

refining & marketing



Combustibili da fonti rinnovabili: il processo Ecofining

Convegno AIDIC - *dalla “Oil Refinery” alla “Biorefinery”*

M. Trani – Resp. Centro Ricerche eni refining & marketing
San Donato Milanese

Roma – Campus Biomedico

07 novembre 2013

eni

Scenario: Driving force per l'introduzione di bio-componenti nei combustibili per autotrazione

- Ridurre le emissioni di CO₂ in accordo con il protocollo di Kyoto
- Aumentare la sicurezza nell'approvvigionamento fonti energetiche
- Favorire lo sviluppo locale di aree rurali ed isolate
- Aumentare l'efficienza energetica



eni

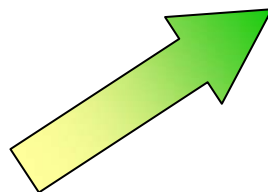
refining & marketing

Diesel da fonti rinnovabili: opzioni disponibili

■ Fonti

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

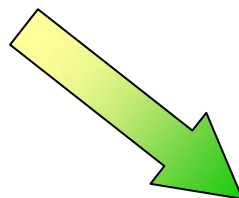
- Olio da alghe
- Altri oli 2° generazione



Biodiesel (FAME)



Ecofining™
(hydrotreating/
isomerizzazione)



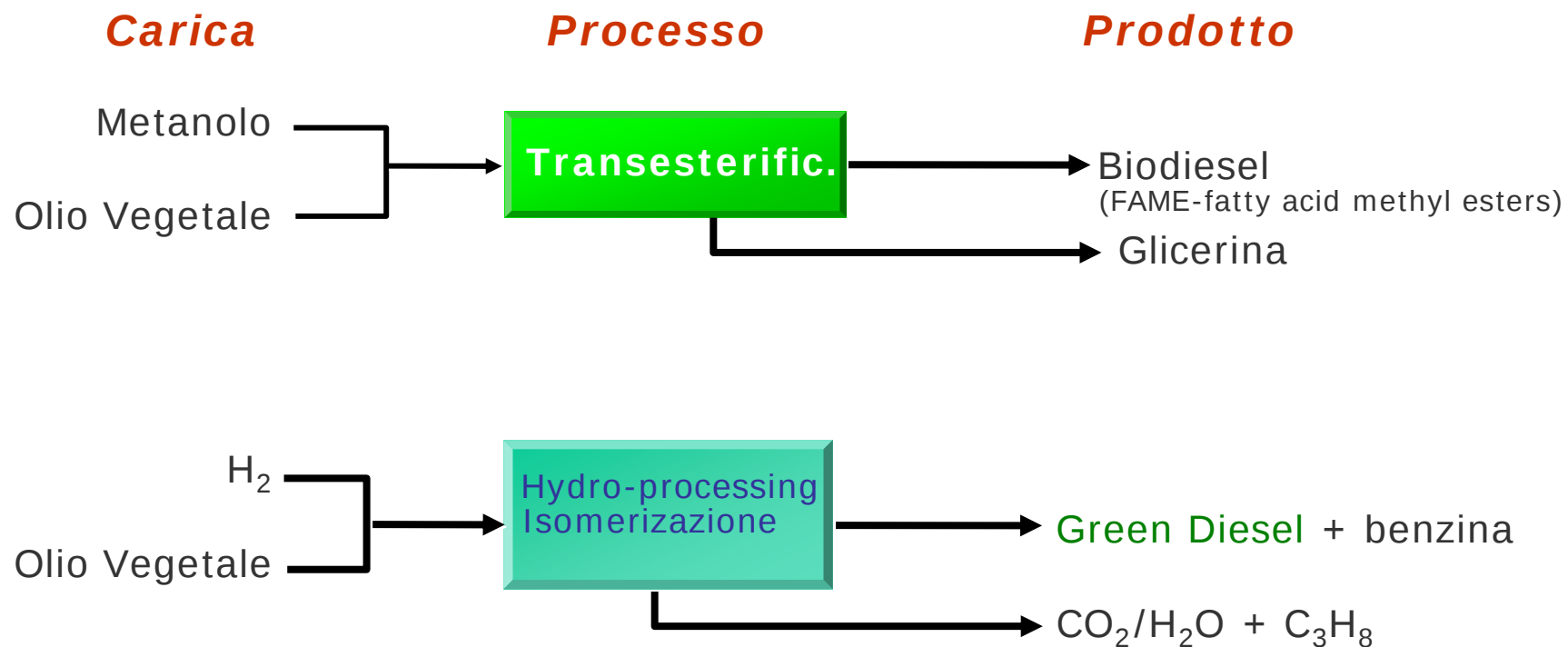
Co-feeding
(hydroprocessing)

