Capitolo Settimo

COMBUSTIBILI LIQUIDI

Composizione chimica del petrolio.

Se si esclude l'impiego di piccole quantità di prodotti ottenuti per fermentazione o per sintesi, quali gli alcoli etilico e metilico, i combustibili liquidi sono oggi nella quasi totalità costituiti da derivati del petrolio.

L'origine del petrolio è stata in passato oggetto di notevole controversia. Oggi è opinione comune che esso sia di origine organica e derivi dalla alterazione di grossi ammassi di corpi di animali marini mescolati a piccole quantità di detriti vegetali.

Dal punto di vista della composizione chimica il petrolio è costituito essenzialmente da idrocarburi, uniti a composti ossigenati, solforati e azotati, a composti metallo organici e a sostanze di natura assai complessa e a tutt'oggi non ben definita, cui viene dato il nome di composti asfaltici.

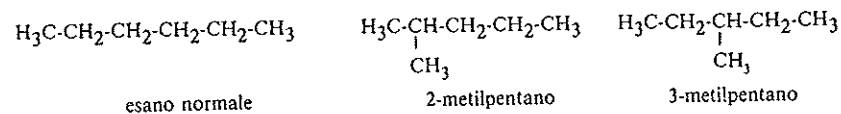
L'analisi elementare varia entro limiti piuttosto ristretti almeno per quanto riguarda i due costituenti fondamentali: carbonio e idrogeno.

Carbonio	83 - 87%
Idrogeno	11 - 12%
Zolfo	0,05 - 8%
Ossigeno	0,05 - 3%
Azoto	0,05 - 1%

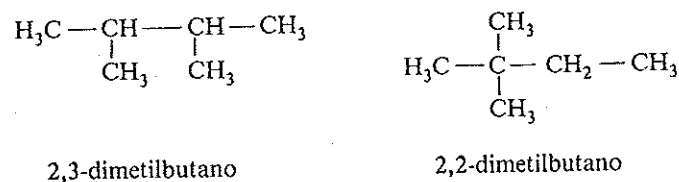
Gli idrocarburi rappresentano il costituente fondamentale del petrolio. In alcuni grezzi della Pennsylvania la loro percentuale arriva al 97-98% in peso. A seconda del tipo di idrocarburi prevalenti i petroli vengono suddivisi in *paraffinici, aromatici e naftenici*. Gli idrocarburi insaturi sono quasi del tutto assenti.

Con il termine paraffine si intendono gli idrocarburi a legami semplici e catena aperta corrispondenti alla formula generale $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (alcani). Nei petroli

sono presenti tutti i termini a cominciare dai più semplici, gassosi, sino a quelli a 30 e più atomi di carbonio. Dei possibili isomeri prevalgono quelli a catena dritta o poco ramificata. Per esempio nel caso dell'esano C_6H_{14} si rinvencono facilmente l'esano normale a catena dritta, e i due metilpentani

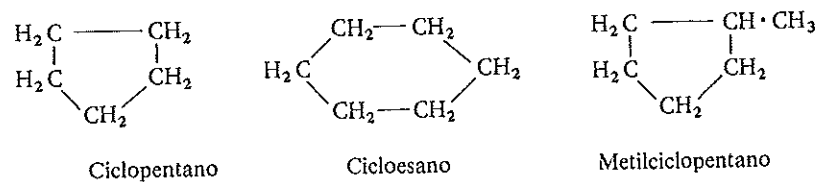


mentre sono praticamente assenti i due dimetilbutani



La cosa ha una notevole importanza dal punto di vista pratico poiché nelle benzine, come vedremo più avanti, è invece desiderabile la presenza di composti altamente ramificati.

Per nafteni o cicloparaffine si intendono gli idrocarburi di formula generale C_nH_{2n} caratterizzati dalla presenza di un anello chiuso di atomi di carbonio (cicloalcani). Nel petrolio prevalgono il cicloesano e gli omologhi del cicloesano e del ciclopentano, per esempio il metilcicloesano, fatto questo da mettere in relazione con la maggior stabilità degli anelli da 5 e a 6 atomi di carbonio

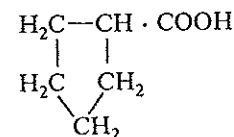


Nelle frazioni alto bollenti del petrolio si incontrano anche cicloparaffine bicicliche e tricicliche con lunghe catene paraffiniche laterali.

Gli idrocarburi aromatici, che nel petrolio sono in genere meno comuni delle paraffine e dei nafteni, sono rappresentati da benzene e dai suoi omologhi più semplici: toluene, etilbenzene, orto, meta e paraxilene. Nelle frazioni alto bollenti sono stati però identificati anche derivati del benzene con lunghe catene laterali e vari omologhi della naftalina.

Fra i composti ossigenati presenti nel petrolio grezzo il gruppo più impor-

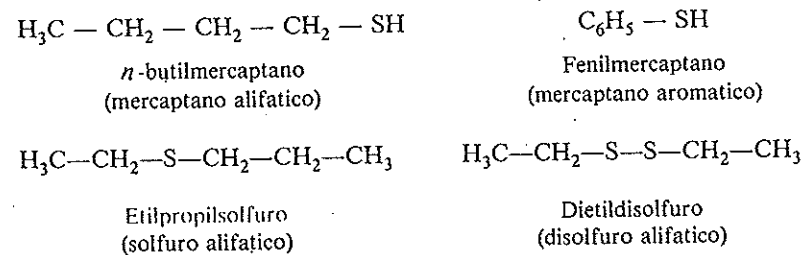
tante è rappresentato dai cosiddetti acidi naftenici, composti derivanti dalle cicloparaffine per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno dell'anello ciclico o della catena laterale con gruppi -COOH



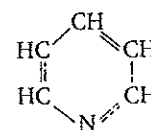
Accanto agli acidi naftenici sono state rinvenute piccole quantità di acidi carbossilici a catena aperta e di fenoli.

I composti solforati costituiscono un gruppo importante, e indesiderato, dei costituenti del petrolio grezzo. Il tenore di zolfo totale è assai variabile passando da tracce a percentuali superiori al 5%; la maggior parte di tale elemento non è però presente sotto forma di composti semplici, ma come costituente dei cosiddetti composti resinosi ed asfaltici, sostanze assai complesse che nella loro molecola contengono contemporaneamente zolfo, ossigeno e azoto, oltre naturalmente al carbonio e all'idrogeno, e la cui natura chimica non è stata ancora esattamente chiarita.

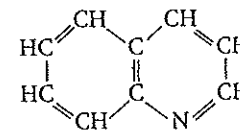
Fra i derivati solforati identificati nelle frazioni più volatili del petrolio ricordiamo la presenza di mercaptani, solfuri e disolfuri, sia di tipo aromatico che alifatico. Riportiamo qui di seguito alcune formule, anche per chiarire la terminologia



L'azoto nei petroli è sempre presente in quantità molto piccola (0-1%). Tra i composti finora identificati ricordiamo la piridina e la chinolina



Piridina



Chinolina

I petroli grezzi contengono spesso anche piccole quantità (qualche decina di ppm come metallo) di composti metalloorganici di nichel, ferro e vanadio. Particolarmente importante è la presenza di quest'ultimo elemento. Nelle operazioni di distillazione esso si accumula nelle frazioni più altobollenti, trasformandosi poi con la combustione in anidride vanadica V_2O_5 . Grazie alla tensione di vapore relativamente alta l'anidride vanadica passa nei fumi di cui esalta l'azione ossidante e corrosiva verso i materiali metallici; si combina infatti con lo strato protettivo superficiale di ossido distruggendolo attraverso la formazione di vanadati basso fondenti.

Legge di Raoult.

Per ottenere dai prodotti di raffinazione caratteristiche adatte ai vari impieghi cui è destinato, occorre eseguire una serie di operazioni che vanno sotto il nome generico di *raffinazione*. Alcune di queste operazioni sono di carattere essenzialmente fisico ed hanno lo scopo di suddividere il grezzo in una serie di frazioni più semplici: *distillazione* a pressione atmosferica o sotto vuoto; altre sono di carattere chimico ed hanno lo scopo di fare variare la natura chimica e di conseguenza le caratteristiche fisiche di una parte dei costituenti del grezzo: *cracking termico* e *catalitico*, *reforming*.

La prima operazione cui si procede dopo la decantazione delle vasche per separare l'acqua e la fanghiglia è in ogni caso un'operazione di distillazione, mediante la quale il petrolio viene suddiviso in alcune frazioni principali.

La distillazione consiste in una trasformazione dei prodotti liquidi in vapore e nella loro successiva ricondensazione. Al fine del processo di distillazione sta il fatto che di regola la composizione del vapore ottenibile da una miscela omogenea di composti liquidi è differente da quella del liquido che l'ha generata.

È questa una conseguenza di fenomeni che vengono descritti dalla *legge di Raoult*, la quale afferma che la tensione di vapore di una miscela liquida omogenea è uguale alla somma dei prodotti delle tensioni di vapore dei singoli componenti moltiplicata ciascuna per la sua frazione molecolare.

$$p = p_A \frac{N_A}{\Sigma N} + p_B \frac{N_B}{\Sigma N} + p_C \frac{N_C}{\Sigma N} + \dots (*)$$

Questo modo di esprimere la legge di Raoult può apparire a prima vista diverso da quello

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n + N}$$

la tensione di vapore della miscela; p_A, p_B, p_C quella dei costituenti puri (naturalmente alla stessa temperatura).

numero di moli di ogni costituente; ΣN il numero totale di moli.

