

38. Salvatore PALADINO. — Catalizzatori fluidi e craking catalitico.

Riassunto. — Sono rapidamente esposti i principi su cui si fonda la nuova tecnica dei catalizzatori fluidi, la sua applicazione al craking catalitico e sono prospettati sommariamente alcuni problemi inerenti il progetto e l'esercizio di tali impianti. Infine vengono accennate le possibilità di un'ulteriore estensione della tecnica del «Fluid Catalyst» a nuovi processi.

Résumé. — On expose brièvement les principes sur lesquels est basée la nouvelle technique des catalyseurs fluides et son application au cracking catalytique. On rapporte les caractéristiques des plus récentes installations de cracking catalytique, on examine d'une façon sommaire quelques problèmes relatifs à la formation des projets et à la gestion de ces installations, et l'on expose l'influence que sur celles-ci exercent certains facteurs variables, soit: température, activité du catalyseur et vitesse des vapeurs dans les chambres de réaction. Enfin, on parle brièvement des possibilités d'étendre ultérieurement la technique des catalyseurs fluides aux procédés pour la synthèse de l'essence minérale et la gazéification du charbon.

Summary. — A survey is summarily made of the principles on which is based the technique of fluid catalysts and its application to catalytic cracking. The characteristics of the most modern plants of catalytic cracking are reported, some problems are briefly considered concerning the formation of plans and the working of such plants, and the influence is discussed, which some variable factors may have on them, viz.: temperature, activity of the catalyst and velocity of the vapours in the reaction chambers. Lastly, a hint is given of the present possibilities for further extending the «fluid catalyst technique» to the procedures for the synthesis of benzine and the gasification of coal.

Zusammenfassung. — Es wird eine rasche Uebersicht der Grundsätze gegeben, auf denen sich die neue Technik der flüssigen Katalysatoren stützt und ihre Anwendung beim katalytischen Crackingprozess dargelegt. Es werden die Kennzeichen der modernsten Anlagen für katalytisches Cracken angeführt, einige das Projekt des Betriebs solcher Anlagen betreffende Probleme zusammenfassend in Aussicht genommen und der Einfluss angeführt, den einige Varianten wie: Temperatur, Katalysationsaktivität und Dampfgeschwindigkeit in den Reaktionszimmern, auf ihn ausüben. Zum Schluss wird die Möglichkeit angedeutet, die Technik

des « fluid catalyst » bis zum Prozess der Synthese des Benzins und Vergasung der Kohle auszudehnen.

E' noto che nei fenomeni di catalisi lo stato di suddivisione del catalizzatore ha una grande azione nel determinare la velocità della reazione catalitica, perchè aumentando la suddivisione aumenta anche la superficie attiva del catalizzatore, ed in generale perciò più il catalizzatore è suddiviso e più la reazione è rapida. Tali principi sono stati largamente e con successo studiati ed applicati in America, principalmente per risolvere il problema del craking catalitico che è di grande importanza per gli Stati Uniti ai fini di soddisfare le richieste sempre più crescenti di carburante. Così da circa sette anni, è sorta in America una nuova tecnica sulla catalisi, basata sull'impiego di catalizzatori solidi, finemente polverizzati, trasportati nella camera di reazione da una corrente di vapori delle sostanze da sottoporre a catalisi.

I risultati ottenuti con questo nuovo ritrovato, nel campo del craking catalitico ed in quello della sintesi degli idrocarburi passando da CO e H₂, lasciano prevedere una vasta applicazione di questo processo, anche in vista dei numerosi vantaggi che esso presenta. Per esempio il craking catalitico rispetto a quello termico, fin'ora usato, consente di operare a temperature più basse, di sottoporre gli apparecchi a minori sollecitazioni e nel tempo stesso dà un rendimento maggiore in benzina.

Nel 1936, il processo Houdry, a catalizzatore fisso fu il primo ad affermarsi, dopo vari tentativi, sia in fase liquida che in fase di vapore. Sorse subito il problema della rigenerazione del catalizzatore che, durante la fase di reazione, si ricopre rapidamente di particelle carboniose che lo inattivano e della opportunità di compiere le varie operazioni, inerenti al craking ed alla rigenerazione del catalizzatore, *in ciclo continuo di lavorazione*. Questo problema è stato risolto in questi ultimi anni con i due seguenti processi: a) « Termofor catalytic craking » (TCC) e b) « Fluid catalyst craking » (FCC).

a) *Termofor catalytic craking*. (TCC) — Il diagramma di lavorazione del processo TCC ⁽¹⁾, è schematizzato nella fig. 1. L'impianto consta essenzialmente di due parti principali: la camera di reazione, nella quale avviene la reazione catalitica e la camera di rigenerazione del catalizzatore. L'olio da sottoporre a catalisi viene portato allo stato di vapore ed immesso dal fondo nella camera di reazione, dove incontra una pioggia di catalizzatore. La temperatura di reazione è di circa 400-500°. Dall'alto della camera di reazione escono i prodotti di catalisi che vengono convogliati all'impianto di frazionamento, mentre dal basso esce il cataliz-

(¹) Ind. Eng. Chem., 39, 1685 (1947).

zatore già impiegato che mediante appositi elevatori viene mandato alla rigenerazione. Essa viene eseguita in una camera di combustione adatta nella quale il catalizzatore cade a pioggia incontrando una corrente d'aria calda; le particelle carboniose bruciano mentre il catalizzatore rigenerato viene trasportato mediante elevatori in un serbatoio che funge da alimentatore per tutto l'impianto.

b) *Fluid catalyst cracking* (FCC). — Questo processo continuo di craking catalitico a catalizzatore cosiddetto « fluido » è quello che più in-

