

◆ Il petrolio e i suoi derivati

Il **petrolio** greggio è un liquido scuro con fluorescenza verdastra, formatosi, nel corso di milioni di anni, per decomposizione di organismi animali e vegetali.

Il petrolio è una *miscela di idrocarburi* che vengono suddivisi, con un processo di distillazione, in diverse frazioni; esse differiscono per la temperatura di ebollizione e presentano impieghi specifici.

Dalle frazioni ottenute dalla distillazione del greggio è possibile ricavare anche i composti organici di base, *etilene, propilene, acetilene, butadiene, benzene e toluene*, i quali permettono la sintesi di prodotti di largo consumo.

■ Distillazione del greggio petrolifero

Il greggio petrolifero, passando in un forno all'interno di una serpentina, viene portato intorno ai 400 °C e, sotto forma di vapore, arriva alla base della **colonna di distillazione**.

Questa presenta una serie di ripiani a forma di "piatti" in cui il liquido, che è mantenuto ad un livello costante mediante dei "troppo pieni", può passare da un piatto superiore ad uno inferiore.

Il vapore sale in colonna lungo un percorso fatto di tubi sui quali sono capovolte delle "campanelle" che obbligano il vapore a pescare nel liquido che ristagna nel piatto.

Poiché nella colonna la temperatura diminuisce dal basso verso l'alto, si verifica che le sostanze a più bassa temperatura di ebollizione di piatto in piatto salgono nelle parti alte della colonna, mentre nelle parti basse condensano le sostanze a più alta temperatura di ebollizione.

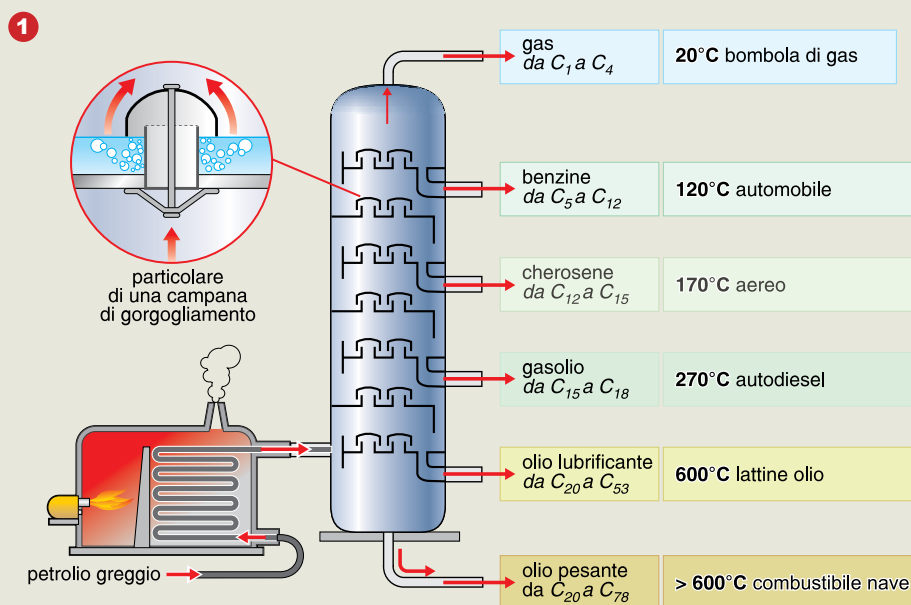
A diverse altezze della colonna vengono prelevate le frazioni indicate nello schema, che rappresentano miscele di idrocarburi con un diverso numero di atomi di carbonio. Se si sottopone a distillazione sotto vuoto il residuo del primo frazionamento si ottiene altro *cherosene*, altro *gasolio*, *oli lubrificanti* e *bitume*.

La **benzina**, un prodotto importante di distillazione del greggio petrolifero, viene ottenuta in quantità insufficiente rispetto ai suoi consumi, per cui parte del cherosene e del gasolio pesante viene trasformata in benzina mediante un processo di **cracking catalitico**, (dall'inglese *to crack* = rompere, spezzare).

Infatti, scaldando cherosene e gasolio, in presenza di un catalizzatore, sopra i 450 °C le lunghe catene di questi idrocarburi pesanti vengono spezzate in idrocarburi più leggeri e ramificati, caratteristici delle benzine.

La benzina viene adoperata nei motori a combustione interna (motori a scoppio). Per aumentare il rendimento del motore si cerca di ottenere un alto rapporto di compressione. Esso viene definito come il rapporto tra il volume del cilindro ed il volume occupato dalla miscela aria-vapori di benzina quando il pistone è a fine corsa, cioè in condizioni di massima compressione della miscela, prima che scocchi la scintilla della candela.

Una benzina di qualità presenta un elevato potere anti-detonante, cioè sopporta l'alta compressione senza autoaccendersi.