refining & marketing



eni

Processi di produzione :FAME , green diesel



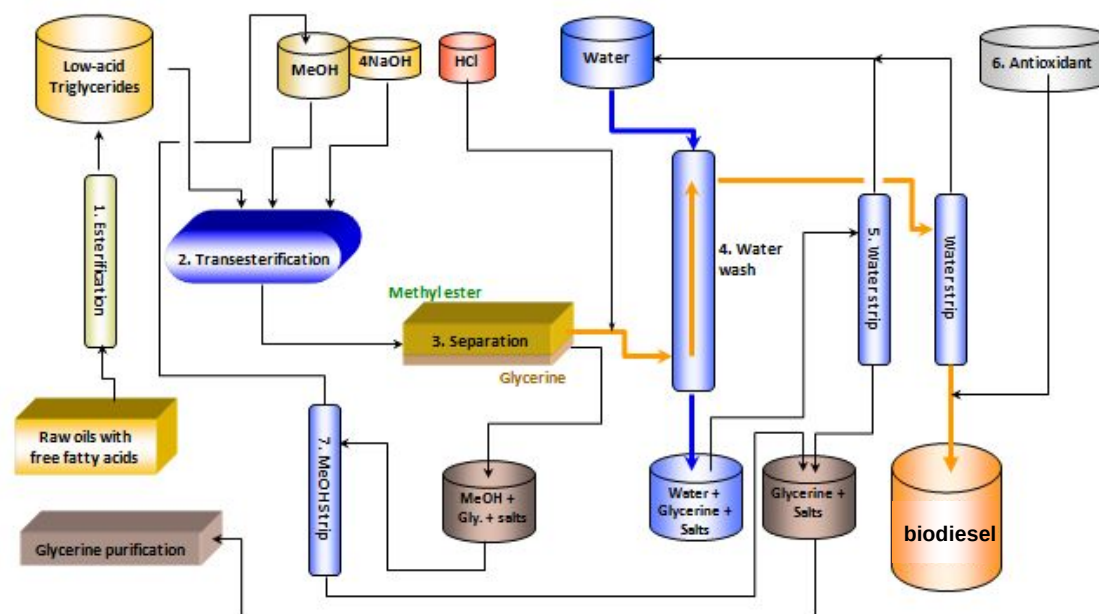
eni

refining & marketing

Biofuels: utilizzo di FAME

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

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



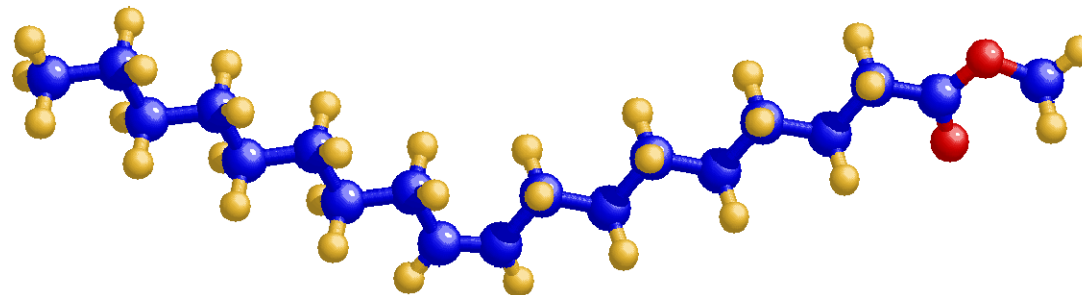
refining & marketing



eni

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

FAME



Stabilità e “proprietà a freddo” scarse

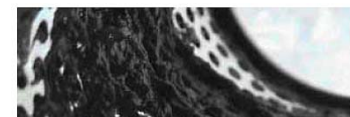
Le caratteristiche cambiano al variare della fonte e del raccolto

