



di Ferruccio Trifirò

POLO VERDE A MARGHERA: FORSE RIPARTE UNA NUOVA CHIMICA

L'attuale raffineria di Marghera sarà modificata nei prossimi due anni per poter utilizzare come materia prima oli vegetali anziché petrolio allo scopo di ottenere biocarburanti, in gran parte diesel, GPL e, in minore quantità, benzina e cherosene. I biocarburanti saranno ottenuti per idrogenazione dell'olio vegetale ed idroisomerizzazione successiva.

È stata annunciata la trasformazione della raffineria eni di Marghera in bioraffineria, dove come materia prima non verrà più utilizzato il petrolio, ma oli vegetali e grassi animali [1]. Il progetto, che prevede un investimento stimato in circa 100 milioni di euro, rappresenta il primo caso al mondo di riconversione di una raffineria convenzionale in bioraffineria ed è fondato sulla tecnologia "Ecofining", brevettata e sviluppata da eni insieme all'azienda americana UOP [2-5].

La raffineria verde partirà con una prima fase di conversione degli impianti esistenti (revamping) che sarà avviata nel secondo trimestre del 2013 e completata entro la fine dello stesso anno; in questo periodo sarà utilizzato l'impianto già esistente di produzione di idrogeno e saranno modificati alcuni vecchi impianti e costruiti di nuovi. La produzione di biocarburanti sarà avviata da gennaio 2014 e crescerà progressivamente a fronte dell'entrata in esercizio di nuovi impianti, in particolare con un'ulteriore produzione di idrogeno, che saranno completati nel primo semestre del 2015.

Mentre in Europa c'è una sovracapacità di raffinazione e nel 2011 sono stati chiusi 11 impianti e altre nuove chiusure sono previste, in eni stanno già pensando a come utilizzare impianti in sovracapacità in modo alternativo per ottenere prodotti nuovi o di alta qualità e mantenere così l'occupazione. In particolare la raffineria di Marghera ha già diminuito la sua capacità di produzione e sono stati persi 130 milioni di euro in tre anni, mentre con la nuova trasformazione non dovrebbero esserci più perdite e saranno occupati 180 dei 300 addetti attuali.

La produzione di HVO (Hydrogenated vegetable oil) a Marghera, dove il prodotto principale sarà il "diesel verde", coprirà il 50% delle esigen-

ze di diesel dell'eni, con una prima produzione di 300 milioni di t/a e poi nel 2015 di 500 milioni di t/a. La materia prima, l'olio di palma, arriverà via nave dalla Malesia e dall'Indonesia, mentre successivamente saranno utilizzati anche oli non di tipo alimentare, come oli di scarto da industrie alimentari, oli e grassi animali, oli esausti, olio da coltivazioni energetiche come jatropha e alghe.

Si spera che in futuro a partire da questi biocarburanti si potrà arrivare a bio-tensioattivi, bio-solventi, bio-vernici, bio-collanti, bio-inchiostri, bio-resine, bio-polimeri, bio-plasticanti e bio-plastiche e quindi ad una nuova chimica.

Il "diesel verde" prodotto con il processo "Ecofining" viene ottenuto idrogenando l'olio a paraffine C16-C18 con coproduzione di propano, diversamente dal "biodiesel" (FAME), quello che si ottiene per transesterificazione di oli con metanolo e formazione dell'estere metilico degli acidi grassi e coproduzione di glicerina. Il processo Ecofining si realizza in due stadi: l'idrogenazione degli oli e l'idrocracking e/o isomerizzazione delle *n*-paraffine ottenute nella prima reazione. L'isomerizzazione serve per aumentare le proprietà a freddo del diesel e produce isoparaffine e idrocarburi leggeri (nafta e cherosene) come sottoprodotti in quantità fino al 10%, e l'idrocracking serve per incrementare la produzione di cherosene.

A Marghera il reattore di idrogenazione e quello di isomerizzazione saranno ottenuti per leggera modifica di impianti esistenti nella raffineria, mentre sarà realizzato un impianto a monte di pretrattamento dell'olio per eliminare impurezze contenenti Na, Ca e P.

Il propano ottenuto come coprodotto può essere utilizzato per produrre l'idrogeno necessario per reazione di reforming. I vantaggi di questo processo rispetto alla produzione del biodiesel tradizionale, il