Nel caso di una miscela di due soli costituenti A e B quanto espresso dalla legge di Raoult può essere rappresentato con il grafico di fig. 7.1 dove in ascisse sono riportate le composizioni della miscela in percentuali molecolari e in ordinate la tensione di vapore. p_A e p_B sono le tensioni di vapore di A e B puri, il segmento che congiunge questi due punti rappresenta la

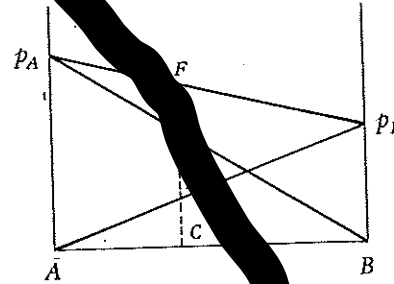


Fig. 7.1

tensione di vapore delle varie molecole; i segmenti $p_A - A$ e $p_B - A$ rappresentano quelle che possono essere definite le tensioni di vapore parziali di A e B nella miscela, in altre parole il contributo che A e B danno alla tensione di vapore totale. Per una miscela al 40% molecolare di B ad esempio, l'altezza del segmento CF (tensione di vapore parziale di A) è uguale alla somma dei due segmenti CE e CD (tensioni di vapore parziali di B).

segue nota di pag. 116

dove p_0 è la tensione di vapore del solvente e p la tensione di vapore della soluzione, n ed N moli di soluto e di solvente. Questa non è però la forma assunta dalla legge di Raoult quando la miscela è binaria e uno dei costituenti ha la tensione di vapore trascurabile rispetto all'altro. Indicando con p_1 e n tensione di vapore e numero di moli del costituente a tensione di vapore trascurabile, con p_0 ed N tensione di vapore e numero di moli dell'altro e con p la tensione di vapore della miscela (soluzione) abbiamo infatti

$$p = p_0 \frac{N}{N+n} + p_1 \frac{n}{N+n}$$

ma essendo p_1 trascurabile

$$p_0 \frac{N}{N+n} = p_0 \left(1 - \frac{n}{n+N} \right) = p_0 - p_0 \frac{n}{n+N}$$

da cui

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n+N}$$

di Raoult abbiamo che il vapore si trova arricchito rispetto al liquido nel composto. Se la tensione di vapore più alta. Questo perché, se si assimila il componente del vapore a quello di un gas perfetto, esiste per la legge di Dalton una proporzionalità diretta fra pressioni parziali e percentuali molecolari. Facendo riferimento alla fig. 7.1 la percentuale di A nel liquido è del 60% molecolare, la percentuale di A nel vapore è pari al rapporto $p_A / p = 71\%$.

Il fenomeno è reso più evidente dal seguente esempio numerico. Si abbiano due liquidi miscibili A e B, le cui tensioni di vapore alla temperatura considerata valgano rispettivamente 1000 e 600 mm di mercurio. Per una miscela al 50% molecolare la tensione di vapore in base alla legge di Raoult vale

$$p = 1000 \cdot \frac{50}{100} + 600 \cdot \frac{50}{100} = 500 + 300 = 800$$

dove 500 e 300 rappresentano le due tensioni di vapore parziali di A e di B. La percentuale molecolare di A nel vapore è di conseguenza uguale a $500/800 = 62,5\%$, quella di B a $300/800 = 37,5\%$, con evidente aumento rispetto al liquido della percentuale di A, il costituente più volatile.

In termini più generali indichiamo con p la pressione totale del vapore, con p' la tensione parziale di un componente, con x_l la sua percentuale molecolare nel liquido, con x_v la sua percentuale molecolare nel vapore, con p_0 la tensione di vapore del componente puro, si può dire che la legge di Raoult può essere scritta

$$p' = x_l \cdot p_0$$

la legge di Dalton

$$p' = x_v \cdot p$$

ed uguagliando

$$\frac{x_v}{x_l} = \frac{p_0}{p}$$

x_v è uguale a x_l solo nel caso in cui i due costituenti la miscela presentino la stessa tensione di vapore e di conseguenza la tensione di vapore totale sia sempre uguale alla tensione di vapore di ognuno dei due componenti.

la composizione (fig. 7.2), accanto alla linea $p_A - F' - p_B$ possiamo fare i calcoli analitici. Quello sopra riportato costruire una curva $p_A - F' - p_B$ che ci dà la composizione del vapore in equilibrio con una miscela. Da un liquido di composizione F, avente una tensione di vapore di 800 mmHg, si otterrà ad esempio un vapore di composizione G.

La legge di Raoult è seguita solo in condizioni di identità, con le quali si realizzano quando le forze di attrazione intermolecolare fra le molecole di A e molecole di B sono di entità eguale a quelle A-A e B-B. In caso contrario si ha un deviare dalla legge di Raoult; in tal caso la tensione di vapore della miscela; in tal caso la tensione di vapore della miscela è maggiore o minore della tensione di vapore calcolata con la legge di Raoult e la $p_A - F' - p_B$ è una curva concava o convessa rispetto all'asse AB.

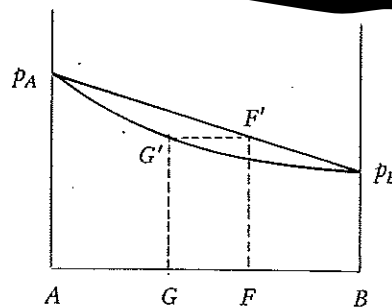


Fig. 7.2

Ai fini pratici, più dei diagrammi precedentemente illustrati e che si riferiscono a condizioni isoterme, interessano i cosiddetti *diagrammi isobari*, dove in corrispondenza ad una determinata pressione esterna sono rappresentate le temperature di ebollizione della miscela in funzione della composizione. Poiché un liquido bolle quando la sua tensione di vapore uguaglia la pressione esterna, il costituente più volatile avrà una temperatura di ebollizione più bassa e si otterrà il diagramma riportato in fig. 7.3.

In ascisse abbiamo sempre la composizione delle miscele, t_A rappresenta la temperatura di ebollizione di A puro, t_B quella di B puro. La curva inferiore viene detta *curva di liquido* e rappresenta la temperatura alla quale bollono le varie miscele, la curva superiore viene detta *curva di vapore* e rappresenta la composizione del vapore che si ottiene per ebollizione del liquido cui corrisponde la stessa ordinata. Ad esempio un liquido di composizione F bolle alla temperatura t_F e da esso si ottiene un vapore di composizione G.

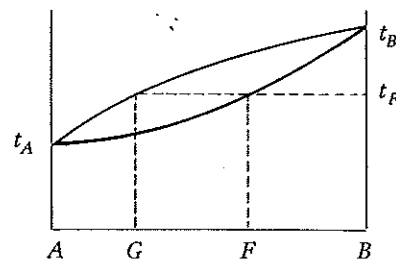


Fig. 7.3

Con l'ausilio del diagramma di fig. 7.4 si possono seguire i fenomeni che avvengono nel corso della distillazione di una miscela liquida. Per ebollizione

del liquido F si ottiene un vapore G , assai più ricco nel costituente A ; di conseguenza il liquido si impoverirà di A e, continuando a fornire calore, la temperatura di ebollizione si sposterà da t_F verso t_B . Dopo un certo tempo la composizione del liquido avrà raggiunto il punto H e la temperatura di ebollizione il valore t_H ; la composizione del vapore in equilibrio con il liquido si sarà nel frattempo spostata da G ad L . Se si facesse ora condensare tutto il vapore finora ottenuto si avrebbe un liquido di composizione intermedia M , distillando una porzione del quale si potrebbe avere un vapore, e per condensazione un liquido, di composizione prossima ad N . Ripetendo più volte l'operazione di vaporizzazione e condensazione, ogni volta però su una frazione minore di sostanza, compiendo cioè una distillazione parziale, si riuscirebbe in definitiva ad avere una piccola quantità di uno dei due costituenti, nel nostro caso A , allo stato puro.

Su scala industriale si fa in modo di effettuare questa serie di successive evaporazioni e condensazioni in un'unica operazione, in modo tale per di più da realizzare una separazione completa, con l'ottenimento finale, almeno in teoria, di un vapore che contiene tutto e solo il componente più volatile e di un liquido che contiene tutto e solo il componente meno volatile.

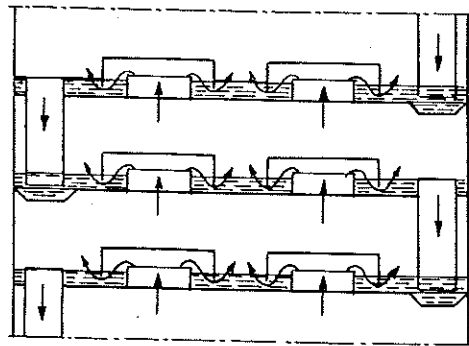


Fig. 7.5 - Particolare di colonna a piatti.

L'operazione viene condotta in apparecchi il cui tipo più classico è rappresentato dalla *colonna a piatti* (fig. 7.5). Essa è costituita da una torre alla cui ba-

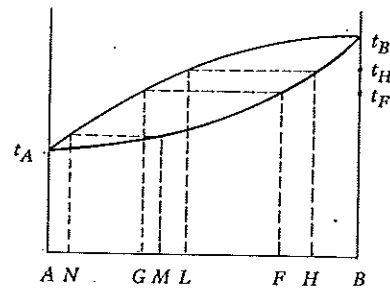


Fig. 7.4

se è situata una caldaia nella quale la miscela iniziale viene portata all'ebollizione. La torre è fornita di una serie di ripiani (piatti) sovrapposti, in ogni piatto è praticato un certo numero di fori con i bordi ripiegati verso l'alto e muniti superiormente di una campanella in modo da obbligare i vapori che salgono a gorgogliare attraverso il liquido stazionario sul piatto; uno o più tubi di troppo

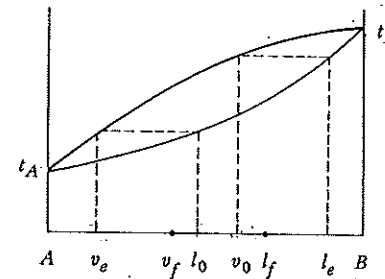


Fig. 7.6

pieno permettono di mantenere un livello costante di liquido su ogni piatto, facendone ricadere l'eccesso sui sottostanti.

La temperatura va via via decrescendo dalla caldaia di base sino alla sommità della colonna. In condizioni di regime si creano in questa due flussi continui: uno costituito dai vapori che salgono, l'altro (riflusso) da liquido condensato che scende. Poiché il vapore è costretto ad ogni piatto a gorgogliare attra-

verso il liquido, nel passaggio asporta, vaporizzandolo, una parte del componente, o dei componenti, più volatili e cede al liquido per condensazione una parte dei componenti meno volatili in esso contenuti.

Un certo chiarimento del fenomeno lo possiamo avere considerando il grafico di fig. 7.6. S'immagini che su un piatto si incontrino un vapore di composizione v_o ed un liquido di riflusso di composizione l_o . Il vapore in equilibrio con questo liquido dovrebbe avere la composizione v_e ; il liquido in equilibrio con il vapore che sale v_o dovrebbe avere la composizione l_e . Ne consegue che per porsi in equilibrio con il liquido che incontra il vapore tenderà a spostare la sua composizione da v_o verso v_e , portandola per esempio in v_f , e parimenti la composizione del liquido tenderà a spostarsi da l_o verso l_e , portandosi per esempio in l_f . In definitiva il liquido si arricchisce nel componente meno volatile B , il vapore nel componente più volatile A . Se la colonna ha un numero sufficiente di piatti e se fra le temperature di ebollizione di A e di B esiste uno scarto sufficiente, alla base si finirà per avere un residuo costituito da B praticamente puro, mentre dalla cima uscirà un vapore formato da A puro.

