

Valorizzazione heavy oil e frazioni petrolifere pesanti

di Nicoletta Panariti e Sergio Rosi

Rispondendo alle crescenti esigenze ambientali, il Gruppo Eni sta sviluppando una nuova tecnologia, denominata EST, nata dalla collaborazione tra Snamprogetti ed EniTecnologie, che permette di trasformare cariche petrolifere ad alto contenuto di composti contaminanti in distillati di elevata qualità. Tale tecnologia ha ottenuto il premio per "Prodotti e processi chimici puliti", nell'ambito della Prima Giornata Nazionale della Chimica Verde organizzata dal Consorzio Interuniversitario Nazionale "La Chimica per l'Ambiente".

È prevedibile che l'industria della raffinazione sarà nei prossimi anni sottoposta a cambiamenti significativi, sulla spinta di diverse esigenze: l'emergere di nuovi bisogni e lo spostamento della domanda verso nuovi prodotti, la riduzione della domanda di olio combustibile, l'inseverimento delle normative sulla qualità dei carburanti e dello stesso olio combustibile, il probabile allargamento della forchetta di prezzo tra oli leggeri e pesanti. Tutti questi aspetti, uniti alla disponibilità di ingenti riserve di greggi pesanti e bitumi da oil sands, potranno determinare le condizioni per l'affermarsi di tecnologie in grado di sfruttare al meglio questo tipo di riserve.

Le tecnologie attualmente sul mercato non sono in grado di ottenere una reale *deep conversion* delle cariche petrolifere pesanti: infatti nessuna di esse permette di azzerare o, almeno, di ridurre significativamente la produzione di olio combustibile. Dal punto di vista dell'impatto ambientale, l'utilizzo di olio combustibile in centrali di potenza pone grossi problemi, a causa degli eteroatomi presenti nei greggi e concentrati nelle frazioni più pesanti (in particolare metalli, zolfo ed azoto), che conducono inevitabilmente all'emissione in atmosfera di prodotti altamente inquinanti.

L'attività di R&D del Gruppo Eni nel campo dell'*upgrading* di frazioni petrolifere pesanti e heavy oil ha sviluppato un nuovo processo, denominato EST (Eni Slurry Technology), basato sull'idrogenazione del residuo in presenza di catalizzatori in fase slurry, e riciclo del catalizzatore disperso insieme alla

N. Panariti, EniTecnologie SpA - Via Maritano, 26 - 20097 San Donato Milanese (MI); S. Rosi, Snamprogetti SpA - Viale De Gasperi, 16 - 20097 San Donato Milanese (MI). npanariti@enitecnologie.eni.it



parte più pesante del prodotto di reazione. Lo schema permette di ottenere la conversione pressoché completa di cariche petrolifere pesanti (viene praticamente azzerata la produzione di olio combustibile), ed offre significativi vantaggi in termini di rese e qualità dei prodotti ottenuti (eccellente rimozione degli eteroatomi presenti nelle cariche quali, in particolare, metalli e zolfo). Lo sviluppo della tecnologia EST è condotto congiuntamente da Snamprogetti ed EniTecnologie, utilizzando un impianto pilota che prevede tutte le sezioni critiche individuate nello schema di processo.

L'unità, realizzata in EniTecnologie, ha già alle spalle diverse migliaia di ore di marcia in continuo, ed ha permesso di raccogliere una considerevole quantità di dati da utilizzare nella successiva fase di sviluppo del processo. La progettazione da parte di Snamprogetti di un impianto dimostrativo avente la capacità di 8,5 t/h, è in corso.

Stato dell'arte delle tecnologie di upgrading

I sistemi attualmente più diffusi per trattare i residui petroliferi sono classificabili in due tipologie: i processi termici (visbreaking in Europa e coking in Nord e Centro America) e quelli idrogenanti. I primi offrono notevoli vantaggi in termini di flessibilità, poiché sono in grado di trattare cariche contenenti elevati livelli di contaminanti, ma producono distillati di pessi-

ma qualità e soprattutto generano notevoli quantità di combustibili di basso valore (fuel oil e coke) il cui mercato si sta riducendo. Le tecnologie di idrogenazione permettono di superare in gran parte questi inconvenienti, tuttavia presentano diverse limitazioni sulla flessibilità, che ne rendono problematica l'applicazione al trattamento di cariche petrolifere particolarmente "pesanti" (ovvero ad alta densità e ricche di composti inquinanti).

