

	Leggi d'Italia
--	----------------

D.M. 29-1-2007

Emanazione di linee guida per l'individuazione e l'utilizzazione delle migliori tecniche disponibili, in materia di raffinerie, per le attività elencate nell'allegato I del D.Lgs. 18 febbraio 2005, n. 59.

Pubblicato nella Gazz. Uff. 31 maggio 2007, n. 125, S.O.

D.M. 29 gennaio 2007 [\(1\)](#).

Emanazione di linee guida per l'individuazione e l'utilizzazione delle migliori tecniche disponibili, in materia di raffinerie, per le attività elencate nell'allegato I del [D.Lgs. 18 febbraio 2005, n. 59](#).

[\(1\)](#) Pubblicato nella Gazz. Uff. 31 maggio 2007, n. 125, S.O.

IL MINISTRO DELL'AMBIENTE E DELLA

TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE

di concerto con

IL MINISTRO DELLO SVILUPPO ECONOMICO

e

IL MINISTRO DELLA SALUTE

Visto il decreto legislativo 18 gennaio 2005, n. 59 recante «Attuazione integrale della [direttiva 96/61/CE](#) relativa alla prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento» e in particolare l'art. 4, comma 1 che prevede l'emanazione di linee guida per l'individuazione e l'utilizzazione delle migliori tecniche disponibili, nonchè che l'autorizzazione integrata ambientale sia rilasciata, tra l'altro, nel rispetto delle linee guida medesime e l'art. 4, comma 2, che

prevede che, fino all'istituzione di una nuova commissione integrata secondo le disposizioni dello stesso comma, operi la commissione istituita con decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio del 19 novembre 2002 (pubblicato nella Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana n. 302 del 27 dicembre 2002) ai sensi dell'art. [3, comma 2 del decreto legislativo n. 372/1999](#);

Acquisiti gli elaborati tecnici riportati in allegato al presente decreto, predisposti dalla commissione istituita con decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio del 19 novembre 2002 (pubblicato nella Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana n. 302 del 27 dicembre 2002) ai sensi dell'art. [3, comma 2 del decreto legislativo n. 372/1999](#);

Sentita la Conferenza unificata istituita ai sensi del decreto legislativo 25 agosto 1997, n. 281 nella seduta del 16 novembre 2006;

Decreta:

1. Emanazione delle linee guida per l'individuazione e l'utilizzazione delle migliori tecniche disponibili.

1. Ai sensi dell'art. 4, comma 1 e 2, [decreto legislativo 18 febbraio 2005, n. 59](#), sono emanate linee guida recanti i criteri specifici per l'individuazione e l'utilizzazione delle migliori tecniche disponibili, per gli impianti esistenti che esercitano le attività rientranti nelle categorie descritte ai seguenti punti dell'allegato I del medesimo decreto:

1.2. raffinerie di petrolio e gas.

Tali linee guida, che costituiscono parte integrante del presente decreto, sono riportate in allegato.

2. Per criteri di tipo generale e per la definizione dei sistemi di monitoraggio, relativamente alle categorie di attività citate al comma 1, le linee guida riportate in allegato sono da considerarsi unitamente alle linee guida generali e alle linee guida in materia di sistemi di monitoraggio già emanate per le attività rientranti nelle categorie descritte ai punti 1.3, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5 e 6.1 nell'[allegato I del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 372](#) con decreto del 31 gennaio 2005, pubblicato nel supplemento ordinario n. 107 alla Gazzetta Ufficiale 13 giugno 2005.

2. Entrata in vigore.

1. Il presente decreto entra in vigore il giorno successivo alla pubblicazione nella Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana.

Il presente decreto sarà trasmesso agli organi di controllo per la registrazione e pubblicato nella Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana.

Allegati

IPPC

(Prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento)

[decreto legislativo n. 372/99](#) (art. 3, comma 2)

Linee guida per l'identificazione delle migliori tecniche disponibili

Categoria IPPC1.2: raffinerie di petrolio e di gas

Con decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio, di concerto con il Ministro delle attività produttive e con il Ministro della salute, in data 15 aprile 2003, è stata istituita la Commissione Nazionale ex art. [3, comma 2](#), del [decreto legislativo 372/99](#) (recepimento della [direttiva 96/61/CE](#) nota come IPPC), per la redazione delle linee guida per l'individuazione delle Migliori Tecniche Disponibili (MTD), ai fini del rilascio, da parte delle autorità competenti nazionale e regionali, dell'autorizzazione integrata ambientale (AIA).

La Commissione suddetta ha istituito, a sua volta, tredici gruppi tecnici ristretti (GTR), composti da rappresentanti dei ministeri interessati e degli interessi industriali, ed ha incaricato i GTR di predisporre una proposta di linee guida in ciascuno dei tredici settori ritenuti al momento prioritari.

Questo documento presenta la proposta del GTR "raffinerie", istituito il 4 giugno 2003 con la seguente composizione:

- ing. Alfredo Pini (APAT, coordinatore) e dott. Mauro Rotatori (CNR), designati dal Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio
- dott. Claudio Gariazzo (ISPESL) e dott. Riccardo Crebelli (ISS), nominati dal Ministero della salute
- dott. Andrea Mercanti, designato dal Ministero delle attività produttive
- ing. Franco del Manso (Unione Petrolifera) e ing. Fausto Sini (Unione Petrolifera), designati da Confindustria.

Ai lavori del GTR "raffinerie" hanno preso parte anche funzionari ed esperti a supporto dei membri designati. In particolare, ai lavori del GTR "raffinerie" hanno contribuito, a vario titolo:

- ing. Gianluca Martinoli (CNR) in qualità di esperto
- ing. Michele Ilacqua (APAT), ing. Alessia Usala (APAT), ing. Nazzareno Santilli (APAT) in qualità di esperti e sig.ra Anna De Luzi (APAT) per la segreteria del gruppo.

Nelle sue prime riunioni il GTR "raffinerie" (d'ora in poi semplicemente GTR) ha inteso delineare gli scopi e gli obiettivi del proprio lavoro che si possono così sintetizzare:

- questo documento ha la valenza di strumento per l'approfondimento delle conoscenze tecnologiche nel settore, sia ad uso dell'industria che dovrà presentare domanda di autorizzazione integrata ambientale sia ad uso del funzionario dell'autorità competente che dovrà istruire il procedimento e rilasciare l'autorizzazione;
- in quanto strumento di approfondimento delle conoscenze questo documento non contiene indicazioni su "limiti di emissione", essendo questi ultimi il risultato di un processo di valutazione che deve tenere in conto aspetti specifici dell'industria che si autorizza e del sito su cui tale industria opera; la proposta di linea guida del GTR "raffinerie" contiene piuttosto un'elencazione di tecniche disponibili ritenute le migliori oggi utilizzabili sia dal punto di vista tecnico che economico e delle prestazioni ambientali che sono conseguibili con le tecnologie proposte;
- questo documento non contiene indicazioni sulla documentazione che dovrà essere prodotta dal richiedente al fine della richiesta dell'autorizzazione, ritenendo che tale aspetto debba essere trattato in altra sede;
- questo documento contiene invece gli elementi del monitoraggio e controllo degli aspetti ambientali significativi e dei parametri operativi specifici del settore, lasciando gli elementi generali per la definizione del piano di monitoraggio e controllo dell'azienda alla linea guida generale sui "sistemi di

monitoraggio".

Il GTR ha inoltre discusso e concordato un'impostazione relativa all'analisi costi-benefici delle MTD che saranno valutate. In una visione del rapporto costi-benefici che include i costi ed i benefici sia per le industrie che per la collettività, il GTR ha ritenuto che la fattibilità economica sia, per definizione, una valutazione che deve essere effettuata caso per caso e da colui che ha la competenza per l'individuazione della specifica tecnica. Il GTR "raffinerie" ha individuato molte ragioni a sostegno di questo assunto. Vale la considerazione che una fattibilità economica non può prescindere dalla realtà aziendale che viene trattata e dalla collocazione territoriale degli impianti (per la definizione dei costi ovvero dei benefici sociali e per la valutazione della presenza di infrastrutture sul territorio che consentono determinate scelte aziendali). Poiché il prodotto richiesto al GTR è il complesso degli elementi per la definizione di una "linea guida", questo documento contiene solo alcune indicazioni propedeutiche all'effettuazione dell'analisi di fattibilità del tipo costi/efficacia.

Nel seguito del testo, infine, si farà ripetutamente cenno al documento comunitario noto come "BRef". Si tratta del documento di riferimento per l'identificazione delle migliori tecniche, edito dall'ufficio IPPC della UE sito in Siviglia.

L'Unione europea, infatti, si è attrezzata per favorire l'attuazione della direttiva IPPC creando un apposito ufficio, operante presso il Centro comunitario di ricerca di Siviglia.

L'ufficio "IPPC" coordina una serie di gruppi tecnici che sono incaricati della redazione di documenti di riferimento per l'individuazione delle migliori tecnologie, i cosiddetti *Best Available Techniques Reference documents (BRefs)*. L'Italia ha attivamente contribuito ai lavori dei gruppi tecnici, con il coordinamento del Ministero dell'Ambiente.

Per il settore delle raffinerie è oggi disponibile il documento "Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries - February 2003" disponibile sul sito dell'ufficio IPPC di Siviglia all'indirizzo <http://eippcb.jrc.es>.

Nei riferimenti al BRef, nel seguito questo documento, si farà uso dell'acronimo inglese BAT che in lingua inglese è utilizzato per indicare le *Best Available Techniques*; nel resto del testo si utilizzerà altresì l'acronimo italiano MTD ad indicare la migliore tecnica disponibile (al singolare) o le migliori tecniche disponibili (al plurale).

La ricognizione normativa proposta in questo paragrafo intende indirizzare il lettore verso le norme rilevanti della vigente legislazione ambientale, in relazione allo specifico settore delle raffinerie.

L'elenco che viene presentato nel seguito non ha alcuna pretesa di completezza né può essere adottato nei procedimenti autorizzativi come riferimento unico ed esauriente, tanto più che esso non comprende una parte di normativa, quella di genesi regionale, che comunque deve essere presa in considerazione e rispettata nell'esercizio delle attività suddette.

Disposizioni europee e nazionali per l'uso di combustibili tradizionali e non (impiego di rifiuti come combustibili)

Riferimento normativo	Descrizione	Riferimenti agli impianti di raffinazione
D.M. (Ambiente) 25 febbraio 2000, n. 124	Regolamento recante i valori limite di emissione e le norme tecniche riguardanti le caratteristiche e le condizioni di esercizio degli impianti di incenerimento e di coincenerimento dei rifiuti pericolosi, in attuazione della direttiva 94/67/CE del Consiglio del 16 dicembre 1994, e ai sensi dell'articolo 3, comma 2, del D.P.R. 24 maggio 1998, n. 203 e dell'art. 18, comma 2, lettera a), del D.Lgs. 5 febbraio 1997, n. 22 (G.U. n. 114 del 18 maggio 2000).	Solo nel caso qualche raffineria utilizzi rifiuti pericolosi come combustibile di alimentazione degli impianti
D.P.C.M. 7 settembre 2001, n. 395	Recepimento della direttiva 99/32/CE relativa alla riduzione del tenore di zolfo di alcuni combustibili liquidi. (G.U. n. 255 del 2 novembre del 2001)	Art. 2 - Esclusioni: il seguente decreto non si applica: - ai combustibili destinati alla trasformazione prima della combustione finale - ai combustibili usati ai fini di trasformazione nell'industria della raffinazione
D.P.C.M. 8 marzo 2002	Disciplina delle caratteristiche merceologiche dei combustibili aventi rilevanza ai fini dell'inquinamento atmosferico, nonché delle caratteristiche tecnologiche degli impianti di combustione (G.U. n. 60, 12 marzo 2002, Serie Generale)	
D.P.C.M. 20 giugno 2002	Modifica dell' allegato I del decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri 8 marzo 2002 , concernente disciplina delle caratteristiche merceologiche dei combustibili aventi rilevanza ai fini dell'inquinamento atmosferico, nonché delle caratteristiche tecnologiche degli impianti di combustione (G.U. n. 189 del 13 agosto 2002)	La tabella 4 è stata sostituita dal 13 agosto dalla tabella approvata con D.P.C.M. 20 giugno 2002

Inquinamento atmosferico: disposizioni europee e nazionali sul contenimento delle emissioni inquinanti

Riferimento normativo	Oggetto	Riferimenti agli impianti di raffinazione
D.P.R. 24 maggio 1998 n. 203	Attuazione delle direttive CEE numeri 80/779, 82/360, e 85/203 concernenti norme in materia di qualità dell'aria, relativamente a specifici agenti inquinanti, e di inquinamento prodotto dagli impianti industriali, ai sensi dell' art. 15 della legge 16 aprile 1987, n. 183 (G.U. n. 140 del 16 giugno 1988, S.O.)	
<u>D.P.C.M. 21 luglio 1989</u> (attuazione e interpretazione del <u>D.P.R. n. 203/1988</u>)	Atto di indirizzo e coordinamento alle Regioni, ai sensi dell' articolo 9 della legge 8 luglio 1986, n. 349 , per l'attuazione e l'interpretazione del decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1988, n. 203 , recante norme in materia di qualità dell'aria relativamente a specifici agenti inquinanti e di inquinamento prodotto da impianti industriali (G.U. n. 171 del 24 luglio 1989)	
<u>D.M. 12 luglio 1990</u>	Linee guida per il contenimento delle emissioni inquinanti degli impianti industriali e la fissazione dei valori minimi di emissione (G.U. n. 176 del 30 luglio 1990, S.O.)	Art. 2 - Punto 4: per le raffinerie si applicano esclusivamente i valori di emissione e le prescrizioni riportati nell'Allegato 3 - B
D.M. (Sanità) 5 settembre 1994	Elenco delle industrie insalubri di cui all'art. 216 del testo unico delle leggi sanitarie (G.U. n. 220 del 20 settembre 1994, S.O.)	
<u>D.P.R. 18 aprile 1994, n. 420</u>	Regolamento recante semplificazione delle procedure di concessione per l'installazione di impianti di lavorazione o di deposito di oli minerali (G.U. n. 151 del 30 giugno 1994)	
D.M. (Ambiente) 7 febbraio 1995	Modalità e contenuti delle domande di concessione e/o di autorizzazione all'installazione di impianti di lavorazione o di deposito di oli minerali (G.U. n. 56 dell'8 marzo 1995)	
D.M. (Ambiente) 21 dicembre 1995	Disciplina dei metodi di controllo delle emissioni in atmosfera dagli impianti industriali (G.U. n. 5 dell'8 gennaio 1996)	
<u>L. 27 dicembre 1997, n. 449</u>	Misure per la stabilizzazione della finanza pubblica (G.U. n. 302, S.O. del 30 dicembre 1997)	Art. 17 - Comma 29: A decorrere dal 1° gennaio 1998, viene istituita una tassa sulle emissioni di anidride solforosa (SO ₂) e di ossidi di azoto (NOx). La tassa è dovuta nella misura di lire 103.000 per tonnellata/anno di anidride solforosa e di lire 203.000 per tonnellata/anno di ossidi di azoto e si applica ai grandi impianti di combustione. Per grande impianto di combustione si intende l'insieme degli impianti di combustione, come definiti dalla direttiva 88/609/CEE del Consiglio del 24 novembre 1988, localizzati in un medesimo sito industriale e appartenenti ad un singolo esercente purché almeno uno di detti impianti abbia una potenza termica

		nominale pari o superiore a 50 MW
<u>Decreto Legislativo 4 agosto 1999, n. 351</u>	Attuazione della direttiva 92/62/CE in materia di valutazione e di gestione della qualità dell'aria (G.U. n. 241 del 13-10-1999)	
D.M. (Ambiente) 25 febbraio 2000, n. 124	Regolamento recante i valori limite di emissione e le norme tecniche riguardanti le caratteristiche e le condizioni di esercizio degli impianti di incenerimento e di coincenerimento dei rifiuti pericolosi, in attuazione della <u>direttiva 94/67/CE</u> del Consiglio del 16 dicembre 1994, e ai sensi dell'articolo 3, comma 2, del D.P.R. 24 maggio 1998 n. 203 e dell'art. 18, comma 2, lettera a), del <u>D.Lgs. 5 febbraio 1997, n. 22</u> (G.U. n. 114 del 18 maggio 2000).	Solo nel caso qualche raffineria utilizzi rifiuti pericolosi come combustibile di alimentazione degli impianti
<u>D.M. 25 agosto 2000</u>	Aggiornamento dei metodi di campionamento, analisi e valutazione degli inquinanti, ai sensi del <u>D.P.R. 24 maggio 1988, n. 203</u> (G.U. n. 223 del 23 settembre 2000, S.O.)	
D.M. (Ambiente) 4 giugno 2001	Programmi di rilievo nazionale per la riduzione delle emissioni di gas serra, in attuazione dell' <u>art. 3 del decreto ministeriale 20 luglio 2000, n. 337</u> (G.U. n. 205 del 4 settembre 2001)	
<u>D.P.C.M. 7 settembre 2001, n. 395</u>	Recepimento della direttiva 99/32/CE relativa alla riduzione del tenore di zolfo di alcuni combustibili liquidi (G.U. n. 255 del 2 novembre del 2001)	Art. 2 - Esclusioni: il seguente decreto non si applica: - ai combustibili destinati alla trasformazione prima della combustione finale - ai combustibili usati ai fini di trasformazione nell'industria della raffinazione Art. 1 - Comma:
<u>D.P.R. 26 ottobre 2001, n. 416</u>	Regolamento recante norme per l'applicazione della tassa sulle emissioni di anidride solforosa e di ossidi di azoto, ai sensi dell' <u>articolo 17, comma 29, della legge n. 449 del 1997</u> (G.U. n. 277 del 28 novembre 2001)	1) La tassa si applica ai grandi impianti di combustione destinati alla produzione di energia, eccettuati quelli che utilizzano direttamente i prodotti di combustione in procedimenti di fabbricazione 2) Per grande impianto di combustione si intende l'insieme degli impianti di combustione costituiti da qualsiasi dispositivo tecnico in cui sono ossidati combustibili al fine di utilizzare il calore così prodotto, localizzati in un medesimo sito industriale, appartenenti ad un singolo esercente e dei quali almeno uno abbia una potenza termica nominale pari o superiore a 50 MW; le disposizioni del presente regolamento non si applicano a:

- c) dispositivi di rigenerazione dei catalizzatori di cracking catalitico
 d) dispositivi di conversione del solfuro di idrogeno in zolfo

<u>D.P.C.M. 8 marzo 2002</u>	Disciplina delle caratteristiche merceologiche dei combustibili aventi rilevanza ai fini dell'inquinamento atmosferico, nonché delle caratteristiche tecnologiche degli impianti di combustione (G.U. n. 60, 12 marzo 2002, Serie Generale)	
<u>D.P.C.M. 20 giugno 2002</u>	Modifica dell' <i>allegato I del decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri 8 marzo 2002</i> , concernente disciplina delle caratteristiche merceologiche dei combustibili aventi rilevanza ai fini dell'inquinamento atmosferico, nonché delle caratteristiche tecnologiche degli impianti di combustione (G.U. n. 189 del 13 agosto 2002)	La tabella 4 è stata sostituita dal 13 agosto dalla tabella approvata con <u>D.P.C.M. 20 giugno 2002</u>
<u>D.M. 2 aprile 2002, n. 60</u>	Recepimento della <u>direttiva 1999/30/CE</u> del Consiglio del 22 aprile 1999 concernente i valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo e della <u>direttiva 2000/69/CE</u> relativa ai valori limite di qualità dell'aria ambiente per il benzene ed il monossido di carbonio (S.O. 77/L alla G.U. n. 87 del 13 aprile 2002)	
<u>Decreto Ministeriale del 20 settembre 2002</u>	Modalità per la garanzia della qualità del sistema delle misure di inquinamento atmosferico, ai sensi del <u>decreto legislativo n. 351/1999</u> (G.U. n. 231 del 2 ottobre 2002)	
<u>Decreto Ministeriale n. 261 del 1 ottobre 2002</u>	Regolamento recante le direttive tecniche per la valutazione preliminare della qualità dell'aria ambiente, i criteri per l'elaborazione del piano e dei programmi di cui agli <u>articoli 8 e 9 del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 351</u> (G.U. n° 272 del 20/11/2002)	
Decreto 16 Gennaio 2004, n. 44	Recepimento della <u>direttiva 1999/13/CE</u> relativa alla limitazione delle emissioni di composti organici volatili di talune attività industriali, ai sensi dell' <u>articolo 3, comma 2, del decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1988, n. 203</u> (G.U. n. 47 del 26-2-2004)	-
<u>D.Lgs. 21 maggio 2004, n. 183</u>	Attuazione della <u>direttiva 2002/3/CE</u> relativa all'ozono nell'aria (Suppl. G.U. n. 171 del 23-7-2004)	-
<u>D.Lgs. 21 maggio 2004, n. 171</u>	Attuazione della <u>direttiva 2001/81/CE</u> relativa ai limiti nazionali di emissione di alcuni inquinanti atmosferici (G.U. n. 165 del 16-7-2004)	-

Inquinamento Idrico: principale normativa di riferimento

Riferimento normativo	Descrizione	Riferimenti agli impianti di raffinazione
<u>D.P.R. 18 febbraio 1999, n. 238</u>	Regolamento recante norme per l'attuazione di talune disposizioni della <u>L. 5 gennaio 1994, n. 36</u> , in materia di risorse idriche (G.U. n. 173 del 26 luglio 1999).	
<u>D.Lgs. 11 maggio 1999, n. 152</u>	Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della <u>direttiva 91/271/CEE</u> concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della <u>direttiva 91/676/CEE</u> relativa alla protezione delle acque dell'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole (G.U. n. 124 del 29 maggio 1999, S.O.)	
Testo aggiornato del decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152	"Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della <u>direttiva 91/271/CEE</u> concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della <u>direttiva 91/676/CEE</u> relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole", a seguito delle disposizioni correttive ed integrative di cui al decreto 18 agosto 2000, n. 258 (S.O. 172/L alla G.U. n. 246 del 20 ottobre 2000)	
<u>D.M. 12 giugno 2003 n. 185</u>	Regolamento recante norme tecniche per il riutilizzo delle acque reflue in attuazione dell' <u>articolo 26, comma 2, del decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152</u> (G.U. n. 169 del 23 luglio 2003)	
Decreto 6 novembre 2003, n. 367	Regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell' <u>articolo 3, comma 4, del decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152</u> (G.U. n. 5 del 8 gennaio 2004)	
Direttiva 27 maggio 2004	Disposizioni interpretative delle norme relative agli standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose (G.U. n. 137 del 14 giugno 2004)	

Gestione dei rifiuti: principale normativa di riferimento

Riferimento normativo	Descrizione	Riferimenti agli impianti di raffinazione
Delibera comitato interministeriale 27 giugno 1984	Disposizioni per la prima applicazione dell'articolo 4 del D.P.R. 10 settembre 1982, n. 985, concernente lo smaltimento dei rifiuti (G.U. n. 253 del 13 settembre 1984, S.O.)	
<u>D.L. 9 settembre 1988, n. 397, convertito, con modificazioni, dalla L. 9</u>	Disposizioni urgenti in materia di smaltimento dei rifiuti industriali (G.U. n. 213 del 10 settembre 1988; G.U. n. 264 del 10 novembre 1988)	

- [novembre 1988, n. 475](#)
D.M. (Ambiente) 26 aprile 1989 Istituzione del catasto nazionale dei rifiuti speciali (G.U. n. 135 del 12 giugno 1989)
- D.M. (Ambiente) 29 maggio 1991** Indirizzi generali per la regolamentazione della raccolta differenziata dei rifiuti solidi (G.U. n. 136 del 12 giugno 1991)
- [Direttiva 91/156/CEE del 18 marzo 1991](#) Modifica la [direttiva 75/442/CEE](#) relativa ai rifiuti (G.U.C.E. L 78 del 26 marzo 1991)
- [D.Lgs. 27 gennaio 1992, n. 95](#) Attuazione delle direttive 75/439/CEE e 87/101/CEE relative alla eliminazione degli oli usati (G.U. n. 38 del 15 febbraio 1992, S.O.)
- Reg. CEE 1 febbraio 1993, n. 259** Regolamento del Consiglio relativo alla sorveglianza e al controllo delle spedizioni di rifiuti all'interno della Comunità europea nonché in entrata e in uscita dal suo territorio (G.U.C.E. n. L 30 del 6 febbraio 1993)
- [L. 25 gennaio 1994, n. 70](#) Norme per la semplificazione degli adempimenti in materia ambientale, sanitaria e di sicurezza pubblica, nonché per l'attuazione del sistema di ecogestione e di audit ambientale (G.U. n. 24 del 31 gennaio 1994)
- D.M. (Industria) 16 maggio 1996, n. 392** Regolamento recante norme tecniche relative all'eliminazione degli olii usati (G.U. n. 173 del 25 luglio 1996)
- [D.Lgs. 5 febbraio 1997, n. 22](#) Attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CE sugli imballaggi e rifiuti di imballaggio (G.U. n. 38 del 15 febbraio 1997, S.O.)
- [D.Lgs. 8 novembre 1997, n. 389](#) Modifiche ed integrazioni al [decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22](#), in materia di rifiuti, di rifiuti pericolosi, di imballaggi e di rifiuti di imballaggio
- D.M. (Ambiente-Industria) 29 ottobre 1997** Approvazione dello statuto del Consorzio nazionale imballaggi (CONAI) (non pubblicato sulla G.U.)
- D.M. (Ambiente) 5 febbraio 1998** Individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero ai sensi degli [articoli 31 e 33 del D.Lgs. 5 febbraio 1997, n. 22](#) (G.U. n. 88 del 16 aprile 1998, S.O.)
- D.M. (Ambiente) 1° aprile 1998, n. 145** Regolamento recante la definizione del modello e dei contenuti del formulario di accompagnamento dei rifiuti ai sensi degli articoli 15, 18 comma 2, lettera e), e comma 4, del [D.Lgs. 5 febbraio 1997, n. 22](#) (G.U. n. 109 del 13 maggio 1998)
- D.M. (Ambiente) 1° aprile 1998, n. 148** Regolamento recante approvazione del modello dei registri di carico e scarico dei rifiuti ai sensi degli articoli 12, 18, comma 2, lettera m), e 18, comma 4, del [D.Lgs. 5 febbraio 1997, n. 22](#) (G.U. n. 110 del 14 maggio 1998)

Il decreto riporta in allegato A il Catalogo europeo dei Rifiuti (che coincide con l'allegato alla [decisione 94/3/CE](#)), e annovera la categoria "Rifiuti della raffinazione del petrolio, purificazione del gas naturale e trattamento pirolitico del carbone" (codice 05 00 00). Tale allegato è stato sostituito dal nuovo CER (decisione CE 3 maggio 2000, n. 5329)

D.M. (Ambiente) 4 agosto 1998, n. 372	Regolamento recante norme sulla riorganizzazione del catasto dei rifiuti (G.U. n. 252 del 28 ottobre 1998, S.O.)	
<u>L. 9 dicembre 1998, n. 426</u>	Nuovi interventi in campo ambientale (G.U. n. 291 del 14 dicembre 1998, S.O.)	
Dir. CE 26 aprile 1999, n. 31	Discariche di rifiuti (G.U.C.E. n. L 182 del 16 luglio 1999)	
D.M. (Ambiente) 25 febbraio 2000, n. 124	Regolamento recante i valori limite di emissione e le norme tecniche riguardanti le caratteristiche e le condizioni di esercizio degli impianti di incenerimento e di coincenerimento dei rifiuti pericolosi, in attuazione della <u>direttiva 94/67/CE</u> del Consiglio del 16 dicembre 1994 e ai sensi dell' <u>articolo 3, comma 2, del decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1988, n. 203</u> e dell'articolo 18, comma 2, lettera <i>a</i>) del <u>decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22</u> . (G.U. 18 maggio 2000, n. 114)	
D.M. (Ambiente) 18 aprile 2000, n. 309	Regolamento di organizzazione e funzionamento dell'Osservatorio nazionale sui rifiuti, di cui all' <u>articolo 26, comma 4, del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22</u> (G.U. n. 254 del 30 ottobre 2000)	
Decisione CE 3 maggio 2000, n. 532	Decisione della Commissione che sostituisce la <u>decisione 94/3/CE</u> che istituisce un elenco di rifiuti conformemente all'articolo 1, lettera <i>a</i>), della <u>direttiva 75/442/CEE</u> del Consiglio relativa ai rifiuti e la <u>decisione 94/904/CE</u> del Consiglio che istituisce un elenco di rifiuti pericolosi ai sensi dell' <u>articolo 1, paragrafo 4, della direttiva 91/689/CEE</u> del Consiglio relativa ai rifiuti pericolosi (G.U.C.E. n. L. 226 del 6 settembre 2000)	Nel nuovo C.E.R. (Catalogo europeo dei Rifiuti) sono state introdotte modifiche ed integrazioni ai codici dei rifiuti prodotti dalle attività di cui alla voce 05.00.00 (Rifiuti della raffinazione del petrolio, purificazione del gas naturale e trattamento pirolitico del carbone)
		Alcune tipologie di rifiuto, sono identificate da una "voce a specchio"; la attribuzione del codice spetta al produttore/detentore sulla base dei criteri definiti in allegato alla decisione stessa.
<u>Direttiva 2001/80/CE</u>	Direttiva concernente la limitazione delle emissioni in atmosfera di taluni inquinanti originati dai grandi impianti di combustione	
Direttiva 9 aprile 2002 del Ministero dell'ambiente	Indicazione per la corretta e piena applicazione del Regolamento Comunitario n. 2557/2001 sulle spedizioni di rifiuti ed in relazione al nuovo elenco dei rifiuti (S.O. 102 alla G.U. n. 108 del 10 maggio 2002)	
<u>Decreto ministeriale 12 giugno 2002, n. 161</u>	Regolamento attuativo degli <u>articoli 31 e 33 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22</u> , relativo all'individuazione dei rifiuti pericolosi che è possibile ammettere alle procedure semplificate (G.U. n. 177 del 30 luglio 2002)	
<u>Legge 8 agosto 2002, n. 178</u>	Conversione in legge, con modificazioni, del <u>decreto-legge 8 luglio 2002, n. 138</u> , recante	L'art. 14 del provvedimento fornisce "interpretazione autentica della definizione

interventi urgenti in materia tributaria, di privatizzazioni, di contenimento della spesa farmaceutica e per il sostegno dell'economia anche nelle aree svantaggiate. (S.O. alla G.U. n. 187 del 10 agosto 2002)

di rifiuto di cui all'articolo 6, comma 1, lettera a), del [decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22](#)"

- Decreto ministeriale 13 gennaio 2003, n. 161** Attuazione della [direttiva 1999/31/CE](#) relativa alle discariche di rifiuti (G.U. n. 59 del 12-3-2003 - S.O. n. 40)
- Decreto 13 marzo 2003** Criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica (G.U. n. 67 del 21-3-2003)
- Decreto 12 giugno 2003, n. 185** Regolamento recante norme tecniche per il riutilizzo delle acque reflue in attuazione dell'[articolo 26, comma 2, del decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152](#) (G.U. n. 169 del 23-7-2003)
- Decreto 27 luglio 2004** Integrazione della voce 13.18, Allegato 1, Suballegato 1, del decreto 5 febbraio 1998, recante individuazione dei rifiuti non pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero, ai sensi degli [articoli 31 e 33 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22](#). (G.U. n. 180 del 3-8-2004)

Valutazione d'impatto ambientale e gestione integrata dell'inquinamento: disposizioni europee e nazionali

Riferimento normativo	Oggetto	Riferimento agli impianti di raffinazione
Direttiva 337/85/CEE	Direttiva del Consiglio concernente la valutazione dell'impatto ambientale di determinati progetti pubblici e privati (G.U.C.E. n. L 175 del 5 luglio 1985).	
D.P.C.M. 377 del 10 agosto 1988	Regolamentazione delle pronunce di compatibilità ambientale di cui all' art. 6 della legge 8 luglio 1986, n. 349 , recante istituzione del Ministero dell'ambiente e norme in materia di danno ambientale (G.U. n. 204 del 31 agosto 1988).	
D.P.C.M. 27 dicembre 1988	Norme tecniche per la redazione degli studi di impatto ambientale e la formulazione del giudizio di compatibilità di cui all' art. 6 della legge 8 luglio 1986, n. 349 , adottate ai sensi dell' art. 3 del decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri 10 agosto 1988, n. 377	
D.P.R. 12 aprile 1996	(G.U. n. 4 del 5 gennaio 1989) Atto di indirizzo e coordinamento per l'attuazione dell' art. 40, comma 1, della legge 22 febbraio 1994, n. 146 , concernente disposizioni in materia di valutazione di impatto ambientale (G.U. n. 210 del 7 settembre 1996)	