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%

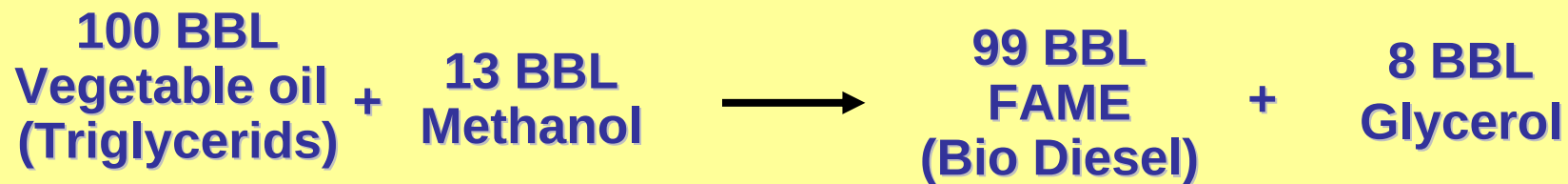


refining & marketing



eni

FAME processo: criticità



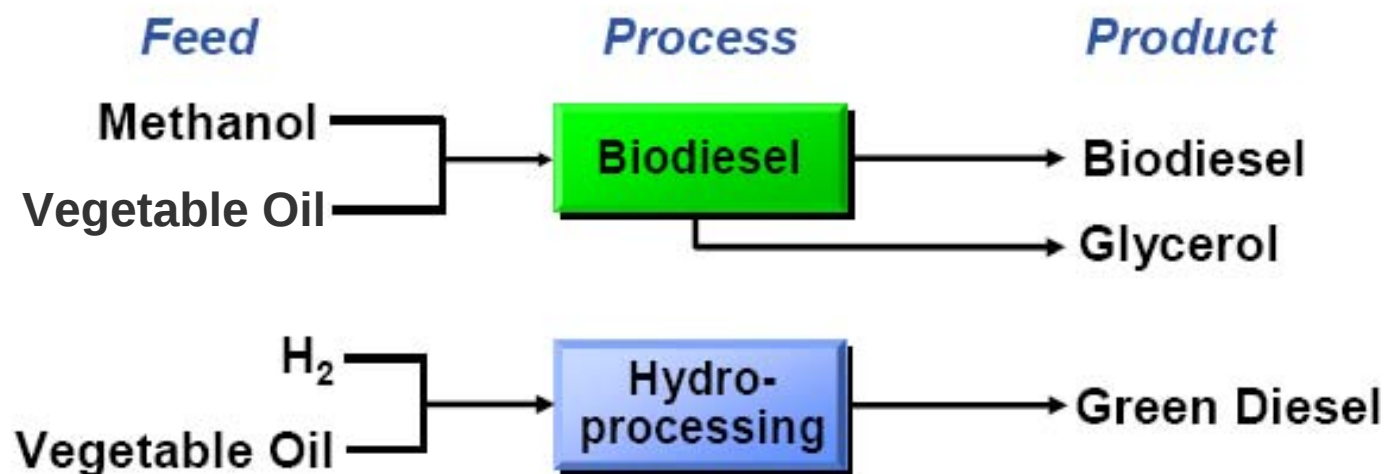
- Impiego di metanolo
- Specifiche stringenti per la carica (free fatty acids, metals, etc.)
- Sottoprodotti di scarso valore (8 % vol. of glicerina)
- Smaltimento di acqua contenente elevate quantità di sali e composti organici (COD elevato)



eni

refining & marketing

Hydrotreated Vegetable Oil vs. FAME



Hydroprocessing
Feedstocks:



Palm oil



Used cooking oil



Animal fat



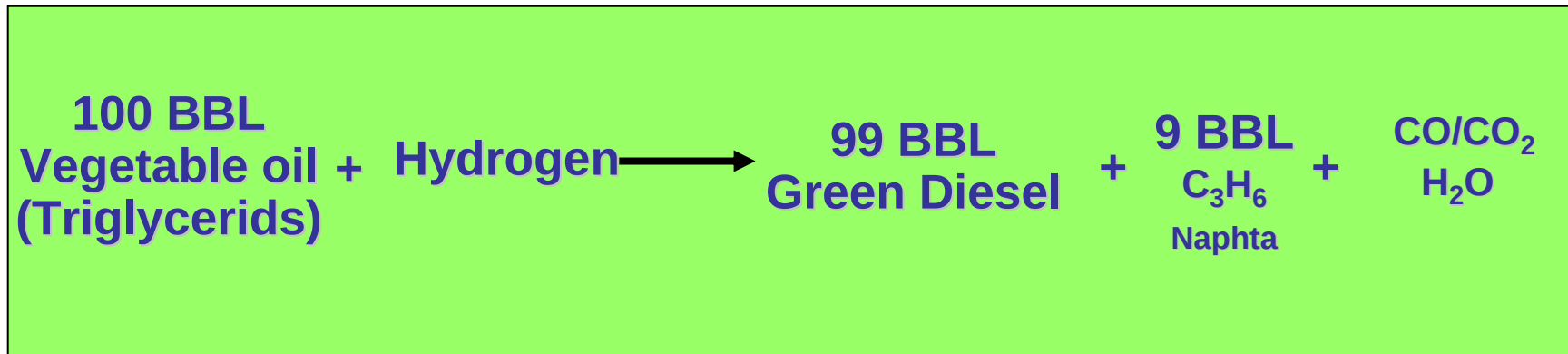
Algal oil

refining & marketing



eni

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

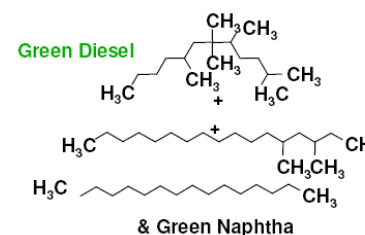
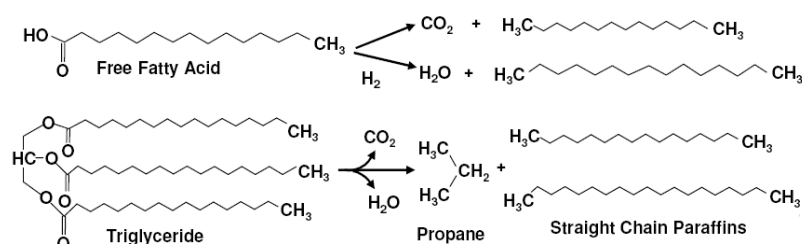
Reazioni:

- Isomerizzazione delle paraffine
- Cracking delle paraffine

Prodotto: Green Diesel

Miscela di normal ed isoparaffine C14-C20 con un opportuno grado di isomerizzazione per traguardare 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	Olio di palma	Olio di palma	Olio di soia	Olio 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

