



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

refining & marketing



Dalla "Oil Refinery" alla "Bio Refinery"

Il progetto Green Refinery presso la Raffineria di Venezia

Relatore: ing. Andrea Amoroso

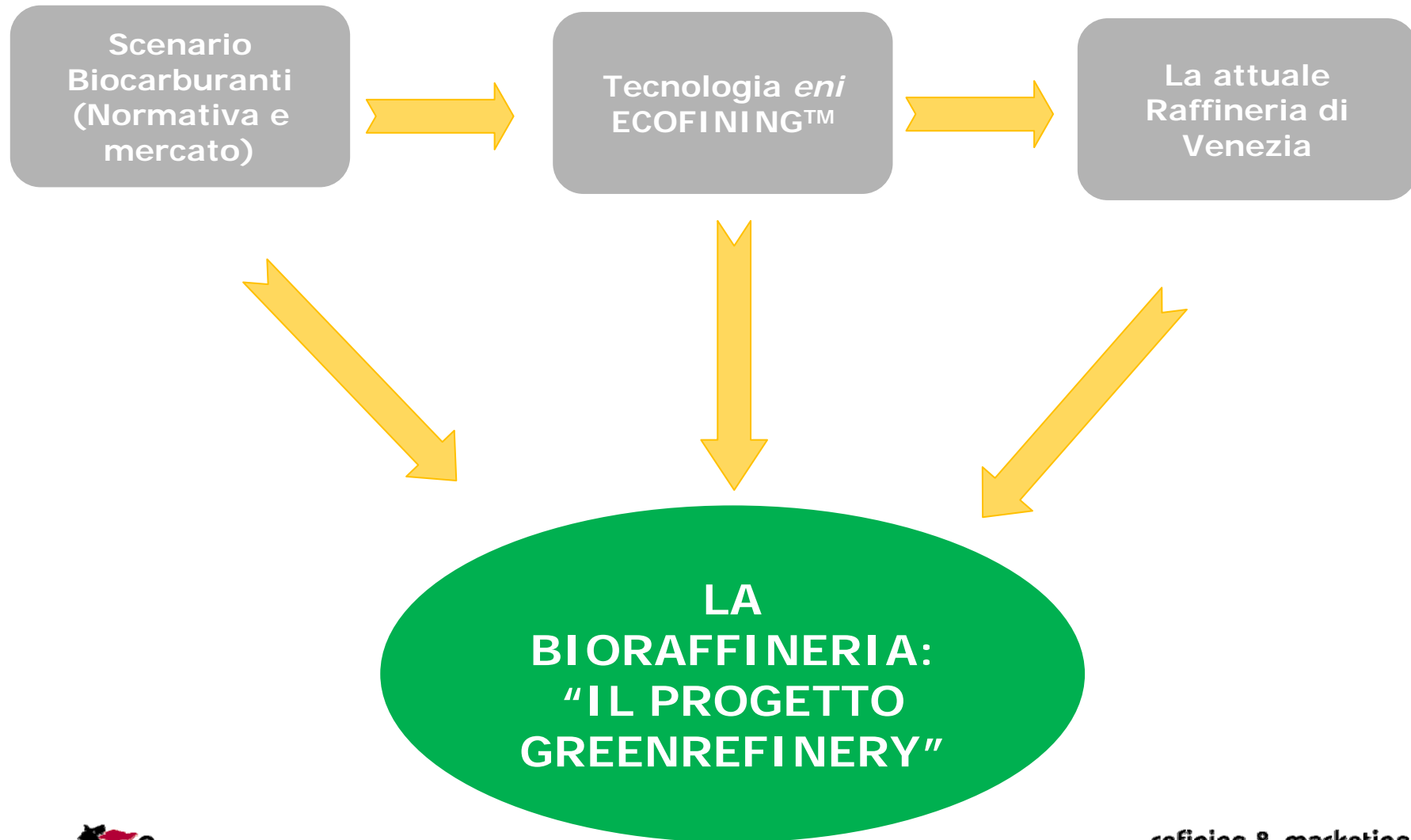
eni R&M- Process Technology Vicepresident

Roma, 7 MARZO 2014

Facoltà di Ingegneria Chimica - UNIVERSITA' LA SAPIENZA ROMA



SOMMARIO



eni

refining & marketing

refining & marketing



Lo Scenario Biocarburanti Normativa e Mercato

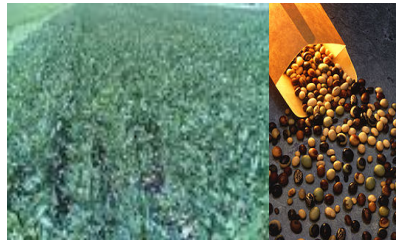
eni

I BIOCARBURANTI

Sono carburanti prodotti a partire da materie prime rinnovabili

- I **biocarburanti di prima generazione** sono prodotti da materie prime agricole che hanno anche un uso alimentare.
- I **biocarburanti di seconda generazione** sono derivati da fonti organiche non-alimentari.
- I **biocarburanti cosiddetti di terza generazione**, possono essere considerati un "sottoinsieme" di quelli di II, ancora più sostenibili in quanto ottenuti da produzione e miglioramento di alcune colture speciali (alghe) che utilizzano terreni marginali, come quelli desertici, o addirittura il mare

Girasole



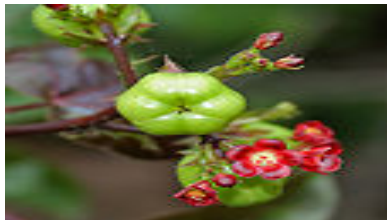
Soia



Palma



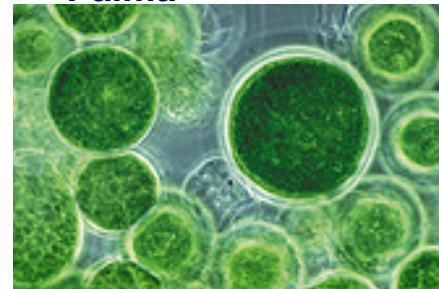
Colza



Jatropha



Oli di cottura e grassi animali



Microalghe

refining & marketing



eni

Negli USA e in Europa l'utilizzo di biocarburanti è imposto dalla legge

- Negli **Stati Uniti** lo sviluppo del bioetanolo risale agli anni 90; nei primi anni 2000 l'Energy Act fissa per legge, per la prima volta, le percentuali di etanolo da miscelare obbligatoriamente nelle benzine
- **Nell'Unione Europea nel 2008 l'utilizzo delle fonti rinnovabili in generale - e dei biocarburanti in particolare - viene considerato elemento fondamentale della nuova politica clima-energia europea** definita nel pacchetto di misure emanato dal Parlamento Europeo nel 2008 (cosiddetto **pacchetto 20-20-20**) per il raggiungimento dei seguenti **obiettivi al 2020 rispetto ai valori del 1990**:
 - **20% di riduzione di emissioni** di gas a effetto serra
 - **20% di risparmio energetico**
 - **20% di consumo medio di energia da fonti rinnovabili** (di cui **10% nei trasporti**, fondamentalmente da **biocarburanti**)
- Le decisioni adottate nel pacchetto sono state tradotte in Direttive UE e leggi degli Stati Membri
- In particolare, **l'uso dei biocarburanti** per il raggiungimento dei target europei al 2020 (10% nei trasporti) è **stato definito e regolamentato nelle due direttive europee** che rappresentano tuttora il riferimento per l'uso dei biocarburanti nell'UE:
 - **Direttiva sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili – RED (2009/28/CE)**
 - **Direttiva sulla qualità dei carburanti e sulla riduzione delle emissioni di Gas a effetto serra – FQD (2009/30/CE)**



eni

refining & marketing

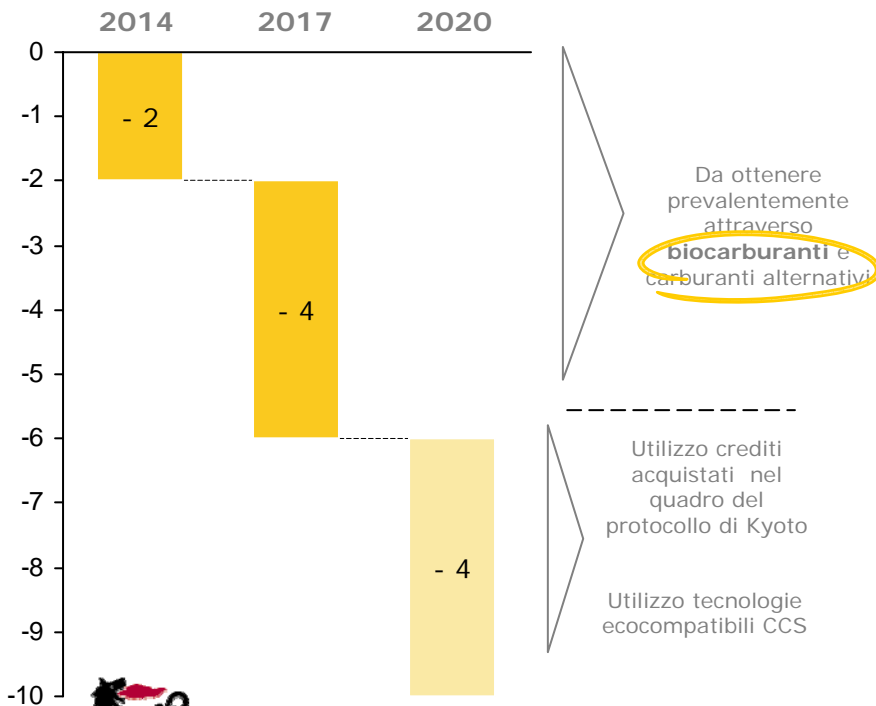
NORMATIVA DI RIFERIMENTO

In UE le Direttive di riferimento fissano gli obiettivi fino al 2020

La Direttiva 2009/30/CE (FOD) prevede:

- **Riduzione del 6%** delle emissioni prodotte durante tutte le fasi del ciclo di vita dei carburanti
- **Eventuale ulteriore riduzione del 4%** entro il 2020

Obiettivi intermedi e leve per la riduzione delle emissioni



Direttiva 2009/28/CE (RED)

Consumo di energia da fonti rinnovabili al 2020

20% Media UE
(17% per l'Italia, calcolato su base 2005)

→ Elettricità
→ Riscaldamento / Raffreddamento
→ **Trasporti**

Obiettivi intermedi per l'Italia:

- **4,5%** nel 2012
- **5,0%** nel 2014

10% =

Q energia da fonti rinnovabili per tutte le forme di trasporto

Q_t energia (benzina + diesel + bio) per i trasporti su strada e rotaia

- **Blending consentiti: biodiesel fino al 7% vol. e bioetanolo fino al 5% vol.**
- Il contributo energetico dei **biocarburanti**, incluso il **biometano**, da **materie di origine non alimentare, rifiuti, sottoprodotti e alghe** è **doppio** rispetto a quello di altri biocarburanti

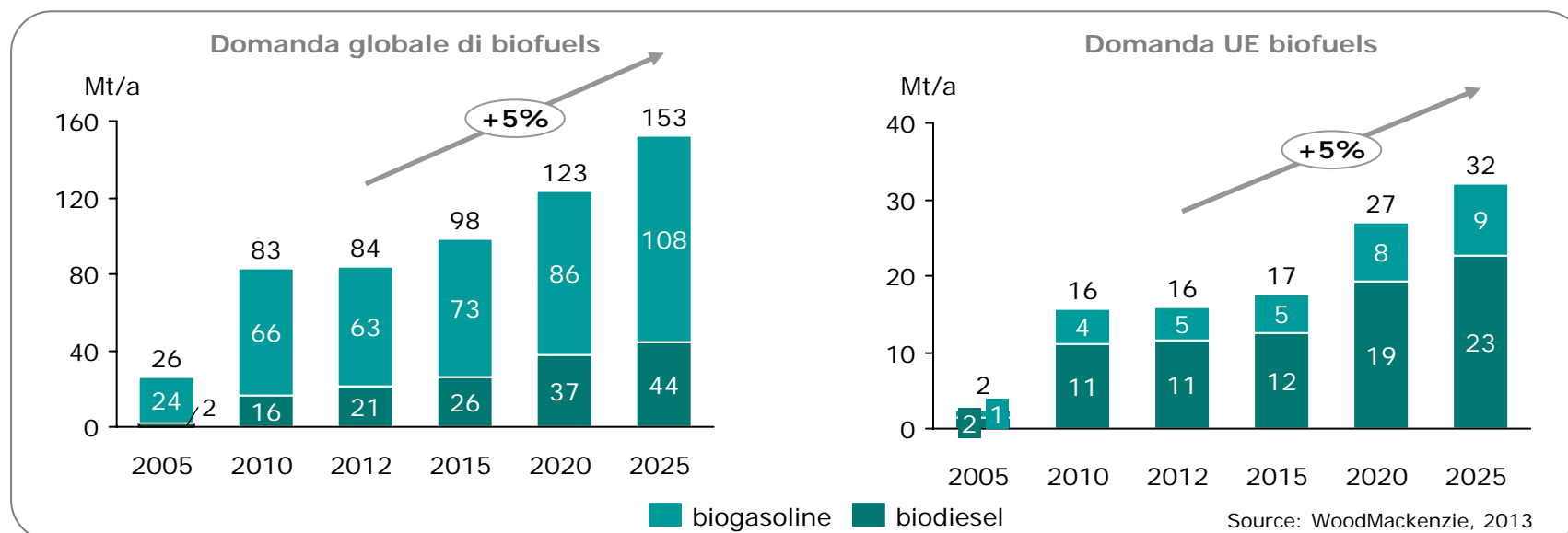
refining & marketing



eni

Domanda dei biocarburanti globale e in Europa

- Nel **2012**, la domanda mondiale di **biocarburanti** ha raggiunto quasi 85 Mt/a costituiti prevalentemente da **bioetanolo**.
- Oltre l'80% dei consumi di bioetanolo è concentrato in USA e Brasile
- Il biodiesel è prevalentemente diffuso in Europa (70%) che importa circa il 20% del fabbisogno
- Nella filiera dell'etanolo dominano il mais (USA) e la canna da zucchero (Brasile). Il biodiesel si ottiene invece da oli vegetali, principalmente colza (UE) e palma (Sudest asiatico)
- Al **2025**, sotto la **spinta normativa e dell'opinione pubblica**, si prevede che i consumi di **biocarburanti** crescano a un ritmo del **5% medio annuo** a livello sia Europeo che globale.
- Si evidenzia un **lieve spostamento dei consumi dal bioetanolo al biodiesel**, anche a livello **mondiale**, come conseguenza di una tendenziale dieselizzazione.



eni

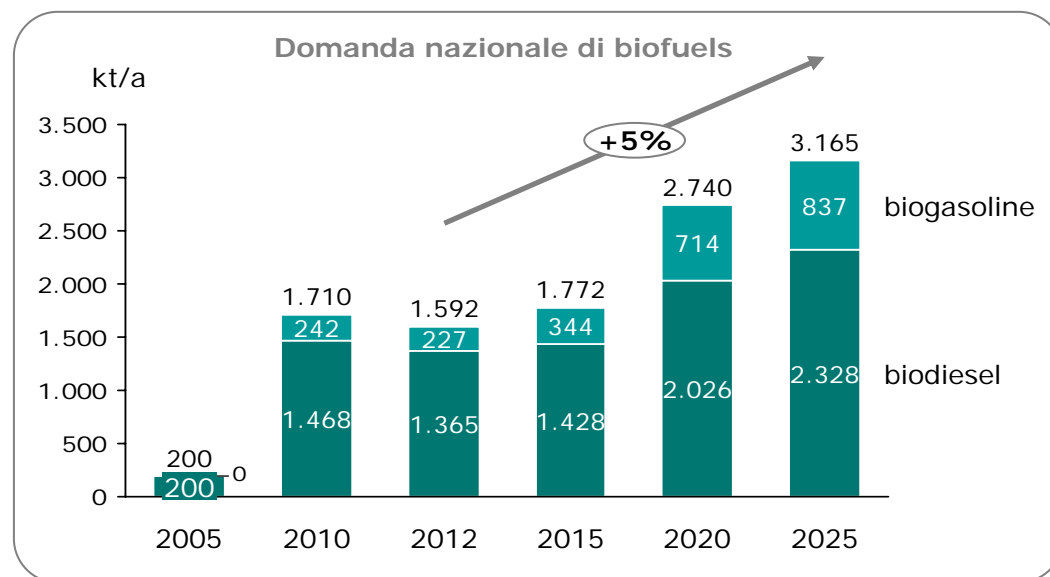
refining & marketing

*Dati 2012: benzina 81 Mt, diesel 203 Mt; Dati 2020: benzina 70 Mt, diesel 235 Mt; Dati 2025: benzina 70 Mt, diesel 237 Mt. Esclusa domanda di jet fuel

Questo documento contiene informazioni CONFIDENZIALI di proprietà di eni S.p.A. Tali informazioni non possono essere divulgate o usate senza espressa autorizzazione di eni S.p.A.

Anche in Italia il consumo di biocarburanti è atteso in sensibile crescita

- Come nel resto d'Europa, il consumo di biofuel in Italia è atteso in sensibile crescita nei prossimi 10 anni.
- In particolare, il biodiesel si conferma il biocarburante più richiesto dai consumatori italiani che mantengono la propria "predilezione" per i mezzi alimentati a diesel



L'Italia nel 2012 ha consumato circa 1,5 Mt di biocarburanti, prevalentemente importati da paesi extra europei, previsti in raddoppio al 2025



eni

refining & marketing

8

*Dati 2012: benzina 8,3 Mt, diesel 21,8 Mt; Dati 2020: benzina 6,7 Mt, diesel 22,5 Mt; Dati 2025: benzina 6,5 Mt, diesel 22,2 Mt. Esclusa domanda di jet fuel
Questo documento contiene informazioni CONFIDENZIALI di proprietà di eni S.p.A. Tali informazioni non possono essere divulgate o usate senza espressa autorizzazione di eni S.p.A.

Focus UE: obiettivi 2020 difficilmente raggiungibili a meno di nuovi biocarburanti

- Viste le caratteristiche “fisiche” dei biocarburanti tradizionali di I generazione, i conseguenti limiti di blending (10% etanolo; 7% biodiesel FAME sui volumi consumati) e il loro minore contenuto energetico, si ipotizza il **non raggiungimento del target EU al 2020 (8,3% vs 10%)**.
- Perché tale obiettivo possa essere raggiunto è necessario lo sviluppo più sostenuto dei biocarburanti di seconda generazione (che valgono “doppio” in termini di contenuto energetico, ai sensi delle direttive UE)
- In un contesto di deficit strutturale di diesel e surplus di benzina, l’UE continuerà a puntare sul biodiesel
- Nel caso del biodiesel, l’arrivo sul mercato di prodotti, come il green diesel, **senza vincoli di blending** (es. *green diesel*) e permetterà il superamento del valore medio di blending del 7%

* Veicoli che possono utilizzare miscele con blend di biocarburanti superiori a quelli tradizionali.



eni

refining & marketing

refining & marketing



La Tecnologia Ecofining

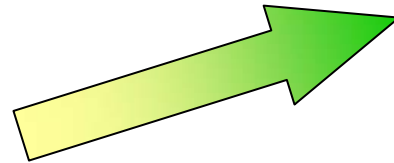
eni

Diesel da fonti rinnovabili: opzioni disponibili

■ Fonti

- Olio di Jatropha
- Olio di colza
- Olio di soia
- Tallow
- Olio di palma

- Olio da alghe
- Altri oli 2° generazione



Biodiesel (FAME)