FulShow

- [Dir. 96/61/CE \(IPPC\)](#) [Direttiva 96/61/CE](#) del Consiglio del 24 settembre 1996 sulla prevenzione e la riduzione integrate dell'inquinamento
(G.U.C.E. n. L 257 del 10/10/1996)
- Dir. CE 3 marzo 1997, n. 11** Modifiche della [direttiva 85/337/CEE](#) concernente la valutazione dell'impatto ambientale di determinati progetti pubblici e privati
(G.U.C.E. n. L. 73 del 14 marzo 1997)
- [D.P.R. 11 febbraio 1998](#) Disposizioni integrative al [D.P.C.M. 10 agosto 1988, n. 377](#), in materia di disciplina delle pronunce di compatibilità ambientale, di cui alla [L. 8 luglio 1986, n. 349, art. 6](#)
(G.U. n. 72 del 27 marzo 1998)
- D. Lgs. 4 agosto 1999, n. 372** Attuazione della [direttiva 96/61/CE](#) relativa alla prevenzione e riduzione integrata dell'inquinamento - IPPC
(G.U. n. 240 del 12 ottobre 1999)
- [D.P.R. 2 settembre 1999, n. 348](#) Regolamento recante norme tecniche concernenti gli studi di impatto ambientale per talune categorie di opere
(G.U. n. 240 del 12 ottobre 1999)
- [D.P.C.M. 3 settembre 1999](#) Atto di indirizzo e coordinamento che modifica ed integra il precedente atto di indirizzo e coordinamento per l'attuazione dell'[art. 40, comma 1, della legge 22 febbraio 1994, n. 146](#), concernente disposizioni in materia di valutazione dell'impatto ambientale
(G.U. n. 302 del 27 dicembre 1999)
- [Decisione 2000/479/CE del 17 luglio 2000 della Commissione](#) Attuazione del Registro europeo delle emissioni inquinanti (EPER) ai sensi dell'[art. 15 della direttiva 96/61/CE](#) del Consiglio sulla prevenzione e la riduzione integrate dell'inquinamento (IPPC)
(G.U.C.E. L. 192 del 17 luglio 2000)
- [D.P.C.M. 1 settembre 2000](#) Modificazione ed integratori del [decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri 3 settembre 1999](#), per l'attuazione dell'[articolo 40, primo comma, della legge 22 febbraio 1994, n. 146](#), in materia di valutazione di impatto ambientale
- D.M. (ambiente) 23 novembre 2001** Dati, formato e modalità della comunicazione di cui all'[art. 10, comma 1, del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 372](#) (realizzazione dell'Inventario Nazionale delle Emissioni e loro Sorgenti (INES))
(S.O. 29 alla G.U. n. 37 del 13 febbraio 2002)
- D.M. (ambiente) 26 aprile 2002** Modifiche al [decreto ministeriale 23 novembre 2001](#) in materia di dati, formato e modalità della comunicazione di cui all'[art. 10 del decreto legislativo n. 372 del 1999](#)
(G.U. n. 126 del 31 maggio 2002)
- [Legge n. 39 del 1 marzo 2002](#) disposizioni per l'adempimento di obblighi derivanti dall'appartenenza dell'Italia alla Comunità europea
(S.O. n. 54 alla Gazzetta Ufficiale n. 72 del 26 marzo 2002)

FulShow

Decreto 19 novembre 2002	Istituzione della commissione di cui all'art. 3, comma 2, ultimo periodo, del decreto legislativo n. 372/1999 . (G.U. n. 302 del 27 dicembre 2002)
Decreto 29 maggio 2003	Approvazione del formulario per la comunicazione relativa all'applicazione del decreto legislativo n. 372/1999 , recante attuazione della direttiva 96/61/CE relativa alla prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento (G.U. n. 228 del 1-10-2003)
Decreto-Legge 24 dicembre 2003, n. 355	Proroga di termini previsti da disposizioni legislative. (G.U. n. 300 del 29-12-2003)
Legge 27 febbraio 2004, n. 47	Conversione in legge, con modificazione, del decreto-legge 24 dicembre 2003, n. 355 , recante proroga di termini previsti da disposizioni legislative. (G.U. n. 48 del 27-2-2004)
Circolare 13 luglio 2004	Circolare interpretativa in materia di prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento, di cui al D.Lgs. 4 agosto 1999, n. 372 (G.U. n. 167 del 19-7-2004)

Inquinamento acustico e controllo delle emissioni sonore da impianti a ciclo continuo

RIFERIMENTO NORMATIVO	Descrizione	Riferimenti agli impianti di raffinazione
D.P.C.M. 1° marzo 1991	Limiti di esposizione al rumore negli ambienti abitativi e nell'ambiente esterno (G.U. n. 57 dell'8 marzo 1991)	-
L. 26 ottobre 1995, n. 447	Legge quadro sull'inquinamento acustico (G.U. n. 254 del 30 ottobre 1995, S.O.).	-
D.M. (Ambiente) 11 dicembre 1996	Applicazione del criterio differenziale per gli impianti a ciclo continuo (G.U. n. 52 del 4 marzo 1997)	-
D.P.C.M. 14 novembre 1997	Determinazione dei valori limite delle sorgenti sonore (G.U. n. 280 del 1° dicembre 1997)	-
D.M. (Ambiente) 16 marzo 1998	Tecniche di rilevamento e di misurazione dell'inquinamento acustico (G.U. n. 76 del 1° aprile 1998)	-
Direttiva 2002/49/CE	Relativa alla determinazione e alla gestione del rumore ambientale (G.U.C.E. L 189 del 18 luglio 2002)	-

Dati sulla produzione

Il petrolio rappresenta la più importante voce dei consumi energetici italiani. In termini quantitativi i consumi petroliferi hanno soddisfatto negli ultimi anni una domanda di energia di circa 95 Mtep con una marginale riduzione della sua quota di mercato dal 58% al 54% (tabella 1).

Il settore petrolifero rappresenta uno dei principali componenti dell'economia nazionale. Due dei suoi comparti in particolare, la raffinazione e la rete di distribuzione e commercializzazione, sono di importanza strategica in campo energetico per l'Italia sia in termini economici che sociali.

Il settore della raffinazione ha garantito al mercato italiano un approvvigionamento sicuro di prodotti petroliferi quali combustibili per i trasporti, l'industria e il riscaldamento e migliorando nel contempo le prestazioni ambientali.

Al gennaio 2003 sono 17 le raffinerie operative in Italia con una capacità totale di distillazione di circa 100 milioni di tonnellate/anno (tabella 2). Mentre il numero e la capacità totale di raffinazione è diminuita negli ultimi 25 anni (da 30 a 17 raffinerie), è stato registrato un significativo incremento della complessità e della capacità di conversione del nostro sistema (tabella 3).

Dinamiche del settore

La capacità di raffinazione italiana è di circa 100 milioni di tonnellate di grezzo all'anno. Appena pochi anni fa, l'aumento nella capacità di raffinazione del petrolio era uno degli obiettivi principali degli investimenti dell'industria petrolifera. Negli ultimi tempi invece le esigenze ambientali e le mutate richieste del mercato hanno orientato gli investimenti nelle raffinerie verso il miglioramento della qualità ambientale dei prodotti e l'incremento delle rese dei distillati medi e leggeri quali GPL, benzina, diesel e kerosene.

Sono stati pertanto effettuati notevoli investimenti per ridurre al minimo i residui pesanti convertendo, per quanto possibile, il "fondo del barile" in prodotti leggeri destinati ad alimentare l'incremento di domanda registrata nel settore dei trasporti.

In Italia, la domanda di prodotti petroliferi nell'ultimo ventennio si è stabilizzata nel settore dei distillati leggeri, mentre si è drasticamente ridotta, per ragioni ecologiche, nel settore degli oli combustibili a vantaggio del metano. Pertanto, al fine di ridurre la produzione di oli combustibili pesanti, è notevolmente aumentata la capacità di conversione, la capacità cioè degli impianti in grado di trasformare i prodotti pesanti derivanti dalla distillazione primaria in prodotti medi e leggeri. La capacità di conversione è infatti passata da circa 10 Mton./anno di "FCC (Fluid Cracking Catalitic) Equivalent" del 1975 agli oltre 40 attuali. Inoltre, per trasformare gli inevitabili residui del grezzo in risorsa energetica, si è sviluppato il processo combinato di gassificazione e cogenerazione di energia elettrica e vapore (con rendimenti di conversione maggiori del 50%). Questa scelta ha contribuito ad innescare un processo di innovazione tecnologica nelle raffinerie italiane, con conseguente riduzione dell'impatto ambientale e maggiore flessibilità operativa in

relazione alla variazione della domanda di prodotti petroliferi leggeri (benzina e gasolio). Il completamento di questo processo di riconversione ha portato il sistema di raffinazione italiano all'avanguardia in Europa per efficienza e complessità degli impianti.

La gassificazione associata alla cogenerazione in ciclo combinato allinea il livello tecnologico delle raffinerie italiane a quello delle raffinerie europee più avanzate, in quanto ne adegua il ciclo produttivo, trasformandole in cosiddette "raffinerie bianche", alla stregua di quanto è già in corso da parte di raffinerie estere ad alto grado di conversione, interessate ad eliminare completamente la propria resa in residui pesanti ed a ridurre contemporaneamente le proprie emissioni.

Mediante l'applicazione estensiva del processo di gassificazione dei residui pesanti si potrebbero produrre circa 28 miliardi di kWh all'anno, corrispondenti ad oltre il 10% del fabbisogno di energia elettrica del nostro Paese.

I requisiti ambientali sempre più severi sui prodotti hanno inoltre determinato investimenti supplementari in nuove unità di raffinazione, allo scopo di rispettare specifiche più rigorose e per ridurre l'impatto sull'ambiente sia del traffico veicolare sia degli impianti industriali.

Il nuovo assetto impiantistico deve essere adeguato alla produzione di benzina e gasoli a ridottissimo tenore di zolfo, con forti limiti al contenuto degli aromatici. Di conseguenza questi prodotti saranno anche consistentemente più leggeri di quelli attuali.

Le raffinerie complesse (quelle già dotate di cracking catalitico) dovranno installare capacità addizionale di hydrocracking e, più in generale di idrogenazione per soddisfare le esigenze qualitative richieste ai prodotti.

Questi ultimi processi saranno comunque necessari anche per le raffinerie semplici che in ogni caso dovranno investire in nuova capacità di cracking catalitico, altrimenti le benzine da loro prodotte avranno grossa difficoltà a rispettare i bassi livelli di aromatici richiesti e potrebbero avere contrazioni produttive tali da comportare la necessità di ridistribuire la capacità di distillazione primaria su altre raffinerie.

Si può pertanto concludere che il futuro assetto delle raffinerie convergerà verso una configurazione tipica abbastanza uniforme per tutti, caratterizzata da uno scarso ricorso al reforming e da elevata capacità di cracking catalitico, di hydrocracking e di processi idrogenanti in genere.

A seguito di tutte queste modifiche, l'industria petrolifera presenterà una struttura impiantistica sempre più complessa, caratterizzata da consumi energetici crescenti.

Condizioni economiche generali

Nel 2002 i consumi di energia, con 186,7 milioni di tep, hanno fatto registrare un marginale decremento (- 0,1 per cento). Fattori climatici e congiuntura economica negativa hanno contribuito in modo determinante a questo risultato.

In particolare:

- il *gas naturale* è diminuito dello 0,7 per cento, passando da 58,5 a 58,1 milioni di tep, a motivo soprattutto dei minori consumi nel settore civile (-3,7 per cento) a causa di temperature particolarmente miti, e nel settore industriale (- 1,2 per cento); sostanzialmente in crescita è stato invece l'impiego nella produzione termoelettrica (+2,7 per cento);

- l'utilizzo di *combustibili solidi* è aumentato del 3,6 per cento rispetto al 2001 (14,2 milioni di tep);

- le *energie rinnovabili* (12,4 Mtep) hanno subito un consistente calo (- 10,1 per cento), determinato soprattutto dalla forte contrazione della produzione di elettricità di origine idrica (- 10,9 per cento);

- il ricorso alle *importazioni nette di energia elettrica* dall'estero si è di conseguenza rafforzato (+ 3,7 per cento), giungendo a 11,1 milioni di Tep;

- il consumo complessivo di *prodotti petroliferi* (90,9 Mtep) ha registrato un discreto incremento (+ 0,9 per cento).

La dipendenza energetica del Paese dall'estero è rimasta sullo stesso valore dell'anno precedente (84%).

tabella 1

ITALIA - CONSUMI DI ENERGIA - (Milioni di tep)

anno	combustibili solidi	gas naturale	IMPORT. nette energia elettrica	rinnovabili	petrolio	totale
1994	11,4	40,7	8,3	11,9	92,1	164,4
1995	12,6	44,8	8,2	10,4	95,7	171,7
1996	11,4	46,4	8,2	11,4	94,3	171,7
1997	11,7	47,8	8,6	11,5	94,8	174,4
1998	12,1	51,5	9	11,7	94,9	179,2
1999	12,2	56	9,2	12,9	92,4	182,7
2000	12,8	58,4	9,8	12,9	91,3	185,2
2001	13,8	58,7	10,6	14	90,9	188
2002	13,7	58,2	10,4	12,4	90,7	185,4

Fonte: Unione Petrolifera





tabella 4

ITALIA - trasferimenti al sistema di distribuzione e consumi di prodotti petroliferi (migliaia di tonnellate)

PRODOTTI	1999	2000	2001	2002
BENZINA AUTOTRAZIONE	17.633	16.758	16.426	16.037
BENZINA AGRICOLA	60	50	40	30
TOTALE BENZINA	17.693	16.808	16.466	16.067
PETROLIO	80	57	62	66
CARBOTURBO	3.476	3.579	3.398	3.164
GASOLIO AUTOTRAZIONE	17.788	18.252	20.077	21.431
GASOLIO RISCALDAMENTO	3.811	3.604	3.574	2.871
GASOLIO AGRICOLO	2.179	2.172	1.646	1.846
GASOLIO MARINA	453	401	506	449
GASOLIO TERMOELETTRICA	184	112	71	57
TOTALE GASOLIO	24.415	24.541	25.874	26.654
O.C. DENSO ATZ	6.872	5.653	4.863	3.918
O.C. DENSO BTZ	11.838	10.664	9.184	11.517
O.C. FLUIDO	473	402	372	231
TOTALE OLIO COMBUSTIBILE	19.183	16.719	14.419	15.666
LUBRIFICANTI	634	650	603	585
BITUME	2.517	2.419	2.557	2.551
G.P.L.	3.952	3.893	3.815	3.715
ALTRI PRODOTTI	4.846	5.690	5.427	5.450
PETROLCHIMICA	7.157	7.017	6.754	6.362
TOTALE MERCATO INTERNO	83.953	81.373	79.375	80.280
BUNKERAGGI	2.490	2.791	2.902	3.077
TOTALE TRASFERIMENTI	86.443	84.164	82.277	83.357
CONSUMI/PERDITE DI RAFF.	5.530	5.650	5.613	5.160
CONSUMI DI RAFF PER PRODUZIONE DI EN. EL. E TER.	2.453	3.423	4.247	4.567
VARIAZIONE SCORTE	108	237	+824	-292
TOTALE CONSUMI	94.534	93.474	92.961	92792

Indicazione della distribuzione territoriale degli impianti

La dislocazione sul territorio nazionale (Fig. 1) delle raffinerie italiane soddisfa tutte le esigenze attuali di approvvigionamento dei prodotti petroliferi. Circa il 55% della capacità di raffinazione è dislocata nelle isole (Sicilia e Sardegna) da cui il 20-25% dei prodotti viene trasportato, via nave, sul

continente ed avviato alla distribuzione finale.



Numero di personale impiegato

Il numero degli addetti direttamente impiegati nell'industria della raffinazione è pari a circa 16.000. La presenza di una raffineria genera inoltre un notevole indotto nell'area di interesse. E' possibile stimare un numero di addetti impiegati nell'indotto petrolifero pari a circa quattro volte il numero degli impiegati diretti.

Dati macro economici

Al primo gennaio 2003, come detto, sono 17 le raffinerie operative in Italia con una capacità effettiva totale di distillazione di circa 100 milioni di tonnellate/anno intesa come capacità effettiva tecnico-bilanciata, cioè quella supportata da impianti di lavorazione secondaria adeguati alla produzione di benzina e gasolio secondo specifica.

Nel corso dell'anno 2002, non vi sono state significative modifiche nella capacità dei principali impianti del sistema di raffinazione italiano.

Le lavorazioni complessive sono ammontate a 95,8 milioni di tonnellate (- 0,5 per cento rispetto al 2001), consentendo pressoché il pieno utilizzo degli impianti.

I rapporti di convenienza economica, espressi dai prezzi internazionali, hanno indotto a ridurre l'impiego di grezzo (- 1,5 per cento) ed a privilegiare le lavorazioni di semilavorati (+ 11,1 per cento). Sono risultate in diminuzione le lavorazioni per conto committente estero (- 7,0 per cento).

Il 2002 sarà ricordato come un "anno nero" per il settore della raffinazione che ha evidenziato i peggiori margini di lavorazione degli ultimi dieci anni con un andamento negativo che si è protratto per tutta la durata dell'anno.

I margini nella distribuzione sulla rete sono stati in media sostanzialmente positivi, pur in un clima contrassegnato da forte volatilità: nel corso dell'anno si sono alternate fasi di tendenziale recupero con più ampi periodi al ribasso.

Nell'extra-rete gli andamenti sono stati ancor più irregolari, con margini assai negativi, influenzati dalla congiuntura sfavorevole e dall'andamento climatico particolarmente mite.

In rapporto alla capitalizzazione, gli utili nel settore distributivo sono rimasti molto più bassi di altri comparti produttivi.

Si stima peraltro che nell'anno 2002 il settore abbia effettuato investimenti per 1137 milioni di euro, dei quali 432 nella raffinazione e 662 nella distribuzione.

Gli investimenti effettuati dal settore negli ultimi anni e quelli previsti per il prossimo futuro sono riportati in tabella 5 evidenziando, in particolare, quelli effettuati per finalità ambientali.

tabella 5

Gli investimenti del settore petrolifero (milioni di euro)

	CONSUNTIVO 1991- 2001	CONSUNTIVO 2002	PREVISIONE 2003-2006
RAFFINAZIONE TRADIZIONALE	4516	427	2299
- di cui per l'ambiente	2575	155	1279
GASSIFICAZIONE IDROCARBURI PESANTI	2636	5	20
DISTRIBUZIONE	4859	662	2315
- di cui rete punti vendita	3915	613	2122
ALTRI	236	49	24
TOTALE	11875	1137	4639
- di cui per l'ambiente	5926	260	1756

Fonte: Unione Petrolifera

Impatto ambientale del settore

Liste di inquinanti significativi in aria ed acqua definita in ambito UE

La direttiva IPPC e la Decisione della Commissione europea 2000/479/EC stabiliscono e regolano la costruzione del registro europeo delle emissioni di inquinanti (EPER, European Pollutant Emission Register).