1. Distillazione del greggio petrolifero.

In "testa" alla colonna si trovano le frazioni più leggere, a più bassa temperatura di ebollizione; in "coda" quelle più pesanti, a più alta temperatura di ebollizione.

2



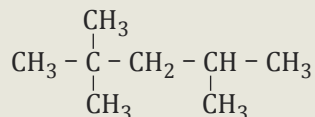
2. Impianto per la lavorazione e distillazione del greggio petrolifero.

Quando si verifica questo inconveniente, si dice che il motore “batte in testa”, perché provoca un anormale movimento del pistone con gravi danni per il cilindro.

La qualità di una benzina si esprime con il **numero di ottano** (N.O.); infatti le benzine super hanno un N.O. di 96-98.

Per misurare il numero di ottano delle benzine si sono presi due idrocarburi di riferimento:

- il *normal eptano*, che si autoaccende spontaneamente, al quale è stato assegnato N.O. = 0.
- l'*isooottano* (2,2,4-trimetilpentano), che resiste alla compressione senza autoaccendersi,



al quale è stato assegnato N.O. = 100.

Pertanto, una benzina con N.O. = 98 si comporta come una miscela costituita da 98 parti di isooottano e da 2 parti di eptano normale.

La benzina che si ottiene con gli impianti di distillazione del greggio petrolifero possiede un basso numero di ottano, per cui non potrebbe essere adoperata nei motori a scoppio. Se si sottopone ad un processo di **reforming**, il numero di ottano cresce di 40-50 punti.

Con questo processo si verificano isomerizzazione delle catene normali e deidrogenazione, con chiusura della catena ad anello, che portano alla formazione di cicloesano, benzene, toluene, composti ad alto N.O.

Per alzare ulteriormente il numero di ottano, alla benzina è stato aggiunto in passato piombo tetraetile $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

Per evitare che il piombo, dopo l'accensione della benzina, si depositasse sulle pareti del cilindro impedendo a questo di scorrere, si aggiungeva anche dibromoetano, che svolgeva la funzione di scaricare il piombo nell'ambiente come bromuro di piombo.

Il piombo è dannoso all'organismo umano sia quando viene respirato sia quando viene assorbito con la catena alimentare. Anche se la benzina conteneva 0,4 g/L di piombo, le quantità di questo metallo che venivano immesse nell'atmosfera ammontavano a milioni di chilogrammi all'anno.

Per questo motivo è stata imposta dall'Unione Europea l'eliminazione della benzina con piombo dal commercio.

In Italia la benzina con piombo è stata ritirata dal commercio il primo gennaio del 2002.

Nella **benzina verde** grandi quantità di benzene e idrocarburi aromatici (toluene, etilbenzene, meta, para ed orto xilene) svolgono la funzione, in sostituzione del piombo, di mantenere alto il numero di ottano.

L'eliminazione del piombo ha importanti conseguenze sulla diminuzione dell'inquinamento atmosferico, anche se, bruciando, la benzina verde genera il “*black carbon*” o “*fumo nero*”, una miscela di sostanze inquinanti: idrocarburi incombusti, idrocarburi policiclici aromatici, benzopirene, composti caratterizzati da proprietà cancerogene.

Per avere buoni risultati ambientali utilizzando la benzina verde è necessario adottare alcune misure:

- a. utilizzare una *marmitta catalitica* al platino, che abbatte la maggior parte degli agenti inquinanti;
- b. ridurre alle più basse percentuali possibili sia il benzene che gli idrocarburi aromatici, migliorando la *qualità del carburante*;
- c. migliorare la *qualità della combustione*.

Gli altri prodotti della distillazione del greggio presentano utilizzi ben specifici.

Il **cherosene** viene usato come propellente per aerei a reazione e il **gasolio** come carburante per motori diesel.

Nei motori diesel manca la candela e nel cilindro viene compressa solo aria.

Il gasolio quando viene iniettato nel cilindro, in seguito all'elevata temperatura dell'aria, si autoaccende.

Un buon funzionamento del motore si ha quando tra il momento in cui avviene l'iniezione del gasolio e quello in cui avviene l'autoaccensione passa il minor tempo possibile. Come il numero di ottano definisce la qualità di una benzina, così il **numero di cetano** definisce la qualità di un combustibile per diesel.

Si assegna il valore 100 all'ecadecano $C_{16}H_{34}$, chiamato anche cetano, un composto lineare a 16 atomi di carbonio che si autoaccende spontaneamente.



Si assegna, invece, valore 0 all' α -metilnaftalene.

Un combustibile ha numero di cetano 45 quando si comporta come una miscela di 45 parti di cetano e 55 di α -metilnaftalene.



3. Distributore con diversi erogatori di benzine e gasolio.