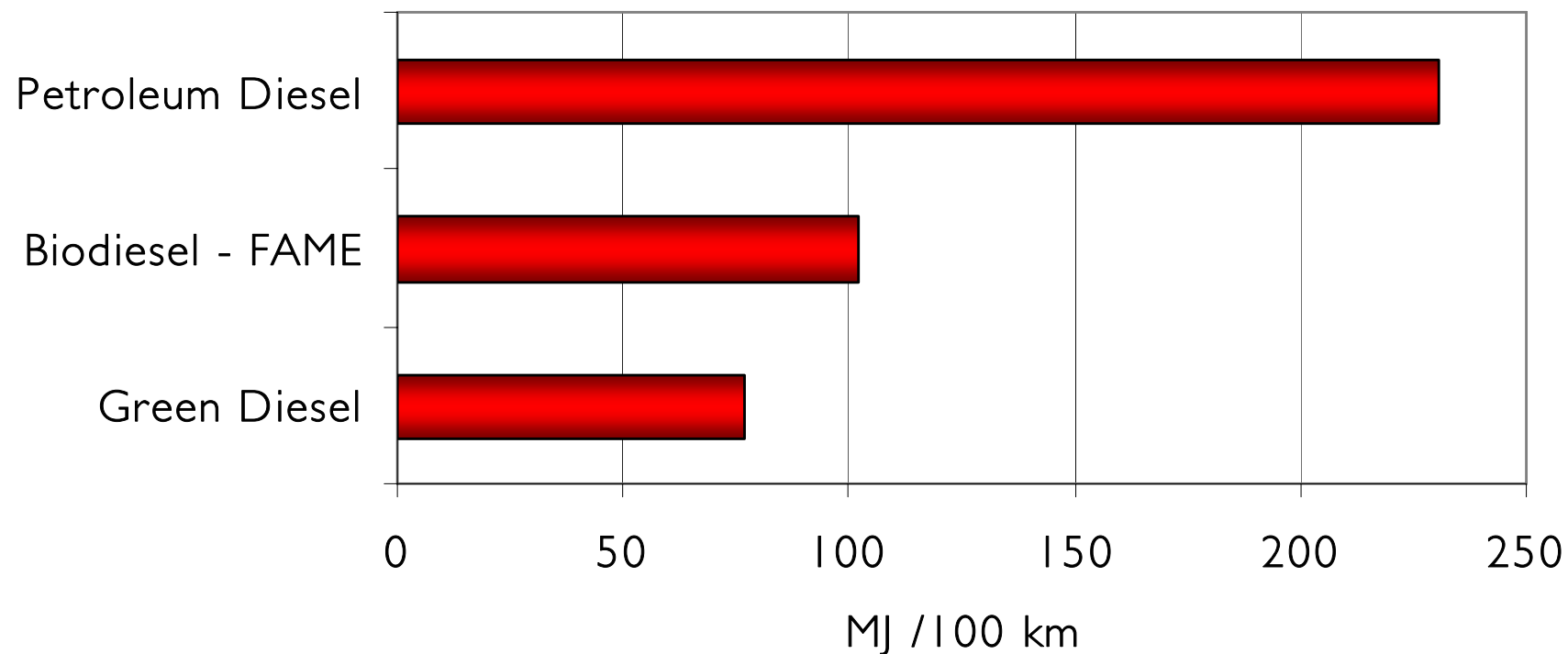


eni

refining & marketing

DAL FAME AL GREEN DIESEL

LCA: Fossil Energy Consumption



Il processo ECOFINING, per la produzione di Green Diesel, comporta un maggiore risparmio di risorse fossili rispetto al processo di produzione di FAME.