**Ecofining™
(hydrotreating/
isomerizzazione)**

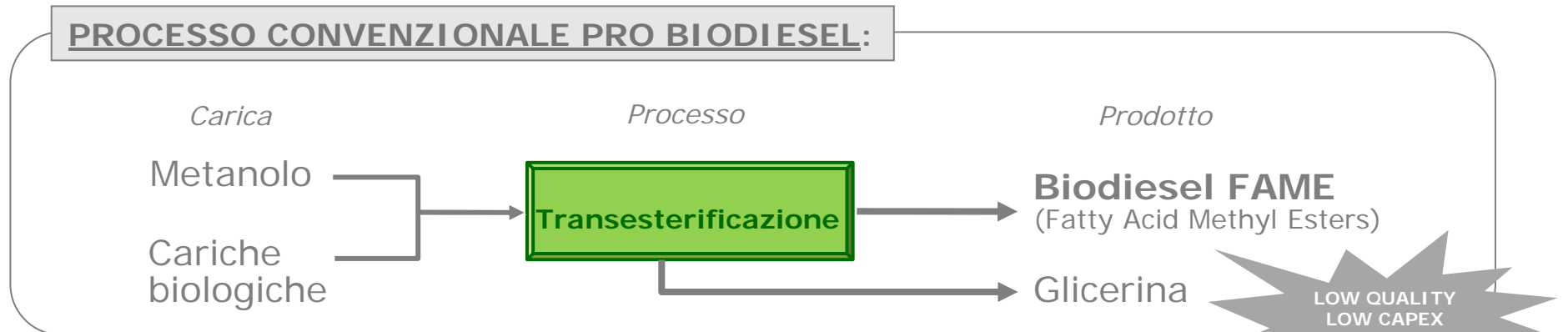


eni

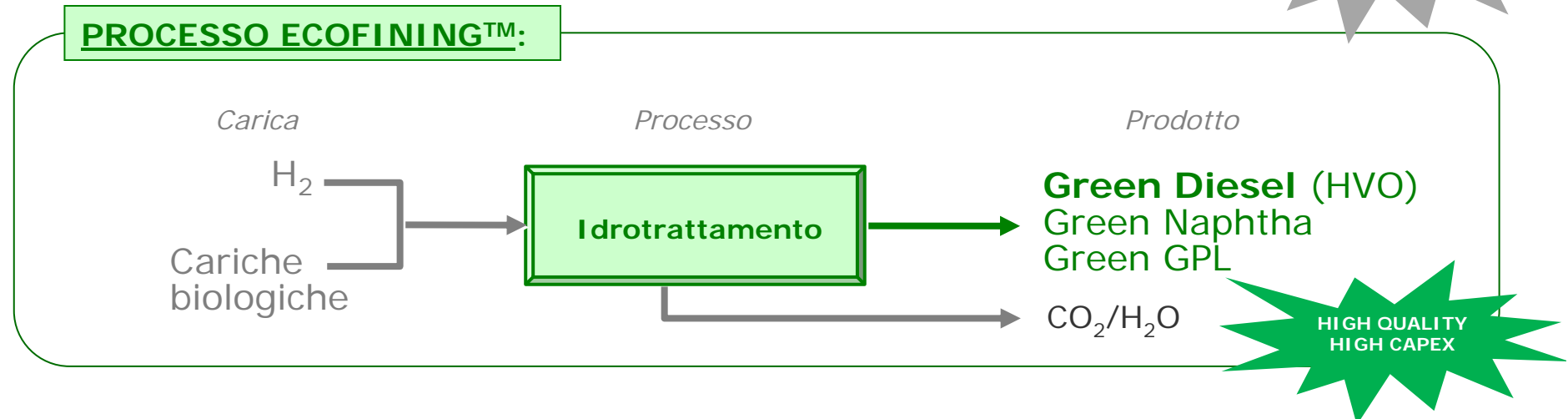
refining & marketing

Biocarburanti: convenzionali e di nuova generazione

PROCESSO CONVENZIONALE PRO BIODIESEL:



PROCESSO ECOFINING™:



Green Diesel: prodotto ottenuto mediante processi di idrotrattamento (HVO) avente composizione idrocarburica paraffinica (zero contenuto di ossigeno).



eni

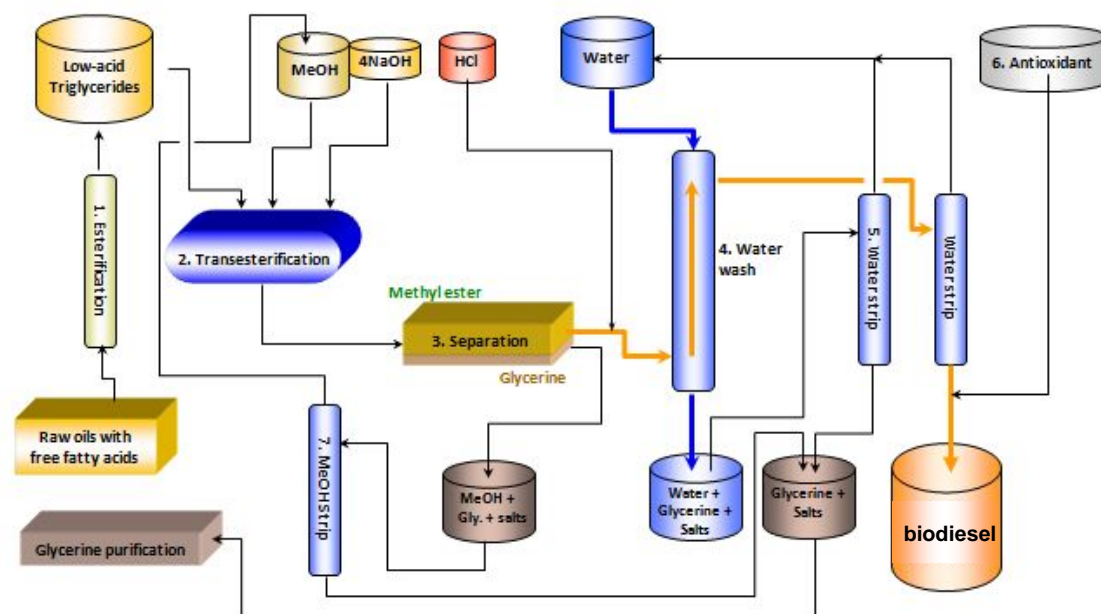
refining & marketing

12

Biofuels: utilizzo di FAME

Il FAME è la risposta più rapida per ottemperare agli obblighi di legge :

- ✓ E' facilmente disponibile sul mercato;
- ✓ Bassi costi d'investimento
- ✓ In pochi anni la capacità di produzione installata in EU è salita fino a 16 Mt/a

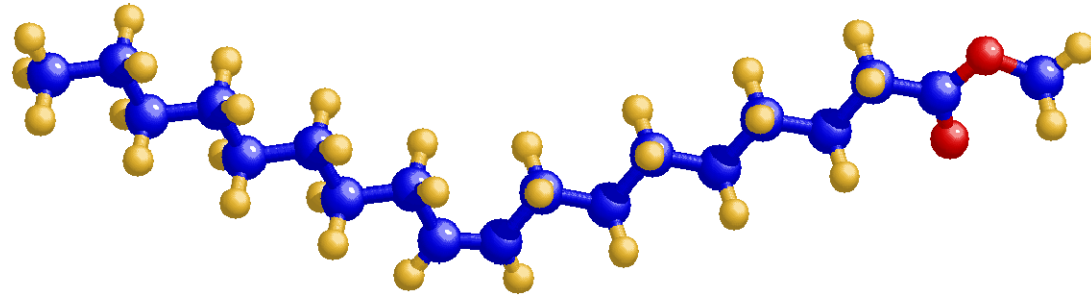


eni

refining & marketing

FAME come bio componente per il taglio Diesel: impatto sulla qualità

FAME



Stabilità e “proprietà a freddo” scarse

Le caratteristiche cambiano al variare della fonte e del raccolto

Tendenza alla polimerizzazione

Bio-fouling (intasamento filtri)

Diluizione dell' olio lubrificante del motore.

Potere calorifico più basso (-11%) del diesel



Attualmente la percentuale massima di FAME nel pool gasolio è 7%

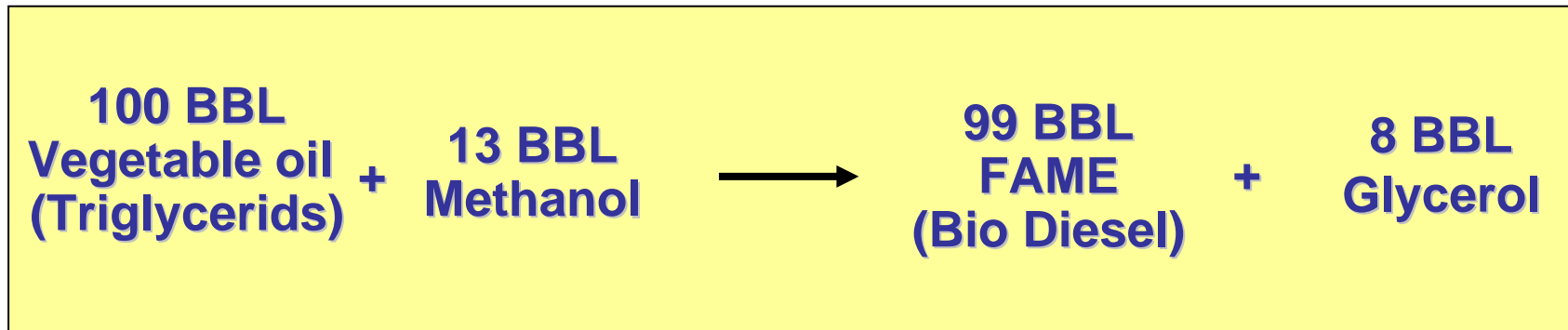


refining & marketing



eni

FAME processo: criticità



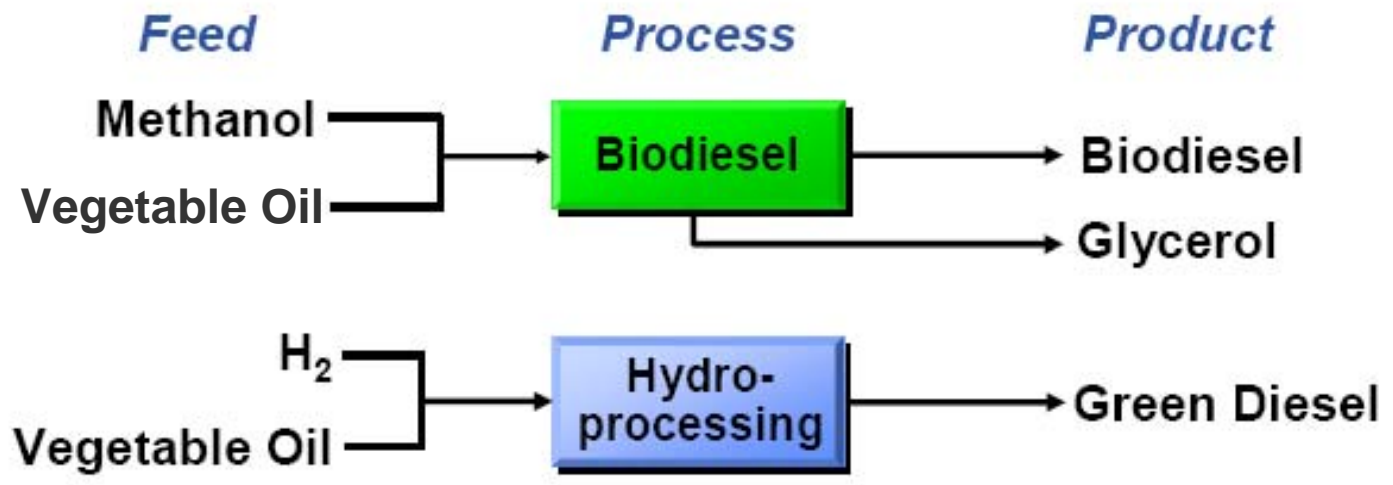
- Impiego di metanolo
- Specifiche stringenti per la carica (free fatty acids, metals, etc.)
- Sottoprodotti di scarso valore (8 % vol. of glicerina)
- Smaltimento di acqua contenente elevate quantità di sali e composti organici (COD elevato)



eni

refining & marketing

Hydrotreated Vegetable Oil vs. FAME



Hydroprocessing Feedstocks:



Palm oil



Used cooking oil



Animal fat

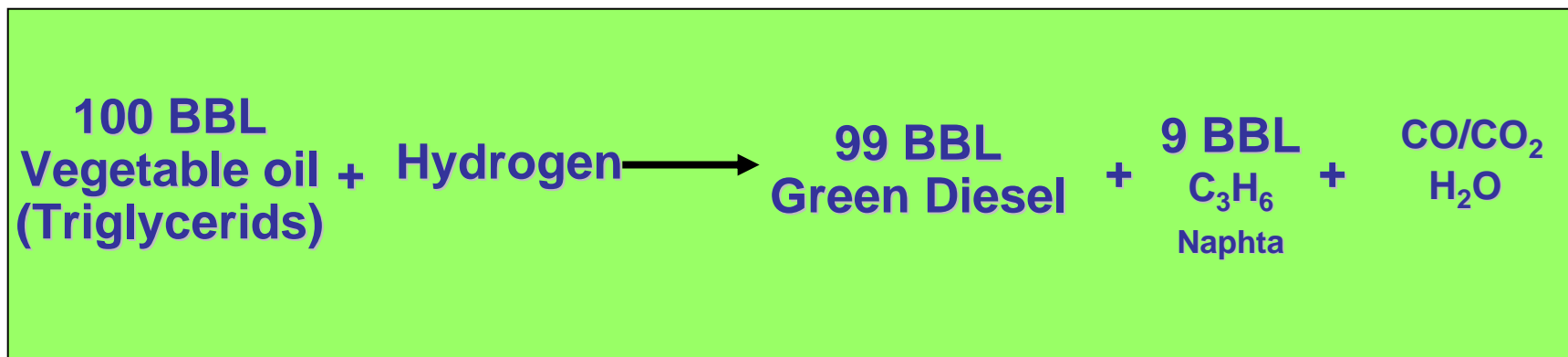


Algal oil

refining & marketing



Ecofining process: possible solution



- resa volumetrica equivalente in Diesel fuel
- utilizzo di idrogeno normalmente disponibile in raffineria
- nessun by-products a valore basso
- può processare cariche con acidi grassi liberi in olio non

trattato



eni

refining & marketing

Processo Ecofining™

Il processo Ecofining™ è un processo “stand alone” a due stadi, sviluppato da eni/UOP per la produzione di “green diesel” da fonti rinnovabili

Primo stadio: Idrodeossigenazione

Reazioni:

- Cracking della struttura triglicerica
- Deossigenazione olio
- Saturazione doppi legami

Prodotto: idrocarburo paraffinico completamente deossigenato
Alto numero cetano
Proprietà a freddo scarse (C.P. >20°C)

By-product: bio-propano

Secondo stadio: Isomerizzazione

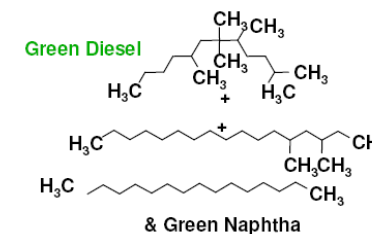
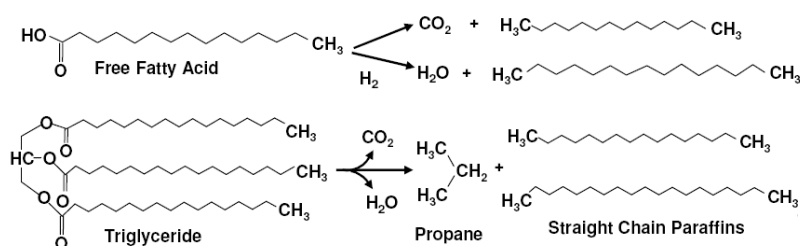
Reazioni:

- Isomerizzazione delle paraffine
- Cracking delle paraffine

Prodotto: Green Diesel

Miscela di normal ed isoparaffine C14-C20 con un opportuno grado di isomerizzazione per tragguardare le proprietà a freddo

By-product: bio-naphta



refining & marketing



eni

Processo ECOFINING: Bilancio tipico

Carica		
Olio vegetale %wt	100	
Idrogeno %wt	1,5 – 3,8	
Prodotti	%wt	%v
Propano	4-5	
Naphtha	1 - 8	1 - 10
Diesel	75 - 85	88 - 98

Si formano anche H_2O e CO_2 a seguito della reazione di deossigenazione



eni

refining & marketing

Processo Ecofining™

La resa del processo Ecofining™ può variare in funzione della carica e della qualità del prodotto desiderato.

Carica	Olivo di palma	Olivo di palma	Olivo di soia	Olivo di soia
	CP 0 °C	CP -8 °C	CP 0 °C	CP -8 °C
CO2	5,4	5,4	5,4	5,4
H2O	8,3	8,3	8,3	8,3
C1-C4	5,9	6,9	6,6	7,0
Naphtha	2,9	9,5	7,7	9,6
Diesel	80,3	75,5	75,5	73,0



eni

refining & marketing

Processo Ecofining™

Confronto prodotti

	Ultra Low Sulphur Diesel	Biodiesel FAME	Green Diesel Ecofining™
Contenuto Bio %	0	100	100
ossigeno %	0	11	0
Peso specifico kg/l	0.84	0.88	0.78
Sulfur content, ppm	<10	<1	<1
Potere calorifico MJ/kg	43	38	44
Cloud Point, °C	-5	-5 to +15	-20 to +10
CFPP additive sens.	Baseline	Baseline	Excellent
Intervallo Peb, °C	200 to 350	340 to 355	200 to 320
Poliaromatici, %w	11	0	0
Emissione NOx	Baseline	+ 10%	-10%
Cetano	51	50-65	70-90
Stabilità ossidazione	Baseline	Poor	Excellent



eni

refining & marketing

Conclusioni

- ENI e UOP hanno sviluppato un nuovo e sostenibile processo (ECOFINING™) per convertire gli oli vegetali in diesel di alta qualità.
- Composizione paraffinica analoga al Diesel minerale
- Ottima Stabilità
- Basso potere solvente e bassa solubilità H₂O
- Proprietà a freddo modulabili
- Assenza S, Aromatici
- Alto cetano
- Qualità del green Diesel non dipendente dalle cariche
- Possibilità di utilizzo di feedstocks non appartenenti alla catena alimentare quali:
 - ✓ Oli di scarto da industrie alimentari
 - ✓ Oli e grassi animali
 - ✓ Olio vegetale Jatropha



eni

refining & marketing

refining & marketing



■ La Raffineria di Venezia

eni

La Raffineria di Venezia

- La Raffineria di Venezia è sita a Porto Marghera, in una posizione geografica particolarmente favorevole, che consente di servire il **mercato Triveneto**, di cui copre circa il 65% del fabbisogno, rifornendo più di 1.200 punti vendita.