Quando le azioni intermolecolari fra i costituenti la miscela liquida siano notevoli i diagrammi isobari possono assumere un aspetto diverso da quello finora considerato, con la comparsa di miscele a temperatura di ebollizione più bassa (fig. 7.7) o più alta (fig. 7.8) di quella di ognuno dei due componenti puri.

Alle miscele corrispondenti a queste particolari composizioni si dà il nome di *miscele azeotropiche*. Esse bollono a temperatura costante dando origine ad un vapore di composizione costante ed uguale a quella del liquido.

Esempio classico di azeotropia con minimo nella temperatura di ebollizio-

ne è costituito dal sistema acqua-alcol etilico. Alla pressione di 1 atmosfera l'acqua pura bolle a 100 °C, l'alcol etilico a 78,3 °C, la miscela azeotropica di composizione 95% C₂H₅OH - 5% H₂O (percentuali in peso) bolle a 78,1 °C.

Come esempio del caso opposto ricordiamo il sistema acqua-acido nitrico. Alla pressione di 1 atmosfera l'acqua bolle a 100 °C, l'acido nitrico a 86 °C, la miscela azeotropica di composizione 68% HNO₃ - 32% H₂O bolle a 120,5 °C.

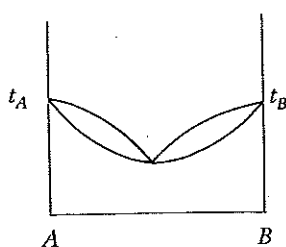


Fig. 7.7

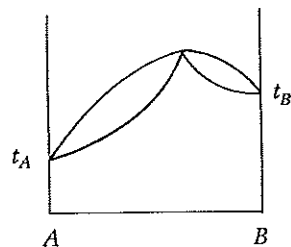


Fig. 7.8

Nel caso della formazione di miscele azeotropiche è evidentemente impossibile ottenere per distillazione una separazione completa dei due componenti, ma si arriverà al massimo a scindere la miscela di partenza in uno dei due costituenti puro più la miscela azeotropica.

A proposito delle miscele azeotropiche ricordiamo ancora che per un determinato sistema la loro composizione varia al variare della pressione alla quale è condotta la distillazione. Ad esempio nel caso del sistema acqua-acido cloridrico abbiamo

P in mm Hg	T eboll. °C	% HCl nella miscela azeotropica (percentuali molecolari)
50	48,7	23,4
250	85,3	21,9
500	97,6	21,0
760	108,5	20,2
1000	116,2	19,7
2500	147,0	18,2

Distillazione del petrolio.

Nel caso del petrolio data l'enorme complessità della miscela non è possibile, né tecnicamente necessario, separare per distillazione i costituenti allo stato puro, ma ci si limita ad un'operazione di frazionamento intesa a suddividere inizialmente il grezzo in quattro frazioni principali.

Oli leggeri che distillano fino a 180-200 °C (gas di petrolio-benzine)

Oli lampanti che distillano fra 180 e 260 °C circa (cherosene-petrolio solvente)

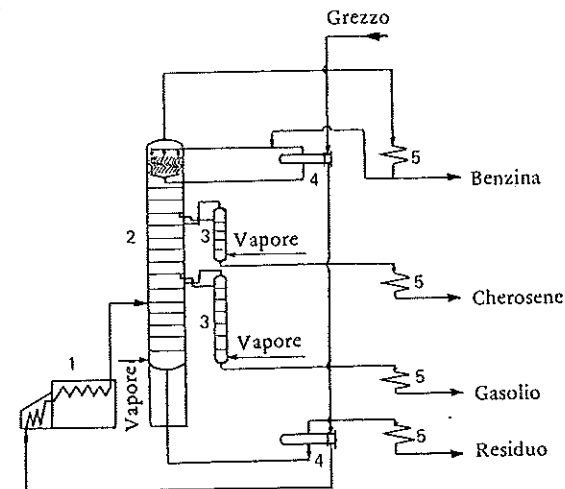
Oli medi che distillano fra 260 °C e 320 °C circa (gasolio-oli per Diesel)

Oli pesanti che distillano oltre 320 °C (olio combustibile-oli per lubrificanti).

Con successive operazioni di rettifica è possibile poi ottenere tutta la gamma di prodotti desiderata.

Il primo processo di frazionamento del petrolio viene indicato con il termine di *topping* e consiste più che in una distillazione in un'operazione di condensazione frazionata.

Il grezzo (fig. 7.9) viene fatto passare in una serie di scambiatori, dove assorbe una parte del calore sensibile posseduto dai prodotti caldi uscenti dall'im-



1. Pipe still - 2. Colonna di frazionamento - 3. Side strippers - 4. Condensatori e preriscaldatori - 5. Refrigeranti.

Fig. 7.9 - Schema di impianto di topping.

pianto, ed attraversa poi un serpentino (*pipe still*) scaldato dall'esterno, dove la sua temperatura viene portata a circa 350 °C. Gran parte del petrolio vaporizza ed il vapore formatosi, che trascina con sé goccioline di liquido in sospensione, entra ad un terzo circa dell'altezza in una colonna di frazionamento a piatti del tipo sopra descritto, all'entrata della quale si verifica una caduta di pressione che provoca un'ulteriore formazione di vapore.

In colonna la porzione di grezzo rimasta liquida scende verso il basso e viene raccolta alla base come olio residuo, la parte vaporizzata sale verso l'alto e subisce un processo di condensazione frazionata. Dalla testa della colonna escono i prodotti più volatili allo stato di vapore, mentre i prodotti intermedi vengono prelevati allo stato liquido da tubazioni di deflusso poste a varie altezze.

Il prodotto di testa viene fatto passare in un condensatore dove la frazione gassosa a temperatura ambiente (idrocarburi sino a quattro atomi di carbonio) si separa dalla frazione condensabile (benzine). Una parte di quest'ultima viene reintrodotta allo stato liquido dall'alto della colonna per costituire il riflusso. I tagli intermedi vengono inviati in piccole colonne laterali di rettifica (*side strippers*), dove sono investiti da vapor d'acqua proveniente dal basso che ha lo scopo di privarli dei costituenti più volatili che possono ancora trascinare con sé. Vapor d'acqua viene talvolta introdotto anche alla base della colonna principale per eliminare dal residuo i componenti più leggeri.

Alla prima operazione di topping sopra descritta condotta a pressione atmosferica si fa talvolta seguire una distillazione a pressione ridotta degli oli residui con lo scopo essenzialmente di isolare frazioni ricche di idrocarburi con lunghe catene di atomi di carbonio da utilizzare come lubrificanti.

Nella raffinazione del petrolio non ci si può mai limitare al solo topping, che produce una semplice azione di frazionamento senza alterare, o alterando pochissimo, la natura chimica del materiale. Questo per due ragioni fondamentali, la prima delle quali è che i grezzi presentano una distribuzione delle frazioni di distillazione variabilissima da caso a caso e spesso non corrispondente alle esigenze di mercato. Nei paesi a forte sviluppo automobilistico succede così spesso che la percentuale di oli leggeri ricavabili da un determinato petrolio sia insufficiente alla richiesta, mentre altre frazioni possono risultare sovrabbondanti.

Anche quando poi il puro e semplice topping fornisce quantità di benzina proporzionate al consumo rimarrebbe sempre un secondo inconveniente: tali benzine sarebbero costituite essenzialmente da idrocarburi paraffinici a catena lineare o pochissimo ramificata, che sono quelli prevalenti nella maggior parte dei grezzi. I motori moderni, come si vedrà meglio parlando del numero di ottano, necessitano invece di benzine formate da idrocarburi aromatici o da paraffinici altamente ramificati.

Per queste ragioni nelle raffinerie si procede sempre anche alla esecuzione di trattamenti che hanno lo scopo di modificare la natura chimica del petrolio,

aumentando la resa in oli leggeri e trasformando una parte degli idrocarburi in essi contenuti in isomeri più ramificati o in derivati del benzene.

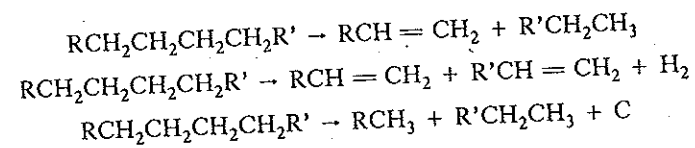
Nelle pagine seguenti ci limiteremo ad accennare ad alcuni fra i più importanti di questi trattamenti: il cracking o piroscissione, l'hydrocracking e il reforming.

Cracking termico e catalitico.

Il cracking consiste essenzialmente in una rottura delle molecole degli idrocarburi pesanti con formazione di composti contenenti un numero inferiore di atomi di carbonio; durante il processo si ha anche una serie di reazioni di diversa natura: deidrogenazione, isomerizzazione, polimerizzazione, ecc.

Un tempo il cracking veniva ottenuto semplicemente riscaldando gli oli pesanti o residui a temperatura elevata (450-550 °C) sotto una pressione di una decina di atmosfere. Questo tipo di cracking, oggi quasi abbandonato, dove l'agente principale di piroscissione è rappresentato dalla temperatura, viene definito *cracking termico*.

Le lunghe molecole degli idrocarburi pesanti si scindono secondo diversi meccanismi. Riportiamo qui di seguito lo schema di alcune delle possibili reazioni



La rottura della molecola può avvenire sia nella zona centrale, sia verso l'estremità della catena con formazione di composti gassosi a temperatura ambiente. Si lavora sotto leggera pressione proprio per limitare il più possibile la produzione di tali composti. In queste condizioni inoltre l'idrogeno si può almeno in parte aggiungere agli idrocarburi non saturi. Si forma in ogni caso anche una certa quantità di carbonio (coke di petrolio).

Nel *cracking catalitico* le reazioni di piroscissione vengono fatte avvenire in presenza di catalizzatori. Questi sono costituiti da silicati di alluminio e possono essere ottenuti sia partendo da silicati idrati naturali, quali ad esempio la caolinite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ costituente fondamentale delle argille, sia partendo da solidi ottenuti per coprecipitazione di silice e allumina idrate. In entrambi i casi il materiale di partenza viene calcinato a circa 500 °C in modo da fargli perdere l'acqua di cristallizzazione, ottenendo nel contempo un prodotto in granuli dotato di una discreta resistenza meccanica all'abrasione e allo schiacciamento. Recentemente sono stati introdotti come catalizzatori anche alcuni silicati idrati naturali e sintetici dei metalli alcalini.