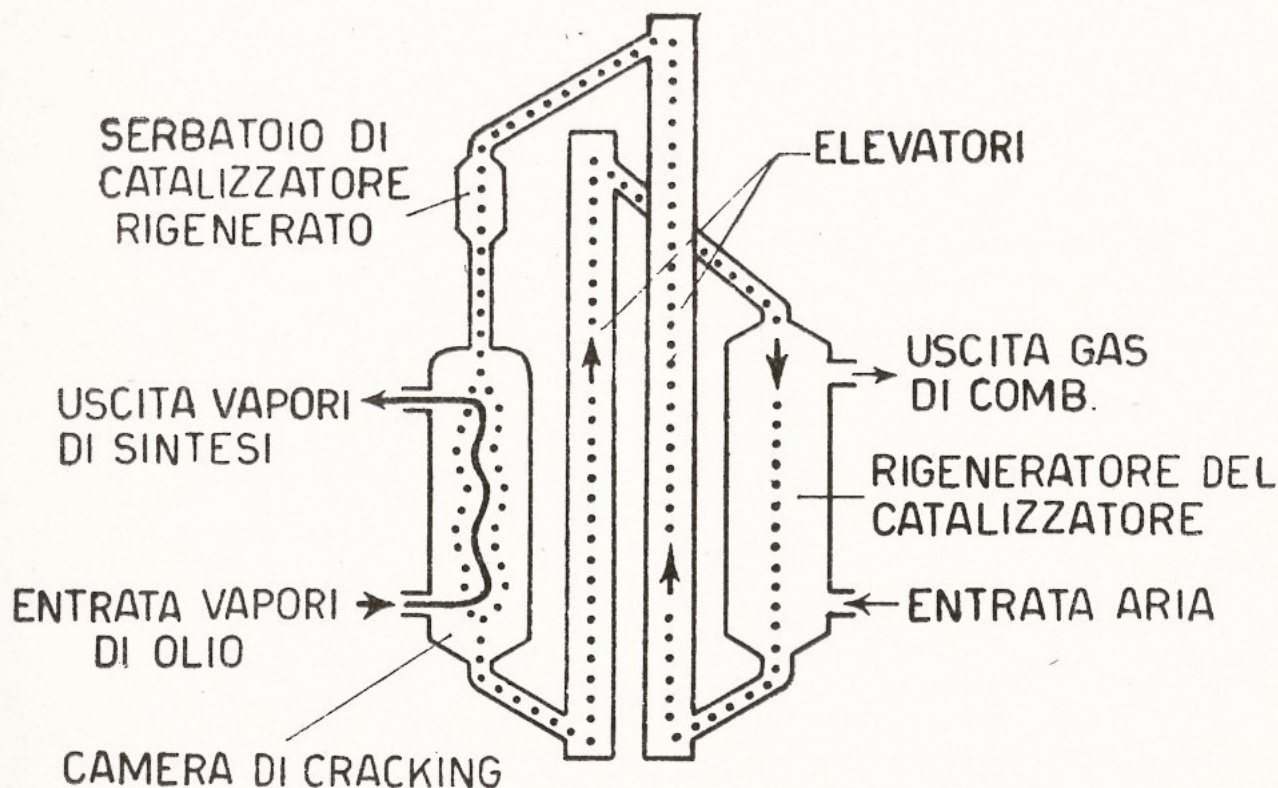


FIG. 1. — Diagramma di lavorazione del processo TCC.

teressa. Le prime notizie, attraverso i brevetti, sulla « catalisi fluida » e la sua applicazione al craking risalgono al 1941-1942. In quegli anni sorsero in America i primi impianti pilota della potenzialità di pochi quintali giornalieri. L'estrema importanza del problema, specie in relazione al momento bellico, rese molto riservati i tecnici americani e solo nel 1943 apparvero le prime sobrie notizie sull'argomento.

Il Murphree, ⁽²⁾ uno dei maggiori tecnici della Standar Oil Development Company in proposito dice testualmente: « The Fluid Catalyst process fundamentally represents a new technique in handling solid materials. The solid material, in powder form, is maintained in a fluid or freely flowing condition at all times, and can thus be handled in much the same way as a liquid. A fluidized mass can be circulated by application of the gas lift principle—that is, by balancing a downflowing stream

⁽²⁾ Ind. Eng. Chem., 35, 768 (1943).

of high-solids density against an upflowing stream of low-solids density. In other words, the required pressure differenzial for circulation is obtained in much the same way as water would be transferred by balancing a column of water against a water-gas mixture ».

Il processo « Fluid Catalyst » rappresenta realmente una nuova tecnica, poichè in esso il catalizzatore viene polverizzato assai più finemente che nel processo TOC, viene trascinato dalla stessa corrente di olio da