Il decreto di recepimento della direttiva IPPC, [D.Lgs. n. 372 del 4 agosto 1999](#), stabilisce la costruzione del registro nazionale delle emissioni inquinanti che alimenta l'EPER.

La UE ha predisposto le linee guida per la realizzazione dell'EPER e successivamente sono state emanate le linee guida ed il questionario nazionale per la realizzazione del registro nazionale delle emissioni inquinanti.

Tali linee guida e questionario costituiscono gli allegati al [decreto ministeriale 23 novembre 2001](#) (G.U. n. 37 del 13 febbraio 2002, supplemento ordinario n. 29) che stabilisce "Dati, formato e modalità della comunicazione di cui all'[art. 10, comma 1, del decreto legislativo 4 agosto 1999, n. 372](#)".

Le linee guida comunitarie e le linee guida nazionali per la costituzione dell'EPER contengono una lista di inquinanti, emessi in aria ed acqua, ritenuti significativi ai fini della costituzione dei registri delle emissioni (complessivamente 50) e sottoliste di tali inquinanti significative per ciascuna singola categoria IPPC (per le raffinerie la sottolista comprende 25 inquinanti, 18 significativi per le emissioni in aria e 17 per quelle in acqua). Ancorché non precisamente indirizzate alla valutazione dell'impatto ambientale delle raffinerie, le sottoliste EPER rappresentano comunque un'indicazione di minima delle emissioni di inquinanti che ciascun gestore deve considerare (valutandone l'applicabilità al proprio caso) ed eventualmente dichiarare annualmente, se superiori a determinate soglie.

La tabella 6 mostra gli inquinanti significativi per la categoria IPPC 1.2, quella delle raffinerie.

tabella 6

Inquinante / sostanza	Identificazione	Aria	Acqua	Soglia aria, kg/anno	Soglia acqua, kg/anno
1. Temi ambientali					
CH ₄		X		10000	
CO		X		500000	
NMVOG		X		100000	
NOx	come NO ₂	X		100000	
SOx	come SO ₂	X		150000	
Azoto totale	come N		X		50000
2. Metalli e composti					
As e composti	totale, come As	X	X	20	5
Cd e composti	totale, come Cd	X	X	10	5
Cr e composti	totale, come Cr	X	X	100	50
Cu e composti	totale, come Cu	X	X	100	50
Hg e composti	totale, come Hg	X	X	10	1
Ni e composti	totale, come Ni	X	X	50	20
Pb e composti	totale, come Pb	X	X	200	20
Zn e composti	totale, come Zn	X	X	200	100
3. Sostanze organiche clorurate					
Composti organici alogenati	come AOX		X		1 000
4. Altri composti organici					
Benzene		X	X	1 000	
Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)		X	X	50	5
Fenoli	come C totale		X		20
Carbonio organico totale (TOC)	come C totale o COD/3		X		50 000
5. Altri composti					

FulShow

Cloruri	come Cl totale		X		2 000 000
Cloro e suoi composti inorganici	come HCl	X		10 000	
Cianuri	come CN totale		X		50
Fluoruri	come F totale		X		2 000
Fluoro e suoi composti inorganici	come HF	X		5 000	
PM10		X		50 000	
Numero di inquinanti	25	18	17		

Sempre il [decreto legislativo n. 372 del 1999](#) stabilisce all'articolo 11, comma 1 e 2, l'obbligo per il governo italiano di trasmettere alla UE una comunicazione in merito ai limiti di emissione fissati per gli impianti soggetti al decreto stesso. Tale comunicazione recepisce informazioni fornite dalle autorità competenti, per mezzo di un formulario emanato in conformità con quanto stabilito dalla Commissione UE. La Commissione ha recentemente emanato le linee guida per la comunicazione sui limiti di emissione, fissando un elenco di inquinanti, per ciascuna categoria di impianti IPPC, per i quali ciascuno stato membro deve fornire le proprie indicazioni.

La tabella 7 presenta il quadro degli inquinanti in aria ed acqua rilevanti nel caso delle raffinerie.

tabella 7

Inquinanti in atmosfera**Macroinquinanti**

Particolato

PM₁₀

CO

NO_xSO_x

Metalli e composti

As e composti

Cd e composti

Cr e composti

Cu e composti

Hg e composti

Ni e composti

Pb e composti

Sn e composti

Zn e composti

Altri composti

Benzene

PCDD/PCDF

VOC

H₂S**Inquinanti in acqua****Macroinquinanti**

Solidi in sospensione

COD

BOD_n

TOC (carbonio organico totale)

N totale

P totale

Metalli e composti

Cd e composti

Hg e composti

Ni e composti

Pb e composti

Altri composti

Idrocarburi

Fenolo

Benzene

Cianuro

Solfuro

MTBE

NH₃

Le due liste di inquinanti proposte in ambito UE non sono esattamente coincidenti per le raffinerie e dunque esse sono state fornite come esempio di tipologia d'impatto associabile al settore ma non saranno utilizzate nel seguito per caratterizzare e quantificare l'impatto medesimo.

Emissioni in atmosfera

Gli impianti di produzione di energia, i forni ed il cracking catalitico sono le sezioni di una raffineria dove si originano le maggiori emissioni in atmosfera di CO, CO₂, NO_x, particolato, SO_x. Tipicamente, il 60% delle emissioni in atmosfera è originato dai processi di produzione di energia.

Anche le unità di recupero dello zolfo e le torce rappresentano una rilevante fonte emissiva. La rigenerazione dei catalizzatori (FCC - CO boiler) produce emissioni gassose e di particolato. I composti organici volatili (VOC) si originano dallo stoccaggio, dal caricamento e manipolazione dei prodotti, dalle operazioni di separazione oli - acqua (impianto trattamento acque di scarico), dalle flange, valvole, tenute e drenaggi. Altre emissioni in atmosfera comprendono H₂S, NH₃, BTX, CS₂, COS, HF e metalli (Ni, V ed altri) presenti nel particolato. In tabella 8 vengono indicati i dati quantitativi sulle principali emissioni dalle raffinerie negli ultimi anni.

tabella 8

Le emissioni in atmosfera delle raffinerie

ARIA		1994	1995	1996	1998	1999	2000	2001
SOx	(10 ³ t)	218	190	189	162	148	108	110
NOx	(10 ³ t)	43	41	40	39	34	29	30
CO ₂	(10 ³ t)	18117	17934	18450	21600	22700	24947	27063
PST	(10 ³ t)	8,0	7,1	4,9	5,2	4,4	3,8	3,7
VOC	(10 ³ t)	28,3	28,1	28,6	24,2	21,0	21,7	21
ZOLFO recuperato	%	27,8	28,5	28,4	33,0	38	42,5	45

Fonte: Unione Petrolifera 2001

Emissioni in acqua

Le acque di processo, il vapore e le acque di lavaggio sono state in contatto con i fluidi di processo e quindi contengono, oltre ad idrocarburi, H₂S ed NH₃. Analogamente le acque di raffreddamento, sebbene teoricamente non siano in contatto con i fluidi di processo, possono contenere inquinanti in basse concentrazioni che in ogni caso sono tali da causare un problema ambientale per effetto della notevole portata. Anche le acque meteoriche di dilavamento delle aree produttive contengono idrocarburi presenti in superficie; esse devono quindi essere trattate prima dello scarico.

Gli inquinanti presenti nelle acque di scarico, derivano principalmente da:

- unità di distillazione;
- visbreaking;
- trattamenti con idrogeno;
- cracking catalitico;
- hydrocracking;
- unità di servizio.

Le acque di scarico sono trattate in un impianto dedicato. Le acque di scarico con i blowdown possono essere contaminate da gas disciolti anche tossici, con conseguente possibile generazione di cattivi odori, da solidi sospesi e da idrocarburi. Quasi tutte le raffinerie conducono processi di distillazione in corrente di vapore con conseguente produzione di acque acide con elevate concentrazioni di ammoniaca, idrogeno solforato ed idrocarburi. Queste acque devono essere sottoposte ad un preventivo trattamento di stripping prima di essere avviate all'impianto di depurazione. L'impianto di trattamento deve anche prevedere una idonea sezione per il trattamento delle acque di zavorra delle petroliere.

In funzione della loro origine, le acque di scarico di una raffineria presentano concentrazioni differenziate d'inquinanti come è riportato in tabella 9.



In tabella 10 sono riportati gli intervalli di concentrazione degli inquinanti presenti nelle acque di scarico oleose dopo i pretrattamenti di separazione olio e prima dello scarico finale. Sono anche riportati i carichi specifici per unità di prodotto trattato.

tabella 10**Concentrazioni di inquinanti nelle acque di scarico e carico sversato (valori medi europei, fonte BRef)**

Parametro	Intervallo di concentrazione dopo i pretrattamenti (mg/l)		Concentrazione allo scarico (mg/l)	Carico specifico (kg/t di prodotto)
	Media	Valore massimo		
pH	7	10	6-9	
Temperatura (°C)	25	45	10-35	
Idrocarburi	40	100	0,05-9,8	0,01-4,5
COD	30	700	30-225	3-125
BOD ₅	150	400	2-50	0,5-25
Solidi sospesi	10-20	75	2-80	1-50
Fenoli	12	40	0,03-1	0,01-0,25
Solfuri	5	15	0,01-1	
Azoto Kjeldahl	25	50	5-35	
Azoto totale	25	50	1,5-100	1-100
Fosfati	5	20	0,1-1,5	
MTBE [1]	0-3	15	<1	
Fluoruri [1], [2]	0-30	60	1-20	
Cianuri [1]	0-3	5	0,03-1	
IPA (Borneff)	0,1	0,5	0,005-0,05	
Benzopirene		0,01-0,1	<0,05	
BTEX	5	10	<0,001-3	
Benzene		10	<0,001-1	
Metalli pesanti	1	2	0,1-1	
Cromo		100	0,1-0,5	
Piombo		10	0,2-0,5	

[1] In dipendenza della presenza in raffineria di linee di processo specifiche

[2] Scarico misurato su una sola raffineria

Produzione di rifiuti

La produzione di rifiuti di una raffineria è stimata in 0,01-2 kg/t di grezzo trattato. L'80% di questi rifiuti è da considerare pericoloso. In tabella 11 è riportata la ripartizione percentuale fra le tipologie di rifiuti prodotti.

tabella 11**Ripartizione percentuale delle tipologie di rifiuti prodotti (valori medi europei, fonte BRef)**

Tipologia di rifiuto	Ripartizione percentuale
Fanghi da vasche API e flottatori	41,8
Fanghi biologici	30,2
Fanghi trattamento acque di caldaia	13,0
Fanghi di fondo serbatoi	7,1
Fanghi diversi	6,7
Fanghi di dissalazione	0,8
Fanghi da impianto alchilazione	0,3
<i>Rifiuti di origine non petrolifera</i>	
Urbani	43,8
Da demolizione	41,9
Rottami metallici	14,3
<i>Altri rifiuti di raffineria</i>	
Terreno contaminato	26,3
Catalizzatori FCC	19,4
Altri rifiuti	15,5
Rifiuti oleosi diversi	8,9
Ceneri da incenerimento	6,0
Soda esausta	6,0
Altri catalizzatori	4,7
Catalizzatori desolfurazione	3,2
Argilla esausta	2,7
Incrostazioni di serbatoi	2,4
Sorbenti	1,9
Desolfurazione fumi	1,3
Reattivi esausti	1,2
Catalizzatore reforming	0,4
Tar acido	0,2

Inquinamento del suolo e della falda

Le raffinerie hanno generalmente aree del suolo contaminate da perdite avvenute in epoche passate. Sebbene oggi largamente contenuto, il fenomeno della contaminazione del suolo, e potenzialmente della falda, è tenuto sotto controllo in termini di prevenzione di ulteriori perdite e di decontaminazione.

L'autorizzazione integrata ambientale, ai sensi della direttiva IPPC, dovrà prevedere disposizioni in materia di salvaguardia del suolo e del sottosuolo dai fenomeni d'inquinamento, ma non comprenderà le prescrizioni di decontaminazione, aspetti che saranno invece oggetto dell'applicazione della vigente normativa in materia di bonifiche dei suoli.

Altri problemi ambientali

Altri problemi di carattere ambientale possono sorgere da odori e rumori molesti: per questi motivi va posta particolare attenzione alle tecnologie di abbattimento delle emissioni gassose ed al funzionamento delle torce, dei compressori, dei refrigeranti ad aria e turbine.

Un altro problema ambientale può essere originato da un forte utilizzo delle torce che potrebbe comportare inquinamento di tipo luminoso notturno.

Questi problemi sono naturalmente tanto più importanti quanto più la raffineria è localizzata in aree densamente popolate.

Consumo attuale delle raffinerie (energia, acqua, chemicals)

La capacità dei singoli impianti di combustione, presenti nelle raffinerie europee, varia largamente da meno di 10 a 200 MW_{th} e la capacità totale installata da parecchie centinaia a più di 1500 MW_{th} nelle raffinerie di maggiore capacità.

Il consumo energetico medio europeo, secondo il BRef comunitario, risulta pari a 470 GWh per milione di tonnellate di grezzo lavorato. Questo dato corrisponde ad un consumo termico pari al 40.000 kcal (4 kg FOE) per 100 kg di grezzo lavorato. Calcolare l'effettivo consumo, in termini dei combustibili impiegati, non è possibile in quanto i rendimenti energetici degli impianti fornitori di utilities delle diverse raffinerie non sono noti.

Il dato globale italiano (2002) dei prodotti impiegati per la produzione delle utilities indica un valore pari al 6,8% peso sul grezzo lavorato (Relazione Unione Petrolifera 2003). Il dato è comprensivo della quota di elettricità prodotta e consumata in raffineria.

La raffineria impiega anche grossi quantitativi di acqua, che dipendono dalla sua configurazione e dal sistema impiegato per il raffreddamento. Il BRef indica per le raffinerie europee un consumo pari a 0.2-4.5 t di acqua per t di grezzo.

Infine la quantità di chemicals usati nelle raffinerie europee è, secondo il BRef, pari a circa 0.3 kg per tonnellata di grezzo lavorato.

Sintesi dell'impatto ambientale di settore

Nelle successive tabelle (tabella 12 e tabella 13) vengono presentati i principali indicatori ambientali per le raffinerie italiane, valutandone sia il confronto con le raffinerie europee che l'andamento storico negli ultimi anni.

tabella 12

Principali indicatori ambientali (kg/t grezzo lavorato)

Emissioni in aria	Raffinerie Italiane [1]	Raffinerie europee [2]
SOx	0,066-4,5	0,03-6
NOx	0,015-0,78	0,06-0,7
CO ₂	18,7-736,26	20-820
PST	0,01-0,125	0,001-3
VOC	0,027-0,408	0,05-6
CO	0,059-0,145	0-0,08

[1] Dichiarazioni EPER 2003

[2] Fonte BRef (febbraio 2003)

Emissioni in acqua	Raffinerie Italiane [1]	Raffinerie europee [2]
Olio	0.00084	0.0018 [3]
BOD	n.r.	0.018-0.18
COD	0.191	0.35-1.125
SST	0.111	0.07-0.375

[1] Fonte Unione Petrolifera (2001)

[2] Fonte BRef

[3] Fonte Concawe (1997)



Il petrolio è costituito da una miscela di diversi idrocarburi e da piccole quantità di impurezze. Il petrolio viene raffinato attraverso una complessa combinazione di molteplici processi presenti nelle raffinerie, formulando numerosi prodotti finiti commerciali quali GPL, benzine, gasoli, oli combustibili, lubrificanti, bitumi, ed altri prodotti destinati soprattutto alla petrolchimica.

Nel mondo sono attualmente in esercizio circa 700 raffinerie ed ognuna è caratterizzata da una configurazione diversa in termini di capacità, di tipologia di impianti utilizzati e di distribuzione dei prodotti ottenuti.

Inoltre si è ormai affermato definitivamente il concetto di "raffineria aperta", in cui la materia prima non è più costituita dal solo grezzo, ma anche da semilavorati leggeri, medi e pesanti provenienti da altre raffinerie, da componenti della benzina (MTBE, benzina di cracking, alchilato ad es.) e da

ritorni dalla petrolchimica.

Il ciclo di lavorazione delle raffinerie, necessario a formulare prodotti finiti commerciali a partire dal petrolio grezzo, consiste in una progressiva separazione delle varie frazioni idrocarburiche e nel loro successivo trattamento per assicurarne sù idonei requisiti chimico-fisici richiesti dalle applicazioni commerciali.

La prima operazione cui è sottoposto il grezzo in raffineria è quella di dissalazione (*desalting*) per eliminarne i composti indesiderati presenti in fase acquosa e che potrebbero generare incrostazioni e corrosioni nelle unità in cui successivamente è inviato. Alla dissalazione segue sempre la distillazione atmosferica (topping). In questa unità il petrolio viene frazionato in diversi "tagli" in funzione del loro intervallo di distillazione.

Il residuo della distillazione a pressione atmosferica viene generalmente inviato ad un'unità sottovuoto (vacuum) per massimizzare la separazione delle frazioni leggere ancora in esso contenute.

