

Alchilazione con **acido** **FLUORIDRICO**

L'analizzatore ad infrarossi a trasformata di Fourier (FTIR) per l'ottimizzazione delle unità di processo nella raffinazione tramite alchilazione con acido fluoridrico (HF), sviluppato da ABB in collaborazione con ConocoPhillips, consente agli impianti petrolchimici di gestire in modo più efficiente e sicuro le unità di alchilazione con HF, contribuendo a una significativa riduzione dei rischi operativi e ambientali

di Michael B. Simpson,
Michael Kester, Fabiano de Melas



ECIAL report

ABB & CONOCOPHILLIPS SVILUPPANO UN NUOVO STRUMENTO DI ANALISI DI PROCESSO

Le unità di alchilazione nacquero a seguito della richiesta da parte dell'aviazione di carburanti ad alto numero di ottani nel corso della Seconda Guerra Mondiale: una delle risposte al fabbisogno di benzina ad alto numero di ottano fu proprio lo sviluppo di unità di alchilazione con acido fluoridrico (HF) nelle raffinerie.

L'unità di alchilazione con HF (HFU) rimane a tutt'oggi uno dei componenti chiave nei processi petrolchimici. Essa gioca infatti un ruolo cruciale in quanto fornisce una delle cariche più importanti per la miscelazione della benzina.

L'unità di alchilazione con HF ha infatti l'importante ruolo di recuperare i sottoprodotti "leggeri" derivanti dal cracking catalitico (butene e propene) e dal processo di distillazione del greggio (isobutano) e trasformarli in prezioso alchilato, poi utilizzato come componente nella miscelazione della benzina. L'operazione di raccolta delle olefine C4 ottenute dal cracking catalitico a letto fluido, e degli isoalcani C4 prodotti dall'unità di distillazione del greggio, e quindi la successiva conversione in isoottani mediante processo di alchilazione con catalizzatore HF (reazione di Friedel-Crafts modificata), continuano a porsi tra le questioni primarie nella raffinazione del petrolio. Gli isoottani (alchilati) rappresentano lo standard aureo delle cariche per la preparazione della benzina, in un'ottica di riduzione delle emissioni inquinanti e di tutela ambientale attraverso l'uso di carburanti puliti. Hanno elevati indici RON e MON (Research Octane Number / Motor Octane Number), basso tenore di zolfo, bassa tensione di vapore RVP (Reid Vapour Pressure) e aromatici pressoché assenti. Essi sono sostanzialmente componenti perfetti per la benzina. Le raffinerie che utilizzano unità di alchilazione con acido fluoridrico devono massimizzare la produttività, migliorare la qualità del prodotto e garantire condizioni di sicurezza ottimali riducendo al minimo l'impatto ambientale. Per mantenere alta la reputazione e la redditività degli impianti petrolchimici, le unità HFU devono essere efficienti e affidabili, specie a fronte di leggi sempre più rigorose sulla qualità delle benzine e di uno scrutinio sempre più attento, da parte dell'opinione pubblica e degli enti di controllo, sull'uso dell'acido fluoridrico.

Garantire l'efficienza di una HFU non è semplice.

Il regime di funzionamento a cui queste unità sono soggette è complesso.





HPI refinery, Bomen

Problemi operativi

- Le HFU devono lavorare con cariche che variano costantemente per livelli di contaminanti, composizione degli idrocarburi e volume, a causa delle complessità operative a monte del processo.
- Gli operatori hanno il difficile compito di ridurre al minimo il riciclo di iC4 e i relativi costi, continuando a produrre alchilato della qualità desiderata con un consumo limitato di acido.
- Le unità devono funzionare in sicurezza nonostante il rischio, sempre presente, di una reazione di fuga dell'acido ("runaway") e della rapida corrosione delle attrezzature con conseguente rilascio di HF.

I requisiti per le unità di alchilazione con HF continuano ad aumentare alla luce degli attuali trend di evoluzione dell'industria petrolchimica.

Trend di evoluzione del settore

- L'espansione delle unità FCC e l'introduzione di nuovi catalizzatori per il cracking, in risposta all'aumento della produzione di benzina, determinano anche una maggior produzione di cariche per l'alchilazione.

- Il continuo aumento della capacità di cracking e purificazione dei residui produce cariche di alchilazione più complesse e problematiche.
- C'è un crescente interesse per il trattamento delle olefine C5 allo scopo di re-immettere i componenti volatili nel pool benzina incre-

mentando i volumi di produzione.