Rispetto al cracking termico il processo catalitico presenta il vantaggio di avvenire in condizioni meno severe (la temperatura è sull'ordine dei 460-480 °C e la pressione supera di poco quella atmosferica), di dare una minor produzione di idrocarburi gassosi e soprattutto di originare idrocarburi basso bollenti a catena molto più ramificata e dunque benzine più pregiate.

Si forma pur sempre una piccola quantità di carbonio che, depositandosi sui granuli del catalizzatore, ne impedisce il contatto con gli idrocarburi da crackizzare rendendolo inattivo. Per ovviare a questo inconveniente è necessario procedere alla rigenerazione, che si ottiene facendo venire il catalizzatore in contatto con aria che brucia il carbonio superficiale. Questa operazione deve essere naturalmente condotta in un ambiente diverso da quello in cui avviene la catalisi, di qui la necessità di una continua circolazione di catalizzatore fra la zona di catalisi e la zona di combustione. Negli impianti moderni ciò viene ottenuto con un processo a letto fluido quale quello schematizzato in fig. 7.10.

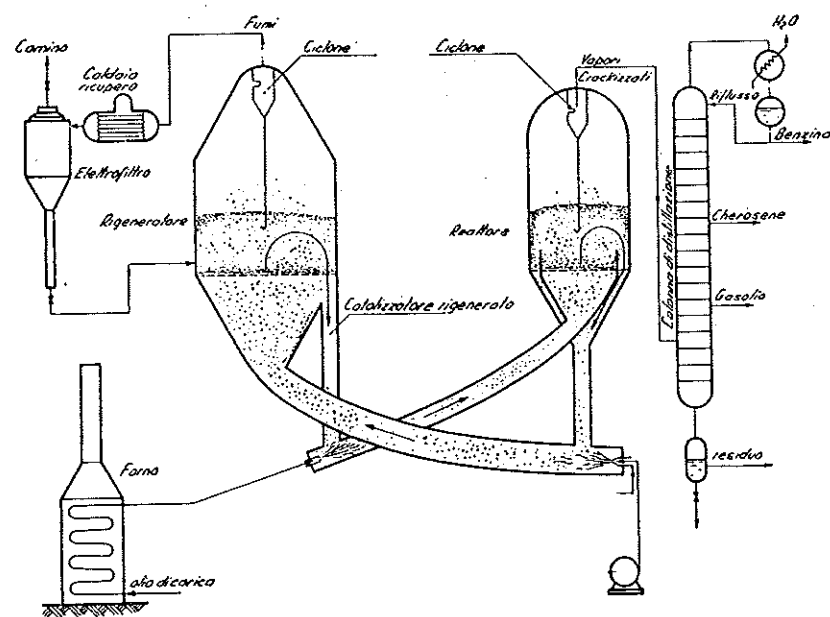


Fig. 7.10 - Schema di impianto di cracking catalitico a letto fluido.

Si hanno due camere cilindriche di notevoli dimensioni. In quella di destra (reattore di catalisi) viene introdotta una sospensione di catalizzatore in polvere nei vapori dei prodotti da crackizzare, sospensione con proprietà fisiche tali da

assimilarla ad una sostanza fluida omogenea. I granuli di catalizzatore esaurito fuoriescono dal basso e vengono portati alla base della seconda camera, mentre i prodotti di cracking gassosi escono dall'alto, e dopo essere passati in un ciclone dove depositano le ultime tracce di polvere di catalizzatore in sospensione, vengono inviati ad una colonna a piatti analoga a quella del topping, nella quale si procede al loro frazionamento. Nella camera di sinistra viene insufflata aria che provoca la combustione del carbonio ed il catalizzatore rigenerato ritorna nel reattore di catalisi. Le quantità di materiale in gioco sono notevolissime, in alcuni impianti si rigenerano sino a 40 e più tonnellate di catalizzatore al minuto.

Hydrocracking.

Affine al cracking è il processo di hydrocracking, il quale consiste nel condurre la piroschissione in presenza di un eccesso di idrogeno, che in parte può essere ottenuto come sottoprodotto di altre operazioni che hanno luogo nella stessa raffineria, per esempio il reforming catalitico di cui si parlerà più avanti.

Si hanno parecchie varianti del processo: i catalizzatori sono costituiti da ossidi e solfuri di vari metalli (Mo, W, Pt, Pb) dispersi sulla superficie di granuli di silicati di alluminio analoghi a quelli impiegati nel cracking catalitico, si opera a temperature variabili tra i 250 e i 400 °C e a pressioni che vanno da 50 a 150 atmosfere.

Rispetto al cracking catalitico si ottengono maggiori rese in idrocarburi utilizzabili come benzine, minor formazione di composti gassosi a temperature ambiente e non si verifica nessuna deposizione di coke, per cui non è più necessario procedere alla continua riattivazione del catalizzatore. Nei prodotti di cracking sono naturalmente del tutto assenti le olefine.

Reforming.

A differenza dei vari tipi di cracking, che hanno come obiettivo fondamentale l'ottenimento di idrocarburi leggeri (6-10 atomi di carbonio) a partire da idrocarburi più complessi, il processo di reforming si propone semplicemente di trasformare idrocarburi paraffinici già a basso numero di atomi di carbonio, ma a catena dritta o poco ramificata, in altri idrocarburi aventi ugual numero di atomi di carbonio, ma costituiti da paraffine molto ramificate o addirittura da aromatici (benzene e derivati). Al reforming vengono dunque assoggettati non gli oli medi o pesanti, ma gli oli leggeri ottenuti dal topping.

L'unico tipo di reforming praticato attualmente è quello catalitico. I catalizzatori devono presentare un'azione *isomerizzante* (trasformazione degli idrocarburi a catena lineare in idrocarburi a catena ramificata) e *deidrogenante* (tra-

sformazione degli idrocarburi naftenici in idrocarburi aromatici, per esempio cicloesano in benzene). Essi sono in genere a base di platino (0,3 - 0,8% in peso) finemente disperso su un supporto di allumina attivata con alogeni. Le condizioni fisiche sono variabili da caso a caso, in dipendenza anche della diversa natura dei prodotti di partenza. Si lavora in genere attorno ai 500 °C e con pressioni variabili fra 15 e 40 atmosfere. La benzina prodotta ha un numero di ottano (vedi oltre) particolarmente alto per la presenza di forti percentuali di composti aromatici.

Come sottoprodotto del reforming catalitico si ottengono forti quantità di idrogeno derivante dalla deidrogenazione delle cicloparaffine ad aromatici. Nel caso ad esempio della trasformazione cicloesano-benzene si ha la reazione $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$.

Derivati petroliferi.

I prodotti ottenuti dal petrolio per distillazione o attraverso i processi di cracking e di reforming prima della messa in commercio devono ancora subire un trattamento di depurazione chimica, inteso ad allontanare alcune sostanze che impartiscono loro proprietà nocive o comunque indesiderabili.

Fra queste sostanze ricordiamo anzitutto gli idrocarburi con più di un doppio legame (olefine), i quali possono polimerizzare dando le cosiddette gomme, composti ad elevato peso molecolare, di aspetto gommoso, poco solubili nella benzina e scarsamente volatili (*). Le gomme potrebbero ostruire condotti e carburatori, ostacolare il funzionamento delle valvole.

Altre sostanze da allontanare sono i *composti solforati*, rappresentati principalmente da *mercaptani* o *tioalcoli*, RCH_2SH , composti che derivano dagli idrocarburi per sostituzione di un atomo di idrogeno con un radicale - SH.

Gli inconvenienti derivanti dalla presenza dei mercaptani sono parecchi. Innanzitutto, come ogni altra sostanza contenente zolfo, all'atto della combustione essi danno origine ad SO_2 e SO_3 , inquinamento dell'aria e corrosione dei materiali metallici che vengono a contatto con i fumi; l'idrogeno del gruppo SH ha deboli proprietà ossidanti, per cui una benzina che contenga mercaptani esercita anche prima della combustione una sia pur blanda azione corrosiva sulle pareti di deposizione contenitori; i mercaptani hanno una azione antagonista, cioè ne annullano in parte l'efficacia, sul prodotto tetraetile, uno degli

(*) Per la formazione delle gomme è necessario che la benzina subisca un processo di ossidazione venendo a contatto con aria, anche se non è ben chiaro se l'ossigeno entra nel prodotto finale o serve solo ad accelerare la reazione di polimerizzazione attraverso la formazione di perossidi organici. Per questa ragione la tendenza moderna è più quella di ostacolare l'ossidazione con l'aggiunta di antiossidanti, che quella di allontanare i mercaptani.

derivati più comunemente usati per aumentare il numero di ottano delle benzine. Infine, fattore non tecnico, ma tutt'altro che privo di importanza, la presenza di mercaptani impartisce alla benzina un odore particolarmente disagiato. I processi di purificazione chimica sono numerosi. Per la eliminazione delle poliolefine un tempo si ricorreva a un trattamento con acido solforico, oggi questo sistema è utilizzato solo di rado ed è semmai riservato ai prodotti più altobollenti (cheroseni, oli lubrificanti e simili).

Si fa uso di acido solforico all'85-90% in apparecchi che possono essere di tipo discontinuo o continuo. I primi sono costituiti da grosse vasche rivestite internamente con materiale inattaccabile dall'acido e con un fondo a cono rovesciato; nella vasca munita di agitatore viene introdotto dapprima il derivato petrolifero da depurare e poi si aggiunge poco per volta una piccola quantità (3-4% in volume) di acido, lasciando infine decantare in modo da ottenere uno strato inferiore costituito dalla soluzione acida e uno strato superiore idrocarburo.

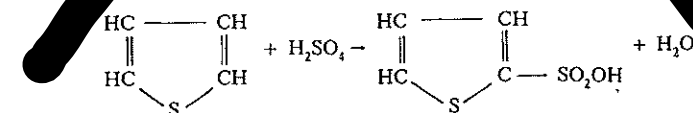
L'acido solforico esercita un'azione catalitica sulla polimerizzazione delle poliolefine e ne fa forma immediatamente una parte in gomme. Queste, insolubili sia nella fase idrocarburo sia in quella acquosa, precipitano formando una melma sul fondo della vasca. Nel corso del tempo l'acido tende ad addizionarsi sui doppi legami delle poliolefine rimaste inalterate, trasformandole in esteri solforici acidi secondo reazioni del tipo



Questi composti sono poco solubili nell'acqua che negli idrocarburi e passano in buona parte nella fase acquosa (*).

Reazioni di polimerizzazione e di addizione possono avvenire, sia pure con maggior difficoltà e lentezza, anche con le monoolefine, che verrebbero anch'esse così eliminate. Questo fatto non è desiderabile per evitarlo si fa uso di H_2SO_4 non eccessivamente concentrato e si ha cura di operare alla temperatura più bassa possibile limitando così al minimo anche la polimerizzazione degli idro-

(*) L'acido solforico esercita anche un'azione solfonante su alcuni composti ciclici contenenti zolfo. Ad esempio il tiofene può venire in parte trasformato in acido tiofenico, anch'esso più solubile in acqua che nella fase idrocarburo:



uri aromatici.