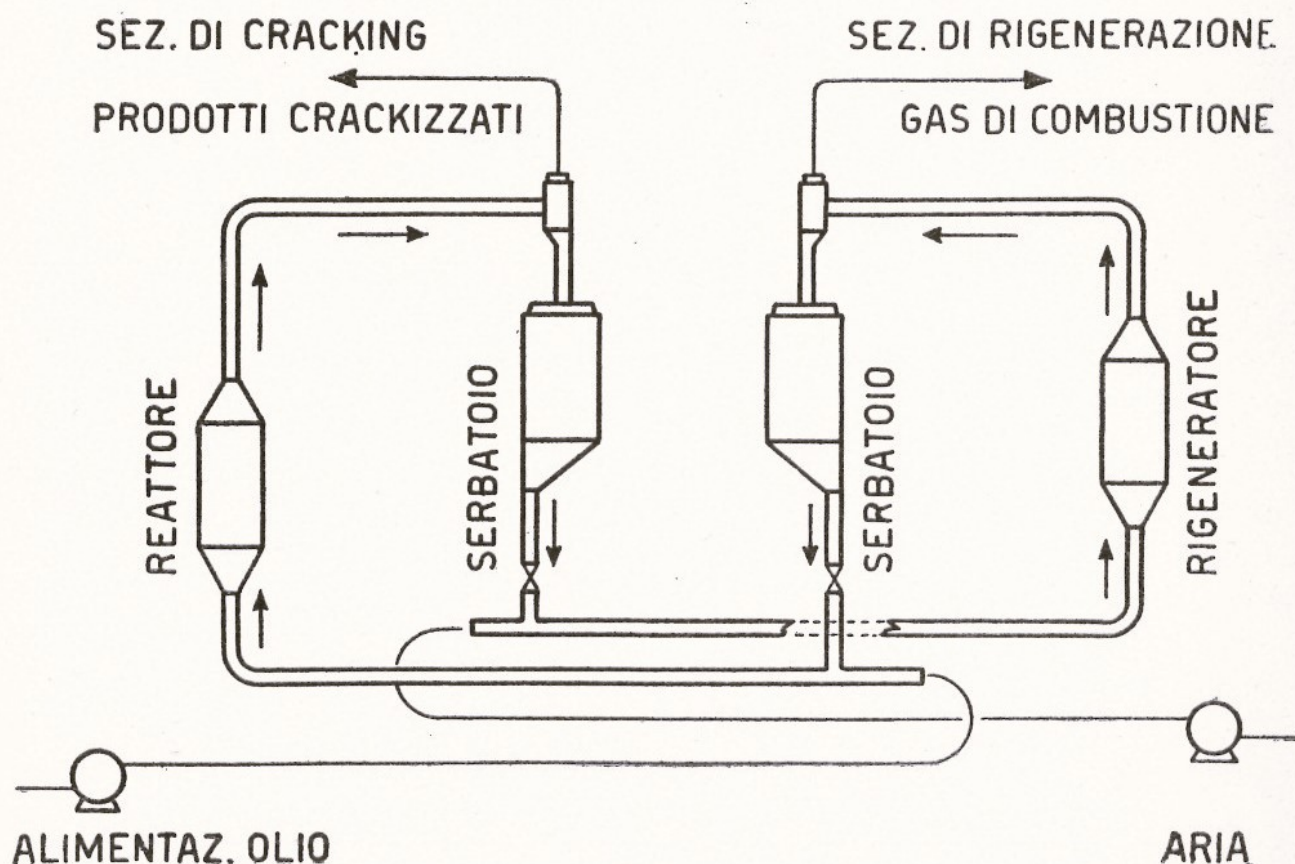


FIG. 2. — Schema semplificato del « Fluid Catalyst ».

trattare, o d'aria e non richiede elevatori meccanici. Uno schema assai semplificato dell'impianto dato da Murphree è rappresentato nella fig. 2.

Anche in questo processo le parti principali dell'impianto sono quelle del craking e della rigenerazione del catalizzatore inattivato. Nella forma più schematica il processo consiste nel trasformare in vapore l'olio da trattare e nel fare mescolare detti vapori con il catalizzatore finemente suddiviso, che scende per gravità da una apposita tubazione. La miscela ottenuta viene inviata nella camera di reazione nella quale avvengono i processi del craking catalitico. I prodotti di reazione, mescolati ancora al catalizzatore, escono dalla camera di reazione e passano in un separatore di polvere nel quale viene recuperato il catalizzatore. Questo passa successivamente in una tubazione nella quale incontra una corrente di aria calda che lo trasporta nella camera di rigenerazione, ed infine in un separatore

di polvere, nel quale avviene la separazione completa di esso, dai gas di combustione. Il catalizzatore così recuperato si raccoglie in apposito serbatoio dal quale viene rimesso in ciclo nella corrente di olio da sottoporre a craking. Come si rileva, l'insieme delle varie operazioni, costituiscono un ciclo chiuso e continuo di lavorazione. Rispetto al processo TCC, il « Fluid catalyst » presenta una differenza sostanziale nel senso che mentre in esso i vapori d'olio e il catalizzatore percorrono gli apparecchi di reazione nello stesso senso, nel primo si ha una circolazione in contro corrente.

Il moto di un gas che trasporta particelle solide è stato accuratamente studiato, però i risultati relativi, nella loro quasi totalità, sono ancora inediti. Si è visto che, regolando opportunamente la velocità dei gas o dei vapori di olio, è possibile ottenere, se richiesta, una concentrazione relativamente alta di catalizzatore disperso nel gas o nei vapori di olio. Le densità che possono acquistare le mescolanze date dai vapori o gas e dal catalizzatore sono funzioni della velocità con cui esso viene posto in ciclo della sua composizione, della sua massa nonché della velocità del gas o del vapore che lo deve trasportare. La caduta di pressione dinamica è molto piccola.

E' da rilevare ancora che, quantunque nelle camere di reazione si possono raggiungere alte concentrazioni di catalizzatore, la miscela catalizzatore-gas è come sottoposta ad un movimento vorticoso e continuo. In conseguenza di ciò e quindi della rapida circolazione del catalizzatore, la temperatura di tutta la massa in reazione è uniforme, oscillando essa in un piccolo intervallo di appena tre gradi tra la parte superiore ed inferiore dei grandi forni di craking. Da ciò risulta il vantaggio che offrono tali impianti anche dal punto di vista del controllo della temperatura.

Data l'importanza del processo, si ritiene utile fare una breve rassegna dei più moderni impianti di craking catalitici, nonché dell'influenza che su di esso hanno alcune variabili ed esporre alcuni risultati industriali anche in relazione ai vari tipi di olii impiegati, alle caratteristiche dei catalizzatori usati ed infine alle nuove applicazioni del « Fluid Catalyst ».

IMPIANTI DI CRAKING CATALITICO

Gli attuali impianti di craking catalitico sono caratterizzati da un'elevata capacità produttiva che si aggira da 21.000 q.li a 84.000 q.li giornalieri. Per avere un'idea delle masse di materiali in movimento in tali impianti in diretto rapporto con la loro grandiosità si pensi che il catalizzatore viene circolato ad una velocità di 40 tonnellate al minuto e nonostante che il suo ricupero venga spinto al 99,995%, la perdita di esso oscilla fra le 2÷4 tonnellate al giorno.

Tali impianti sono stati realizzati in base alle esperienze ed ai dati ricavati dai piccoli impianti pilota, costruiti a suo tempo principalmente per studiare l'influenza dei vari fattori sull'andamento del processo.

La fig. 3 rappresenta lo schema assai semplificato di uno di tali impianti. In esso i vapori di olio da sottoporre a craking, riscaldati a 450-500°, cioè alla temperatura della camera di reazione, vengono mescolati con il catalizzatore, il quale viene così trascinato dai vapori stessi con