• L'irrigidimento delle norme di legge sulla qualità della benzina limita l'uso di alcuni componenti di miscelazione. Tutti i fattori sopra elencati esigono la massima flessibilità della HFU nella gestione di cariche più consistenti e più varie, senza però compromettere l'efficienza dell'unità e la qualità dell'alchilato. Le caratteristiche di miscelazione ideali dell'alchilato ne fanno un elemento critico per il raggiungimento degli obiettivi di profitto della raffineria e per la conformità normativa in materia di qualità delle benzine.

Obiettivi operativi

- Ottimizzazione della qualità dell'alchilato: gli indici RON, RVP e le proprietà di distillazione dell'alchilato prodotto dalla HFU sono fondamentali per il suo uso nella miscelazione della benzina a valle del processo. Questi parametri sono influenzati dalla purezza del catalizzatore HF, e specificamente dal contenuto d'acqua, che deve essere ottimizzato entro una finestra operativa adeguata. Il contenuto d'acqua del flusso di acido fluoridrico per il riciclo è esposto a eventi contaminanti, che devono essere individuati e risolti nel più breve tempo possibile.



Oil refinery pipelines, Norway

ECIAL report

- Riduzione della corrosione: la riduzione della corrosione impone rigorosi limiti minimi alla purezza dell'acido fluoridrico e limiti massimi al contenuto d'acqua. Se il funzionamento avviene entro finestre operative definite, si allunga il Turnaround Time della HFU, si abbassano i costi di manutenzione e diminuisce il rischio di rilascio di HF nell'ambiente.
- Consumo di acido fluoridrico: il buon funzionamento della HFU dipende dalla corretta separazione degli idrocarburi dal catalizzatore acido nello stabilizzatore. Se si crea un accumulo di oli solubili in acido (ASO) come sottoprodotti, che determina un consumo di HF (con la conseguente riduzione della forza dell'acido), il processo risulta compromesso e l'acido rimanente viene rapidamente consumato – si ha, in questo caso, una reazione di fuga o “runaway”. Una tale eventualità comporta costi molto elevati, ma è un rischio inevitabile legato al funzionamento delle HFU. Per ridurre questo rischio occorre monitorare scrupolosamente e di continuo la forza dell'acido e la percentuale di ASO prodotta.

La partnership ABB-ConocoPhillips

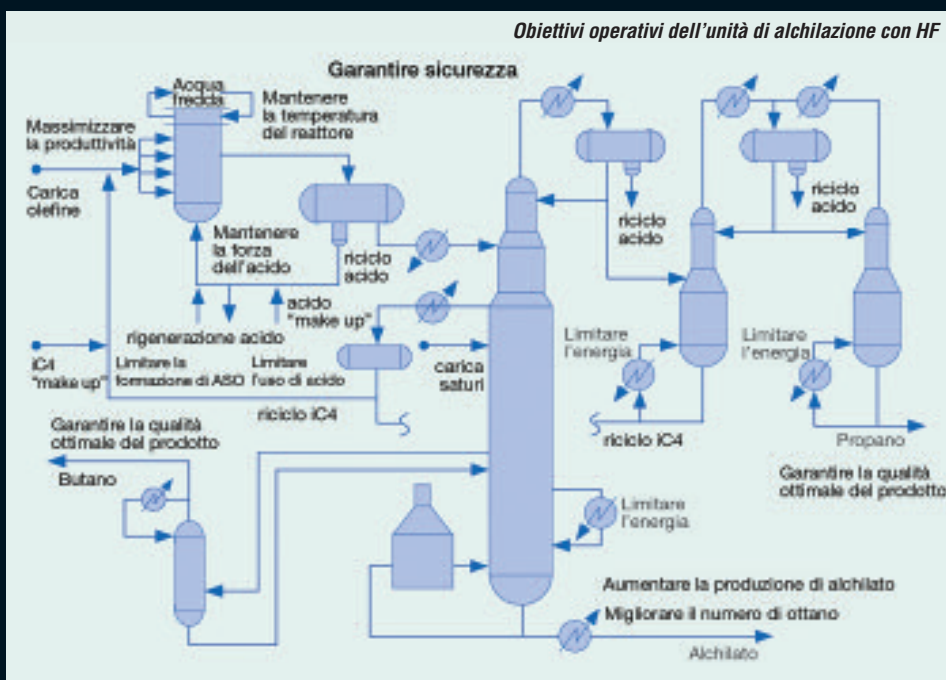
Verso la metà degli anni '90 Phillips Petroleum (oggi ConocoPhillips) riconosce la necessità di migliorare il monitoraggio ed il controllo in linea dei processi di alchilazione nelle HFU ed ha identificato in ABB il partner ideale con cui sviluppare una innovativa soluzione analitica, in grado di ottimizzare il monitoraggio e il funzionamento di queste complesse unità di processo.