Le tecnologie a letto fisso attualmente impiegate non sono infatti in grado di trattare convenientemente frazioni petrolifere ad alto contenuto di metalli, asfalteni ed eteroatomi (zolfo, azoto ecc.), principalmente a causa della disattivazione dei catalizzatori. Soluzioni tipo "ebullating bed" forniscono prestazioni interessanti anche con cariche relativamente pesanti, ma risultano tecnologicamente molto complesse e costose.

I processi di idrotrattamento operanti con catalizzatori in fase slurry possono costituire un'interessante alternativa poiché, rispetto alle tecnologie citate, uniscono i vantaggi di un'elevata flessibilità rispetto alle cariche ad elevate prestazioni in termini di conversione ed *upgrading* della carica. I processi slurry infatti operano con particelle di catalizzatore molto piccole ed efficacemente disperse, con notevoli vantaggi in termini di attività idrogenante dovuti all'estrema facilità di contatto tra carica, idrogeno e catalizzatore.

La reazione di conversione è caratterizzata dalla rottura dei legami C-C e C-eteroatomo delle molecole pesanti presenti nella carica, con formazione di radicali liberi che vengono successivamente saturati via idrogenazione catalitica. Il catalizzatore è generalmente costituito da molibdenite microcristallina (MoS_2) finemente dispersa, che viene solitamente generata *in situ* per decomposizione termica di un precursore olio-solubile a base di Mo (è stato infatti ampiamente dimostrato come questo elemento presenti un'attività idrogenante superiore rispetto ad altri metalli di transizione quali Ni, V, Co, Fe, ...). Il catalizzatore non promuove il cracking, che è esclusivamente di tipo termico, bensì attiva le reazioni di idrogenazione promuovendo così l'*upgrading* della carica, in modo da rimuovere la gran parte dei contaminanti presenti.

Un altro aspetto di fondamentale importanza è quello relativo al fatto che l'aggiunta di idrogeno impedisce che i radicali prodotti possano ricombinarsi e nel tempo portare alla formazione di coke attraverso reazioni di condensazione dei cluster aromatici (Figura 1).

Come in tutti i processi di conversione delle frazioni petrolifere pesanti, anche in questo caso la produzione massima di distillati è limitata dalla stabilità del prodotto non convertito, vale a dire dalla possibilità che gli asfalteni presenti nella carica possano precipitare e dar luogo a fenomeni di fouling e formazione di coke. Inoltre, lo sviluppo industriale dei processi slurry basati sull'impiego di molibdeno è condizionato dalla

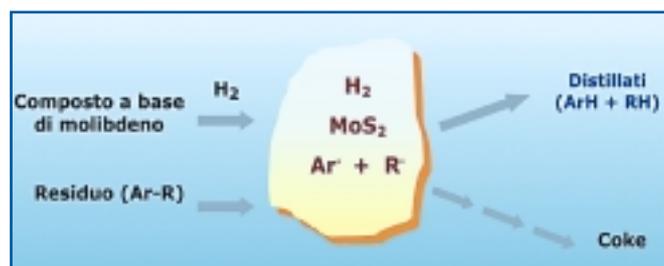


Figura 1 - Schema della reazione di idroconversione in presenza di catalizzatore disperso

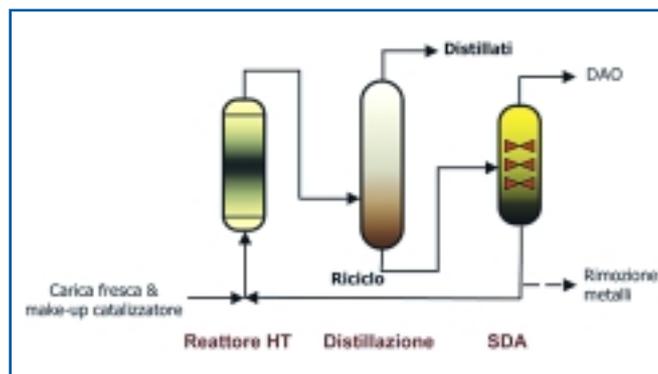


Figura 2 - Schema semplificato del processo EST

necessità di ottimizzare il ciclo di vita del catalizzatore. L'utilizzo dello stesso in condizioni "once-through" è economicamente proponibile solo per concentrazioni inferiori a 100-200 ppm. L'impiego di concentrazioni più elevate, che sono d'altro canto irrinunciabili per ottenere buone prestazioni in termini di qualità dei prodotti, comportano necessariamente il recupero e riciclo del catalizzatore, fase che richiede generalmente soluzioni complesse da un punto di vista impiantistico.