Gli apparecchi di tipo continuo sono costituiti da colonne nelle quali la soluzione acida viene immessa dall'alto e il derivato petrolifero in controcorrente dal basso, più leggero, sale e fuoriesce depurato dall'alto della colonna, mentre al basso si raccoglie la soluzione acquosa con la melma dei prodotti di polimerizzazione.

Al trattamento con acido si fa sempre seguire un lavaggio con soluzione diluita di idrossido di sodio. La soda neutralizza le goccioline di acido solforico rimaste eventualmente in sospensione nella fase idrocarburica, si trasforma nei rispettivi sali, molto solubili in acqua e quindi facilmente asportabili, le piccole quantità di esteri non ancora disciolti.

Il lavaggio con soluzione diluita di idrossido di sodio produce anche altri effetti, per cui lo si impiega comunemente per depurare le benzine indipendentemente dal fatto che si sia o meno eseguito precedentemente il trattamento con acido solforico. I fenoli e gli acidi organici, indesiderati per le loro caratteristiche acide, vengono infatti trasformati in fenati o in sali, che al solito, sono più solubili nell'acqua che nella benzina e vengono così eliminati.

L'azione più importante è però quella sui composti contenenti zolfo. Questi sono rappresentati, come già abbiamo accennato, fondamentalmente da mercaptani. L'idrogeno del gruppo SH caratteristico acido, a contatto con la soluzione di soda si ha una reazione di salificazione del tipo



con formazione di mercapturi di sodio che passano nella fase acquosa.

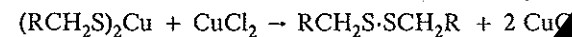
Il fenomeno è però limitato ai primi termini della serie. Con l'aumentare del numero di atomi di carbonio della molecola la reattività dei mercaptani diminuisce e la reazione sopraelucata è fortemente limitata dalla reazione inversa di idrolisi. La solubilità dei mercaptani superiori nella fase acquosa è esaltata dalla presenza di alcuni sali di acidi organici, ad esempio isobutirrato (2-metilpropionato) di potassio $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOK}$ e di solventi organici miscibili con l'acqua, per esempio alcol metilico.

Anche con questi accorgimenti è però impossibile evitare che parte dei mercaptani ad elevato peso molecolare rimangano sciolti nella benzina. Poiché essi costituiscono solo una piccola frazione del totale, piuttosto che procedere ad una completa eliminazione si preferisce trasformarli in altri composti solforati meno nocivi, che degli inconvenienti sopra segnalati per i mercaptani, conservano solo quello di dare origine ad SO_2 ed SO_3 durante la combustione.

Il processo prende il nome di addolcimento della benzina e può essere condotto in diversi modi. Il più comune oggi giorno consiste nel trattare la benzina con una soluzione acquosa di cloruro rameico che tiene disciolta anche una certa quantità di NaCl.

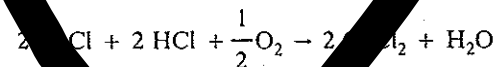
Dapprima i mercaptani reagiscono con il CuCl_2 per dare origine a

cloruri di rame e poi questi vengono ossidati da altro cloruro rameico a disolfuri organici, che rimangono sciolti nella benzina



Il cloruro rameoso è insolubile in acqua, ma si scioglie nelle soluzioni di cloruro di sodio (probabilmente per la formazione di ioni complessi del tipo $[\text{CuCl}_2]^-$) che passa così insieme all'acido cloridrico nella fase acquosa. Si opera in colonne continue del tipo di quelle impiegate per il trattamento con soluzione di acido solforico di soda.

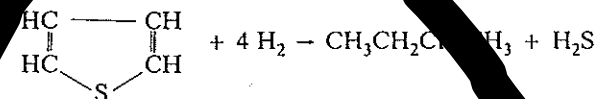
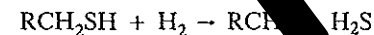
Il reattivo viene rigenerato insufflando aria calda nella soluzione acquosa



Per allontanare i composti solforati si ricorre oggi sempre più diffondendo la tendenza a sottoporre i derivati petroliferi a un trattamento con idrogeno sotto pressione, che può essere condotto sia al prodotto finito, sia in una fase intermedia della lavorazione, per esempio subito prima dei processi di cracking o di reforming.

Le condizioni in cui si opera sono assai variabili e presentano una certa analogia con quelle in cui viene condotto l'hydrocracking, da cui differiscono per una minore "severità". Si opera a pressione di 10-70 atmosfere e a temperature di 250-400 °C. I catalizzatori sono costituiti in genere da ossidi o solfuri metallici (di Ni, Co, W, Mo), dispersi in allumina.

Sia i mercaptani che i composti solforati ciclici vengono trasformati in idrocarburi paraffinici saturi ed in idrogeno solforato. Questo al raffreddamento rimane nella fase gassosa, da cui può essere recuperato con i metodi di cui si parlerà a proposito dei combustibili gassosi.



Nei trattamenti di idrogenazione sotto pressione vengono anche eliminati una parte dei composti contenenti azoto ed ossigeno, che si trasformano in idrocarburi saturi più, rispettivamente, ammoniaca ed acqua. Analogamente vengono idrogenate e trasformate in idrocarburi saturi le olefine e le diolefine.

Benzine - Carburanti.

Con il nome di carburanti si intendono quei combustibili liquidi, ed eventualmente anche gassosi, che mescolati con l'aria danno origine ad una miscela esplosiva che può essere utilizzata per produrre energia meccanica in un motore a scoppio. In senso lato possono essere considerati come carburanti anche gli oli per Diesel.

Il carburante più tipico è rappresentato dalla benzina, miscela di idrocarburi liquida nelle condizioni ambiente di temperatura e pressione e dotata di caratteristiche tali da potere essere impiegata per azionare motori a combustione interna a ciclo Otto. In tabella 7.1 sono riportate le caratteristiche che devono essere possedute dalla cosiddetta benzina super secondo le norme CUNA (Commissione Tecnica di Unificazione nell'Autoveicolo).

Tabella 7.1 - Caratteristiche della benzina super secondo le norme CUNA 1977.

Caratteristica	Unità di misura	Valore	
		min.	max.
Colore	—	regolamentare	
Umidità, impurezze	—	assente	
Peso specifico relativo a 15 °C/4 °C	—	0,720	0,770
Potere antidetonante	N.O. Research	98	—
	N.O. Motor	87	—
Piombo	g/l	—	0,635
Distillazione			
- punto iniziale	°C	30	
- evaporato a 70 °C	% vol.	10	
- evaporato a 100 °C	% vol.	30	
- evaporato a 190 °C	% vol.	90	
- evaporato a 225 °C	% vol.	95	
- residuo	% vol.	—	2
Tensione di vapore a 37,8 °C	kgf/cm ²	—	0,700 (*)
		—	0,850 (**)
Punto di infiammabilità	°C	—	21
Gomme attuali	mg/100 cm ³	—	8
Corrosione su lamina di rame a 50 °C	indici ASTM	—	1
		—	0,2
Zolfo	% in peso	—	0,2
Acidità totale	mg KOH/g	—	0,04

(*) dal 1° aprile al 31 ottobre; (**) dal 1° novembre al 31 marzo.

Gli idrocarburi che costituiscono le benzine per autotrazione hanno un numero di atomi di carbonio che va da 4 a 12, la distillazione ha inizio intorno ai 30° e termina intorno ai 200 °C. La densità è compresa fra 0,7 e 0,8 kg/litro, il potere calorifico inferiore fra 10.000 e 11.000 kcal/kg. Fra le caratteristiche fondamentali della benzina ricordiamo la *volatilità*, il *potenziale termico* e il *potere antidetonante*.

La volatilità è importante perché la benzina arrivata al carburatore deve trasformarsi in gran parte in vapore, che trascinerà poi con sé sotto forma di goccioline finissime la parte rimasta liquida.

La volatilità è legata sia alla temperatura di ebollizione che alla tensione di vapore, se ne assumono di conseguenza come misura l'intervallo di temperatura entro il quale la benzina distilla e la tensione di vapore a 37,8 °C (100° Fahrenheit).

Il potenziale termico, di cui già si è parlato, rappresenta la quantità di calore ottenibile nella combustione con formazione di acqua vapore di 1 Nm³ di miscela in proporzioni stechiometriche di aria di combustione e di combustibile, gassoso o vaporizzato. Con l'aumentare del potenziale termico aumenta la potenza sviluppabile dal motore. Le benzine presentano un potenziale termico di circa 900 kcal/Nm³.

Per potere antidetonante di una benzina si intende la resistenza che essa oppone al cosiddetto fenomeno della detonazione.

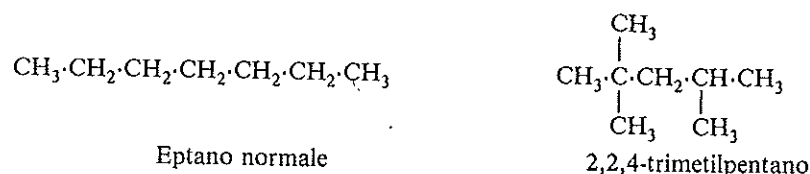
Il rendimento termodinamico di un motore a scoppio aumenta con l'aumentare del rapporto di compressione, cioè del rapporto fra il volume disponibile nei cilindri quando il pistone è al fondo corsa inferiore e quello disponibile quando il cilindro è al fondo corsa superiore. Di qui la tendenza dei progettisti a realizzare motori a rapporto di compressione sempre più elevato. Al crescere del rapporto di compressione aumenta però anche la tendenza della benzina al cosiddetto fenomeno di *detonazione* (battito in testa), che può essere così spiegato.

Il processo di combustione in un motore a scoppio ha inizio quando la scintilla che scocca fra gli elettrodi della candela innesca la reazione vapori di benzina-aria, originando un fronte di fiamma che si propaga attraverso la camera di scoppio e investe via via nuove porzioni di miscela con una velocità di propagazione dell'ordine di poche decine di metri al secondo. Il calore generato dalla combustione provoca un aumento di temperatura e di pressione che si comunica anche alla porzione di miscela non ancora bruciata, causandone l'autoaccensione; questa però avviene in condizioni di temperatura e pressione assai più elevate di quelle che si avevano nel momento in cui è scoccata la scintilla ed assume le caratteristiche di una vera e propria detonazione, con una propagazione del fronte di fiamma dell'ordine delle migliaia di metri al secondo. Il pistone invece di ricevere una spinta graduale verso il basso è sottoposto ad un brusco urto, mentre l'energia sviluppata nella detonazione dà origine ad una serie di onde di pressione che si propagano attraverso la camera di scoppio, dando luogo all'effetto sonoro caratteristico del battito in testa.