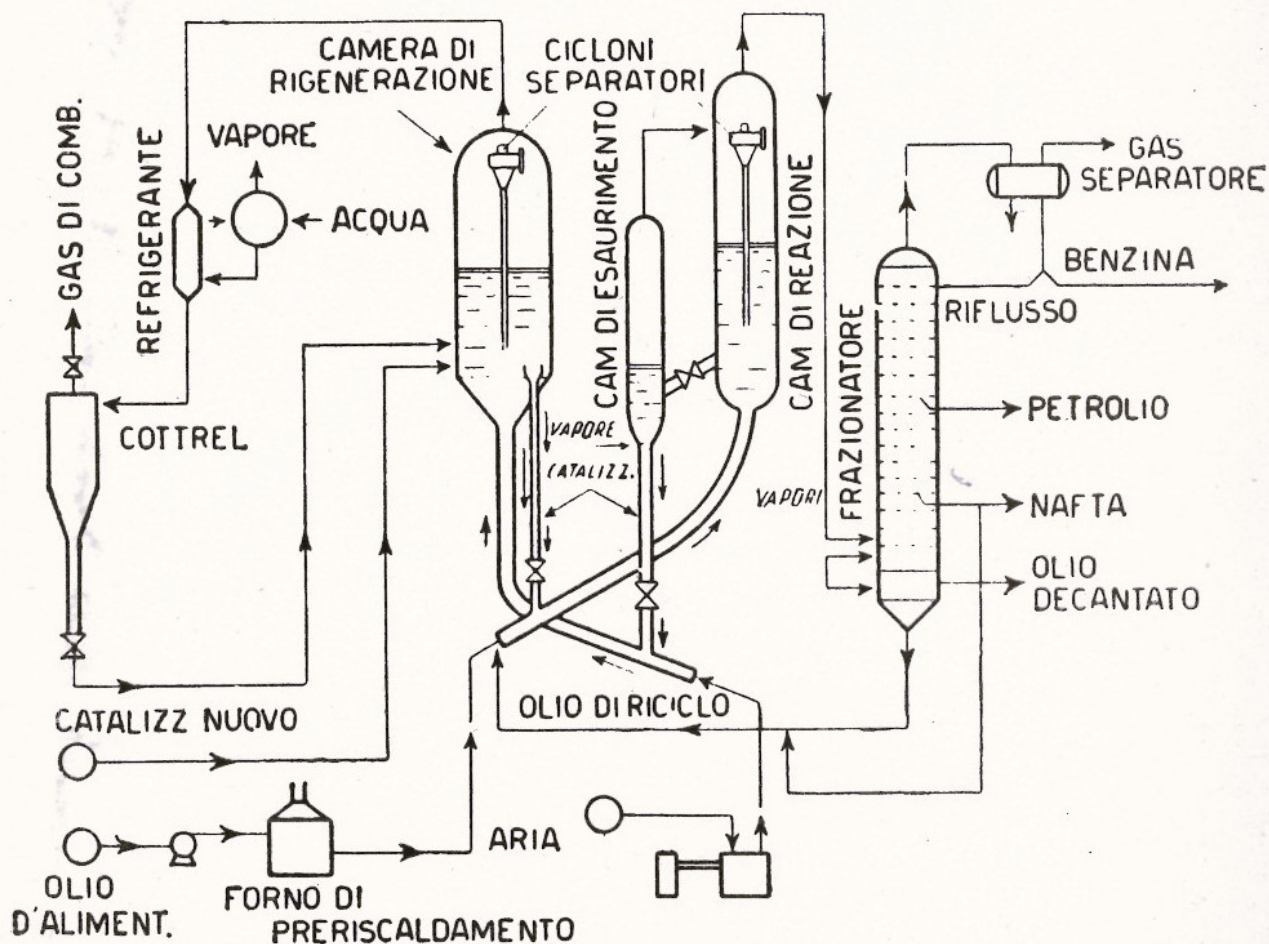


FIG. 3. — Schema d'impianto di craking catalitico.

una velocità di 0,5-1m/sec. fino al fondo della camera di reazione, dove la sua velocità cade a circa 30 cm/sec. A questa minore velocità il catalizzatore che è altamente disperso nella linea di trasporto, forma come uno strato fluido, di alta densità (0,4-0,8 kg/l), attraverso il quale passano i vapori di olio reagenti imprimendo nello stesso tempo al catalizzatore un moto continuo e violento. I prodotti di reazione, attraverso il letto di catalizzatore passano in un ciclone separatore, dove depositano il catalizzatore trascinato ed infine vengono inviati alla distillazione frazionata che oltre a separare la benzina e l'olio indecomposto da rimettere in ciclo, consente di recuperare, al fondo della colonna di distillazione altro catalizzatore che viene rimesso anch'esso in ciclo.

Come si è accennato, al problema del craking si affianca quello della rigenerazione del catalizzatore che viene inattivato dalle particelle carboniose, prodotte dai processi di craking, che si depositano su di esso. A tal fine con un sistema di cui viene mantenuto il segreto, il catalizzatore esaurito viene prelevato in modo continuo dal fondo della camera di reazione e mandato in adatto esauritore nel quale viene trattato con vapore per liberarlo dagli idrocarburi assorbiti o trascinati. Questi passano suc-

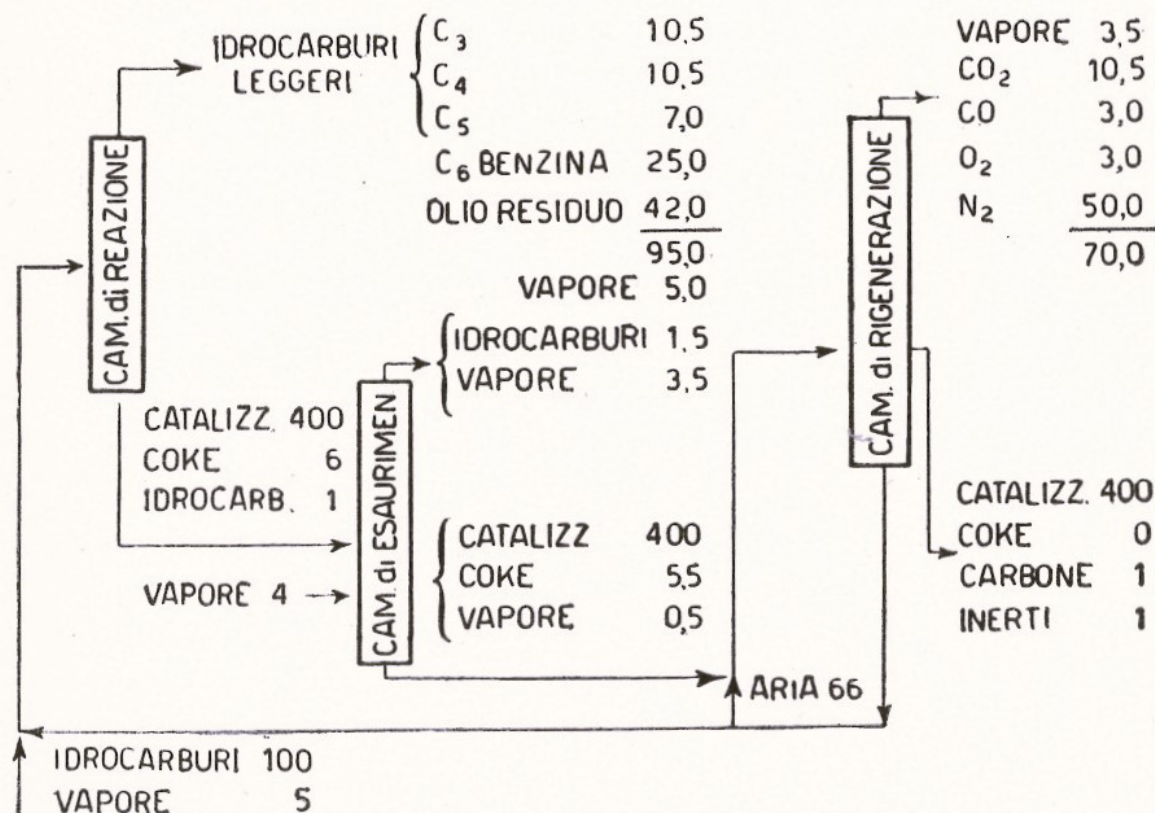


FIG. 4. — Bilancio dei materiali di un tipico impianto di craking catalitico.