A valle dei processi di distillazione primaria, che ormai costituiscono solo una sorta di trattamento di base del grezzo, sono sempre necessari i processi di conversione il cui scopo è quello di modificare le rese di raffinazione a favore dei prodotti più pregiati quali kerosene, benzine e gasolio. Questa tipologia di processi prevede la conversione delle catene idrocarburiche più pesanti in composti più leggeri e la trasformazione di determinati tagli petroliferi in componenti di più alta qualità commerciale.

Le frazioni petrolifere più pesanti possono essere alleggerite mediante rottura (cracking) delle molecole più complesse e ciò può essere realizzato per via termica, catalitica o per idrogenazione. In tal modo si riescono ad ottenere dai residui pesanti della distillazione quantitativi addizionali di prodotti con le stesse caratteristiche dei distillati leggeri, senza accrescere la quantità di grezzo lavorato.

Nelle raffinerie più semplici (hydroskimming), a valle della distillazione primaria, sono previsti unicamente processi di reforming dei componenti benzina che, mediante modificazioni strutturali delle molecole in essi contenute, ne determinano l'innalzamento del potere antidetonante (numero d'ottano) e processi di desolforazione necessari a ridurre il tenore di zolfo delle varie frazioni idrocarburiche e quindi a formulare i prodotti finiti nel rispetto dei limiti allo zolfo contenuti nelle specifiche commerciali. Nelle raffinerie hydroskimming i quantitativi di prodotti finiti producibili dipendono esclusivamente dalla qualità del grezzo processato.

Nelle raffinerie non hydroskimming sono presenti processi di conversione il cui numero e configurazione varia fortemente da raffineria a raffineria.

Di seguito vengono illustrati i principali processi di conversione in uso nelle raffinerie italiane:

- Visbreaking: è un processo di cracking termico moderato che ha lo scopo di ridurre la viscosità (viscosity breaking) dei residui pesanti con una modesta produzione di idrocarburi leggeri e gas.

- Thermal cracking: determina la rottura delle catene idrocarburiche pesanti mediante l'innalzamento della temperatura (piroscissione) consentendo la produzione addizionale di benzine e di distillati medi.

- Cracking catalitico: processo di conversione che per la presenza di un catalizzatore consente di raggiungere la pirolisi a temperature più basse incrementando notevolmente sia la resa in distillati medi e leggeri che la loro qualità; è fondamentale per massimizzare la produzione di benzine e gasoli per rispondere all'attuale assetto del mercato dei prodotti petroliferi.
- Hydrocracking: processo di conversione in presenza di idrogeno che massimizza la produzione di benzine e gasoli di buona qualità; richiede un fabbisogno di idrogeno che se non disponibile in raffineria deve essere prodotto in impianti *ad hoc*.
- Coking: processo di cracking termico spinto che trasforma i residui pesanti in frazioni leggere e coke di petrolio.
- Gassificazione: processo di gassificazione dei residui che produce gas di sintesi da destinare alla produzione termoelettrica azzerando la produzione di residui pesanti.

Altri processi a supporto delle operazioni di raffinazione intervengono su determinati tagli petroliferi per migliorarne le caratteristiche qualitative. Tra questi ricordiamo:

- Isomerizzazione: trattamento che migliora il numero d'ottano dei componenti più leggeri provenienti dalla distillazione primaria, attraverso modifiche della struttura molecolare.
- Alchilazione: processo che ricomponete in benzina pregiata parte dei componenti provenienti da altri processi, soprattutto cracking e reforming.
- Impianti Lube: processi dedicati alla produzione delle diverse tipologie di lubrificanti; essendo i lubrificanti prodotti speciali solo pochi grezzi sono adatti a tali produzioni.
- Impianti bitume: dedicati alla produzione di bitume secondo le esigenze del mercato, locale.

Esistono infine una serie di processi non direttamente dedicati alla produzione di componenti idrocarburici ma indispensabili per il corretto funzionamento delle raffinerie quali ad esempio la centrale termica, il recupero zolfo i sistemi di trattamento acque e gas, i sistemi di raffreddamento ad acqua, i sistemi di torcia, gli stoccaggi sia di materie prime che di prodotti, la produzione additivi, ecc.



Altri complessi industriali che non possono essere definiti come raffinerie ma che sono strettamente collegati con esse sono:

- stabilimenti per la rigenerazione degli oli lubrificanti esausti: sono impianti destinati alla rigenerazione degli oli usati. Il ciclo di lavorazione si basa sulla tecnologia PDA (propane deasphalting), basata sulla deasfaltazione al propano degli oli lubrificanti usati, combinata con un impianto di idrogenazione; la produzione di basi lubrificanti rigenerate è pari al 60% circa della carica in ingresso.

- stabilimenti per la produzione solventi e additivi: in alcuni impianti si producono solventi ed additivi, insieme, in alcuni casi, a benzine avio o benzine da competizione; in particolare, gli additivi hanno la funzione di migliorare la qualità dei prodotti, per esempio degli oli lubrificanti.

Concetto generale di migliori tecniche e tecnologie per lo specifico settore

I lavori di Siviglia per l'elaborazione del BRef sono stati condotti da circa 40 esperti, provenienti dalle autorità nazionali, dal settore industriale da associazioni ambientaliste, sotto il coordinamento della Commissione europea. Dato il carattere tipicamente internazionale del settore anche esperti non europei hanno partecipato ai lavori.

Le raffinerie sono impianti molto complessi che presentano al proprio interno numerose unità di processo altamente integrate tra di loro che determinano quindi configurazioni industriali estremamente diversificate. Le raffinerie in particolare si differenziano, per la complessità del processo, la flessibilità nei volumi, tipologia e la qualità dei prodotti in carica ai singoli impianti di lavorazione, le dimensioni, le caratteristiche tecniche ed integrazioni di flussi fra le unità, i prodotti miscele di prodotti in uscita dagli impianti, i sistemi di monitoraggio e di controllo degli aspetti ambientali, ecc. In aggiunta le raffinerie si differenziano nelle strategie di produzione, nella situazione di mercato, nella localizzazione, nell'età e nella evoluzione storica costruttiva, nella diversa disponibilità di infrastrutture e di servizi locali ambientali.

L'identificazione delle Migliori Tecniche Disponibili (MTD) in ambito comunitario, fermi restando gli elementi di cui all'allegato IV della [Direttiva 96/61/CE](#), è stata quindi effettuata tenendo conto in particolare di tali fattori specifici, molto importanti per il settore petrolifero.

Il BRef della raffinazione è stato pertanto impostato per fornire le informazioni necessarie agli operatori, agli Stati membri e alle Autorità per la scelta delle tecniche più appropriate tenendo conto degli obiettivi generali della Direttiva IPPC e delle considerazioni locali.

Nel BRef sono state identificate oltre 200 MTD come sintesi di tutti i documenti raccolti dalla Commissione nel corso dei lavori di Siviglia (circa 350 documenti ed 8 rapporti). Il livello di consenso raggiunto è stato accettabile considerando la complessità del settore in Europa. Sono state tuttavia registrate 27 "posizioni differenziate" dei vari Stati Membri, a conclusione dei lavori.

I criteri più rilevanti per la determinazione delle MTD sono stati le prestazioni ambientali e gli effetti cross-media. Comunque, affinché una MTD fosse considerata tale doveva essere anche ampiamente dimostrata la sua applicabilità nel settore specifico con esempi reali in campo industriale.

Altri fattori come il tipo di grezzo impiegato, il mix dei prodotti raffinati, la configurazione del processo, le condizioni e la struttura del mercato, hanno

influenzato profondamente la scelta delle MTD per le singole realtà locali. Anche le diverse priorità ambientali sul territorio europeo rafforzano l'esigenza di scelte mirate a livello locale.

Tra i vari aspetti ed obiettivi ambientali indicati nel BRef, sono da ritenersi i più importanti per le raffinerie:

- aumento dell'efficienza energetica
- riduzione delle emissioni di ossidi di azoto
- riduzione delle emissioni di ossidi di zolfo
- riduzione delle emissioni di particolato
- riduzione delle emissioni di composti organici volatili
- riduzione della contaminazione delle acque e dei suoli.

Poiché la prospettiva di costruzione di nuovi impianti in Europa è remota, il miglioramento ambientale nel settore è normalmente ottenuto attraverso l'applicazione delle MTD agli impianti esistenti (il cosiddetto revamping). Nella valutazione della scelta delle MTD, si deve tener presente che potrebbe essere molto difficile adottarne alcune (es. sostituire un processo con un altro) in impianti esistenti. È evidente, infatti, che il cambiamento dalla tecnica già in uso, con l'applicazione di una più rispettosa dell'ambiente, potrebbe comportare costi ambientali economici (es. la dismissione dell'impianto o attrezzatura esistente) talmente significativi da controbilanciare negativamente i vantaggi economici e ambientali dell'applicare tale nuova tecnica. Di conseguenza, l'applicazione di alcune MTD può risultare giustificata solo in grandi modifiche, cambiamenti e nuove installazioni. Gli impianti esistenti possono inoltre avere fattori limitanti, come limiti di spazio o altezza, che impediscono la piena adozione di alcune di queste tecniche. Una valutazione appropriata può essere fatta solo a livello locale o di sito. Nel BRef pertanto, ove possibile, rilevante e quantificabile si è tenuto conto delle differenze tra impianti esistenti e nuovi. Alcune di queste limitazioni sono state indicate, congiuntamente alla descrizione di determinate MTD, nel seguito del documento.

Una delle questioni più controverse nell'identificazione delle MTD, per le raffinerie, è stato l'approccio da adottare per integrare le tecniche nei processi di raffinazione. Per perseguire un approccio ambientale integrato nelle raffinerie è importante tener presente che l'integrazione riguarda gli aspetti ambientali sia all'interno di una singola unità, sia della raffineria nella sua globalità, considerata come un solo impianto. Ad esempio se una raffineria decidesse di costruire una nuova unità o di sostituire un'unità esistente, le operazioni della nuova unità probabilmente influenzerebbero le operazioni di numerose (talvolta di tutte) altre unità all'interno della raffineria stessa e conseguentemente le performance ambientali dell'intera raffineria nella sua globalità.

Nel BRef è stata al riguardo adottata la conclusione che entrambi gli approcci devono essere presi in considerazione nella scelta delle MTD e quindi il Capitolo E è stato diviso in due sezioni, una per le MTD generali applicabili all'intera raffineria e dirette ad esempio a controllare uno specifico inquinante, l'altra per le MTD specifiche per ogni singolo processo, dirette quindi a controllare l'impatto sull'ambiente di quello specifico impianto.

La sostenibilità economica rappresenta un altro criterio importante ed in questo caso le discussioni nel corso dell'elaborazione del BRef comunitario hanno condotto alla ovvia conclusione che tanto più complessa e costosa è la tecnica considerata tanto più articolata e dettagliata deve essere l'analisi economica che la sostiene.

Oltre a fattori specifici come i prodotti, il tipo di grezzo lavorato, il tipo di raffineria, le problematiche ambientali nell'area di interesse, anche i costi reali per l'applicazione di una tecnica in un sito possono essere differenti rispetto ad un altro sito influenzando, pertanto, la decisione a livello locale circa l'adozione di una certa tecnica di processo o di abbattimento dell'inquinamento.

Per un impianto esistente, le cui performance ambientali risultino già vicine alle performance delle MTD, risulta appropriato considerare il margine aggiuntivo costi-efficacia dell'implementazione di una nuova misura al fine di raggiungere il livello delle MTD. Nel valutare se una tecnica è "disponibile" si deve tener conto, in generale, del concetto di costi-efficacia (tenendo conto dei costi di investimento e di operatività) come un utile strumento per confrontare le MTD con tecniche alternative che possono raggiungere analoghi livelli di prevenzione o controllo dell'inquinamento. I valori dei costi rapportati all'efficacia (es. i costi per ridurre di una tonnellata all'anno le emissioni di SO₂) possono essere utili elementi per l'individuazione delle MTD.

Metodi per individuare le MTD.

In linea generale si possono considerare due approcci:

- Il cosiddetto approccio *bottom-up*, che corrisponde con l'approccio analitico di dettaglio delle "MTD specifiche" ove ogni processo/attività presente nella raffineria viene analizzato, singolarmente, dal punto di vista ambientale. Questo approccio riconosce già che alcuni problemi sono comuni o integrati in tutti gli impianti (così dette attività orizzontali come sistemi energetici, stoccaggi, raffreddamento e gestione integrata di raffinerie) e che devono essere analizzati nell'ambito dell'intero stabilimento.

- Il cosiddetto approccio *top-down* o di bolla, dove un certo traguardo ambientale è riferito all'intero stabilimento. L'approccio di bolla è generalmente applicato nelle legislazioni ambientali delle raffinerie, in particolare per le emissioni in atmosfera.

Tipicamente la complessiva riduzione delle emissioni, nelle raffinerie, si raggiunge dalla combinata applicazione dei due approcci su menzionati tramite un miglioramento combinato sia della performance dei singoli processi/attività (MTD specifiche) sia della performance dell'intero/integrato stabilimento (MTD generali, bolla di raffineria).

A seguito delle notevoli differenze tra le raffinerie, l'insieme delle misure che conducono al più basso livello di emissioni a costi accettabili può variare, anche significativamente, da una raffineria all'altra.

Sono da considerarsi MTD generali, relative agli aspetti ambientali comuni ed integrati nell'intera raffineria:

- l'adozione di un efficace sistema di gestione ambientale;

- la gestione globale delle emissioni convogliate in atmosfera (bolla di raffineria) ed in particolare:

gestione globale delle emissioni di SO_x: emissioni di SO_x da combustione, impianti di desolfurazione dei fumi (FGD); emissioni di SO_x da impianti di conversione; emissioni di SO_x da sistemi di recupero zolfo;

gestione globale delle emissioni di NO_x;

tecniche combinate per l'abbattimento di SO_x, NO_x e particolato;

gestione globale delle emissioni di particolato e CO;

- gestione ottimale dell'acqua;

- la gestione integrata e il miglioramento dell'efficienza energetica;

- il monitoraggio.

Sono da considerarsi MTD specifiche relative agli aspetti ambientali:

- l'adozione di tecniche applicabili ai specifici singoli impianti/unità di processo (per esempio desalter, impianti di distillazione atmosferica e sotto vuoto, FCCU, impianti recupero zolfo SRU, alchilazione, isomerizzazione, etc.);

- l'adozione di tecniche applicabili a singole specifiche attività (per esempio riduzione dei VOC, trattamento acque, rifiuti e suoli contaminati).

Aspetti tecnici, tecnologici e ambientali e migliori tecniche dello specifico settore

Adozione di un efficace sistema di gestione ambientale

Si considera MTD l'adozione, volontaria, di Sistemi di Gestione Ambientale, che prevedono la formulazione ed attuazione di una formale politica ambientale ed assicurano: *a*) il perseguimento di un miglioramento continuo, *b*) l'identificazione degli aspetti ambientali significativi, *c*) la definizione di indicatori e di programmi che individuano obiettivi ambientali, *d*) il loro perseguimento ed i connessi controlli operativi e le azioni correttive, *e*) sorveglianza e il monitoraggio, *f*) l'addestramento e la sensibilizzazione del personale, *g*) *audits* e riesami, *h*) comunicazioni con l'esterno.

Il sistema di gestione in questo documento è inteso come una MTD necessaria ma non sufficiente e, per essere efficace, deve essere totalmente integrato

con tutte le altre tecniche operative e tecnologie MTD selezionate per la specifica raffineria.

Gestione globale delle emissioni convogliate in atmosfera - La bolla di raffineria

Il concetto di bolla si riferisce generalmente alle emissioni in atmosfera di SO_x, ma viene spesso applicato anche alle emissioni di NO_x, polveri (metalli in esse presenti) e CO. Il concetto di bolla è uno strumento di regolamentazione adottato in vari paesi dell'Unione europea. L'approccio di bolla per le emissioni in atmosfera considera la raffineria come un "singolo insieme virtuale".

L'applicazione del concetto di bolla trova la sua motivazione in considerazioni tecniche, economiche ed ambientali.

- La motivazione tecnica deriva dalla complessità degli impianti e l'integrazione dei processi: il numero elevato dei punti di emissione, le interrelazioni tecniche ed economiche tra tipo di carica, tipi di lavorazione e le variazioni in differenti condizioni operative in relazione alle tipologie, quantità e caratteristiche dei vari prodotti.

- Dal punto di vista economico le raffinerie, nel concetto di bolla, possono utilizzare in maniera flessibile, nei diversi impianti e in differenti momenti, i combustibili prodotti nel proprio ciclo interno di lavorazione. Ciò consentirebbe di:

- scegliere la miglior soluzione costi-efficienza per ridurre le emissioni

- far fronte alle opportunità del mercato/disponibilità dei grezzi e alla situazione variabile di domanda-offerta per i prodotti petroliferi

- operare in un ambiente competitivo.

- Dal punto di vista ambientale le autorità dovrebbero definire condizioni di emissione in linea con gli obiettivi e le necessità ambientali, tenendo tuttavia conto della flessibilità delle operazioni delle unità di processo e nella scelta delle varie tecniche ed opzioni economiche per adempiere i requisiti energetici della raffineria in condizioni di mercato competitive. Ciò permette una facile comparazione delle performance di emissione di una raffineria e tra le varie raffinerie.