Gli inconvenienti della detonazione sono molteplici: inutile consumo di energia, dissipata sotto forma di onde di pressione, e maggiori perdite per irraggiamento e conduzione a causa dell'eccessivo aumento di temperatura; danni agli organi del motore, valvole, pistoni, candele, per effetto del surriscaldamento; formazione di punti caldi (depositi incandescenti), la cui presenza può provocare l'accensione della miscela vapori di benzina-aria prima ancora che scocchi la scintilla.

Per le ragioni sopra accennate la benzina deve possedere come caratteristica fondamentale un elevato potere antidetonante, cioè deve dimostrare la minor tendenza possibile a dare origine a fenomeni di detonazione anche se utilizzata in motori a rapporti di compressione elevati.

Per definire il potere antidetonante di una benzina la si confronta con miscele in proporzioni variabili di due idrocarburi, di cui uno, l'eptano normale, detona con grande facilità, l'altro, il 2,2,4-trimetilpentano (che nel linguaggio usuale viene spesso indicato semplicemente con il nome di isoottano) mostra una scarsissima tendenza alla detonazione.



Si definisce *numero di ottano* di una benzina la percentuale in volume di 2,2,4-trimetilpentano presente in una miscela di questo e di n-eptano che detoni nelle stesse condizioni della benzina in esame. Per definizione il 2,2,4-trimetilpentano ha numero di ottano 100, il normal eptano numero di ottano zero.

Per la determinazione sperimentale del numero di ottano si fa uso di un motore monocilindrico (motore CFR, da Cooperative Fuel Research) a rapporto di compressione variabile da 3/1 a 30/1, messo in moto e mantenuto a velocità costante da un motore elettrico cui è collegato. L'intensità della detonazione è misurata da uno strumento che riceve i segnali di un dispositivo sensibile alle variazioni di pressione affacciato direttamente alla camera di combustione.

Il motore viene alimentato con la benzina in esame facendo variare il rapporto di compressione sino ad avere una certa intensità di detonazione, poi, mantenendo costante il rapporto, si esegue una serie di prove con miscele di 2,2,4 trimetilpentano ed n-eptano sino ad identificare quella che ha le stesse caratteristiche della benzina.

Esistono due differenti metodi di condurre la prova, in corrispondenza ai quali variano le condizioni di funzionamento del motore, il primo, che corrisponde a condizioni meno severe, è indicato con il nome di *Research Method*,

l'altro con il nome di *Motor Method*. La differenza principale consiste nella velocità del motore che è di 600 giri al minuto nel primo e di 900 giri nel secondo. Le principali caratteristiche di funzionamento sono riportate nella seguente tabella.

Velocità	Research Method 600 giri/minuto	Motor Method 900 giri/minuto
Temperatura aria aspirata	variabile	38 ± 14 °C
Temperatura miscela	variabile	149 ± 1 °C
Anticipo all'accensione	13°	variabile

Il numero di ottano determinato con il Research Method (NOR) risulta di regola più elevato di quello misurato col Motor Method (NOM). La differenza fra i due viene definita *sensibilità* della benzina in quanto rappresenta, entro certi limiti, una misura della tendenza della benzina a risentire delle diverse caratteristiche e delle diverse condizioni di impiego del motore nel quale è utilizzata.

Il numero di ottano di una benzina è fortemente influenzato dalla sua natura chimica.

Negli idrocarburi paraffinici a parità di tipo di catena il numero di ottano diminuisce all'aumentare degli atomi di carbonio (vedi tabella 7.2). A parità di atomi di carbonio il numero di ottano è tanto più elevato quanto più la catena è ramificata. La comparsa di doppi legami fa aumentare il numero di ottano e tanto più quanto il doppio legame si sposta verso il centro della catena; gli idrocarburi della serie etilenica sono però fra quelli che presentano la sensibilità più elevata. Gli idrocarburi a catena chiusa (nafteni) e ancor maggiormente gli aromatici hanno un numero di ottano più elevato dei corrispondenti composti paraffinici a catena lineare.

Poiché, come si è visto a suo tempo, nelle frazioni basso bollenti dei petroli prevalgono di solito gli idrocarburi paraffinici e fra questi i composti a catena lineare o pochissimo ramificata, il topping puro e semplice fornirebbe benzine del tutto inadatte al funzionamento delle autovetture moderne. Di qui la necessità di ricorrere al reforming e, ove sia anche necessario aumentare la resa percentuale in benzina rispetto agli altri derivati petroliferi, ai vari processi di cracking.

Per migliorare il potere antidetonante delle benzine si può fare anche uso di additivi, sostanze che aggiunte in piccola quantità aumentano di parecchi

Tabella 7.2 - Numeri di ottano di idrocarburi puri.

Composto	NORM	NOMM	Composto	NORM	NOMM
<i>Paraffine</i>			<i>Cicloparaffine</i>		
Metano	> 100	> 100	Ciclopentano	+ 0,03	85,0
Etano	> 100	> 100	Metilciclopentano	91,3	80,0
Propano	> 100	> 100	Etilciclopentano	67,2	61,2
n-Butano	93,6	90,1	Cicloesano	83,0	77,2
3-Metilpropano	+ 0,04	97,6	Metilcicloesano	74,8	71,1
n-Pentano	61,7	61,9	1,2-Dimetilcicloesano	80,9	78,6
2-Metilbutano	92,3	90,3	Etilcicloesano	46,5	40,8
2,2-Dimetilpropano	85,5	80,2	<i>Olefine</i>		
n-Esano	24,8	26,0	Butene-1	97,4	81,7
2-Metilpentano	73,4	73,5	Butene-2	99,6	83,5
2,2-Dimetilbutano	91,8	93,4	Pentene-1	90,9	77,1
2,3-Dimetilbutano	+ 0,08	94,3	Pentene-2	> 100	—
n-Eptano	0,0	0,0	2-Metilbutene-1	+ 0,07	81,9
2-Metilesano	42,4	46,8	Esene-1	76,4	63,4
3-Metilesano	52	55,8	Esene-3	94,0	80,1
2,4-Dimetilpentano	83,1	83,8	2-Metilesene-2	90,4	78,9
2,2,3-Trimetilbutano	+ 0,48	+ 0,02	Ottene-3	72,5	68,1
n-Ottano	< 0	< 0	2-Metileptene-2	75,9	71,0
2-Metileptano	21,7	23,8	<i>Aromatici</i>		
2,4-Dimetilesano	65,2	69,9	Benzene	> 100	+ 0,73
2,2,4-Trimetilpentano	100,0	100,0	Toluene	+ 1,54	+ 0,07
2,3,4-Trimetilpentano	+ 0,06	95,9	p-Xilene	+ 0,90	+ 0,32
n-Nonano	< 0	< 0	Etilbenzene	+ 0,21	—
2,2,3,3-Tetrametilpentano	+ 0,95	95,5	1,2,4-Trimetilbenzene	+ 0,37	+ 0,24

I valori preceduti dal segno + indicano il numero di millilitri di piombotetraetile che devono essere aggiunti a 1 litro di 2,2,4-trimetilpentano per avere una miscela che detoni nelle stesse condizioni dell'idrocarburo citato. Essi dunque rappresentano numeri di ottano superiori a 100 e tanto più elevati quanto più alto è il valore riportato.

punti il numero di ottano. Delle varie sostanze proposte e saggiate come additivi gli unici oggi usati nella pratica sono due composti metallorganici del piombo: il *piombotetraetile* $Pb(C_2H_5)_4$ e, introdotto più recentemente, il *piombotetrametile* $Pb(CH_3)_4$. Il loro meccanismo di azione non è completamente chiarito; poiché le reazioni che causano la detonazione si propagano attraverso

la formazione di radicali liberi e di perossidi è probabile che il piombo si combini con questi prodotti arrestando lo sviluppo della reazione.

Il piombo tetraetile e il piombo tetrametile sono due composti fortemente tossici, liquidi a temperatura ambiente (punto di ebollizione > 200 e 110 °C, rispettivamente). Essi non possono essere aggiunti da soli alla benzina perché nella combustione potrebbero dare origine, in condizioni leggermente riducenti a piombo metallico, in condizioni ossidanti a ossido di piombo o, qualora la benzina contenga zolfo, a solfato di piombo. Accumulandosi nei cilindri queste sostanze potrebbero portare a gravi inconvenienti, il piombo legandosi con il metallo e alterandone le caratteristiche, l'ossido ed il solfato dando origine a incrostazioni ed esercitando una certa azione abrasiva.

Per questa ragione i due composti metallorganici del piombo vengono miscelati con un certo quantitativo di 1,2 dicloroetano $CH_2Cl - CH_2Cl$ e di 1,2 dibromoetano $CH_2Br - CH_2Br$ a formare una miscela comunemente chiamata *ethyl fluid*. Nella combustione la maggior parte del piombo si unisce al cloro e al bromo per formare cloruro o bromuro di piombo, abbastanza volatili, che vengono in gran parte espulsi con i gas di scarico. L'*ethyl fluid* è costituito per circa il 60% in peso di $Pb(C_2H_5)_4$ e $Pb(CH_3)_4$; per il 20% di dicloroetano e per il 20% di dibromoetano. Viene aggiunto alla benzina nella proporzione di circa 1 cm³ per litro.

I composti di piombo volatili emessi dallo scappamento delle autovetture rappresentano una delle cause dell'inquinamento atmosferico, anche se non vi è accordo su quali siano i limiti di pericolosità e sulla possibilità che essi siano facilmente raggiunti. Il piombo presenta un secondo grave inconveniente. Per limitare l'altra fonte di inquinamento legata al funzionamento dei motori a scoppio e dovuta alla presenza nei gas di scarico di ossido di carbonio e di idrocarburi incombusti, si progetta di aggiungere detti gas di aria e di farli passare su una massa catalitica che favorisca il completamento della combustione, con trasformazione dell'ossido di carbonio in anidride carbonica non velenosa. Ora il piombo e i suoi composti esercitano un'azione avvelenante sulla maggior parte dei catalizzatori e ne riducono rapidamente l'efficacia. Per tali ragioni la tendenza attuale è quella di limitare le aggiunte di *ethyl fluid* alle benzine. Questo può essere ottenuto per diverse strade: cercando di aumentare ancora, con processi di tipo reforming, il numero di ottano della benzina non additivata, diminuendo la tendenza alla detonazione attraverso miglioramenti del disegno del motore ed infine rinunciando a rapporti di compressione molto elevati.