L'approccio della ricerca Eni: il processo EST

L'attività di R&D del Gruppo Eni nel campo dei processi slurry per la conversione di residui petroliferi nasce all'inizio degli anni Novanta. Nella prima fase della ricerca sono stati approfonditi gli aspetti chimici e chimico-fisici della reazione, ed è stata inoltre effettuata una considerevole attività di screening di catalizzatori. I risultati conseguiti sono stati estremamente utili per conoscere i limiti del sistema e proporre quindi uno schema innovativo di processo che consente di superare le limitazioni che hanno finora frenato lo sviluppo su scala industriale dei processi slurry, evidenziate in precedenza.

Il punto-chiave di questa nuova tecnologia sta infatti nel recupero e conseguente riciclo del catalizzatore attraverso una soluzione estremamente semplice e relativamente poco costosa. Il cuore del processo è costituito da un reattore di idrotreatment (HT) nel quale la carica pesante subisce un trattamento di idrogenazione in condizioni *mild*, limitando la conversione a distillati ma garantendo alla frazione non convertita un sufficiente margine di stabilità. L'idrotrattamento è condotto in presenza di diverse migliaia di ppm di un catalizzatore a base di molibdeno finemente disperso nella massa liquida in modo da promuovere le reazioni di *upgrading* (demetallazione, desolfurazione, deazotazione, deossigenazione e riduzione del residuo carbonioso).

La frazione non convertita in uscita dall'unità HT è inviata ad una sezione di frazionamento; il prodotto di fondo della colonna di frazionamento è quindi inviato ad una sezione di Solvent DeAsphalting (SDA) per recuperare l'olio deasfaltato e demetallato (DAO), mentre la corrente asfaltenica, contenente tutto il catalizzatore, torna all'unità HT per essere riprocessata insieme ad altra carica fresca (Figura 2).

Dopo un certo numero di ricicli, si raggiunge una condizione di stato stazionario che consente di raggiungere livelli di conversione pressoché totali, superando il tradizionale limite dei classici processi di conversione termica (visbreaking) e termico-idrogenante (hydrocracking), ovvero la perdita di stabilità del prodotto di reazione e quindi la deposizione di coke.

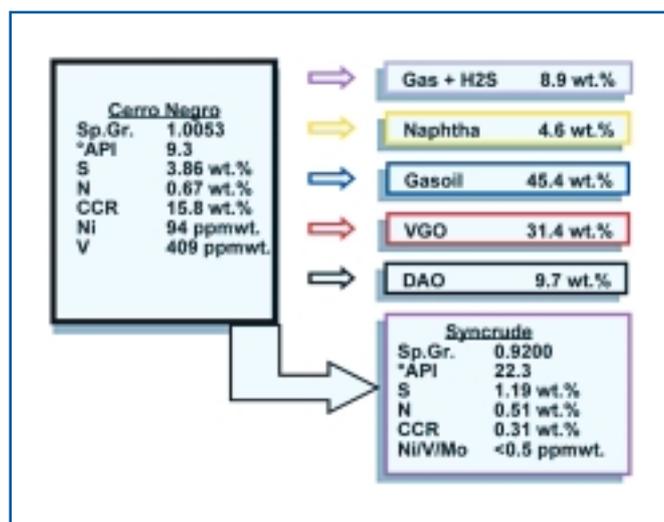


Figura 3 - Performance del processo EST su un heavy oil venezuelano

L'attività sperimentale svolta ha permesso di dimostrare che il solfuro di molibdeno riciclato conserva inalterate le proprie caratteristiche sia morfologiche sia strutturali, cosicché l'attività catalitica si mantiene a livelli elevati anche dopo lungo tempo.

Pur non presentando problemi legati alla disattivazione del catalizzatore, il processo richiede tuttavia una piccola quantità di spurgo della corrente asfaltenica di riciclo per rimuovere i solidi che si formano durante la reazione per effetto della demetallazione della carica e che tendono ad accumularsi. La quota di spurgo richiesta dal sistema è quindi funzione delle caratteristiche della carica, e soprattutto dipende dalla concentrazione di metalli in essa contenuti: in generale, comunque, lo spurgo richiesto è inferiore al 2%, e di conseguenza la necessità di *make-up* del catalizzatore è molto bassa.

Status della tecnologia

La validità tecnica del processo EST è stata in un primo tempo dimostrata in EniTecnologie attraverso un'attività sperimentale condotta a livello di laboratorio (microreattore ed impianto bench scale).