In quegli anni, il monitoraggio dei principali parametri di processo delle unità di alchilazione con HF poneva diversi problemi, poiché ci si affidava al campionamento manuale del catalizzatore HF riciccolante, una procedura costosa, lenta e potenzialmente pericolosa, per la valutazione in laboratorio della sua forza e del livello di contaminanti critici, come acqua e sottoprodotti di fluorurazione (oli

solubili in acido o ASO). La determinazione della purezza dell'acido fluoridrico è il parametro di controllo cruciale per la gestione e l'ottimizzazione della HFU, purché questo parametro possa essere misurato in maniera sufficientemente rapida da consentire l'individuazione tempestiva di eventuali irregolarità di processo, come la variazione della forza dell'acido ed episodi di contaminazione causati da disturbi a monte, ad esempio nella fase di cracking catalitico a letto fluido. Nel 1996, ABB ha cominciato a lavorare allo svi-

E la soluzione

Determinante nella creazione di una soluzione analitica FTIR realmente utile e valida per il monitoraggio e l'ottimizzazione delle HFU, sono state la messa a punto di un accurato e preciso modello chemometrico per le variabili critiche di processo (forza dell'acido fluoridrico, % di acqua e % di ASO) (Fig. 1) e dell'affidabilità dell'interferometro, ovvero del cuore pulsante dell'analizzatore FTIR da processo. Le tecniche di laboratorio tradizionali per queste analisi non sono sufficiente-



luppo di un sistema di analisi dell'acido in linea presso il laboratorio di Ricerca e Sviluppo di ConocoPhillips negli USA. I modelli sperimentali sono stati testati su unità HFU-pilota nelle varie fasi di realizzazione per due anni, dopiché il primo l'analizzatore è stato installato presso la raffineria di Phillips Petroleum di Sweeny in Texas. Nel 2000 ABB ha avviato la commercializzazione dell'analizzatore FTIR di acido in linea per alchilazione con HF. A gennaio 2008 sono stati installati complessivamente venti sistemi di analisi di HF in linea presso diverse unità di alchilazione in tutto il mondo, per un totale complessivo di oltre 40 anni di funzionamento.

mente accurate e, a differenza dei metodi utilizzati per la calibrazione dell'analizzatore, non forniscono una base affidabile per lo sviluppo di un modello di calibrazione preciso. Fortunatamente, il flusso di acido fluoridrico per il riciclo ha una composizione relativamente semplice. Questo ha permesso a ConocoPhillips di sviluppare un modello di calibrazione universale, sulla base di uno standard di calibrazione preparato gravimetricamente, e di testarlo su un reattore di alchilazione in laboratorio, applicando le reali condizioni di processo – ma senza carica di olefine, per mantenere l'esatta composizione dell'acido durante la prova.



ConocoPhillips Refinery Ferndale, Washington, USA

Il cuore dello spettrometro FTIR è l'interferometro di Michelson, messo a punto da ABB e risultato da oltre 30 anni di esperienze da parte di ABB nella spettroscopia FTIR. L'interferometro di ABB propone infatti un disegno modificato rispetto alla versione classica. La tecnologia ABB è intervenuta sugli aspetti meccanici di movimento, variando i componenti che interessano la traslazione dello specchio mobile dell'interferometro di Michelson. Tale traslazione deve essere strettamente parallela e continua senza scostamenti, né inclinazioni dal suo asse (tilting), per evitare la distorsione dell'interferogramma con conseguenze sullo spettro trasformato. La velocità di scorrimento deve essere inoltre rigorosamente costante, poiché i rivelatori FTIR hanno una risposta dipendente dalla frequenza. Fra le soluzioni adottate uno dei più applicati è il movimento pneumatico esente da attriti, o allineamento dinamico, in cui lo specchio viene traslato sostenuto da un sottile cuscinetto di gas secco. Tale approccio è molto diffuso, ma è piuttosto delicato e costoso e richiede una frequente manutenzione e l'impiego di gas compressi. L'interferometro brevettato di ABB è stato pensato per ovviare a questa delicata soluzione tecnologica e si presenta secondo uno schema innovativo che sostituisce gli specchi piani con corner