cessivamente in un ciclone separatore e quindi inviati alla distillazione. Questo trattamento non solo consente il recupero degli idrocarburi, ma riduce del 30-40% il fabbisogno d'aria necessario per la rigenerazione del catalizzatore. L'esauritore serve anche da « stand pipe » per creare la pressione necessaria per iniettare il catalizzatore esaurito nella tubazione diretta alla camera di rigenerazione. Dell'operazione di rigenerazione parleremo in seguito. Per chiudere l'illustrazione dello schema presentato, diremo che, i prodotti di combustione della camera di rigenerazione, dopo essere stati inviati in un ciclone separatore passano attraverso scambiatori di calore per la produzione di vapore e successivamente, dopo aver attraversato dei filtri « Cottrel » che consentano di recuperare le ultime parti di catalizzatore trasportato, passano infine al camino.

La fig. 4 mostra il bilancio dei materiali di un tipico impianto di craking catalitico.

La limitata letteratura fin'ora esistente su tali impianti non dà elementi e dati sui problemi assai complessi e difficili che si riferiscono alla costruzione di essi. Basta infatti pensare alla necessità di regolare le pressioni nelle varie tubazioni dell'impianto in modo che la circolazione dei vari prodotti avvenga, secondo schemi prefissati e con opportune velocità, per rendersi conto della complessità delle apparecchiature di controllo e di regolazione automatica necessaria ad assicurare il normale funzionamento di tali impianti. Così pure, non si trova in letteratura alcun accenno sul sistema per prelevare il catalizzatore dalla camera di reazione e da quella di rigenerazione.

Per quanto riguarda la natura degli acciai usati si fa largo uso di acciai legati, soprattutto quando vengono lavorati olii ad elevato tenore di solfo. Gli impianti di questo tipo sono molto costosi e sono convenienti solo se realizzati per elevate produzioni; vale a dire per produzioni non inferiori a 14.000-16.000 q.li giornalieri.

RIGENERAZIONE DEL CATALIZZATORE

E' una fase importante del processo non solo per la necessità di riattivare il catalizzatore, ma anche per il grande effetto termico che accompagna la rigenerazione stessa. Infatti, pur essendo le quantità di particelle carboniose depositatesi sul catalizzatore solo dell'1-2% del peso totale del catalizzatore, la combustione di esse nella fase di rigenerazione fornisce il calore richiesto per mantenere la temperatura di reazione ed ancora, come si è detto, per produrre vapore.

Anche il problema della rigenerazione è molto complesso; infatti le principali variabili che influenzano un progetto di impianto di rigenerazione sono:

- a) temperatura di rigenerazione;
- b) tipo di catalizzatore;
- c) natura del deposito formatosi sul catalizzatore;
- d) quantità di deposito che viene eliminato durante la rigenerazione;
- e) contatto fra aria e catalizzatore;
- f) tempo di permanenza del catalizzatore nella camera di rigenerazione.

A) *Temperatura di rigenerazione.*

Gli impianti attualmente in funzione operano a temperature comprese nell'intervallo di 550-650°. La scelta della temperatura più opportuna alla rigenerazione dipende da diversi fattori e in generale più è alta la T. e più rapidamente ha luogo la combustione della parte carboniosa depositatasi sul catalizzatore. D'altra parte, però adoperando temperature più elevate aumentano le difficoltà costruttive e quindi i costi d'impianto,

e il catalizzatore subisce rapidamente un processo di « inattivazione permanente » che lo rende inutilizzabile. Lo studio del tipo di catalizzatore da impiegare è quindi di grande importanza e direttamente connesso con la progettazione della camera di rigenerazione, inquantochè la « temperatura di resistenza » del catalizzatore varia da un tipo all'altro.

In base ai risultati delle esperienze compiute in materia la « temperatura ottima » di rigenerazione, per i catalizzatori comunemente usati, oscilla fra i 570-600°.

B) *Tipo di catalizzatore.*

La scelta del tipo di catalizzatore da usare per un determinato impianto deve essere il risultato dello studio dei vari tipi esistenti, in funzione delle caratteristiche e degli scopi da raggiungersi con l'impianto. E' da tenere presente che il tipo di catalizzatore, oltre che sulla temperatura di inattivazione, ha influenza anche sul fabbisogno di aria di rigenerazione e sullo sviluppo di calore, inquantochè arricchendosi esso nei processi di craking di una quantità maggiore o minore di C., a seconda del tipo usato, il rapporto CO_2/CO nei prodotti di combustione del processo di rigenerazione varia anch'esso in funzione della percentuale di C. contenuto nel residuo.

Il rapporto CO_2/CO varia dal 50/50 al 65/35 a seconda dei tipi di catalizzatore e allorquando in essi è presente il Fe tale rapporto tende ancora ad aumentare con conseguente aumento del consumo di aria.

C) *Natura del deposito formatosi sul catalizzatore.*

La sostanza che si deposita sul catalizzatore nella fase di craking è costituita essenzialmente da carbonio, idrogeno e può anche contenere zolfo. A seconda delle intensità delle reazioni catalitiche il contenuto di carbonio del deposito, esente da zolfo, varia dall'87 al 93% e quello di idrogeno dal 7 al 13% in peso. Poichè per bruciare una parte in peso di idrogeno occorre una quantità d'aria di circa quattro volte superiore a quella necessaria per bruciare una parte di carbonio, è ovvia l'importanza di ottenere nel residuo un basso tenore di idrogeno.