eni

refining & marketing

La Raffineria nella storia di Venezia

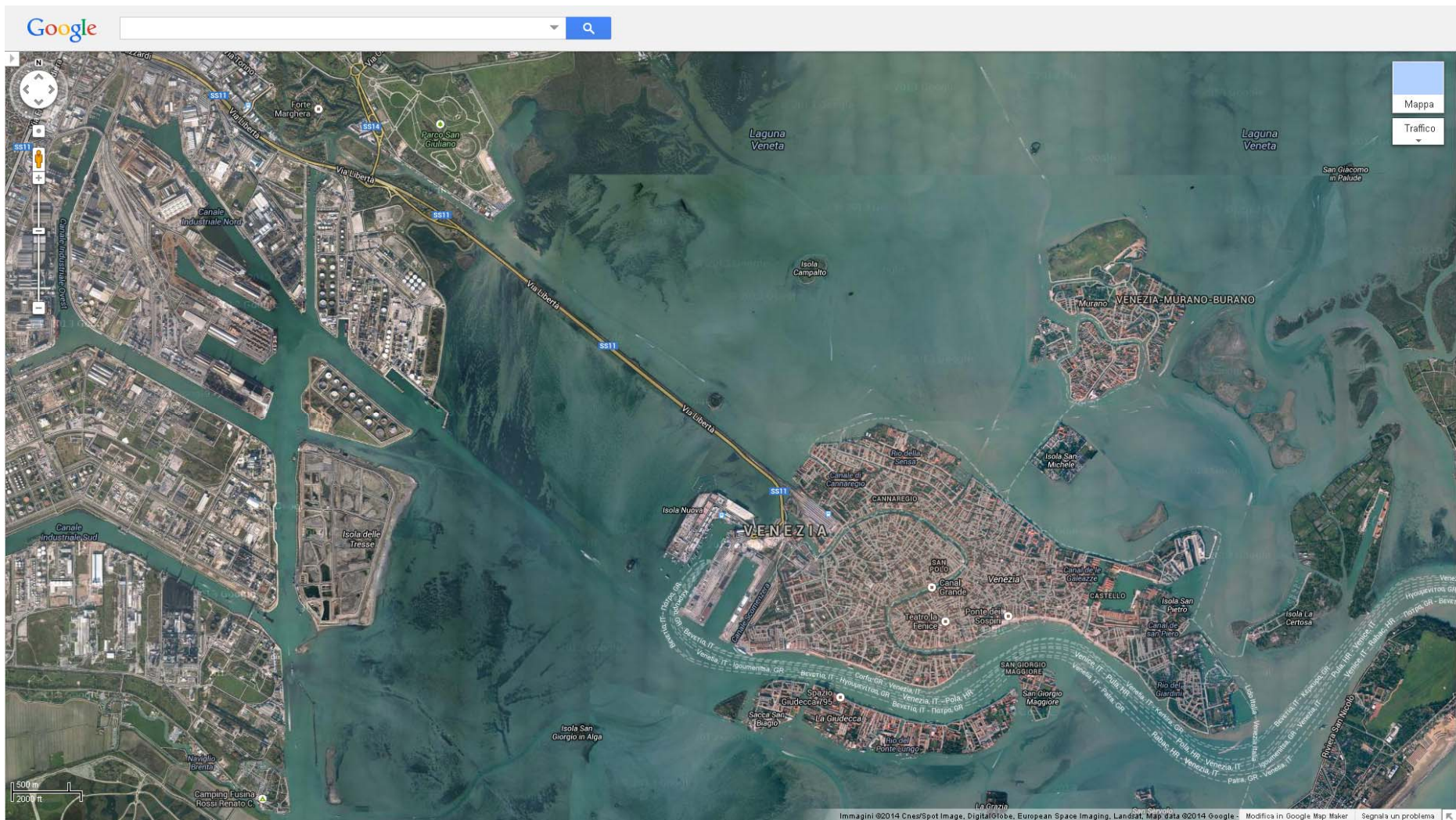


refining & marketing



eni

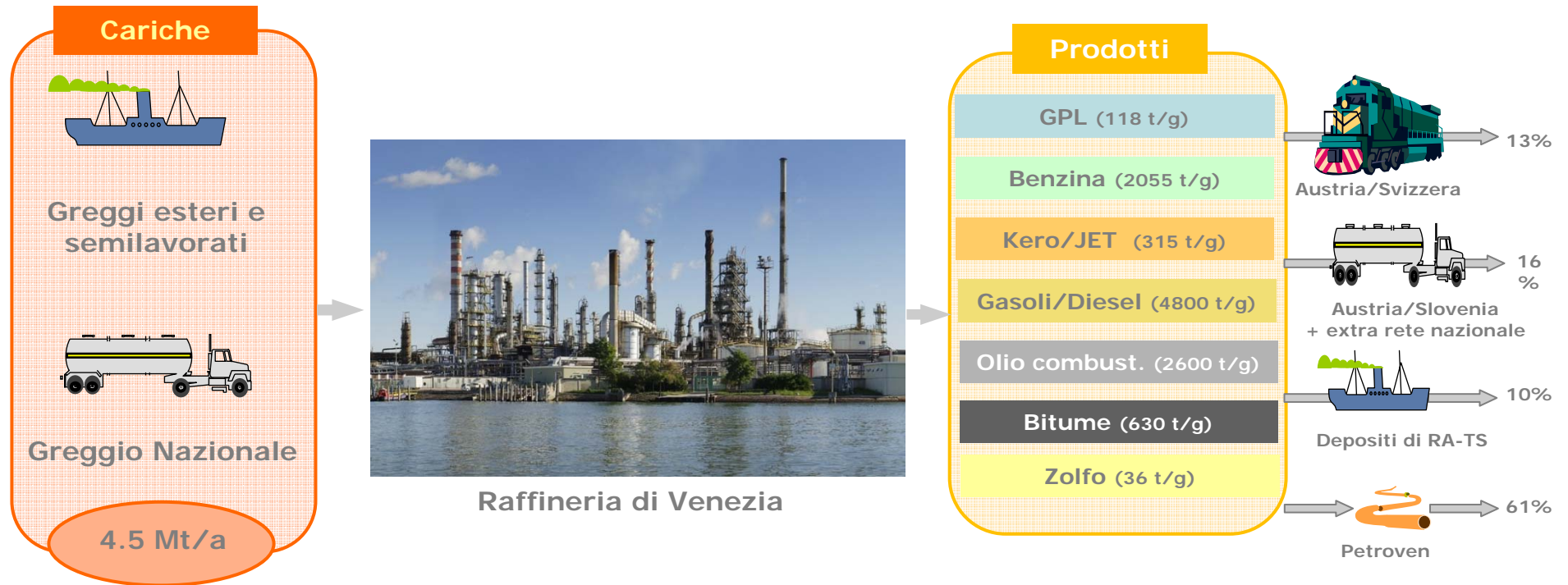
La Raffineria di Venezia oggi



eni

refining & marketing

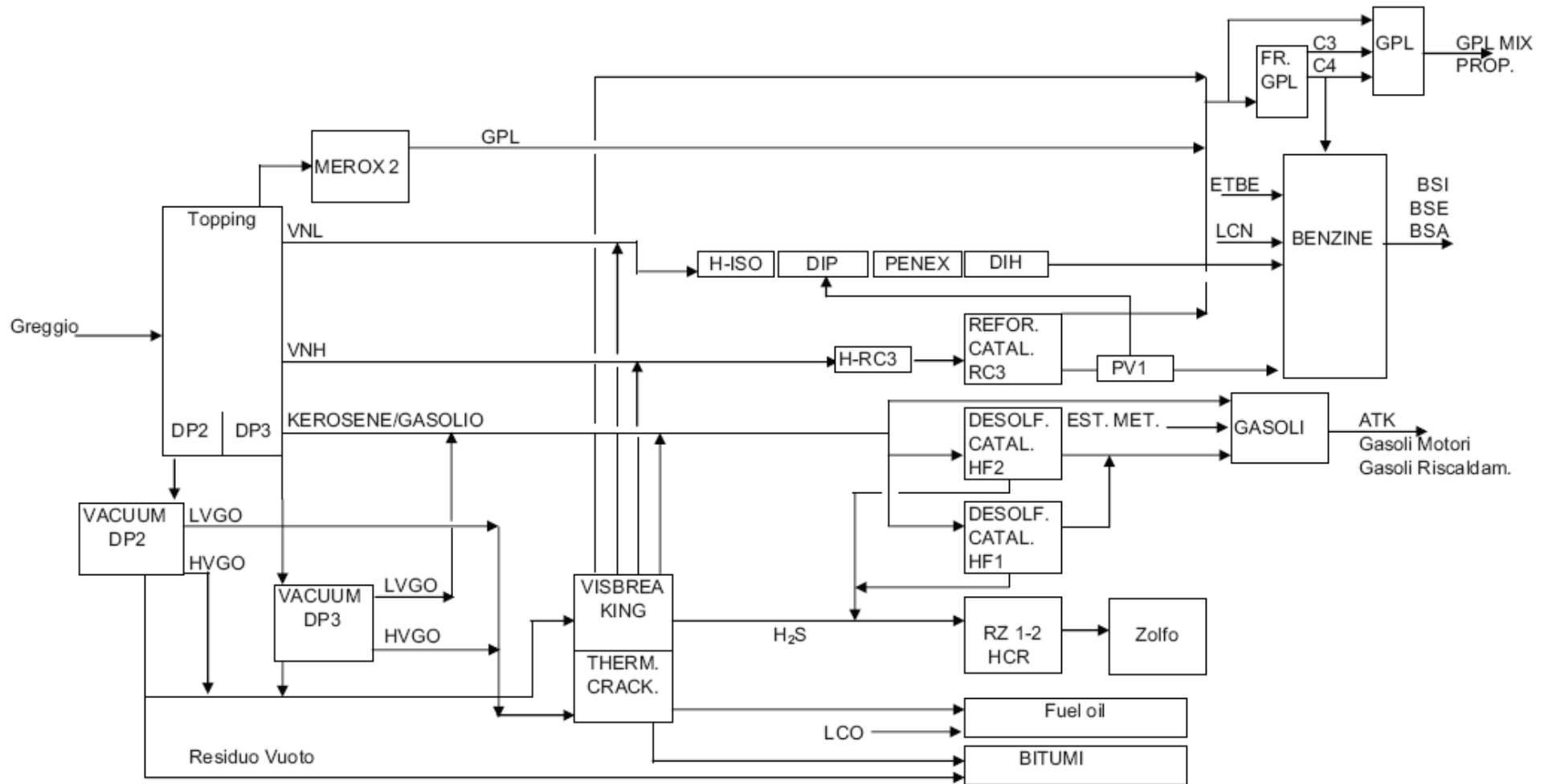
Movimentazione e prodotti



eni

refining & marketing

Schema di processo (Hydroskimming + Visbreaker/Thermal cracker)



eni

refining & marketing

refining & marketing

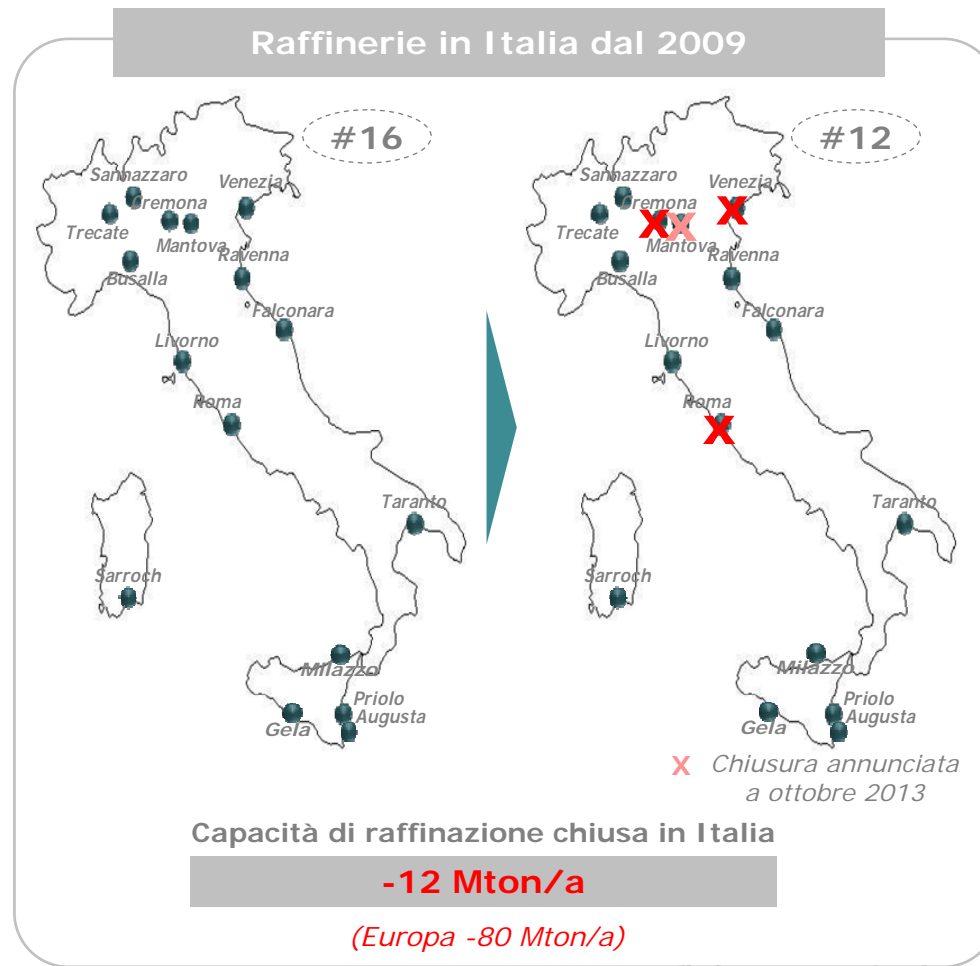
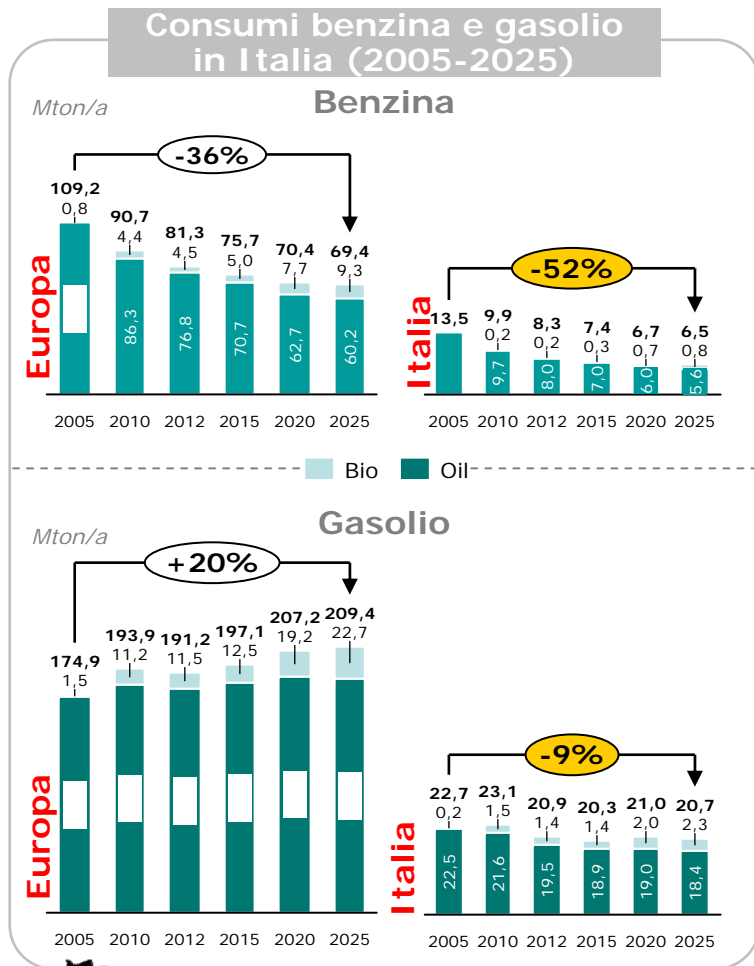