cubes e prevede il loro posizionamento su un braccio oscillante tipo "wish-bone". Questo design permette di ridurre sensibilmente le distorsioni dovute al tilting e pertanto garantisce ottime prestazioni in termini di stabilità, linearità e ripetibilità dell'analizzatore. Nell'ambito del progetto, ABB ha contribuito inoltre allo sviluppo di un pannello di campionamento a sicurezza intrinseca, che richiede una limitata manutenzione e minimi interventi sul campo all'interno dell'area acida. L'analizzatore di processo multicanale FTIR è basato infatti su fibra ottica ed è l'ideale per questo tipo di applicazioni, poiché consente di separare fisicamente la cella di flusso campione dell'area acida sul campo, con i relativi sistemi di sicurezza e

trattamento del campione, dalla stazione ottica di analisi che normalmente è ubicata nella sala controllo o in un'altra area sicura. Questa separazione è fondamentale quando si compiono analisi in linea di flussi di processo pericolosi, come quello dell'acido fluoridrico.

Un ulteriore vantaggio della tecnologia FTIR è la capacità di monitorare più flussi di processo con un singolo analizzatore. Nelle HFU questo consente di sorvegliare due flussi di acido, ad esempio, il flusso principale per il riciclo e la rigenerazione di testa, in tempo reale, migliorando significativamente il controllo della purezza e l'efficienza di rigenerazione dell'acido fluoridrico (Fig. 2).

Ma l'analizzatore FTIR ha altre interessanti applicazioni nel controllo di processo oltre al monitoraggio del catalizzatore HF. L'analisi della composizione può infatti essere eseguita su diversi flussi di idrocarburi nella HFU, ottenendo risultati affidabili in tempi rapidi e con la minima manutenzione. Tra questi flussi, i più importanti sono il flusso di carica delle olefine e il flusso di iC4 per il riciclo proveniente dall'isostripping. Questi due flussi influenzano direttamente la purezza della carica che alimenta la HFU, da cui dipende il consumo di acido fluoridrico. I dati di processo in tempo reale di questi due flussi, insieme alla misura della purezza dell'acido fluoridrico, permettono di ottimizzare la stabilità operativa dell'unità.



Ekofisk field, Norwegian North Sea Photo ConocoPhillips

ECIAL report

Il know-how di ConocoPhillips è stato determinante per individuare i requisiti del monitoraggio sul campo e le variabili critiche dei processi. In sintesi, la soluzione di ABB-ConocoPhillips permette l'ottimizzazione dei reattori di alchilazione impiegando la tecnologia FTIR di ABB per una caratterizzazione rapida e in linea dell'acido fluoridrico, dell'iC4 nel processo di riciclo, e delle cariche di "make up" negli stream di olefine/iC4 e alchilato.

I vantaggi per i reattori

- Le velocità di carica, la produzione di alchilato e l'ottano alchilato sono ottimizzati per avere il massimo ritorno economico entro i limiti operativi imposti.
- Il rapporto isobutano:olefine (I:O) e i consumi energetici si riducono senza inficiare la qualità dell'alchilato e gli obiettivi di produzione, limitando al minimo il consumo di acido.
- La qualità dell'acido viene mantenuta nel range operativo ottimale per HF, ASO e contenuto di acqua – il che comporta:
 - Minore incidenza delle reazioni di fuga ("runaway").
 - Minori scorte di acido, poiché le quantità di prodotto pagato ma non prelevato ("make up") sono inferiori.
 - Ottimizzazione dell'ottano alchilato in virtù del fatto che il contenuto di acqua del catalizzatore può essere aumentato in maniera controllata. Uno dei principali licenzianti riferisce che un incremento del contenuto di acqua dall'1,0 al 2,0 in peso percentuale può tradursi in un vantaggio monetario superiore a 1 milione di dollari per un'unità da 10.000 barili/giorno che opera con il rapporto tipico di I:O = 10.
 - Funzionamento meno aggressivo del rigeneratore e minori perdite di acido.
 - Alchilato e prodotti di migliore qualità.
 - I rapporti acido:idrocarburi e la temperatura del reattore sono controllati al fine di migliorare la qualità dei prodotti e azzerare la produzione di ASO.
 - Le condizioni del reattore sono ottimizzate per gestire le variazioni nella composizione della carica di materiale fresco.