Per una corretta ed efficace applicazione del concetto di bolla i livelli delle emissioni devono essere definiti in maniera trasparente e chiaramente quantificabile. Ciò include:

1. una precisa identificazione degli inquinanti coinvolti nella bolla;
2. l'approccio usato per definire la bolla (concentrazione di bolla e carico della bolla);
3. una lista precisa di tutti gli impianti inclusi nel concetto di bolla;

4. i corrispondenti volumi di fumi emessi e le corrispondenti condizioni di misurazione (es. in condizioni standard, secco);

5. i dati di riferimento contenuto d'ossigeno e periodo su cui è calcolata la media (giornaliera, mensile, annuale, triennale etc.).

Nella valutazione e scelta delle MID devono essere valutati sia gli effetti ambientali delle singole unità che dell'intera raffineria.

Per l'applicazione del concetto di bolla nelle raffinerie italiane si veda il capitolo I di questo documento.

Gestione globale delle emissioni di SO_x

Lo zolfo è un componente intrinsecamente presente nei grezzi introdotti e lavorati in raffineria. Tutto lo zolfo che entra in raffineria con il grezzo esce, per bilancio materiale, dalla raffineria stessa tramite i seguenti tre percorsi:

1. zolfo contenuto nei prodotti finiti;

2. zolfo recuperato all'interno della raffineria nell'impianto di recupero zolfo (impianto Claus) o recuperato in altri impianti di abbattimento, qualora presenti;

3. SO_x nelle emissioni atmosferiche generate da:

- impianti di combustione (forni di processo, caldaie per la produzione di vapore, turbine a gas/liquidi, etc.);

- alcune unità di processo (FCCU, coking, etc.);

- incenerimento di gas residui contenenti H₂S non totalmente recuperato negli impianti di recupero zolfo (Claus, Tail Gas Clean up) o da incenerimento di altri gas residui contenenti H₂S.

La problematica della riduzione dello zolfo viene quindi studiata ed affrontata sempre in maniera integrata tenendo conto simultaneamente di tutte le possibili limitazioni, implicazioni ed impatti sugli approvvigionamenti di grezzo, sulle specifiche dei prodotti e sul loro mercato, sui benefici ambientali ottenibili, sulle capacità di recupero interno dello zolfo e sugli investimenti/costi necessari a dette operazioni. Il totale quantitativo di zolfo in ingresso in raffineria dipende dal contenuto di zolfo nel grezzo acquistato (tipo di grezzo) e dal volume dello stesso [1].

Dal punto di vista del controllo delle emissioni di SO_x (ed anche NO_x, polveri CO) le raffinerie vengono operate con il concetto di "bolla", quindi, in via generale, il controllo della conformità ai limiti di emissione fissati nell'autorizzazione non basato sulle emissioni del singolo impianto, ma sulla raffineria nella sua globalità. Tale tecnica consente una gestione ottimale dello zolfo poiché permette di effettuare le riduzioni/controllo delle emissioni utilizzando e selezionando tra le diverse le opzioni quelle operativamente e tecnicamente più efficaci e a costi incrementali più sostenibili in ogni

singola raffineria e in ogni configurazione operativa.

[1] A questo riguardo si tenga presente che la maggior parte dei grezzi tipicamente lavorati e processati nelle raffinerie italiane ha un contenuto medio/alto di zolfo in quanto proveniente dal Medio Oriente e dal Golfo Persico. Con riguardo ai prodotti finiti è anche nota l'attuale situazione di specifiche estremamente restrittive per lo zolfo, alla quale si è pervenuti progressivamente negli anni per richiesta di mercato o per legislazione nazionale o europea, proprio per obiettivi ambientali locali o transfrontalieri. Ciò ha comportato la riduzione drastica di produzioni di oli combustibili (circa 37 milioni di tonnellate nel 1980, 27 nel 1990, 14 nel 2001) e di specifiche estremamente restrittive per benzine e gasoli (50 ppm zolfo richiesti nel 2005 e 10 ppm nel 2008).

Emissioni di SO_x da combustione

La formazione di SO_x è determinata esclusivamente dal contenuto di zolfo nel combustibile, gas e/o liquido, bruciato nei forni di processo e nelle caldaie per la produzione di vapore. Pertanto le alternative per riduzione di SO_x sono la rimozione dello zolfo dai combustibili prima della loro combustione (ad esempio utilizzo di combustibili a basso contenuto di zolfo) e il trattamento per la desolforazione dei fumi generati dalla combustione stessa.

- Utilizzo di combustibili a basso contenuto di zolfo. Questa è sempre l'opzione tecnica primaria. Teoricamente bruciare 100% di gas desolforati (senza uso di combustibili liquidi) ridurrebbe a zero le emissioni di SO_x da combustione. In termini reali, tuttavia, le raffinerie già utilizzano tutto il gas disponibile, generato internamente nei vari processi di lavorazione, dopo averne ridotto al minimo il contenuto di H₂S, tramite lavaggio/scrubbing negli impianti di trattamento ad ammine. Queste unità di trattamento (descritte nel seguito) sono presenti nelle raffinerie ed attualmente hanno efficienze di lavaggio variabili, raggiungendo, mediamente, concentrazioni di zolfo (al tenore di ossigeno del 3%) nel gas lavato di circa 300-700 mg/Nm₃ ed in alcuni casi 150 mg/Nm₃ o inferiori qualora il gas venga utilizzato per consentire corrette condizioni operative in turbine a gas (i nuovi impianti di trattamento possono ottenere 150 mg/Nm₃ di H₂S, come specifica di progetto; in pratica, durante le normali operazioni, si conseguono valori più bassi; gli impianti esistenti invece possono essere modificati sino ad ottenere 150-300 mg/Nm₃). Questo livello di zolfo nel fuel gas è, in ogni caso, significativamente più basso di quello contenuto in un distillato come ad esempio gasolio, e 20-30 volte migliore di un fuel oil convenzionale a basso tenore di zolfo (1%).

- Il miglioramento dell'efficienza del trattamento ad ammine per ottenere contenuti di zolfo intorno a 100 ppmv, potrebbe essere una strada praticabile per ridurre le emissioni di SO_x. Si deve tuttavia tener conto che l'H₂S rimosso dal trattamento dovrebbe essere inviato, per il recupero, nell'impianto Claus e quest'ultimo spesso ha già tutta la sua capacità impegnata, pertanto una sua espansione potrebbe comportare costi significativamente alti, spesso non giustificati dal beneficio ottenibile. Un'ulteriore tecnica per recuperare l'H₂S è quella di migliorare l'efficienza delle unità di recupero zolfo (Tail Gas Clean Up), come descritto nel seguito.

Attualmente nessuna raffineria ha una disponibilità di quantitativi di fuel gas tali da soddisfare al 100% le proprie necessità di combustione per la produzione di calore, e pertanto per le necessità incrementali vengono utilizzati combustibili liquidi, come il fuel oil, con contenuto di zolfo.

Un'alternativa da considerare può essere l'acquisto di gas naturale, ma si deve tener sempre presente la sua disponibilità locale, i costi, la sostituzione o la verifica dei bruciatori e delle caratteristiche dei forni, la necessità di trovare soluzioni convenienti/acquirenti per il fuel oil (sarebbe fattibile solo in quelle raffinerie che hanno una sufficiente capacità di impianti di conversione per utilizzare le eccedenze di fuel oil create).

In tabella 14 sono riportate le emissioni attese di SO_x (mg/Nm₃) da forni e caldaie, in funzione dei vari tipi di combustibile utilizzati.

tabella 14

Emissioni di SO_x attese da forni e caldaie, mg/Nm³

	Fuel gas	Comb. liquido di raffineria: 0,2% S	Comb. liquido di raffineria: 1% S	Comb. liquido di raffineria: 3% S
Forni di processo	5-100	350	1700	5000
Caldaie	5-100	350	1700	5000

Impianti di desolfurazione dei fumi (FGD)

La desolfurazione dei fumi è una tecnica, cosiddetta secondaria, mediante la quale gli SO_x vengono rimossi dai fumi di combustione o da altri gas di scarico. Gli SO_x nei gas di scarico della raffineria potrebbero presentare livelli di concentrazione di 1500 - 7500 mg/Nm³ prima dei trattamenti. Spesso il processo FGD richiede la presenza di un assorbente alcalino che cattura gli SO_x e lo trasforma in un rifiuto solido/fango. Esistono varie tipologie di impianti FGD, ciascuno con la propria efficienza di rimozione di SO_x, alcune delle quali sono descritte brevemente nel seguito; ulteriori e più specifiche informazioni sono contenute nel BRef comunitario e nel capitolo H di questo documento.

L'immissione di additivi (AI) e l'assorbimento a secco (SD) sono processi di scrubbing che rimuovono l'SO_x in base allo stesso principio dell'assorbimento ad umido (reagendo con un assorbente a base di calcio). Il sotto-prodotto è una miscela di solfiti, solfati e ceneri volatili per i quali non esistono utili applicazioni. Il processo AI fornisce una rimozione moderata di SO₂ da cariche con basso contenuto di zolfo. Un mezzo assorbente deidratato viene immesso nella camera di combustione; l'assorbente usato è il calcare o la calce idrata.

Il processo SNOX combina un'elevata rimozione di SO₂, NO_x e particolato. Per ulteriori informazioni vedere la sezione relativa alle tecniche combinate di abbattimento.

Il processo di scrubbing con acqua di mare utilizza alcalini naturali contenuti nell'acqua marina (bicarbonato) per rimuovere gli SO_x. Lo scarico

conterrà ioni di solfato e di cloro - costituenti naturali dell'acqua marina.

Nel processo Walther (WA), gli SO_x vengono assorbiti dall'immissione a getto di ammoniaca in soluzione acquosa, producendo solfito di ammonio. Il solfito è successivamente ossidato a solfato. La soluzione di sale di ammonio proveniente dalla sezione di scrubbing viene concentrata in un'unità di evaporazione quindi granulata. Il prodotto finale è un fertilizzante potenzialmente commerciabile.

Il processo Wellman Lord (WL) è il processo rigenerabile più usato. Esso è basato sull'equilibrio del solfito/bisolfito di sodio.

Gli attuali processi di scrubber con calcare umido (WS) sono molto migliorati e meno complessi rispetto ai sistemi precedenti. Generalmente un impasto semiliquido a base di calcare/acqua è impiegato come assorbente. Il gesso idrato è prodotto dall'ossidazione (aerazione) nel bacino dell'assorbente.

Emissioni di SO_x da impianti di conversione

Nelle raffinerie ove sono presenti impianti di conversione, come ad esempio l'impianto FCC o l'impianto di Coking, potrebbe essere necessario ridurre le emissioni in atmosfera soprattutto quando le condizioni ambientali o la qualità dell'aria circostante lo richiedano. In questi casi le varie opzioni possibili (come l'utilizzo di catalizzatori DeSO_x o il trattamento hydrotreating con la desolforazione della carica di impianto o la desolforazione dei fumi prodotti) sono descritte nelle relative sezioni di questo documento.

Emissioni di SO_x da sistemi di recupero zolfo

Come già menzionato il processo di recupero dello zolfo ha lo scopo di recuperare lo zolfo dai gas contenenti un alto contenuto di H₂S che escono dalle unità di trattamento/lavaggio (impianti ad ammine) e, in molte raffinerie, dal Sour Water Stripper. Ciò viene effettuato tramite conversione dell'H₂S a zolfo elementare nell'impianto Claus. L'H₂S residuo non convertito nell'impianto Claus e presente nel *vent gas*, viene inviato alla post-combustione producendo emissione di SO_x. Le tecniche per massimizzare il recupero dello zolfo e ridurre quindi al minimo le emissioni di SO_x sono descritte nella sezione "impianto di recupero dello zolfo".

Gestione globale delle emissioni di NO_x

Gli NO_x si formano prevalentemente dalla reazione dell'azoto con l'ossigeno presenti nell'aria di combustione ed in misura secondaria dall'ossidazione dei composti azotati presenti nei combustibili.

Le tecniche per ridurre le emissioni di NO_x si dividono in due categorie: tecniche primarie, rivolte a modifiche della combustione per prevenire la formazione degli NO_x; tecniche secondarie, rivolte al trattamento dei fumi della combustione per l'abbattimento degli NO_x prodotti nella combustione stessa. Generalmente la riduzione delle emissioni di NO_x, nelle raffinerie viene perseguita con le tecniche primarie.

La tabella 15 riporta in maniera sintetica i due tipi di tecniche.

tabella 15

Tecniche primarie e secondarie per la riduzione degli NOx

Tipo di Tecnica	Forni	Caldaie	Turbine a gas
<i>Tecniche primarie</i> (misure di controllo)	Bruciatori <i>Low NOx</i> Bruciatori <i>Ultra Low NOx</i> Reburning	Flue Gas Recirculation Bruciatori <i>Low NOx</i> Bruciatori <i>Ultra Low NOx</i> Reburning	Combustori <i>Dry Low NOx</i> Iniezione di vapore Iniezione di acqua Combustori <i>Low NOx</i>
<i>Tecniche Secondarie</i> (misure di abbattimento)	Selective Catalytic Reduction (SCR) Selective Non Catalytic Reduction (SNCR)	SCR SNCR	SCR

Per quanto riguarda le tecniche primarie, il controllo e le modifiche della combustione riguardano principalmente la temperatura della fiamma e la concentrazione dell'ossigeno. Inoltre è essenziale tener presente che la formazione di NOx è fortemente influenzata dalle caratteristiche costruttive dell'impianto di combustione stesso, caldaie o forni di processo, dal tipo di bruciatori installati e dal tipo di combustibile utilizzato (gas, liquido o solido). Tramite l'utilizzo di bruciatori del tipo *Low NOx* si possono ottenere riduzioni del 40-60% per combustibili gassosi e del 30-50% per combustibili liquidi. I bruciatori del tipo *Ultra low NOx* possono raggiungere riduzioni sino al 60-70%. Nelle seguenti tabelle (fonte BRef) vengono riportati, in sintesi, i livelli di emissione di NOx che possono essere raggiunti dalla combustione di differenti tipi di combustibili, in differenti impianti, utilizzando bruciatori convenzionali (tabella 16) e del tipo *Low NOx* (tabella 17).

tabella 16

Emissioni con bruciatore convenzionale

Concentrazioni in mg/Nm³ al 3% di ossigeno

Tipo di combustibile	Fuel gas di raffineria	Comb. liquido di raffineria: 0,3% N	Comb. liquido di raffineria: 0,8% N
----------------------	------------------------	--	--

FulShow

Forni	70-150	280-450	280-450
Caldaie	100-300	300-450	350-600
Turbine a gas	250-400		

tabella 17

Emissioni con bruciatore low NOx

Concentrazioni in mg/Nm³ al 3% di ossigeno

Tipo di combustibile	Fuel gas di raffineria	Comb. liquido di raffineria:	
		0,3% N	0,8% N
Forni	30-150	30-150	Non disponibile
Caldaie	100-250	100-250	Non disponibile
Motori	150-400	150-400	Non disponibile

Si noti che nella maggior parte delle raffinerie, un bruciatore di vecchio tipo viene sostituito, ove necessario, con uno del tipo a Low NOx o Ultra Low NOx, nei casi in cui ciò sia tuttavia compatibile con la struttura ed il sistema di controllo di processo esistente. Si tenga anche presente che la riduzione degli NOx comporta degli effetti "cross-media" e che le sole modifiche operative, come ad esempio ridurre l'aria di preriscaldamento o modificare la fiamma, vengono raramente adottate in quanto comporterebbero effetti negativi sia sull'efficienza energetica del forno sia una maggiore emissione particolato nei fumi. Nella combustione, infatti, vi è un legame diretto tra gli NOx e le emissioni di particolato: la riduzione di NOx, come detto, richiede un abbassamento della temperatura della fiamma e ciò determina un aumento del particolato. Per i bruciatori *Low NOx* a fuel oil, così come per i bruciatori convenzionali, una riduzione ulteriore di temperatura produce, oltre al particolato anche emissioni di CO. La combustione del gas con bruciatori *Ultra Low NOx*, sia a convenzione naturale che forzata, può in alcune condizioni portare ad instabilità, particolarmente per bassi *turndown* o bassi eccessi di aria. E' quindi fortemente raccomandato, prima di procedere ad una eventuale installazione, valutare caso per caso se questa tecnica è applicabile e non crei invece grossi problemi di affidabilità.

Per quanto riguarda le tecniche secondarie, invece, occorre sottolineare che l'installazione di impianti di abbattimento del tipo SCR e SNCR comporta seri problemi di fattibilità ed efficacia nei forni di processo e caldaie esistenti; pertanto viene molto raramente considerata nelle raffinerie esistenti.

Infine, qualora non si potessero utilizzare combustibili più puliti e/o ove l'ottimizzazione energetica non fosse già stata realizzata, si possono prendere in considerazione, se necessario e conveniente economicamente, tecniche di abbattimento del NOx come il *flue gas recirculation*.

Tecniche combinate per l'abbattimento di SOx, NOx e particolato (Impianto SNOX)

Nel seguito è riportata l'esperienza di una singola raffineria in cui è stato progettato l'impianto SNOX per la depurazione dei fumi prodotti nelle caldaie e nelle centrali elettriche, in cui è bruciata una miscela di combustibile e di coke ad alto tenore di zolfo.