■ Il Progetto "Greenrefinery"

eni

La crisi delle raffinerie europee e italiane

L'industria europea della raffinazione sta attraversando un periodo di forte crisi, già da alcuni anni, a causa del calo strutturale della domanda di prodotti raffinati e del conseguente eccesso di capacità accompagnato da crollo dei margini. La crisi è ancora più spinta per le aree MED e per l'Italia in particolare



Il progetto Green Refinery - contesto di riferimento

- Il progetto Green Refinery è incoraggiato dallo **scenario europeo dei biocarburanti**, fortemente legato alla politica ambientale dell'Unione Europea volta alla riduzione delle emissioni di gas serra.
- Per soddisfare le prescrizioni delle Direttive Europee, eni utilizza ogni anno quasi 1 Mt di biocarburanti (FAME, etanolo e bioETBE), ad oggi totalmente acquistato sul mercato.
- Con il Progetto Green Refinery eni produrrà autonomamente circa la metà del proprio fabbisogno di biocarburanti convertendo in modo innovativo la raffineria convenzionale in bioraffineria, impiegando la **tecnologia ECOFINING™, brevettata eni-UOP**, portando la Raffineria di Venezia ad essere un **esempio di innovazione** tecnologica unico al mondo.
- Dopo le recenti difficoltà dovute alla riduzione dei margini di raffinazione di cui la Raffineria di Venezia ha risentito in modo particolare, il progetto Green Refinery rappresenta la possibilità di una **nuova vita per tale sito industriale**, grazie ad un processo produttivo innovativo, economicamente sostenibile sul lungo periodo e migliorativo del quadro ambientale.



eni

refining & marketing

32

Il progetto Green Refinery - specificità (1/2)

- L'idea fondante del Progetto Green Refinery è oggetto di un **brevetto** depositato da eni il 3 settembre 2012 con il titolo: "Metodo per convertire una raffineria convenzionale di oli minerali in una bioraffineria" (MI2012A001465).
- Il progetto Green Refinery prevede due steps realizzativi:
 - STEP 1 entro aprile 2014: quando l'assetto operativo "bio" porterà all'integrazione dell'innovativo processo ECOFINING™ con la sezione hydroskimming della raffineria che produrrà l'idrogeno necessario a tutto il ciclo produttivo.
 - STEP 2 entro la prima metà del 2015: quando sarà completata l'installazione di una nuova unità di produzione idrogeno che permetterà di massimizzare la capacità produttiva dell'ECOFINING™.



eni

refining & marketing

33

La Raffineria di Venezia diventa "BIO"

- Il progetto Green Refinery, che porterà ad avere un assetto operativo "bio" della Raffineria di Venezia, è incentrato sulla **conversione** delle due **unità di idrodesolforazione gasoli** (HF1 e HF2) esistenti **in un'unità ECOFINING™**.
- L' ECOFINING™ processerà cariche costituite da biomasse oleose producendo biocarburanti di elevata qualità, principalmente Green Diesel, ma anche altre basi bio come Green Nafta e Green GPL.
- La Bioraffineria sarà in marcia a partire da Gennaio 2014, producendo globalmente circa 360.000 ton/anno di biocarburanti.
- Nella prima metà del 2015 la bioraffineria raggiungerà la sua massima capacità produttiva, producendo circa 500.000 ton/anno di biocarburanti.



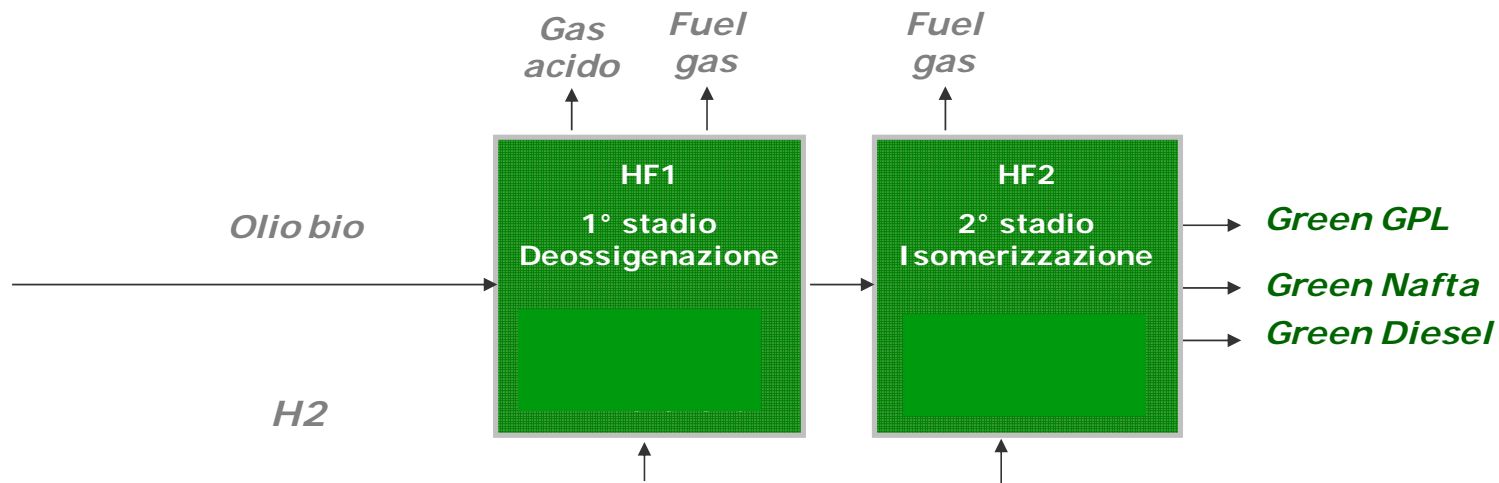
eni

refining & marketing

34

Il “cuore del progetto”: conversione unità HDS in ECOFINING™

- Le due unità di diesel HDS (HF1 e HF2) presenti in raffineria costituiranno i due stadi di reazione dell'unità ECOFINING™:
 - l'unità HF1 sarà utilizzata come sezione di idrodeossigenazione;
 - l'unità HF2, costituirà la sezione d'isomerizzazione.
- L'adeguamento è stato studiato in modo da minimizzare le modifiche agli impianti.



eni

refining & marketing

35

-
- La “Bioraffineria”: STEP 1



eni

refining & marketing

36

Basi di Progetto: STEP 1

Cariche di design

- Biomasse oleose (oli vegetali tipo palma);
- Full range Virgin Naphtha.

Impianti assetto "BIO"

- Modifica delle due unità di desolforazione esistenti in un'unità ECOFINING™, e razionalizzazione delle unità ammine annesse.
- Introduzione della nafta full-range direttamente alla sezione splitter benzine che alimenterà le esistenti unità di isomerizzazione e reforming catalitico.
- Idrogeno necessario fornito da reformer catalitico.
- CTE (COGE) in marcia per produzione di vapore e energia elettrica.