Cherosene.

Con il nome di cherosene si intende la seconda frazione di distillazione del greggio, con temperature di ebollizione comprese fra 150° e 280 °C circa.

Il cherosene è stato il primo distillato petrolifero ad essere utilizzato com-

mercialmente, come petrolio per illuminazione. Piccole quantità vengono tuttora impiegate a questo scopo, ma oggi la maggior parte del cherosene è utilizzato per l'alimentazione dei motori a turbina, sia a turboelica che a turbogetto. Il cherosene trova impiego anche come combustibile da riscaldamento, specie per stufe singole e piccoli impianti (petrolio da bruciare).

Rispetto alla benzina il cherosene presenta una densità più elevata, variabile fra 0,78 e 0,85 kg/dm³, una volatilità assai inferiore, una temperatura di infiammabilità decisamente più alta (30 - 40 °C).

In tabella 7.3 sono riportate accanto a quelle di altri combustibili liquidi alcune caratteristiche del cherosene da riscaldamento secondo le proposte del Comitato Termotecnico Italiano e le norme UNI.

Per quanto riguarda l'impiego nei motori a turbina due proprietà molto importanti sono rappresentate dalla volatilità e dalla cosiddetta temperatura di cristallizzazione, intesa come la temperatura alla quale una parte degli idrocarburi costituenti il cherosene solidifica rendendo la massa consistente.

La volatilità deve essere la minore possibile in quanto a quote elevate la pressione assume valori molto bassi, che favoriscono la evaporazione, con formazione di bolle di vapore nel circuito di alimentazione del motore e perdite di combustibile attraverso gli sfiati dei serbatoi, quando questi non siano pressurizzati. La diminuzione di pressione è in parte compensata dalle basse temperature esistenti a quote elevate, ma talune zone dei serbatoi e del circuito di alimentazione rimangono sempre a temperatura relativamente elevata.

Gasolio - Oli per Diesel.

Il gasolio corrisponde alla frazione del grezzo e dei residui di cracking che distilla fra i 250° e i 350 °C circa (esiste una certa sovrapposizione fra le temperature di inizio e fine distillazione delle varie frazioni).

Un tempo il gasolio veniva utilizzato principalmente per la produzione di gas, donde il nome, oggi esso viene impiegato soprattutto come combustibile da riscaldamento e per alimentare i motori Diesel.

L'impiego del gasolio nelle grandi città è oggi obbligatorio per legge negli impianti di riscaldamento a combustibile liquido che abbiano una potenzialità compresa fra 30.000 e 500.000 kcal/ora. Le principali caratteristiche del gasolio per uso termico secondo le norme UNI sono riportate in tabella 7.3. In tabella 7.4 sono riportate le caratteristiche imposte dal Regolamento di esecuzione della legge n. 615 del 13.7.1966 (cosiddetta legge antismog). Il potere calorifico non è indicato dalle norme, esso oscilla comunque entro limiti assai ristretti ed è sempre assai vicino a 10.200 kcal/kg (potere calorifico inferiore). La massa volumica (densità) a temperatura ambiente è pari a 0,82 - 0,84 kg/dm³.

Grandi quantità di oli medi, anch'essi chiamati di solito, più o meno pro-

Tabella 7.3 - Caratteristiche dei combustibili liquidi secondo le proposte del Comitato Termotecnico Italiano e le norme UNI.

Caratteristica	Petrolio (cherosene)	Gasolio	Olio combustibile			
			fluidissimo	fluidico	semifluido	denso
Punto di infiammabilità	≥ 30 °C	—	—	—	—	—
Abel-Pensky	—	≥ 55 °C	≥ 65 °C	≥ 65 °C	≥ 65 °C	≥ 65 °C
Pensky-Martens	—	—	< 3°E	3-5°E	5-7°E	> 7°E
Viscosità a 50 °C	—	≤ 0,05%	≤ 0,5%	≤ 1%	≤ 1%	—
Acqua e sedimenti in volume	pratic. assente	—	≤ -5 °C	≤ 0 °C	—	—
Punto di scorrimento	—	≤ 1,1%	≤ 2,5%	≤ 3%	—	—
Zolfo totale	—	—	≤ 0,05%	≤ 0,10%	≤ 0,15%	—
Generi	—	—	≥ 10.300	≥ 10.200	≥ 10.100	≥ 10.100
Potere calorifico superiore (kcal/kg)	—	—	—	—	—	—
Distillato in volume	—	≤ 2%	—	—	—	—
a 150 °C	< 90%	—	—	—	—	—
a 210 °C	≥ 65%	< 65%	< 65%	< 65%	< 65%	< 65%
a 250 °C	—	≥ 85%	< 85%	< 85%	< 85%	< 85%
a 350 °C	—	—	—	—	—	—

Tabella 7.4 - Caratteristiche dei combustibili liquidi secondo il decreto di esecuzione della legge n. 615 del 13-7-1966.

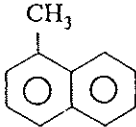
Caratteristica	Limite	Unità di misura	Oli da gas (gasolio)	Oli combustibili			
				Fluidissimi	Fluidi	Semifluidi	Densi
Opacità	inf.	mm	—	3	2	2	1
Viscosità a 50 °C	—	°E	—	inf. a 3	da 3 a 5	da oltre 5 a 7	oltre 7
Acqua e sedimenti	sup.	% in vol.	0,05	0,5	1	1	2
Zolfo totale	sup.	% in peso	1,10	2,5	3	4	4
Ceneri	sup.	% in peso	—	0,05	0,10	0,15	—
Distillazione a 150 °C	sup.	% in vol.	2	—	—	—	—
250 °C		% in vol.	meno del 65	meno del 65	meno del 65	meno del 65	meno del 65
350 °C		% in vol.	85 o più	meno dello 85	meno dello 85	meno dello 85	meno dello 85

priamente, gasolio, vengono utilizzati come combustibili per Diesel.

Caratteristica fondamentale del motore Diesel è che l'accensione del combustibile avviene sfruttando il calore di compressione dell'aria. Questa viene aspirata e compressa nei cilindri fino ad una pressione di 30-40 atmosfere; la compressione avviene in condizioni pressoché adiabatiche e l'aria raggiunge una temperatura di circa 500 °C. A questo punto viene iniettato il combustibile liquido finissimamente polverizzato, che, a contatto dell'aria calda, evapora e brucia sviluppando l'energia necessaria per il funzionamento del motore.

Nei brevi cenni sopra fatti sul funzionamento dei motori Diesel si comprende come dal gasolio per autotrazione si richiedano proprietà che sono in un certo senso opposte a quelle delle benzine, in particolare esso dovrà mostrare una notevole tendenza all'accensione spontanea, che deve avvenire entro il minor tempo possibile dall'inizio dell'iniezione dell'olio. In tal modo è facilitato l'avviamento a freddo del motore ed, essendo minore la quantità di combustibile già presente nel cilindro all'inizio della combustione, si evita il raggiungimento di pressioni troppo elevate, che sono causa di rumorosità e di più rapida usura.

La maggior o minor facilità di accensione viene espressa attraverso il cosiddetto *numero di cetano*, che rappresenta la percentuale in volume di cetano (normal esadecano $C_{16}H_{34}$) presente in una miscela di cetano e di α metilnafta-

lina  che possiede le stesse caratteristiche di ignizione dell'olio in esame.

La misura sperimentale del numero di cetano viene effettuata in un motore normalizzato CFR secondo modalità analoghe a quelle seguite per la misura del numero di ottano.

Essendo la facilità di ignizione una proprietà antitetica alla antidettonabilità essa sarà più elevata per gli idrocarburi di tipo alifatico, come risulta del resto anche dalla natura chimica dei due composti che servono come termini di riferimento per il numero di cetano.

Un'indicazione approssimata della prevalenza nell'olio di idrocarburi di tipo aromatico o di tipo alifatico è fornita dal *punto di anilina*, il quale rappresenta la temperatura minima al di sopra della quale una miscela in parti uguali in volume dell'olio in esame e di anilina è costituita da un'unica fase.

Poiché l'anilina, o fenilammina, $C_6H_5NH_2$ è un composto derivante dal benzene, essa è più facilmente miscibile con gli idrocarburi aromatici che con i paraffinici. Un punto di anilina elevato corrisponde ad una maggior difficoltà di miscelazione e dunque a una maggior percentuale di idrocarburi paraffinici.

Largamente usato in pratica, perché in stretta relazione con le caratteristiche di infiammabilità dell'olio, è l'*indice Diesel*, che si ottiene dividendo per

cento il prodotto del punto di anilina espresso in gradi Fahrenheit per la cosiddetta gravità API

$$\text{I.D.} = \frac{\text{Punto di anilina (°F) \cdot gravità API}}{100}$$

La gravità in gradi API rappresenta a sua volta un metodo convenzionale di esprimere la densità dei derivati petroliferi

$$\text{gradi API} = \frac{141,5}{\text{Densità (15,6/15,6 °C)}} - 131,5.$$

In tabella 7.5 sono riportate le caratteristiche che devono essere possedute dal gasolio per motori Diesel secondo le norme CUNA.

Oli combustibili.

Il residuo della distillazione del grezzo viene utilizzato essenzialmente come olio combustibile sfruttandone il potere calorifico che è ancora sull'ordine (Q_3) delle 10.000 kcal/kg.

Alcune delle caratteristiche dei vari tipi di oli combustibili sono riportate nelle tabelle 7.3 e 7.4.

Una proprietà molto importante è rappresentata dalla viscosità (vedi oltre al capitolo sui lubrificanti), in base alla quale gli oli vengono classificati in fluidissimi, fluidi, semifluidi e densi. Se la viscosità è troppo elevata l'olio brucia male perché non si riesce ad ottenere una conveniente polverizzazione alla bocca dei bruciatori; inoltre si possono avere difficoltà nel pompaggio. In questi casi è necessario provvedere a un preriscaldamento.

Il regolamento di esecuzione della legge n. 615 prevede anche per gli oli combustibili una percentuale massima di zolfo che è del 2,5% per i fluidissimi, del 3% per i fluidi e del 4% per i semifluidi ed i densi.

Prove sui combustibili liquidi.

Dai vari saggi di controllo che si eseguono sui combustibili liquidi (potere calorifico, numero di ottano e di cetano, punto di anilina) abbiamo già avuto occasione di parlare. Nelle pagine precedenti, di altre caratteristiche (viscosità) tratteremo nel capitolo dedicato ai lubrificanti. Qui di seguito un breve cenno su alcune altre prove di importanza fondamentale.