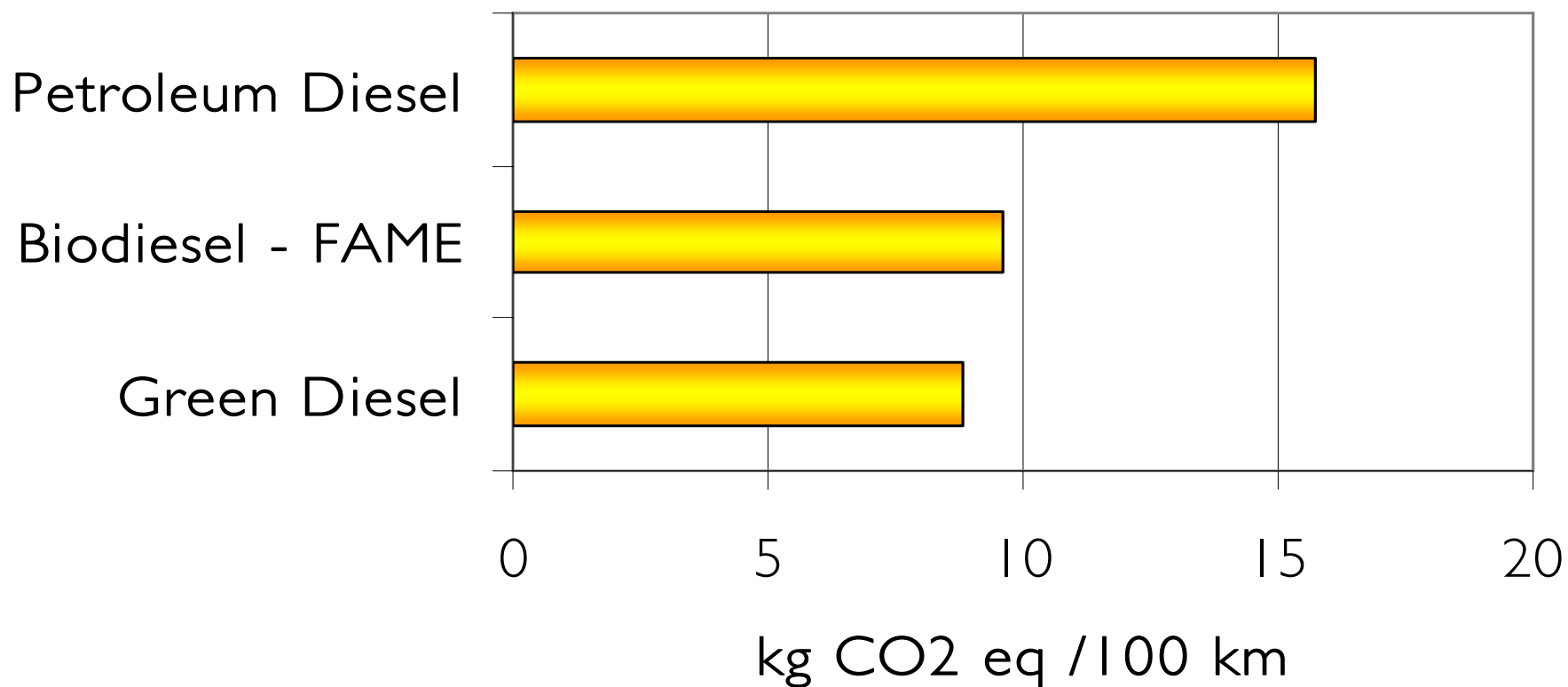


eni

refining & marketing

DAL FAME AL GREEN DIESEL

LCA: Greenhouse Effect



L'impiego di Green Diesel comporta una riduzione delle emissioni di CO₂ superiori a quelle del biodiesel

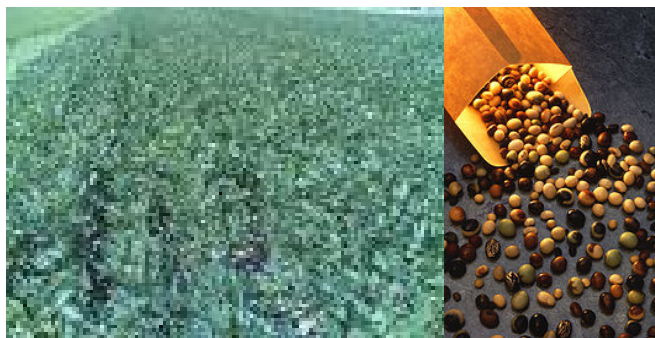


eni

refining & marketing

DAL FAME AL GREENDIESEL

Girasole



Soia

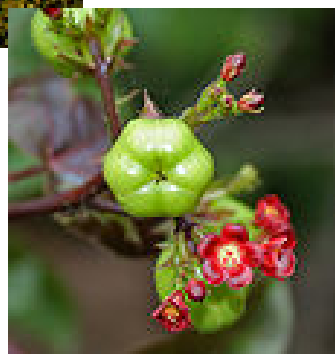


Palma



Colza

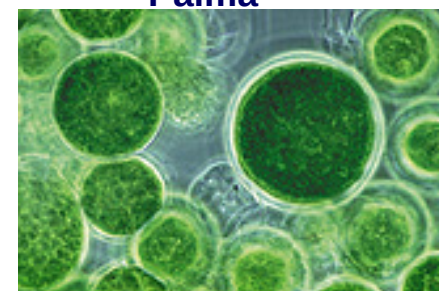
Il GreenDiesel può essere ottenuto da fonti diverse mantenendo una qualità costante.