La raffineria interessata è ad alta conversione, con impianti di cracking a letto fluido (FCC) e coking che lavorano grezzi nazionali molto pesanti e con alto contenuto di zolfo. Gli impianti di coking realizzano una conversione spinta dei residui producendo distillati e carbone solido (pet-coke); nel pet-coke si trova quasi tutto lo zolfo presente nella carica. Questo è utilizzato nella centrale termica della raffineria per produrre energia elettrica e vapore.

La tecnica utilizzata ha le seguenti caratteristiche:

- è un processo qualificato per trattare gas effluente con alto contenuto di SO_x;
- garantisce un'alta rimozione di SO_x, degli NO_x del articolato;
- ha un ridotto impatto ambientale, non richiede materie prime (solo consumo NH₃ per il controllo degli NO_x), non produce reflui liquidi o rifiuti solidi;
- non consuma acqua di raffreddamento;
- produce, come prodotto secondario del processo, H₂SO₄ di qualità commerciale adeguata per la vendita;
- garantisce un alto recupero energetico.

L'impianto SNOX è stato progettato per trattare il gas effluente dalle caldaie della centrale termica che bruciano olio combustibile e pet-coke, ad alto tenore di zolfo. Si presentano di seguito le caratteristiche principali dell'impianto:

Capacità di progetto	1.000.000 Nm ³ /h
Costo investimento	100.000.000 euro
Abbattimento SO ₂	min. 94%
Abbattimento NO _x	min. 90%
Concentrazione particolato	minore di 10 mg/Nm ³ [*]
Produzione H ₂ SO ₄ [**]	13 t/h [***]

[*] uscita precipitatore elettrostatico

[**] concentrazione 95% peso H₂SO₄

[***] con 5,5% S nel pet-coke

L'impianto è dimensionato per poter trattare 1.0 Milione Nm³/h fumi all'uscita dei condotti fumi esistenti della centrale. L'impianto SNOX si basa su un processo catalitico dove l'unica materia addizionale è l'ammoniaca utilizzata per la rimozione degli NO_x. Inoltre richiede metano, acqua e piccole quantità di oli silconici per il controllo delle nebbie acide.

Il processo SNOX è suddiviso in quattro fasi principali:

1. Rimozione polvere ESP (precipitatori elettrostatici)
2. Riduzione catalitica selettiva (SCR) degli NO_x
3. Ossidazione catalitica del SO₂
4. Condensazione H₂SO₄.

Gestione globale delle emissioni di particolato e CO

Le emissioni di particolato e di CO nei fumi da combustione (caldaie e forni) in raffineria risultano generalmente molto basse, a meno che non vengano bruciati combustibili liquidi molto pesanti e con alto contenuto di ceneri. In questo ultimo caso, in considerazione della disponibilità di prodotti interni, la soluzione tecnica generalmente adottata è quella di un passaggio a combustibili più leggeri con un basso contenuto di ceneri ed è molto rara l'installazione di filtri o di precipitatori elettrostatici. Il particolato ed il CO viene generalmente controllato ottimizzando il rapporto aria/combustibile, attraverso l'utilizzo di analizzatori di ossigeno installati sui camini: ciò consente di avere il massimo dell'efficienza energetica al minimo di emissioni.

Le tabelle seguenti (BRef) forniscono le emissioni di CO, di particolato, di CO₂ e di metalli da forni e caldaie, con gestione dei bruciatori ottimale, in frazione dei vari tipi di combustibile utilizzati.

tabella 18

Emissioni di CO in mg/Nm³ basate su 3% di ossigeno nei fumi

	Fuel gas	Comb. liquido di raffineria
Forni di processo	5-80	20-100
Caldaie	5-80	20-100

tabella 19**Emissioni di particolato in mg/Nm³ basate su 3% di ossigeno nei fumi**

	Fuel gas	Comb. liquido di raffineria
Forni di processo	<5	20-250
Caldaie	<5	20-250

tabella 20**Emissioni in kg di CO₂ per kg di combustibile**

	Fuel gas	Comb. liquido di raffineria
Forni di processo	2,75-3	3,2-3,3
Caldaie	2,75-3	3,2-3,3

tabella 21**Emissioni di metalli in mg/Nm³ basate su 3% di ossigeno nei fumi**

Metalli (As, Pb, Cd, Cr, Co, Ni, V e loro composti) come somma degli elementi	Fuel gas	Comb. liquido di raffineria
Forni di processo	0	5-10
Caldaie	0	5-10

In relazione alle tabelle precedenti occorre sottolineare che:

1. le tabelle 18, 19 e 20 si riferiscono alle condizioni di gestione ottimale degli impianti di combustione e dei bruciatori; per gli impianti ed i bruciatori esistenti le prevedibili emissioni, in condizioni ottimali, sono variabili caso per caso in funzione delle caratteristiche costruttive ed operative degli impianti di combustione e dei relativi bruciatori;
2. la tabella 21 da combustibili liquidi si riferisce ai combustibili medi utilizzati nelle raffinerie europee. Le emissioni reali sono variabili raffineria per raffineria, essendo strettamente legate al tipo di grezzo ed ai tipi di processo utilizzati per la preparazione del combustibile.

Gestione ottimale dell'acqua

Per quanto riguarda gli aspetti legati al consumo e al trattamento dell'acqua dovrebbe essere implementato un sistema integrato di gestione delle acque, come parte integrante del più generale sistema di gestione ambientale. Gli obiettivi di questo sono orientati a:

- studio di fattibilità tecnico economica di riutilizzo dell'acqua all'interno dei processi;
- riduzione dell'inquinamento delle acque provenienti dalle singole unità;
- trattamento separato di particolari correnti critiche (per esempio acque ricche di composti aromatici) prima del loro invio all'impianto di trattamento delle acque reflue, per evitare miscelazione di flussi particolarmente inquinati e consentire il recupero di prodotto;
- ottimizzazione dell'impianto di trattamento delle acque reflue.

Nella sezione dedicata al trattamento delle acque reflue e al riutilizzo delle acque, riportata nel capitolo H seguente, sono presentate più in dettaglio le migliori tecniche sulla gestione dell'acqua.

Tecniche per il miglioramento dell'efficienza energetica

Le tecniche finalizzate al miglioramento dell'efficienza energetica sono descritte nel seguito:

- Gestione ottimale delle operazioni di combustione. Ricorso a campagne analitiche e di controllo periodiche per il miglioramento della combustione. Adottare un sistema di gestione dell'energia come parte del sistema di gestione ambientale.
- Ottimizzazione del recupero di calore, ottenibile studiando ed attuando la massimizzazione del recupero del calore dei flussi caldi all'interno di un singolo impianto o tramite integrazioni termiche tra i vari impianti. Per questo fine, negli ultimi anni, sono stati fatti progressi notevoli progettando i sistemi in maniera tale da bilanciare, in via ottimale, gli investimenti richiesti per integrazione termica verso i risparmi ottenuti dal recupero di calore. In

particolare il metodo "pinch analysis" risulta essere un valido strumento per tali scopi. Qualora possibile risulta utile dal punto di vista del risparmio energetico, il recupero di calore dai prodotti caldi provenienti dalla unità di distillazione, inviandoli caldi direttamente in carica alle altre unità di processo a valle della distillazione stessa. Ciò risulta ovviamente più efficace che raffreddare prima i prodotti per inviarli a stoccaggio e successivamente inviarli in carica alle altre unità di processo. E' altresì evidente che ogni azione di risparmio energetico determinerà anche un impatto positivo sull'ambiente perché riducendo il carico termico a forno si riducono contemporaneamente anche le emissioni da emissione.

- Valutazione della fattibilità dell'applicazione di efficienti tecniche di produzione di energia come l'utilizzo di turbine a gas, caldaia a recupero, preriscaldamento dell'aria di combustione, impianti a ciclo combinato di generazione/cogenerazione di potenza (CHP), IGCC, sostituzione delle caldaie e dei forni inefficienti. Si dovrebbe considerare la fattibilità di implementazione degli impianti esistenti, tenendo conto della dimensione, dell'effettiva quantità di emissioni, dell'età e della vita residua dell'impianto, in modo da valutare la sostenibilità dei costi.

- Il trasferimento di calore ed il recupero termico nel treno di scambiatori, (ad esempio per il preriscaldamento del grezzo), possono essere ottimizzati anche attraverso l'utilizzo di specifici prodotti "antisporcamento" negli scambiatori, nei forni e nelle caldaie. Questi prodotti producono anche un allungamento del ciclo operativo degli scambiatori, prevenendo depositi e otturazione dei fasci tubieri degli scambiatori, riducendo le perdite di carico/pressione e migliorando il fattore di servizio dei vari scambiatori allo stesso tempo.

- Riutilizzo dell'acqua di condensa.

- Minimizzazione delle emissioni gassose dalla torcia durante le condizioni di funzionamento normale dell'impianto.

- Ottimizzazioni delle operazioni del forno, e quindi dell'efficienza di combustione, attraverso un controllo avanzato delle diverse variabili operative (rapporto aria/combustibile, riduzione dell'eccesso d'aria). I forni e le caldaie di notevole potenzialità termica normalmente raggiungono efficienze termiche superiori all'85%; se l'aria viene preriscaldata e i fumi della combustione sono raffreddati in prossimità del punto di rugiada, l'efficienza termica può essere anche superiore al 90%.

Le ottimizzazioni sopra descritte possono essere messe in atto solo con il monitoraggio in continuo della temperatura e dell'ossigeno presenti nei fumi. Detto monitoraggio ed il conseguente controllo della combustione sono pertanto da considerarsi come MTD. L'argomento viene trattato in maniera più approfondita nel capitolo I, a cui si rimanda.

Aspetti tecnologici, ambientali e MTD applicabili al singolo processo, attività o unità produttiva

Inquinanti tipici significativi per singolo processo, attività o unità produttiva

Nelle tabelle 22-26 che seguono sono riportati gli inquinanti tipici in aria ed acqua ed i rifiuti che si originano in raffineria, raggruppati per ognuna delle attività o unità produttive di raffineria.

tabella 22

Inquinanti tipici significativi per singolo processo, attività o unità produttiva

Processi	Elenco inquinanti significativi			Note
	<i>Aria</i>	<i>Acqua</i>	<i>Rifiuti</i>	
Turbine a gas o nafta	SOx, NOx, PM, CO, VOC		Materiali da pulizia e manutenzione	
Forni di processo e caldaie, alimentati a fuel gas	SOx, NOx, PM, CO, VOC	Acque reflue provenienti dalle unità di trattamento dell'acqua di caldaia e dello spurgo delle caldaie	Materiali da pulizia e manutenzione	
Forni di processo e caldaie, alimentati a fuel oil o misto fuel oil e gas	SOx, NOx, PM, CO, VOC, H ₂ S, NH ₃ , composti clorurati, IPA, metalli e loro composti (As, Sb, Cr III, Cr IV, Co, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, Zn)	Acque reflue provenienti dalle unità di trattamento dell'acqua di caldaia e dallo spurgo delle caldaie	Materiali da pulizia e manutenzione	Il tipo e la concentrazione dei metalli e delle altre sostanze inorganiche presenti nei fumi dipende dal contenuto di essi nel combustibile liquido utilizzato
Impianto di desalting	VOC (fuggitive)	Acque reflue contenenti idrocarburi, sali clorurati, solfuri e solfati, carbonati, ossidi ferro, sabbia, etc.	Fanghi e materiali da pulizia e manutenzione	Le acque reflue vanno al trattamento nell'unità di SWS o nel sistema fognario per successivo trattamento
Impianto di distillazione atmosferica	Emissioni da forni di processo. VOC (fuggitive)	Acque reflue contenenti idrocarburi, H ₂ S, fenolo, NH ₃	Fanghi e materiali da pulizia e manutenzione delle unità di processo.	Le acque reflue vanno al trattamento nell'unità di SWS o nel sistema fognario per successivo trattamento
Impianto di distillazione sotto vuoto	Emissioni da forni di processo. VOC (fuggitive). H ₂ S	Acque reflue contenenti idrocarburi, H ₂ S, fenolo, NH ₃	Fanghi e materiali da pulizia e manutenzione delle unità di processo.	Le acque reflue vanno al trattamento nell'unità di SWS o nel sistema fognario per successivo trattamento
Impianti di crackig termico e di visbreaking	Emissioni da forni di processo. VOC (fuggitive)	Acque reflue acide contenenti idrocarburi e composti solforati (probabile presenza di H ₂ S)	Fanghi e materiali da pulizia e manutenzione delle unità di processo. Coke a seguito decoking colonna	Le acque reflue vanno al trattamento nell'unità di SWS o nel sistema fognario per successivo trattamento

tabella 23

Processi	Elenco inquinanti significativi			Note
	<i>Aria</i>	<i>Acqua</i>	<i>Rifiuti</i>	
Impianto di coking	Emissioni da combustione.	Acque reflue contenenti idrocarburi, composti solforati, solidi sospesi.	Materiali da pulizia e manutenzione delle unità di processo.	Le acque reflue vanno al trattamento nell'unità di SWS o nel sistema fognario per successivo trattamento
	Idrocarburi.		Fanghi contenenti idrocarburi. Polveri (coke)	
Impianto di reforming catalitico	VOC (fuggitive). H ₂ S e mercaptani.			
	Particolato. Emissioni da forni di processo VOC (fuggitive), tra cui benzene.	Acqua sodica durante la rigenerazione.		
Impianti di Lavaggio Gas ad Ammine (Amine Scrubbing).	Potenziale formazione di PCDD/PCDF nella fase di rigenerazione del catalizzatore.	Acque reflue contenenti solidi sospesi, COD, H ₂ S, cloro, NH ₃ , mercaptani, benzene.	Materiali di pulizia e manutenzione delle unità di processo.	Per non disturbare le operazioni dell'unità di trattamento biologico e per incontrare i limiti di N-Kj, potrebbe essere utile disporre di un serbatoio di stoccaggio o pianificare la produzione per inviare piccoli flussi all'impianto di trattamento effluenti
	Vapore d'acqua con tracce di HCl durante la rigenerazione	Nell'eventualità in cui il flue gas della rigenerazione fosse lavato in uno scrubber potrebbe esserci presenza di PCDD/PCDF	Catalizzatore esausto inviato a recupero metalli e successivo smaltimento.	
Impianti di recupero dello zolfo (Claus, Tail gas clean Up)	Emissioni da postcombustione dell'effluente gassoso:	Presenza di ammina esausta nell'acqua reflua	Materiali da pulizia e manutenzione delle unità di processo.	Le acque reflue vanno al trattamento nell'unità di SWS
		Acque reflue acide da trattamento gas di coda	Carboni attivi esausti Catalizzatore esausto da impianti Claus e da trattamento gas di coda.	