D) *Quantità di deposito eliminata nella rigenerazione.*

La quantità di sostanza depositatasi sul catalizzatore per effetto dei processi di craking varia dall'1 al 2% del suo peso, e scende al 0,3-1% dopo la rigenerazione. Agli effetti del craking e della rigenerazione del catalizzatore esiste un « tenore ottimo » di deposito dipendente dai seguenti fattori:

- 1) il carbone del deposito brucia più rapidamente su un catalizzatore ad alto tenore di deposito che su uno a basso tenore;
- 2) dal punto di vista dei processi di craking è conveniente mantenere un contenuto di carbonio il più basso possibile;

3) alte percentuali in carbonio sul catalizzatore, bruciando più rapidamente nella camera di rigenerazione, provocano un maggiore trascinamento di catalizzatore da parte dei gas di combustione, rendendo quindi più laboriosa la fase di separazione.

Lo studio di questi fattori ha portato alla determinazione del « tenore ottimo » pratico in carbone nel catalizzatore rigenerato, tenore che oscilla a seconda delle varie qualità di catalizzatore, dal 0,3 al 0,7%.

E)-F) *Contatto fra aria e catalizzatore. Tempo di permanenza.*

Un buon contatto fra aria e catalizzatore è naturalmente un fattore della massima importanza ed esso viene generalmente ottenuto soffiando, attraverso un'apposito piatto forellato, aria sotto lo strato, che di solito ha un'altezza di 3-4 m, del catalizzatore da rigenerare.

Il tempo di permanenza del catalizzatore nella camera di rigenerazione varia in pratica tra 10-20 minuti.

CATALIZZATORI

I catalizzatori principalmente usati sono di due tipi:

- a) catalizzatori sintetici a base di $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- b) catalizzatori naturali di tipo argilloso.

Oltre questi due tipi caratteristici ne sono stati proposti altri, ad esempio, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$, ma essi hanno avuto scarsa applicazione.

Il problema principale dei catalizzatori è oggi il loro comportamento di fronte ai prodotti solforati, in quanto in seguito alle crescenti richieste di benzina, si son dovuti lavorare olii non più di buona qualità, ma piuttosto scadenti e ad elevato tenore di zolfo ⁽³⁾.

I catalizzatori naturali sono preparati dalla bentonite il cui costituente principale, come noto, è la montmorillonite.

Questo minerale argilloso è uno dei più importanti costituenti del suolo ed è stato oggetto di numerosi studi. La struttura cristallina della montmorillonite è indicata nella fig. 5 ⁽⁴⁾. Dal punto di vista dell'impiego quale catalizzatore è assai importante la posizione degli ioni ossidrilici. Gli ioni ossigeno che circondano il silicio formano tetraedri che sono legati agli ottaedri dell'alluminio o del magnesio, mentre gli ioni ossidrilici non sono legati agli strati di silicio e giacciono sopra o sotto gli strati di ossigeno. In questi strati gli ioni ossigeno formano anelli esagonali, indicati in figura. L'acqua di costituzione comincia a lasciare il catalizzatore a circa 400° C ed è completamente allontanata a 600° C. Questa temperatura è caratteristica ed è uno dei mezzi di identificazione della montmorillonite.

⁽³⁾ Petr. Ref., 26, 107 (1947).

⁽⁴⁾ Petr. Ref., 26, 79 (1947).

Un catalizzatore riscaldato a 600°C ma non sopra gli 800°C e che abbia avuto la possibilità di assorbire umidità, si dice catalizzatore « reidratato »; esso è un catalizzatore che è stato disidratato con riscaldamento sufficiente ad allontanare gli ioni ossidrili ma non sottoposto a temperatura tale da modificare la sua costituzione.

Il processo di rigenerazione, applicata negli impianti di craking, disidrata quindi il catalizzatore, per cui « normalmente » il craking avviene in presenza di catalizzatore essenzialmente disidratato.

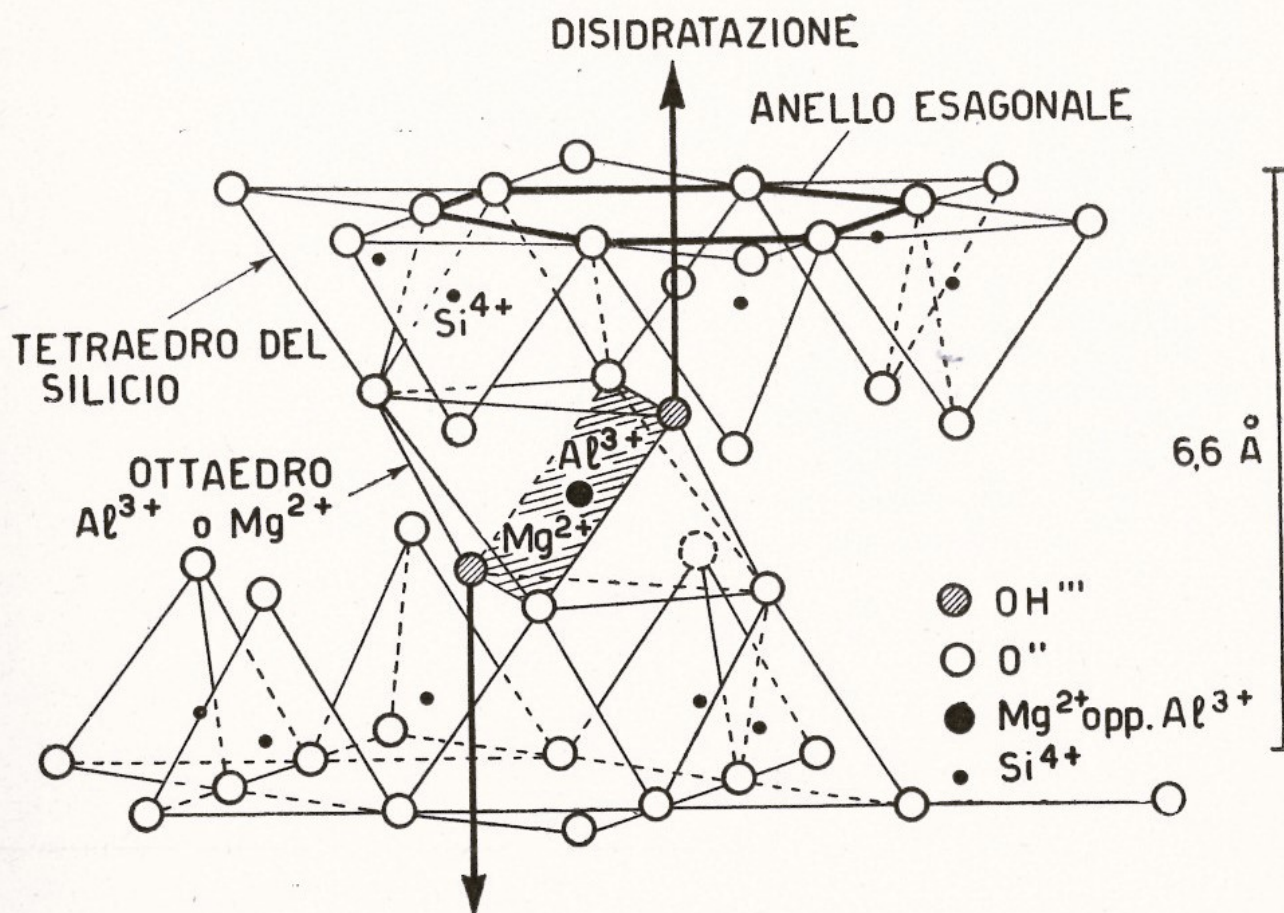


FIG. 5. — Struttura cristallina della montmorillonite.