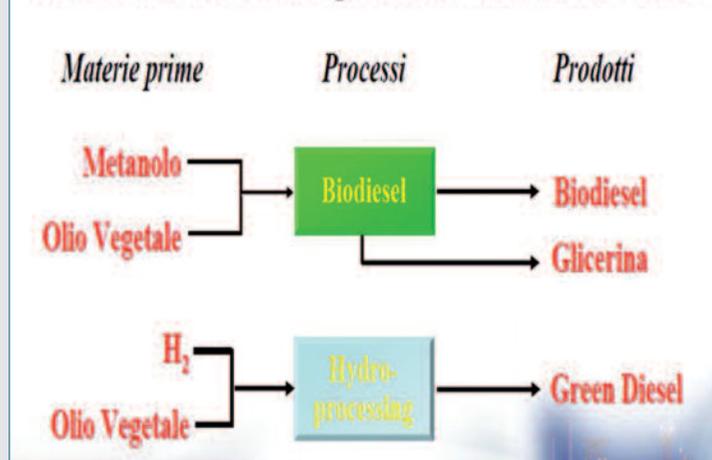
FAME, ottenuto per transesterificazione sono molteplici. Innanzitutto è possibile utilizzare oli che contengono acidi grassi ed utilizzare diversi tipi di oli, anche di bassa qualità, quindi a basso prezzo, infatti la qualità del diesel ottenuto non risente della variabilità della tipologia d'olio in carica. Inoltre è possibile inserire la produzione all'interno di una raffineria di petrolio utilizzando le strutture esistenti (serbatoi e movimentazione), quindi non c'è nessun problema di integrazione. Infine nel processo Ecofining si ottiene un diesel con un maggior potere calorifico, ottima stabilità, basso potere solvente e bassa solubilità in acqua, proprietà a freddo modulabili e alto numero di cetano (>80), mentre quello da petrolio o il biodiesel hanno un indice <50. Il diesel verde è una miscela di idrocarburi paraffinici e non contiene zolfo ed aromatici. Le sue proprietà a freddo possono essere ottimizzate giocando sulla severità della idroisomerizzazione.

L'indice di cetano è simile a quello del diesel ottenuto da processi Fischer-Tropsch via produzione di gas di sintesi da carbone o metano o biomasse. L'utilizzo del diesel verde porta ad una diminuzione delle emissioni di NOx e di particolato mentre è stato valutato che la sua produzione porta ad una diminuzione delle emissioni del 30-40% e quindi è più facilmente accettato dalle popolazioni dove è collocato l'impianto. È utile ricordare che Neste Oy, società finlandese, ha già costruito due impianti da 170.000 t/a a Porvoo in Finlandia [6], uno a Rotterdam da 800.000 t/a ed uno a Singapore da 800.000 t/a con la tecnologia NExBTL, simile a quella messa punto da eni e UOP, creando impianti nuovi collocati all'interno di una raffineria, ma con unità separate, solo per utilizzare i laboratori di controllo e gli impianti di produzione di energia, non come farà eni che modificherà una raffineria esistente. Il diesel ottenuto da biomasse da Neste Oy viene chiamato "diesel rinnovabile".

Ci sono tre vie per utilizzare questo diesel verde o rinnovabile: aggiungere piccole concentrazioni (<5%) come per il FAME al diesel da petrolio per rispettare le legislazioni, oppure aggiungere fino al 10% di biocomponente per migliorare le proprietà di un diesel da petrolio o



Trasformazione oli vegetali in carburante Diesel



usarlo puro, quando occorre avere basse emissioni di inquinanti, come negli autobus e veicoli utilizzati in miniera.

Tenendo conto che l'Italia nel 2011 ha consumato 2 milioni di t, in gran parte importati, di biodiesel, la produzione di Marghera contribuirà a diminuire la quantità di queste importazioni e permetterà di raggiungere più facilmente la quota del 10% di biocarburanti consumati nel 2020, come imposto dalla Comunità Europea.

La produzione di diesel da biomasse è importante per l'Europa, infatti è previsto che si arriverà nel 2020 a produrne 25 milioni di litri, 13 milioni in Asia e in Sud America e 5 milioni di litri in Nord America. I biocarburanti saranno un'alternativa sostenibile ai combustibili fossili purché non in competizione con il settore alimentare.

Quindi per il futuro di Marghera occorre pensare a nuove materie prime alternative all'olio di palma.

La produzione di questi biocarburanti è un esempio emblematico di una chimica sostenibile a seguito di una minore emissione di sostanze tossiche, una diminuzione delle emissioni di CO₂ dell'80%, l'utilizzo di materie prime rinnovabili, la possibilità di salvare posti di lavoro o crearne di nuovi ed ottenere un prodotto migliore a prezzi comparabili a quello da petrolio.

Bibliografia

- [1] www.eni.com/it_IT/innovazione-tecnologia/piattaforme-tecnologiche/biofuel-biomasse/biofuel-biomasse.shtml
- [2] R. Rozzi, F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2007, **89**(7), 162.
- [3] www.transdolomites.eu/wp-content/uploads/ENI-Ecofining-pdf.pdf
- [4] C Perego, M. Ricci, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 1776.
- [5] F. Baldiraghi *et al.*, in *Sustainable Industrial Chemistry*, Wiley VCH, 2009, pag. 427.
- [7] http://biofuelstp.eu/downloads/SAE_Study_Hydrotreated_Vegetable_Oil_HVO_as_a_Renewable_Diesel_Fuel.pdf