Jatropha



Oli di cottura e grassi animali



Microalghe

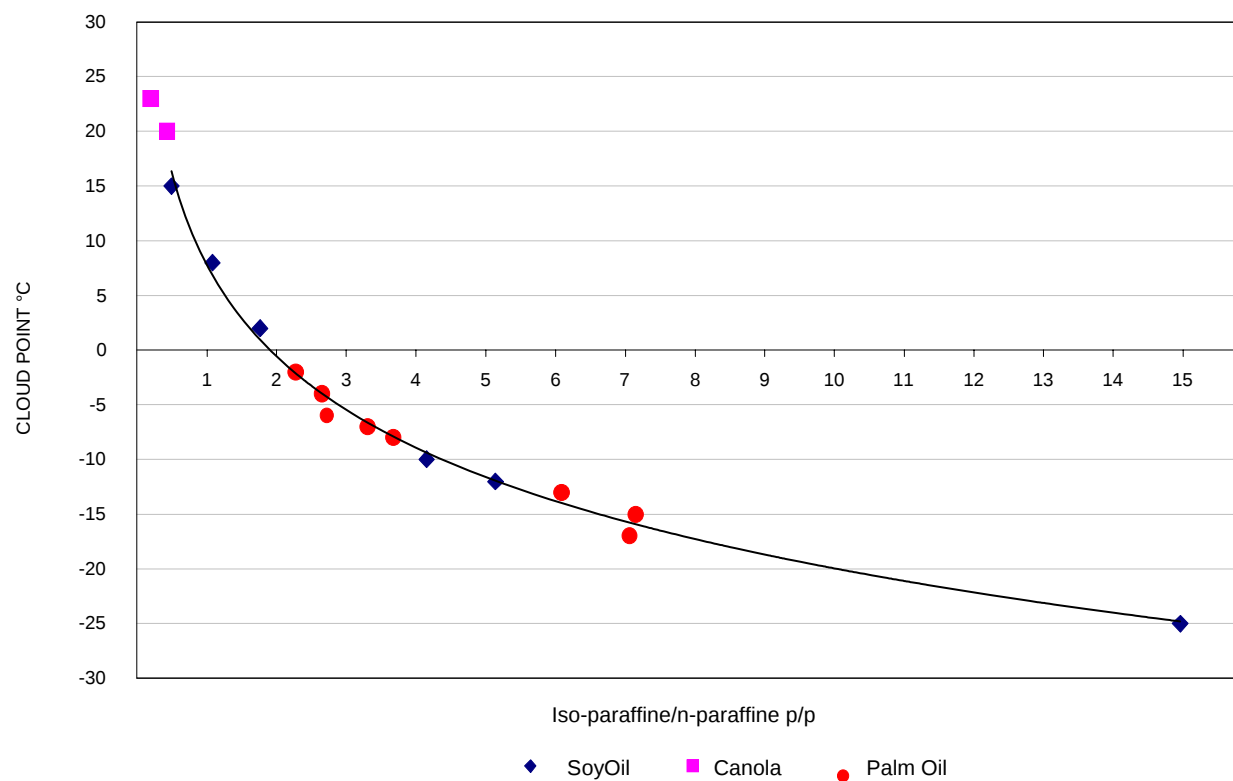
refining & marketing



eni

Flessibilità

Le proprietà a freddo del Green Diesel possono essere opportunamente modulate a seconda delle necessità



eni

refining & marketing

Processo Ecofining™ :Cariche Alternative

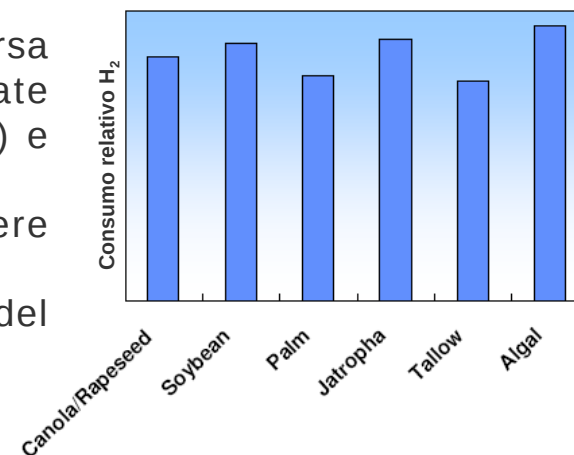
Caratterizzazione cariche alternative per processo Ecofining™

	Oli vegetali raffinati	Grassi animali	Oleine	Oli di sansa acidi	Oli esausti
TAN,mg _{KOH} / g	0,1-1,2	40-60	100-200	50-100	10
Ossigeno	9-15	11-14	12-13	11-14	11-12
Metalli,ppm	1,5-2,5	100-10000	100-500	500-2500	---
Fosforo,ppm	0,2-6,5	20-4000	0-500	100-1500	---
Zolfo,ppm	< 3	10-250	10-200	10-20	10
Azoto,ppm	0,3-1,0	70-5000	15-200	40-50	50-70

Il processo Ecofining può essere applicato a cariche di diversa origine. Le cariche utilizzabili devono, però, essere raffinate per estrarre la sola frazione triglicerica (o acidi grassi liberi) e rimuovere gli inquinanti.