Tabella 7.5 - Caratteristiche del gasolio per motori Diesel secondo le norme CUNA 1977

Caratteristica	Unità di misura	Valore	
		min.	max.
Ceneri	—	2,5	—
Peso specifico relativo a 15°C/4°C	—	0,805	0,865
Accumulo di sedimenti	% vol.	—	0,05
Distillazione:			
- evaporato a 150 °C	% vol.	—	2 (*)
- evaporato a 250 °C	% vol.	—	65
- evaporato a 350 °C	% vol.	85	—
Viscosità cinematica a 37,8 °C	cSt	—	5,35
Qualità di accensione (**)	I.D.	—	—
Punto di infiammabilità	°C	65	—
Punto di scongelamento	°C	—	-6
Zolfo	% massa	—	0,8
Ceneri	% massa	—	0,01
Residuo carbonioso	% massa	—	—
Conradson sul 10% di residuo	% massa	—	0,15
Corrosione su lamina di rame a 50 °C	Testi ASTM	—	2

(*) Questo limite non è richiesto quando il valore del punto di infiammabilità è superiore o uguale a 65 °C.

(**) La qualità di accensione può essere espressa con il numero di cetano che non deve essere inferiore a 48.

Curva di distillazione. Viene determinata effettuando la distillazione di 100 cm³ di liquido in condizioni ben definite con un'apparecchiatura standardizzata (fig. 7.11). Si prende nota della temperatura alla quale si ottiene la prima goccia di distillato e si costruisce poi un grafico (vedi ad esempio figura 7.12, nel quale si riportano in ascisse le temperature e in ordinate i volumi di liquido raccolti).

Temperatura di infiammabilità e di accensione. Per temperatura o punto di infiammabilità si intende la temperatura minima alla quale il combustibile in esame emette vapori in quantità tale da poter dar fuoco all'aria una miscela capace di esplodere se posta a contatto di una fiamma. Temperatura di accensione o punto di combustione è la temperatura minima alla quale il combustibile acceso in

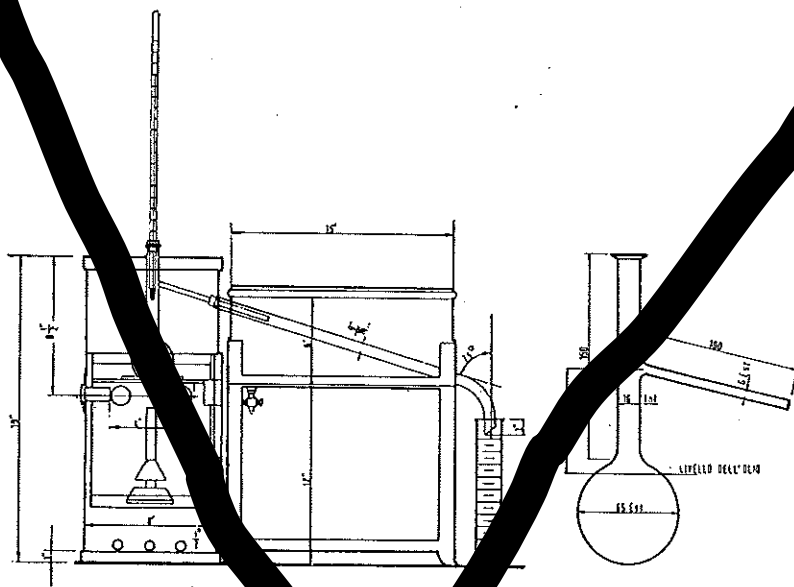


Fig. 7.11 - Apparato di distillazione con palloncino.

un punto continua liberamente a bruciare.

La temperatura di infiammabilità può essere determinata in *vaso aperto* o in *vaso chiuso*. In quest'ultimo caso la parità di ogni altra condizione si hanno valori inferiori, in quanto i vapori infiammabili, confinati in un ambiente ristretto, raggiungono più rapidamente la concentrazione corrispondente al loro limite inferiore di infiammabilità.

La determinazione in *vaso chiuso* si esegue utilizzando l'*apparecchio di Abel-Pensky* (fig. 7.13) per i prodotti a punto di infiammabilità inferiore a 50°C e l'*apparecchio di Pensky-Martens* (fig. 7.14) per quelli a punto di infiammabilità più elevato.

Parte essenziale di entrambi gli apparecchi è una coppetta cilindrica che viene riempita con il liquido in esame sino ad un segno di riferimento ed è munita di un coperchio attraversato da un termometro. Nel coperchio è praticata una finestrella mobile mediante il movimento di una leva, la quale fa contemporaneamente abbassare una fiammella che va a sfiorare il bordo del liquido. Nell'apparecchio di Abel-Pensky la coppetta è collocata in un recipiente più grande pieno di acqua che viene gradualmente riscaldata; nell'apparecchio di Pensky-Martens essa è contenuta in una cavità praticata in un blocco di ghisa, che viene riscaldato direttamente con una fiamma ed è protetto superiormente

contro le dispersioni di calore da un mantello di lamiera di ottone.

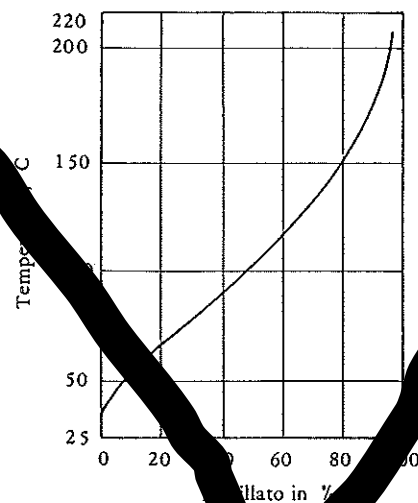


Fig. 7.12 - Grafico della curva di distillazione.

La prova deve essere condotta con velocità di riscaldamento ben definite. A intervalli regolari di aumento di temperatura si apre la finestrella e si fa abbassare la fiamma sino ad ottenere una piccola esplosione. La temperatura segnata in quel momento dal termometro è la temperatura di infiammabilità. A questo punto si toglie il coperchio e si continua a riscaldare avvicinando di tanto in tanto una fiamma alla superficie del liquido. La temperatura in corrispondenza alla quale questo si accende e continua liberamente a bruciare è la temperatura di accensione.

La temperatura di infiammabilità in *vaso aperto*, e la temperatura di accensione, vengono misurate con l'apparecchio di *Lucasson*. Questo (fig. 7.15) è costituito da un piccolo crogiolo di materiale ceramico in cui si pone il liquido in esame e che è contenuto in un bagno di sabbia riscaldato con un becco Bunsen. Nel liquido è immerso un termometro e l'apparecchio è munito anch'esso di una fiammella che può essere portata a sfiorare il bordo del crogiolo. La determinazione viene eseguita secondo modalità analoghe a quelle descritte sopra per gli apparecchi a *vaso chiuso*.

Tensione di vapore. Si determina solitamente con il *metodo di Reid* che consiste nell'introdurre il derivato petrolifero in esame in una bomboletta chiusa ad un termometro e mantenuta in un bagno d'acqua alla temperatura di 100 °F

7,8 °C). La pressione letta sul manometro rappresenta la cosiddetta *tensione di vapore Reid*.

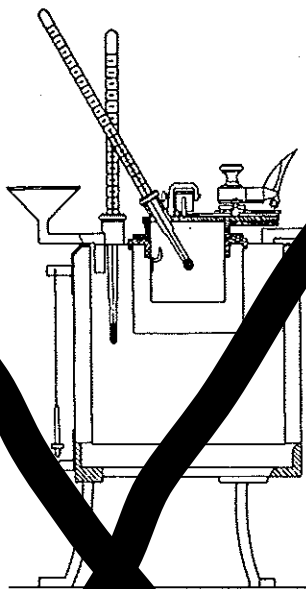


Fig. 7.13 - Apparecchio di Abel-Pensky.

Determinazione del contenuto di acqua. Può essere eseguita in diversi modi.

Un primo metodo consiste nel distillare una certa quantità di combustibile insieme ad un uguale volume di xilolo. I vapori di questo trascinano con loro l'acqua che, non essendo praticamente solubile nel xilolo liquido, dopo condensazione si separa per decantazione e può essere raccolta e misurata in una speciale provetta graduata.

Un altro metodo, che ha il vantaggio di essere assai rapido anche se non estremamente preciso, consiste nel procedere alla centrifugazione in condizioni ben definite in modo che l'acqua, più pesante, si raccolga nella parte terminale, rastrenuta e graduata, dei tubi di centrifugazione, dove il suo volume può essere facilmente letto.

Per determinazioni più precise si può fare uso di metodi chimici utilizzando, per esempio il *reattivo di Karl Fischer*, per l'impiego del quale rimandiamo a testi di chimica analitica.

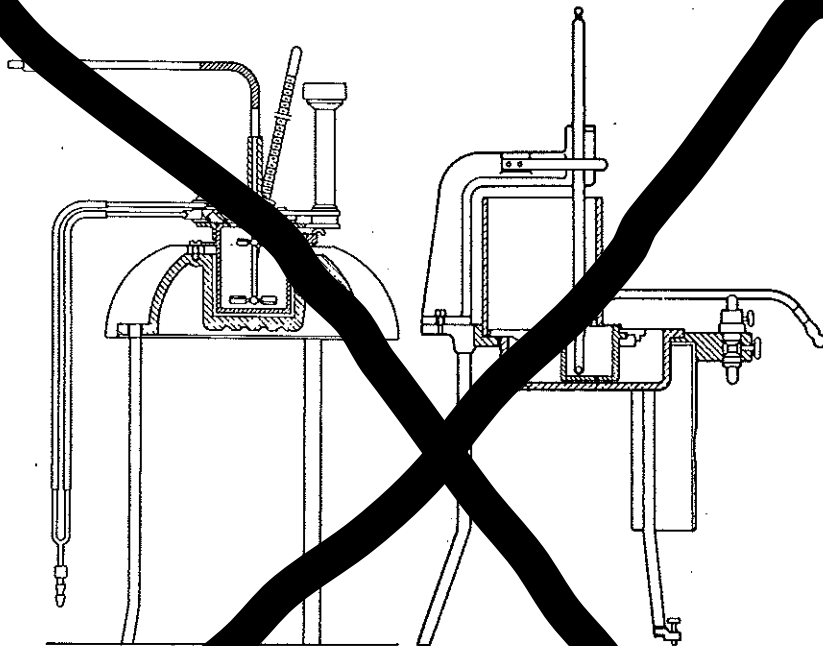


Fig. 7.14 - Apparecchio di Pinsky-Martens. Fig. 7.15 - Apparecchio di Marcusson.