Direttamente collegato con il processo di disidratazione è il fenomeno di inattivazione del catalizzatore per avvelenamento con zolfo. È stato osservato che, durante l'uso, l'attività del catalizzatore va diminuendo per effetti termici, ma tale inattivazione procede parallelamente a una diminuzione della superficie attiva del catalizzatore stesso. Questo sperimentalmente si può determinare mediante assorbimento di N_2 a bassa temperatura.

Quando la diminuzione dell'attività catalitica è maggiore di quella corrispondente alla diminuzione della superficie attiva del catalizzatore, si è avuto *presumibilmente* avvelenamento da zolfo.

Si è visto che sottoponendo il catalizzatore all'idrogeno solforato nelle condizioni di craking, esso si disattiva completamente. Prove ese-

guite su catalizzatore sintetico fresco (silice-allumina) hanno dimostrato che esso non è suscettibile di avvelenamento a meno che contenga impurezze di ferro. Si potrebbe attribuire alla presenza di tale impurezza nei catalizzatori naturali la loro sensibilità all' H_2S , tanto più che la inattivazione è accompagnata da annerimento (formazione di FeS). Ma d'altra parte l'aggiunta di Fe in varie forme ai catalizzatori naturali non ne modifica il loro comportamento di fronte all' H_2S , mentre tale comportamento è influenzato esclusivamente dalla $T.$ di calcinazione. Poiché H_2S e H_2O mostrano grande analogia in molte reazioni chimiche, l'ipotesi più naturale che si presenta è che gli ioni OH , allontanati nella fase della disidratazione, vengono sostituiti dagli ioni SH . La inattivazione si dovrebbe quindi impedire mantenendo il catalizzatore in un ambiente atto alla reidratazione. Per comprovare tale teoria sono stati fatti esperimenti con H_2S mescolato ad azoto o a vapore d'acqua operando in modo che la pressione parziale dell' H_2S fosse la stessa nei due casi. Il catalizzatore così « protetto » ha dimostrato una inattivazione assai scarsa.

Questa teoria è stata poi convalidata confrontando il comportamento alla disattivazione del catalizzatore in tre tipi di esperienza e precisamente:

- a) in presenza di olio esente da S ;
- b) in presenza di olio ricco di S e protezione mediante vapore;
- c) con olio ricco di S e senza protezione.

Conformemente alle previsioni nel secondo caso si è avuto una inattivazione leggermente superiore al primo caso, mentre nel terzo la inattivazione è stata molto più sensibile.

I risultati di laboratorio, confermati negli impianti pilota, hanno permesso di applicare industrialmente il processo di protezione con vapore, dando quindi la possibilità di applicare il « Cracking Fluid Catalyst » ad olii ad elevato tenore di S .

L'attività dei catalizzatori viene determinata in laboratorio ⁽⁵⁾. In una autoclave immersa in un bagno di piombo fuso a 500°C , un olio « tipo » viene vaporizzato e passato attraverso il letto di 400 g di catalizzatore ad una velocità standardizzata. Il liquido ottenuto è frazionato e si raccoglie la frazione fino a 400°F . (400°F -end point gasoline). Il risultato si esprime in $\text{D} + \text{L}$ (distillato più perdite). L'attività dei catalizzatori spesso viene anche determinata non in laboratorio ma in impianti pilota in modo che i dati così ottenuti risultano più aderenti alle effettive condizioni d'impiego del catalizzatore ⁽⁶⁾.

⁽⁵⁾ Z. Krist., 86, 340 (1933).

⁽⁶⁾ Pauling, The nature of the chemical bond, Cornell Univ. Press., New York, II ed. (1948).

Un altro dato assai importante relativo ai catalizzatori è la determinazione delle dimensioni delle particelle che lo costituiscono ⁽⁷⁾. A questo scopo un campione del catalizzatore viene posto nell'apparecchio indicato nella fig. 6. Facendo passare aria a diverse velocità vengono separate e trascinate particelle di dimensioni differenti che passano poi all'esame microscopico per la determinazione di quelle più adatte alle velocità dei gas previste per l'impianto.