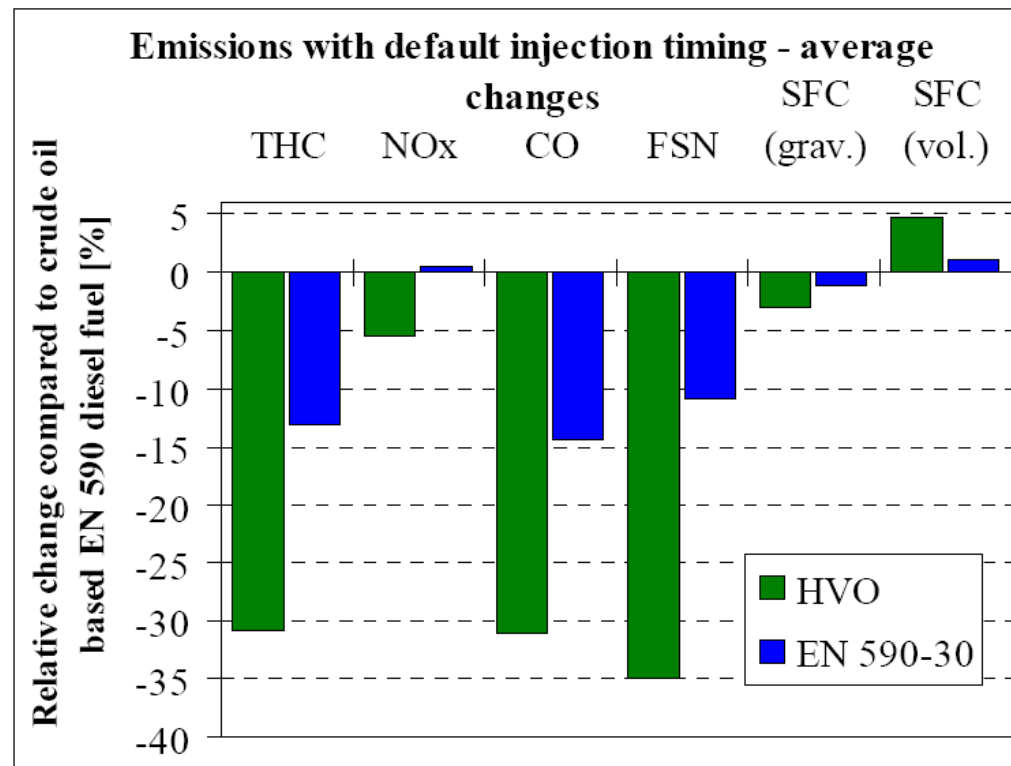
Solo in questo caso la qualità dei prodotti risulta essere indipendente dall'origine della carica.

Cariche maggiormente sature migliorano gli economics del processo.



refining & marketing

Green Diesel come bio-additivo: Impatto sulle emissioni di motore diesel HD



FSN: Filter Smoke Number

SFC: Specific Fuel Consumption

THC: Total HydroCarbon

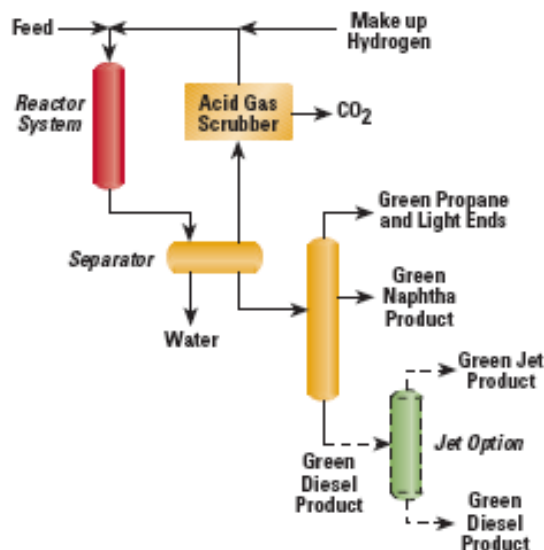
Figure 4. Emissions of HVO and EN 590-30 compared with EN 590 fuel. Average of all speeds and loads with default injection timing.

SAE 2008-01-2500: "Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NOx, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine", H. Aatola, M. Larmi, T. Sarjovaara, Helsinki University of Technology, Seppo Mikkonen, Neste Oil **refining & marketing**



Produzione Jet fuel da fonti rinnovabili [1,2]

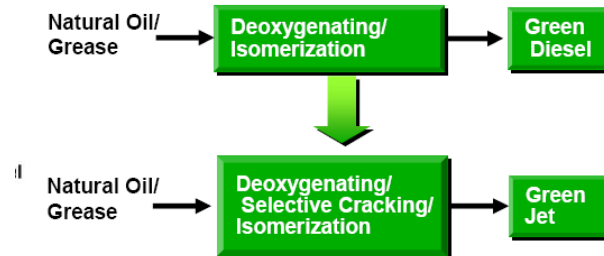
Schema di processo



Conversione di grassi animali e oil vegetali in jet fuel

- per il suo utilizzo non sono necessarie modifiche nelle infrastrutture o al motore
- finora sono state utilizzate più di 40 fonti diverse di oli vegetali e sono stati eseguiti più di 16 voli dimostrativi [1]

Built on UOP Refining Technology



Proprietà	UOP Green Jet	Blend 50 / 50 Green Jet – Jet A-1	ASTM D 7566 Jet A-1 specifiche
Flash point °C	45	46	Min 38
Freeze point °C	-57	-57	Min -47
Potere calorifico MJ / kg	43,9	43,6	Min 42,8
Distillazione (D86) 10 % °C	175	177	Max 205
P.Fin °C	273	272	Max 300
Stabilità termica Filter dP mmHg	0	0	Max 25
Tube deposit rating	1	1	Max 3
Aromatici % vol	< 0,3	8,5	Min 8 Max 25
Zolfo % p	< 0,001	0,05	Max 0,3

[1] J.Rekoske Biofuels: Research and Commercial Applications, Renewable Energy Mediterranean 29 February 2012, Ravenna, Italy