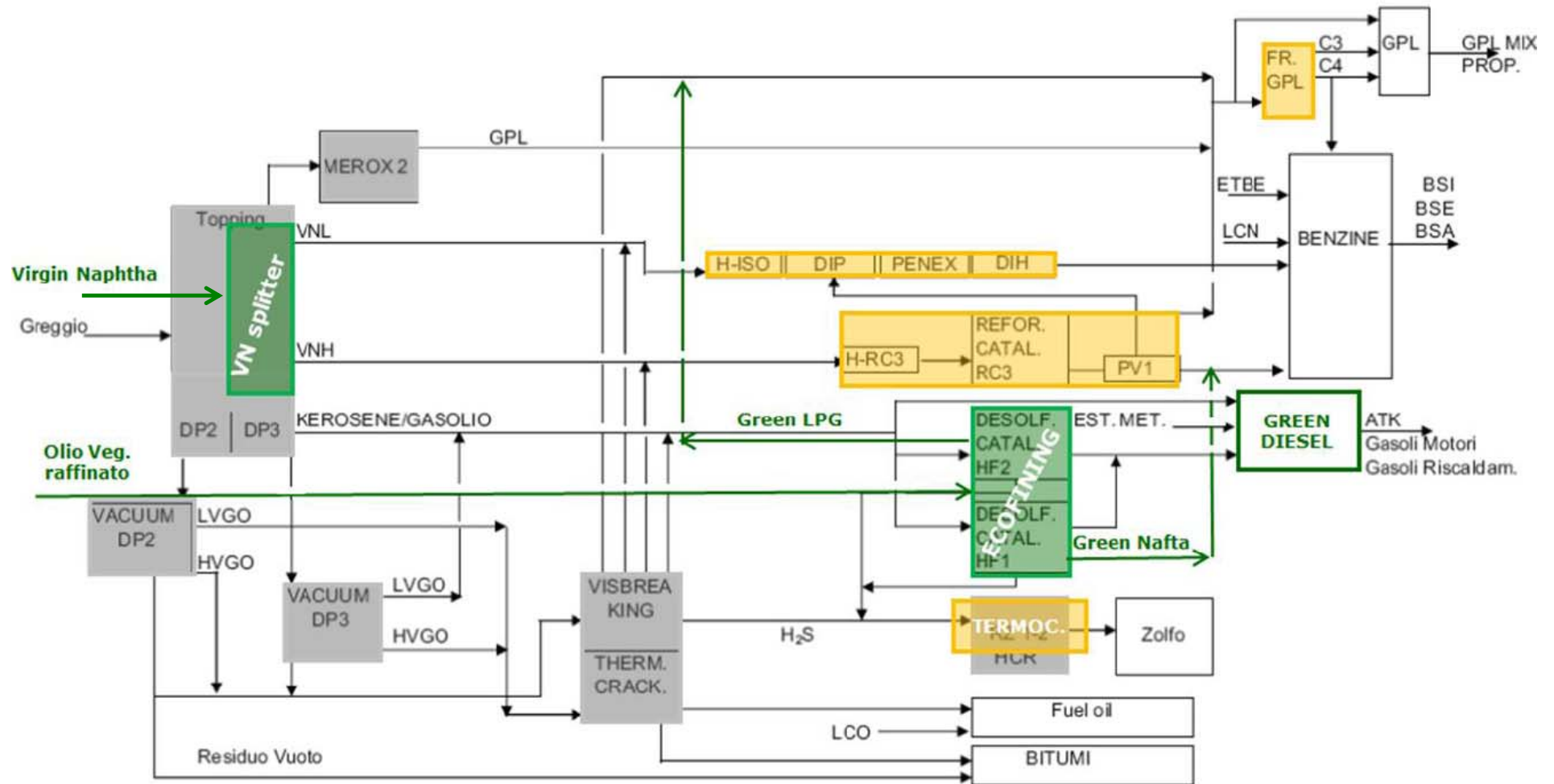


eni

refining & marketing


37

Assetto "BIO": integrazione nello schema attuale – STEP 1



Legenda:

 : Unità non utilizzata in assetto Green;

 : Unità necessaria al ciclo Green, ottenuta dal revamping di unità esistenti;

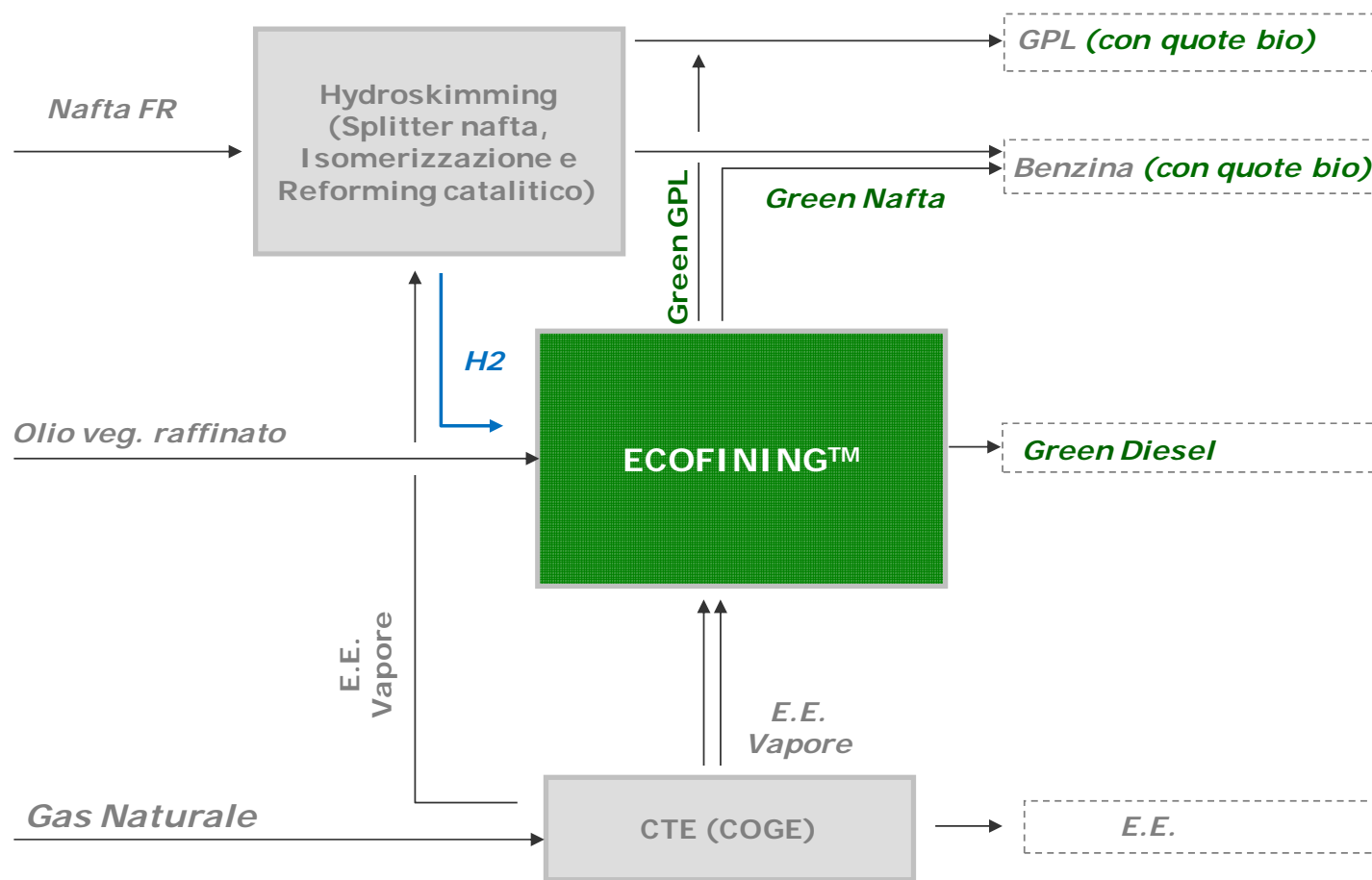
 : Unità in marcia nel ciclo Green senza sostanziali modifiche rispetto all'esistente.



eni

refining & marketing

Schema a blocchi "bioraffineria" STEP 1



La Bioraffineria produrrà oltre 300.000 ton/anno di Green Diesel di elevata qualità oltre a prodotti tradizionali come Benzina Euro 5 e GPL, con quote bio derivanti rispettivamente dal blending con la Green Nafta ed il Green GPL da ECOFINING™.



eni

refining & marketing

Interventi necessari per il nuovo assetto "bio" – STEP 1

- MODIFICA DELLE UNITA' HDS ESISTENTI IN ECOFINING™ (adeguamento treno di scambio, sostituzione catalizzatori e modifica interni reattori).
- ADEGUAMENTO DELL'UNITÀ AMMINE E SOSTITUZIONE DEL MEZZO ASSORBENTE.
- MODIFICHE SEZIONE VN SPLITTER PER ALIMENTAZIONE CON NAFTA FR.
- ADEGUAMENTO SERBATOI DI STOCCAGGIO E LINEE DEDICATE AL NUOVO PROCESSO.

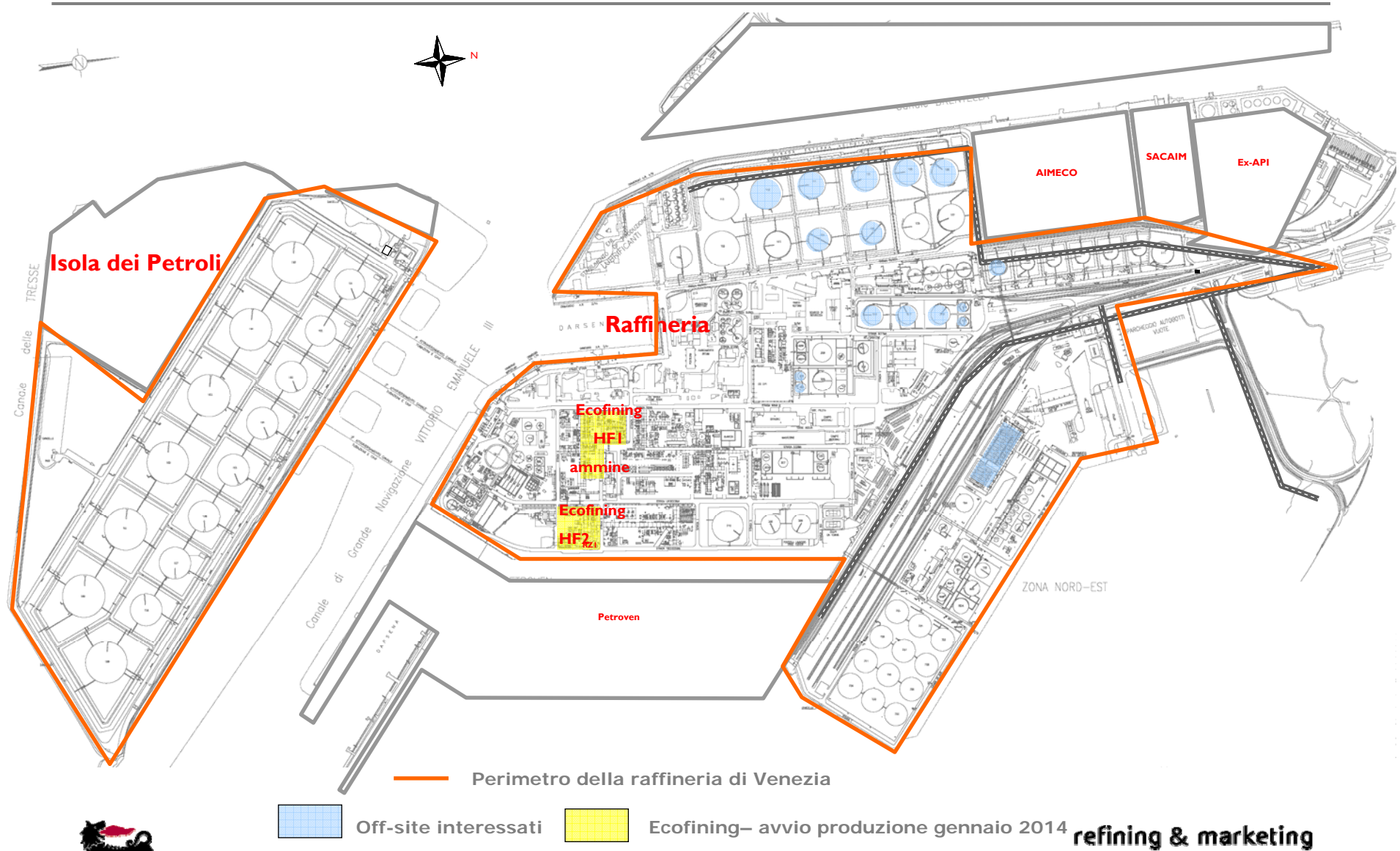


eni

refining & marketing

40

Area d'intervento: Green Refinery STEP 1



-
- La “Bioraffineria”: STEP 2



eni

refining & marketing

42

Basi di Progetto Step 2

Cariche di design

- Oli vegetali;
- Biomasse oleose di seconda generazione (grassi animali, glicerina);
- Gas naturale.