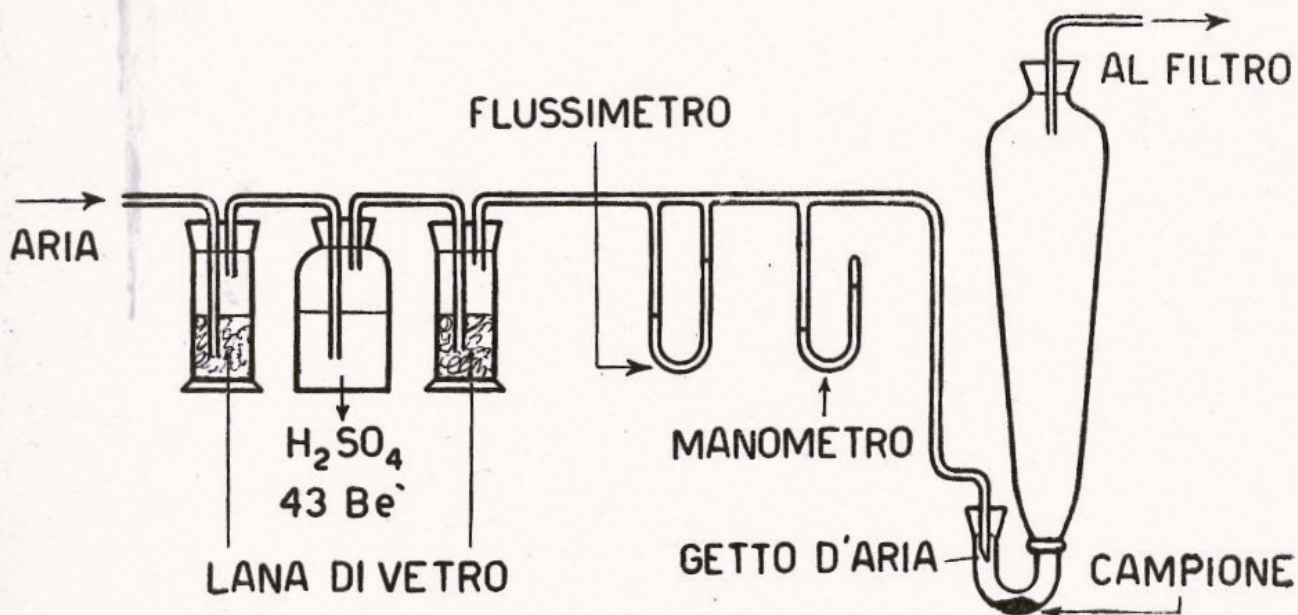


FIG. 6. — Apparecchiatura per la scelta delle dimensioni delle particelle costituenti il catalizzatore.

RISULTATI OTTENUTI

Sulle possibilità del craking catalitico è stato naturalmente pubblicato molto. Larga parte di questi studi riferiscono però semplicemente le caratteristiche dei prodotti ottenuti da vari oli di partenza provenienti dai diversi giacimenti Americani ed hanno per la natura della presente nota limitato interesse. Crediamo invece più opportuno riferire sui risultati di uno studio dell'influenza di alcune variabili del processo, e precisamente: temperatura, attività del catalizzatore e velocità dei vapori nella camera di reazione ⁽⁸⁾. Gli elementi presi in esame come funzione di quelle variabili sono la « percentuale di conversione » (rispetto all'olio di alimentazione) e la « percentuale di benzina » ottenuta. Se si fa crescere la percentuale di conversione innalzando la temperatura (mantenendo gli altri fattori costanti) si osserva che la percentuale in benzina ottenuta dapprima cresce, passa per un massimo e poi diminuisce. Questo fatto indica che oltre un certo limite di velocità con cui la benzina viene ulteriormente crakizzata (supercraking) è maggiore di quella di

⁽⁷⁾ Petr. Ref., 26, 94 (1947).

⁽⁸⁾ Petr. Ref., 26, 105 (1947).

formazione dall'olio pesante; aumentano infatti le rese in coke e in prodotti gassosi. Se si osservano le curve: resa di benzina, temperatura di craking, ottenuta con catalizzatori di attività diverse, si nota che il massimo in ciascuna curva è sempre più elevato col crescere dell'attività catalitica, ed in corrispondenza a temperature via via decrescenti. L'influenza della velocità spaziale dei vapori (volumi di vapori per ora e per volume di catalizzatore) è meno sentita della variazione di attività del catalizzatore, peraltro essa agisce in modo del tutto analogo: ad una diminuzione della velocità spaziale corrisponde una diminuzione della temperatura di massima resa in benzina ed un aumento nel valore di tale massimo. D'altra parte si è notato un miglioramento nel numero di ottano delle benzine ottenute col crescere della temperatura di reazione, per cui esiste una « temperatura optimun » per conciliare un'alta resa in benzina con un buon valore del numero di ottano. Fissata quindi la temperatura di reazione risultano determinate anche l'attività catalitica e la velocità spaziale più conveniente.

Tutte le considerazioni precedenti sono circoscritte naturalmente ad un dato tipo di olio da lavorare ed ad un dato tipo di catalizzatore.

ALTRE APPLICAZIONI DEL « FLUID CATALYST »

Come si è detto le possibilità di applicazione industriale della tecnica del « Fluid Catalyst » ad altri processi dipendono dalle proprietà del catalizzatore finemente suddiviso, dal rapido trasporto di calore che si può ottenere e dall'intimo contatto fra gas e catalizzatore.

Le più vicine mete della nuova tecnica sono: la sintesi degli idrocarburi da CO e H_2 e la gassificazione del carbone.

Per la sintesi della benzina ⁽⁹⁾ da gas naturali, sono ora in costruzione due impianti industriali nel Texas e nel Kansas; attualmente sono in funzione solo degli impianti pilota. I gas naturali vengono prima convertiti in $\text{CO} + \text{H}_2$ e la sintesi viene condotta in una camera di reazione impiegando la tecnica del « Fluid Catalyst » ed operando a temperatura di $330\text{--}380^\circ \text{C}$ e con una pressione di 20-30 atmosfere. In presenza di catalizzatore a base di ferro, si formano idrocarburi sintetici e acqua. La reazione libera molto calore (4.000.000 Kcal per tonnellate di prodotti ottenuti), che viene in parte assorbito da tubi di raffreddamento immersi nel catalizzatore, rendendo così possibili alte velocità di sottrazione di calore e nello stesso tempo uniformità di temperatura nel catalizzatore stesso. Con il calore di reazione si produce poi vapore ad alta pressione necessario al ciclo di lavorazione. E' così superata la difficoltà dello stretto controllo della temperatura malgrado l'alta esotermicità della reazione.

⁽⁹⁾ Petr. Ref., 26, 90 (1947).

Anche qui i vapori passano attraverso un ciclone (il catalizzatore recuperato torna al reattore) e quindi ad un condensatore, separatore gas-liquido. Parte del gas torna in ciclo ed il resto, privato degli idrocarburi leggeri è poi usato per produrre calore o forza motrice. Il liquido contiene essenzialmente benzina ad alto numero di ottano ed olio pesante.

In merito alla gassificazione del carbone ⁽¹⁰⁾ si è ancora nella fase iniziale (è in costruzione presso Pittsburg il primo impianto pilota), ma l'idea di un grande forno di gassificazione in cui del carbone finemente polverizzato venga a contatto e trasformato da una corrente di ossigeno (o aria) e vapore, è assai promettente.

Un simile impianto potrebbe consumare diverse migliaia di tonnellate di carbone al giorno e produrrebbe molti milioni di metri cubi di $\text{CO} + \text{H}_2$ che potrebbero poi essere inviati alla sintesi della benzina.

Come mostrano sinteticamente questi due sommari esempi, le possibilità della nuova tecnica sono veramente interessanti e lasciano prevedere una sempre maggiore e più vasta applicazione della moderna tecnologia chimica.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio d'Ingegneria Sanitaria.
29 marzo 1949.

(10) Chem. Eng. Progress, 44, 293 (1948).