C. Prati, G. Rispoli, Amar Anumakonda Case Study & Value Propositions for Implementing 2nd Generation Biofuels Projects in ERTC 17th Annual Meeting 13 November, 2012 Vienna, Austria



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 di Aromi
- Alto rendimento
- 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

Grazie per la vostra attenzione



eni

refining & marketing

Back up



eni

refining & marketing

Normative europee ed italiane: Direttive di riferimento per i carburanti e combustibili

- Nel **Decreto Legislativo n°28 del 3 marzo 2011** l'Italia recepisce le normative europee relative ai combustibili che promuovono l'uso di prodotti da fonti rinnovabili



- Renewable Energy Directive (2009/28/EC)
 - Obiettivi: Incentivare e regolamentare la produzione di energia a partire da fonti rinnovabili



- Fuel Quality Directive (2009/30/EC)
 - Obiettivi: Definire le linee guida della qualità dei fuels e introdurre un meccanismo inteso a controllare e ridurre le emissioni di gas a effetto serra dovute ai combustibili per trasporti

Le direttive sono indirizzate agli Stati Membri della UE che devono applicarle varando specifiche leggi nel proprio ordinamento.



eni

refining & marketing

Normative europee ed italiane: Cosa prevede la RED

- Al 2020 il 20% dell'energia consumata dovrà provenire da fonte rinnovabile
 - Di questo 20% il 10% dovrà essere impiegato nei trasporti
 - Al 2020 riduzione del 6% delle emissioni di gas serra dai combustibili nei trasporti attraverso l'impiego di biocombustibili
- Le fonti rinnovabili per poter essere definite tali devono rispettare dei criteri di sostenibilità:
 - Essere prodotti garantendo una riduzione nell'emissione dei gas serra che andrà aumentando negli anni fino al 60%
 - Assicurare che i prodotti non siano coltivati in aree naturali protette
- Viene incentivata la produzione e l'ottimizzazione di fonti rinnovabili definite di seconda generazione (scarti, alghe e materiale legnoso da scarti di lavorazione)
 - Questi prodotti possono essere energeticamente contabilizzati con un fattore due nel raggiungere il target del 10% nei trasporti



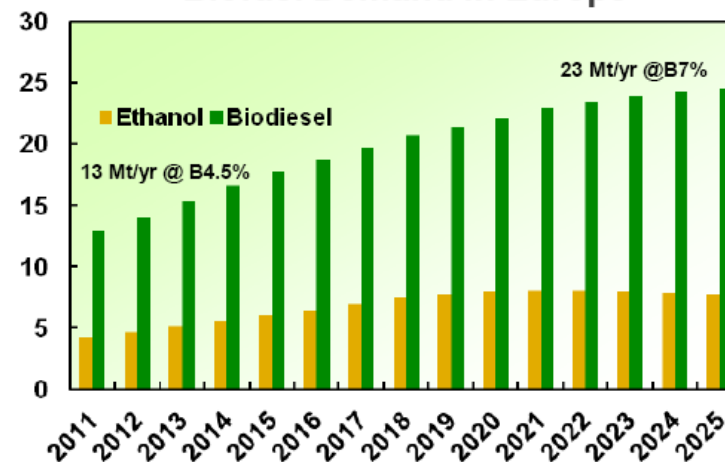
eni

refining & marketing

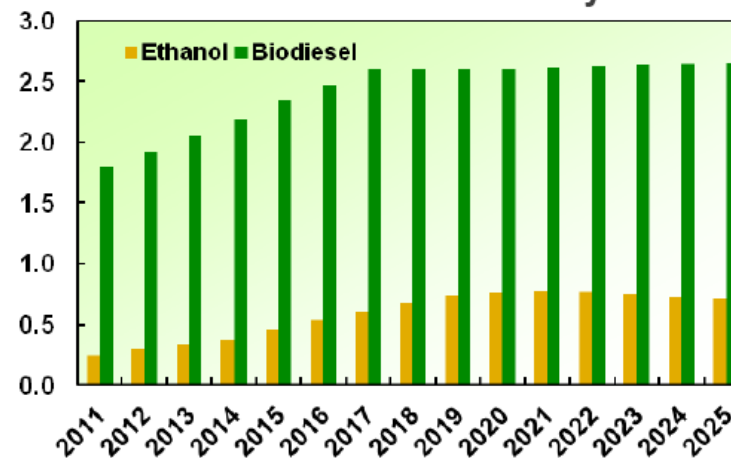
Domanda di Biofuel in Europa e Italia

- A seguito della emanazione delle direttive europee, la domanda di bio-combustibili aumenterà significativamente.
 - La Renewable Energy Directive prescrive che entro il 2020 il 10% dei combustibili da trasporto deve provenire da fonti rinnovabili
- L'aumento di biofuel per la frazione diesel sarà più accentuato rispetto ad altri bio-combustibili quali l'etanolo.
 - Attualmente l'impiego di combustibili da fonti rinnovabili è il 4,5%
- Nel 2011 il consumo di bio-fuels in Italia ha raggiunto 2 Mt

Biofuel Demand in Europe



Biofuel Demand in Italy



refining & marketing