Impianti assetto STEP 2

- Installazione di una nuova unità di produzione idrogeno (Steam Reforming) da 35000 Nm³/h.
- Installazione di un'unità di pretrattamento delle biomasse oleose da 600 kt/y.
- Installazione nuovo compressore di riciclo dell'idrogeno alla sezione di deossigenazione dell'unità Ecofining (ex HF1), per massimizzarne la capacità.

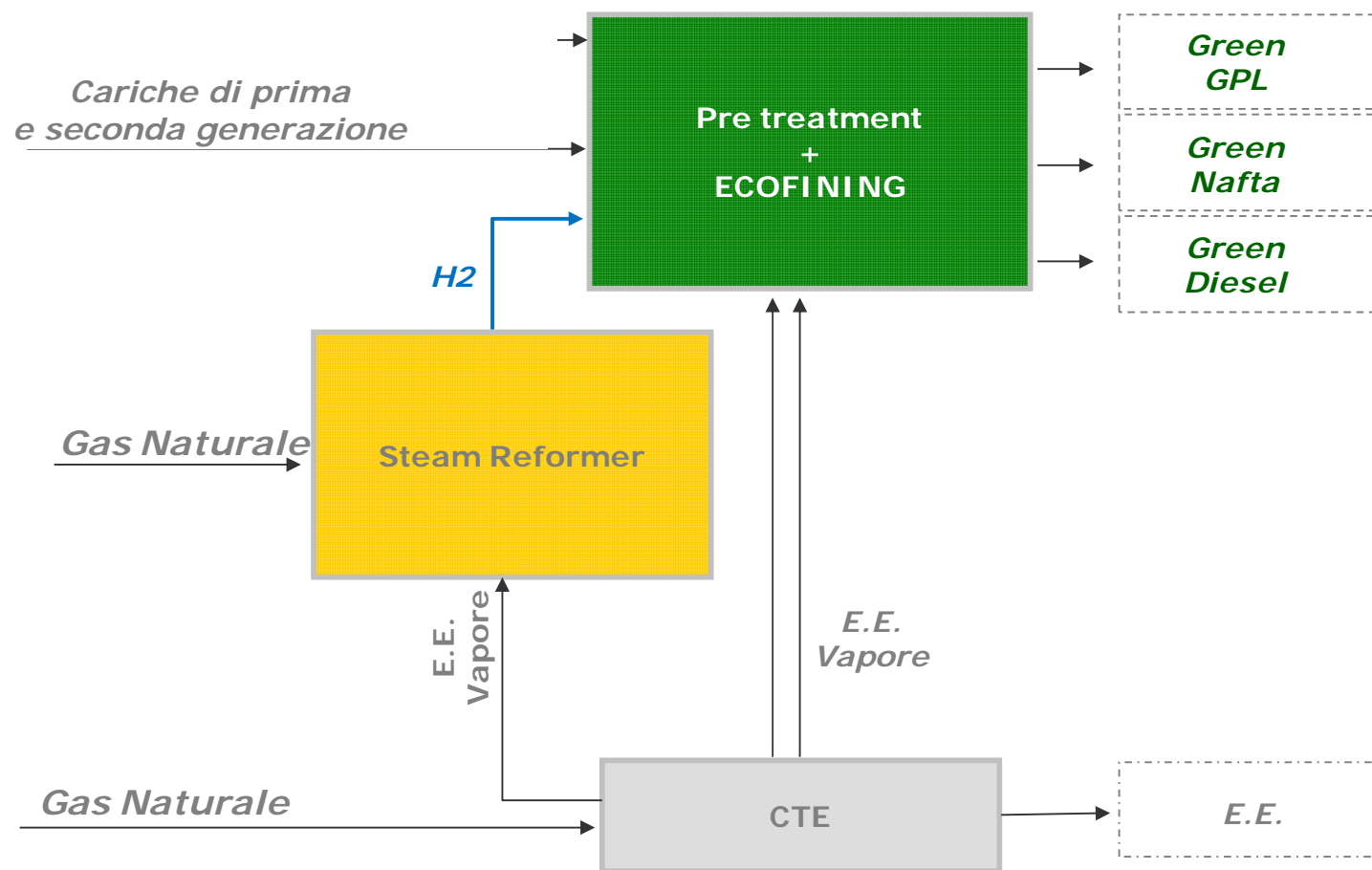


eni

refining & marketing

43

Schema a blocchi "bioraffineria" STEP 2



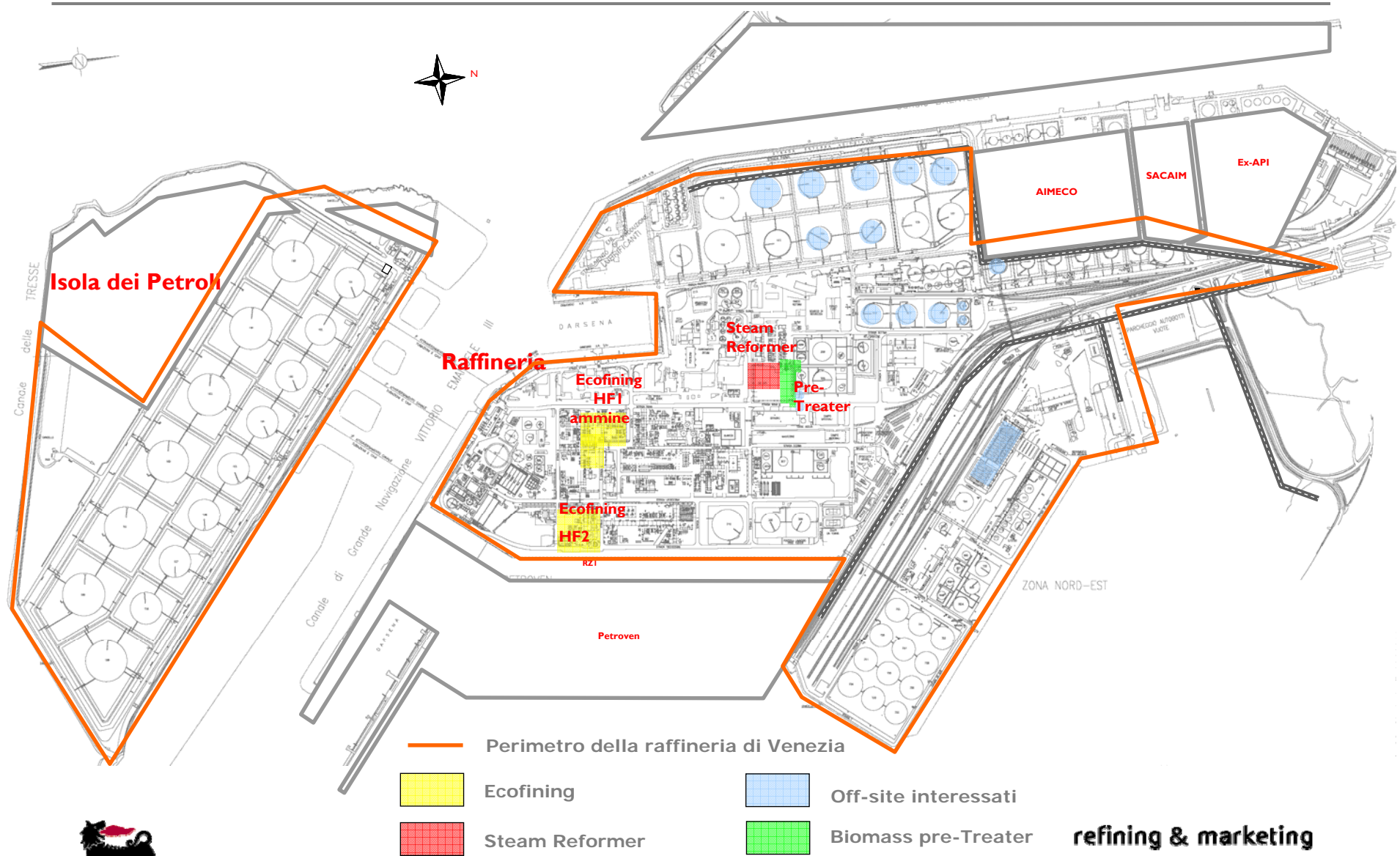
Dal 2015 la Bioraffineria produrrà circa 430.000 ton/anno di Green Diesel e quasi 70.000 ton/anno di basi bio come la Green Nafta ed il Green GPL.



eni

refining & marketing

Area d'intervento: Green Refinery STEP 1



-
- Effetti ambientali attesi



eni

refining & marketing

46

Miglioramenti ambientali attesi per la “Bioraffineria” a regime

- **Riduzione delle emissioni convogliate di inquinanti in atmosfera** dovute al nuovo schema di processo (rispetto alle emissioni della raffineria attuale secondo i criteri definiti dall’AIA):
 - -50% peso di emissioni di NOx;
 - -94% peso di emissioni di SO2;
 - -70% peso di emissioni di PST;
 - -35% peso di emissioni di CO.
- Contributo emissivo della nuova unità di steam reforming per la produzione d'idrogeno, ridotto dall'applicazione di bruciatori Low NOx per la minimizzazione delle emissioni di NOx.



eni

refining & marketing

47