Fig. 1 - Dati campionati dall'analizzatore di processo FTIR per l'acido fluoridrico

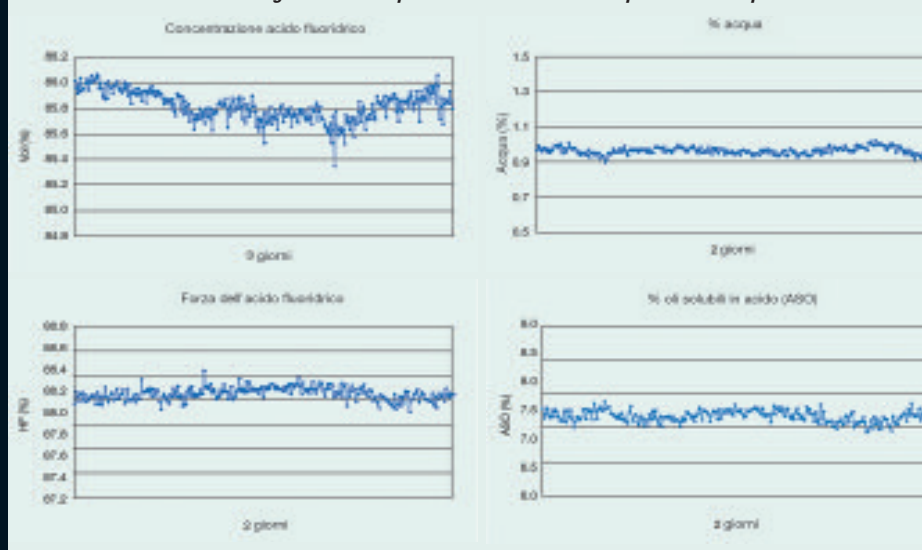
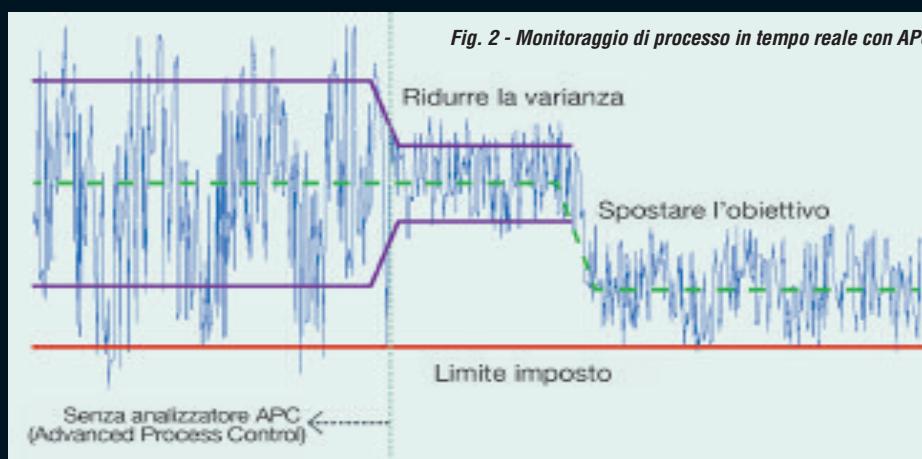


Fig. 2 - Monitoraggio di processo in tempo reale con APC



Una proficua collaborazione

La collaborazione tra ABB e ConocoPhillips ha permesso pertanto lo sviluppo di un analizzatore FTIR ad oggi impiegato in diverse raffinerie in tutto il mondo per ottimizzare i delicati processi di alchilazione con HF. Le competenze di ConocoPhillips, uno dei principali licenzianti della tecnologia di alchilazione con HF, sono state determinanti per individuare i requisiti del monitoraggio sul campo e le variabili critiche dei processi. La divisione aziendale di Ricerca e Sviluppo ha inoltre lavorato alla messa a punto del modello di pre-calibrazione universale necessario per lo sfruttamento commerciale dell'analizzatore. I dati ottenuti sono stati fondamentali anche per la successiva registrazione del brevetto, in virtù del

quale ABB concede in licenza l'analizzatore di processo FTIR per l'alchilazione con acido fluoridrico. ABB ha contribuito con tecnologie FTIR d'avanguardia e con le sue competenze in materia di ingegnerizzazione dei sistemi di campionatura sul campo. La collaborazione si è rivelata estremamente proficua per entrambe le parti poiché ConocoPhillips può offrire un importantissimo strumento analitico di processo ai numerosi licenziatari delle sue unità di alchilazione, oltre a beneficiare direttamente dall'implementazione della tecnologia nei propri impianti di raffinazione ed ABB ha arricchito il suo portafoglio di soluzioni analitiche FTIR per il petrolchimico con una nuova ed esclusiva offerta.