I risultati ottenuti in questa fase hanno permesso di accertare la flessibilità del processo rispetto a diverse tipologie di cariche pesanti, oltre a fornire una prima base di dati sperimentali da utilizzare per la valutazione tecnico-economica preliminare della tecnologia che, essendo risultata ampiamente positiva, ha giustificato il passaggio alla scala pilota.

L'impianto, avente una capacità di 2-3 kg/h in continuo, è stato completato nel 1999 ed è stato esercito con successo per molti mesi processando cariche diverse: prodotto da fondo distillazione sotto vuoto da greggi Ural, Arabian Heavy e Gorgoglione (bacino Tempa Rossa in Basilicata) e un heavy oil venezuelano (Cerro Negro). In tutti i casi è stata confermata la validità tecnica dello schema, soprattutto per quanto concerne la vita del catalizzatore, la riciclabilità degli asfalteni e la quantità di spurgo necessaria.

I risultati dell'attività sperimentale condotta hanno dimostrato che la tecnologia EST è in grado di convertire pressoché completamente anche cariche particolarmente pesanti e ricche di contaminanti. Il prodotto ottenuto, di densità notevol-

mente ridotta, risulta completamente privo di metalli e, naturalmente, di asfalteni; anche gli altri inquinanti (zolfo, azoto ecc.) presentano concentrazioni molto basse rispetto alla carica di partenza (Figura 3).

Superata con successo la fase di sperimentazione su pilota, Eni ha avviato l'ultimo stadio dello sviluppo della tecnologia EST, approvando un progetto che porterà alla realizzazione dell'impianto dimostrativo.

Vantaggi della tecnologia

I principali vantaggi della tecnologia EST, ampiamente dimostrati dall'attività di ricerca svolta, si possono così sintetizzare:

- conversione pressoché totale delle cariche trattate (>98%);
- eccellente flessibilità sulla carica;
- eccellente flessibilità sullo slate di prodotti;
- ottimizzazione dell'utilizzo di idrogeno;
- minimo consumo di catalizzatore;
- buona qualità dei prodotti.

L'analisi economica è stata condotta su "case studies" specifici, al fine di valutare la competitività della tecnologia EST nei confronti sia delle tecnologie di hydrocracking a letto ebullato sia rispetto al delayed coking. I risultati delle valutazioni mostrano che l'applicazione del processo EST nei diversi casi esaminati produce valori di redditività significativamente superiori rispetto a quelli ottenuti applicando le tecnologie convenzionali sopra citate.

Pertanto, l'EST può rappresentare una tecnologia in grado di favorire lo sfruttamento di riserve di oli pesanti (ed eventualmente di fonti fossili non convenzionali come ad esempio oil sands canadesi), assicurando la disponibilità di riserve strategiche aggiuntive di idrocarburi in alternativa ai greggi convenzionali.

Bibliografia

- [1] A. Delbianco *et al.*, Development of a More Efficient Use of Dispersed Mo-based Catalysts to Upgrade Heavy Feedstocks, Preprints, ACS Div. of Petr. Chem., **40(4)**, 743, August 1995.
- [2] A. Delbianco *et al.*, *Chemtech*, November 1995, 35.
- [3] A. Delbianco *et al.*, Upgrading Activity of Recycled Mo-based Dispersed Catalysts, Preprints, ACS Div. of Petr. Chem., March 1997, **42(2)**, 484.
- [4] A. Delbianco *et al.*, Progress in Slurry Processes for Heavy Feedstocks Upgrading, 15th World Petroleum Congress, Beijing (China), 12-16 Oct. 1997.
- [5] S. Rosi *et al.*, Slurry-phase Hydroconversion of Heavy Feedstocks: a Novel Approach, Middle East Petrotech 98, Conference Proceedings, 285.
- [6] R. Montanari *et al.*, A Challenge to Sweep-out Contaminants from Heavy Residues, Petrotech 99, New Delhi, January 9-12, 1999.
- [7] N. Panariti *et al.*, *Applied Catalysis*, 2000, **204**, 203.
- [8] N. Panariti *et al.*, *Applied Catalysis*, 2000, **204**, 215.
- [9] R. Montanari *et al.*, A Challenge to Sweep-out Contaminants from Heavy Residues, 16th World Petroleum Congress, Calgary (Canada), June 12-16, 2000.
- [10] R. Montanari *et al.*, Zero Refinery Fuel Oil: a Reality Using Eni Slurry Technology, 2nd International Conference on "Oil Refining & Petrochemicals in Middle East, Dubai, 4-5 November 2000.