SO₂, Nox, H₂S, CO,
H₂S (fuggitive)

Zolfo solido
eventualmente sversato.

tabella 24

Processi	Elenco inquinanti significativi			Note
	<i>Aria</i>	<i>Acqua</i>	<i>Rifiuti</i>	
Cracking catalitico a letto fluido (FCCU)	Emissioni da forni di processo	Acque reflue contenenti idrocarburi (BOD COD elevati), solidi sospesi, composti dello zolfo come H ₂ S, fenoli, cianuri, NH ₃ , PH elevato, HCN, N-Kj, idrocarburi	Polveri di catalizzatore.	Le emissioni in aria dal rigeneratore variano in funzione delle condizioni operative e del tipo di catalizzatore.
	Emissioni da combustione per rigenerazione catalizzatore: Sox, Nox, CO, VOC, PM (catalizzatore), metalli (Sb, As, Cd, Co, Cu, Mn, Hg, Ni, Se, Zn), VOC (fuggitive)		Catalizzatore esausto. Fanghi, coke e morchie (probabile presenza di IPA) da pulizia e manutenzione delle unità di processo	Le acque reflue vanno al trattamento nell'unità di SWS o nel sistema fognario per successivo trattamento
Impianto di isomerizzazione	Emissioni da forno di processo VOC (fuggitive) HCl (potenziale) H ₂ da trafiletti	Non si hanno acque reflue; si potrebbero però avere rilasci di idrocarburi in acqua e di soda esausta dal sistema di lavaggio	Non ci sono rifiuti solidi	Tutta la soluzione di soda è normalmente utilizzata per la neutralizzazione o controllo PH delle acque acide tipicamente all'unità DAF
Impianti di alchilazione Alchilazione ad acido solforico	Emissioni da forni di processo, qualora presenti. VOC (fuggitive), anche durante le operazioni di stoccaggio e di manovra del catalizzatore	Acque reflue con pH acido, solidi sospesi, solidi disciolti COD, H ₂ S, acido esausto	Fanghi generati nel processo di neutralizzazione contenenti idrocarburi Fanghi contenenti acido solforico. Materiali da pulizia e manutenzione	

tabella 25

Processi	Elenco inquinanti significativi			Note
	<i>Aria</i>	<i>Acqua</i>	<i>Rifiuti</i>	
Impianti di alchilazione Alchilazione ad acido fluoridrico	Emissioni da forno di processo, qualora presenti VOC (fuggitive), anche durante le operazioni di stoccaggio e di manovra del catalizzatore Fluoruri. Odori (vedi nota 1)	Acque reflue con pH acido, solidi sospesi, solidi disciolti, COD, H ₂ S, acido esausto, idrocarburi (vedi nota 2)	Fanghi neutralizzati contenenti idrocarburi Fluoruri e cloruri inorganici dal trattamento (vedi nota 2) Materiali da pulizia e manutenzione	<u>Nota 1:</u> Devono essere evitati rilasci di HF durante la movimentazione del catalizzatore. <u>Nota 2:</u> Per lavare l'HF presente nelle varie correnti idrocarburiche è utilizzata una soluzione di idrossido di potassio. Le acque effluenti contengono fluoruri e idrossidi di potassio e sono trattate con un eccesso di idrossido di calcio. Il fluoruro di calcio insolubile e l'idrossido di potassio è rigenerato e utilizzato come mezzo di lavaggio. I fluoruri di calcio insolubili sono scaricati come fanghi.

tabella 26

Processi	Elenco inquinanti significativi			Note
	<i>Aria</i>	<i>Acqua</i>	<i>Rifiuti</i>	
Impianto di polimerizzazione	VOC (fuggitive)	Acque reflue acide contenenti idrocarburi, mercaptani, H ₂ S, NH ₃ , soda	Catalizzatore esausto con H ₃ PO ₄	L'acido fosforico è neutralizzato ottenendo una soluzione di fosfato, che viene utilizzata come nutriente all'impianto biologico di trattamento acque.
Impianti di produzione idrogeno	Emissioni da forno di processo VOC (fuggitive)	Soluzioni proveniente dal processo di trattamento ammina e carbonato di potassio	Materiali esausti in fase di manutenzione, molti dei quali possono essere riciclati, ad es. catalizzatore al Pd, ZnS	

(da ZnO), ZnCl₂Processo *Steam**Reforming*

Impianti di produzione idrogeno	Idrocarburi, emissioni fuggitive di H ₂ S, CO, COS, NH ₃	Acque reflue contenenti idrocarburi e composti di zolfo dalle acque acide	Materiali esausti (catalizzatori, letti adsorbenti, setacci molecolari)
Processo ad ossidazione parziale	Emissioni da forno di processo, se esistenti		
Purificazione dell'idrogeno	VOC (fuggitive)		Nessun impatto ambientale rilevante
Eterificazione	VOC (fuggitive)	Acque reflue contenenti rilasci potenziali di idrocarburi, metanolo (etanolo), etere, acido formico (acetico)	Catalizzatore esausto, resine non rigenerabili
Produzione di oli base lubrificanti	Emissioni da forno di processo, se esistenti VOC e solventi (fuggitive)	Acque reflue contenenti idrocarburi e solventi	Materiali e fanghi prodotti in fase di manutenzione.

Impianto di desalting

La principale funzione dell'impianto di desalting è quella di rimuovere i sali, i materiali solidi ed altre impurità presenti nel grezzo che viene inviato in carica agli impianti di distillazione. I sali (soprattutto cloruri di sodio, magnesio e calcio) sono normalmente disciolti nell'acqua residua presente nell'olio grezzo. L'acqua è presente nel grezzo sotto forma di piccole particelle diffusamente disperse così da renderne impraticabile, in un periodo di tempo accettabile, la rimozione attraverso sedimentazione per gravità.

I materiali solidi sono rappresentati principalmente da sabbia, ossidi di ferro, sali cristallini, carbonati e altre sostanze ricche di zolfo che, insieme ai sali ed all'acqua, potrebbero causare i seguenti inconvenienti nell'impianto produttivo:

- disattivazione dei catalizzatori presenti nelle unità a valle degli impianti di distillazione, come hydrofiners e cracking;
- fenomeni di corrosione nel sistema di testa della torre di distillazione;
- formazione di coke nei tubi dei forni e nelle linee di trasferimento;
- sporcamenti e incrostazioni che riducono lo scambio termico;
- Elevato contenuto di ceneri nel residuo della distillazione.

In conclusione questi inconvenienti comporterebbero il peggioramento del fattore di servizio delle varie unità (in termini sia di numero che di durata

delle fermate per manutenzione) ed il consumo totale di energia.

Descrizione del processo

Il grezzo, dopo aver lasciato i serbatoi di stoccaggio, entra nel treno degli scambiatori di calore dell'impianto di distillazione del grezzo ove viene preriscaldato ad una temperatura di circa 120-140°C; a monte della valvola di miscelazione viene aggiunta acqua addizionale di lavaggio, ad una portata generalmente variabile tra il 4 ed al 7% vol. sul grezzo. Spesso vengono anche aggiunti alcuni agenti disemulsionanti allo scopo di aiutare la separazione dell'acqua dall'olio dopo il lavaggio.

L'insieme del grezzo, dell'acqua e dei disemulsionanti fluisce attraverso la valvola di miscelazione, attraverso la quale viene mantenuta un'appropriata perdita di carico così da assicurare un'adeguata turbolenza ed ottenere la massima efficienza di contatto tra acqua ed olio. Nel desalter l'emulsione viene sottoposta ad un campo elettromagnetico che favorisce la coalescenza della fase acquosa, che si separa per gravità dal grezzo.

L'acqua, con i sali solubili, le impurità presenti nel grezzo e gli altri contaminanti in sospensione, si separa sul fondo del desalter ed è continuamente drenata.

Il grezzo esce, dalla parte superiore del desalter e viene inviato alle successive unità.

Sebbene siano disponibili sul mercato vari tipi di desalter, questi, in realtà, sono molto simili dal punto di vista tecnologico. Le principali differenze consistono nella forma dell'apparecchiatura, nel suo volume e nel numero e disposizione delle reti elettriche.

Nei casi ove la separazione voluta non è realizzabile in una apparecchiatura singola, vengono utilizzati 2 o 3 stadi di desalting in serie.

Aspetti ambientali: i consumi

Densità del grezzo, kg/m ³ 15°C	Acqua di lavaggio, % vol.	Temperatura, °C
<825	3-4	115-125
825-875	4-7	125-140
>875	7-10	140-150

Aspetti ambientali: le emissioni

MATRICE

IMPATTO

Aria	Essendo il desalter una apparecchiatura chiusa ed in pressione non vi sono significative emissioni dirette di VOC. Vi sono tuttavia emissioni di VOC diffuse dai sistemi di tenuta, pompe, flange e altro.
Acqua	Presenza di composti organici ed inorganici disciolti o in sospensione nelle acque effluenti dal desalter
Rifiuti	I fanghi si accumulano sul fondo del desalter e quindi devono essere rimossi periodicamente. Il loro quantitativo dipende dal volume di grezzo lavorato, dal contenuto dei solidi ed impurità in esso presenti e dal grado di efficienza del desalter stesso.

Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD

Le acque effluenti dall'impianto desalter contengono sali e sostanze organiche; pertanto ogni tecnica rivolta a ridurre il quantitativo, come la minimizzazione dell'uso di acqua fresca, riutilizzando per il lavaggio le acque di processo provenienti da altre unità di raffineria e come l'ottimizzazione della separazione olio/acqua (i.e. così da ridurre al massimo la presenza di olio in acqua), è da considerarsi come MTD. Queste tecniche dovranno inoltre essere integrate con altre tecniche da realizzarsi negli impianti di trattamento delle acque effluenti della raffineria.

Le tecniche per migliorare l'efficienza di desalting e la separazione olio/acqua, da considerarsi nelle MTD, vengono sintetizzate qui di seguito.

- Utilizzo di desalter multistadio, associato all'applicazione combinata di campi elettrici AC/DC che induce anche un risparmio energetico.
- Utilizzo, ove tecnicamente possibile, di acqua riciclata effluente da altre unità di raffineria (esempio dalle unità SWS, dal blowdown delle torri di raffreddamento, dai sistemi di condensazione di testa degli impianti) invece di utilizzo di fresh water.
- Riciclo, nei desalter a multistadio, di parte dell'acqua effluente dal secondo stadio nel primo, così da minimizzare il volume dell'acqua di lavaggio.
- Utilizzo di agenti chimici disemulsionanti non tossici, biodegradabili, e non infiammabili. Questa tecnica dovrebbe includere sia l'adozione di buone pratiche operative, contenute in procedure scritte rivolte a ottimizzare i parametri operativi come la pressione, la temperatura, la viscosità e la portata.
- Trasferimento delle acque effluenti serbatoi ove si può ottenere una ulteriore separazione olio/acqua. L'olio viene direttamente recuperato nel sistema slop. In questa maniera si può inviare circa il 10-20% di olio in meno agli impianti di trattamento reflui (separatore API).
- Scelta ed utilizzo di adatte apparecchiature per il controllo ottimale del livello di interfaccia olio/acqua, tale controllo è difficoltoso a causa del piccolo differenziale di densità tra oli pesanti ed acqua che porta alla costituzione di uno strato diffuso di interfaccia. Poiché tale livello di interfaccia è funzione dello specifico intervallo di densità dei grezzi lavorati, è possibile individuare e selezionare i sensori di livello più accurati fra quelli del tipo "a dislocazione", quelli del tipo capacitivo e quelli a "rilevamento ad onde radio". L'accuratezza del controllo del livello di interfaccia è essenziale per una efficiente operazione del desalter. In questa maniera si può separare dal 5 al 10% dell'olio dalla fase acquosa.

- Valutazione dell'efficacia del sistema di lavaggio dei fanghi. Il lavaggio del fango è una operazione "batch" di agitazione della fase acquosa nel desalter per tenere in sospensione e rimuovere i solidi accumulati sul fondo del desalter stesso. Questa operazione di pulizia aumenta la efficienza del desalter durante la sua normale operazione, in particolare per lunghi cicli di servizio.
- Introduzione nel desalter di acqua a bassa pressione per impedire condizioni di turbolenza.
- Sostituzione dei sistemi rimozione fanghi a getto di acqua con sistemi meccanici onde impedire l'insorgere di turbolenza.
- La sospensione acquosa può essere separata in un separatore a piatto pressurizzato. Alternativamente può essere utilizzata una combinazione di idrociclone desalficatore e di un idrociclone deoleatore.
- Effettuare operazioni di strippaggio sulla fase acquosa salina proveniente dal desalter, prima di inviarla all'impianto di depurazione, in modo da rimuovere idrocarburi, zolfo e ammoniaca.

Impianto di distillazione atmosferica

La distillazione atmosferica è il processo iniziale delle varie operazioni di raffineria e consiste nella separazione, attraverso distillazione e strippaggio con vapore, dei componenti idrocarburi presenti nel grezzo, in frazioni o prodotti (o tagli) intermedi. Le principali apparecchiature di processo sono il treno di scambiatori di preriscaldamento, il forno di riscaldamento della carica, la torre di frazionamento e gli strippers laterali per i prodotti. A titolo di esempio le frazioni tipiche ottenibili dalla distillazione atmosferica sono:

FRAZIONE	Intervallo di ebollizione, °C (punto di ebollizione vero)
Butani e più leggeri	<40
Nafte	40-150
Kerosene	150-240
Gasolio leggero	240-360
Gasolio Pesante	360-380
Residuo atmosferico	>380

Dalla torre di frazionamento atmosferico si estraggono, a diverse altezze, le singole frazioni, che vengono inviate agli strippers laterali, da cui gli idrocarburi più leggeri, strippati dalle frazioni stesse, ritornano alla torre di frazionamento principale.

Normalmente per lo strippaggio viene utilizzato vapore d'acqua. Le varie frazioni laterali, dopo raffreddamento, vengono anch'esse inviate a stoccaggio o ad ulteriori unità di processo.

Dal fondo della torre di frazionamento è estratto il residuo atmosferico, la frazione petrolifera più pesante, che viene generalmente utilizzata come carica

ai successivi impianti di distillazione sottovuoto per estrarre ulteriori distillati.

Descrizione del processo

L'olio grezzo viene preriscaldato attraverso una serie di scambiatori di calore (treno di preriscaldamento). Il preriscaldamento è ottenuto recuperando parzialmente il calore dei prodotti intermedi. Lungo il treno di preriscaldamento, ad una temperatura media fra 120-140°C, viene posizionata l'unità di desalting. Il grezzo in uscita dal Desalter viene ulteriormente preriscaldato prima di entrare nel forno della torre di frazionamento.

Normalmente la temperatura del grezzo all'ingresso del forno è di 250-260°C, mentre la sua temperatura di uscita varia fra 350-370°C, in funzione del tipo di grezzo e delle caratteristiche desiderate per il residuo. Il forno dell'unità di distillazione atmosferica è generalmente il più grande in una raffineria. Dopo il forno il grezzo entra nella zona di flash della torre di frazionamento: il profilo della distillazione e della temperatura della torre viene controllato tramite la estrazione dei prodotti laterali, la circolazione del *pumparound* e la portata del riflusso di testa, garantendo il corretto riflusso interno.

Le frazioni estratte dalla torre di frazionamento sono fuel gas, nafta, kerosene, gasoli e residuo; esse vengono anche chiamate tagli vergini in quanto sono componenti originariamente presenti nel grezzo, ma tra di loro miscelati. La temperatura di fondo colonna viene controllata per non superare i 370°C evitando l'insorgere di fenomeni di cracking. Il residuo viene generalmente inviato alla torre di distillazione sotto vuoto, ma può anche essere inviato nel sistema di blending dei combustibili (fuel oils) o ulteriormente lavorata (ad esempio nel cracking catalitico).

Aspetti ambientali: i consumi

Combustibile, MJ/ton	Elettricità, kWh/ton	Vapore, kg/ton	Acqua di raffreddamento - T 17°C, m ³ /ton
400-680	4-6	25-30	4

Aspetti ambientali: le emissioni

La tabella seguente sintetizza i potenziali rilasci di contaminanti dall'impianto di distillazione atmosferica.

MATRICE	IMPATTO
Aria	Emissioni da forni di processo Emissioni fuggitive di VOC
Acqua	Idrocarburi nelle acque di processo presenti nei condensatori delle frazioni

	laterali prodotte, H ₂ S, fenolo, NH ₃
Rifiuti	Fanghi provenienti dalla pulizia/manutenzione periodica delle varie unità di processo.

Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD

Nonostante l'alto livello di integrazione e recupero del calore applicati, l'unità di distillazione primaria risulta quella con il più alto consumo energetico in una raffineria.

L'apparecchiatura che contribuisce in modo preponderante alle emissioni in aria dell'unità di distillazione atmosferica è il forno di riscaldamento della carica. Pertanto ogni soluzione per ridurre le emissioni da combustione rappresenta una valida tecnica per ridurre l'inquinamento atmosferico dell'unità.

Un elenco esaustivo delle MTD di combustione, delle tecniche per minimizzare le emissioni di SO_x, NO_x particolato etc. e per il miglioramento dell'efficienza energetica è riportato nella sezione sulle MTD generali.

La condensazione del vapore d'acqua, utilizzato per gli strippaggi, contribuisce alla generazione delle acque reflue, mentre la produzione dei rifiuti è essenzialmente dovuta alle operazioni di manutenzione delle varie parti dell'impianto.

Per ridurre i quantitativi di acqua acida generata, inviata all'impianto Sour Water Stripper (SWS), una tecnica possibile è quella di strappare le frazioni laterali (in particolare i tagli leggeri) utilizzando strippers del tipo *reboiled* invece che ad iniezione di vapore. Tuttavia la riduzione del vapore condensato sarebbe limitata in ogni caso poiché il maggior quantitativo di vapore viene utilizzato per strappare il residuo nel fondo colonna della torre di distillazione, e questo non può essere del tipo *reboiled*; inoltre, l'operazione di stripping con vapore risulta essere più efficace della alternativa con ebollizione in quanto le frazioni più volatili distillano meglio quando la loro pressione parziale viene abbassata dalla presenza di vapore.

Impianto di distillazione sotto vuoto

L'impianto di distillazione sotto vuoto ha lo scopo di estrarre dal residuo proveniente dall'impianto di distillazione atmosferica, una o più frazioni di gasoli più pesanti di quelli ottenuti nella distillazione atmosferica. L'operazione viene effettuata sotto vuoto al fine di ridurre le temperature operative richieste. Infatti, operando a pressione atmosferica, le temperature necessarie (>370-450°C) comporterebbero l'insorgenza di fenomeni di cracking.

Per ridurre la pressione parziale degli idrocarburi viene normalmente aggiunto vapore d'acqua sia nei tubi di ingresso del forno che all'interno della torre di distillazione sotto vuoto. Un ulteriore effetto dell'iniezione di vapore nei tubi del forno è di aumentare la velocità della carica riducendo quindi i fenomeni di cracking termico durante il riscaldamento.

Le condizioni di vuoto in colonna vengono generalmente ottenute tramite un sistema di eiettori a vapore o tramite una pompa sotto vuoto. Tali sistemi vengono progettati per rimuovere gli idrocarburi incondensabili provenienti dal cracking termico della carica, che si manifesta sia pure in quantità

ridotta.

I vapori di testa della torre di frazionamento (overhead vapors) ed il vapore d'acqua degli eiettori vengono inviati ad un sistema di condensatori barometrici. I gas incondensabili residui vengono riutilizzati come vent fuel gas, eventualmente dopo desolforazione.

Le frazioni provenienti dalla distillazione sotto vuoto sono:

FRAZIONE	Intervallo di ebollizione °C (TBP)
Gasolio di testa	250-360
Gasolio leggero da vuoto	360-430
Gasolio pesante da vuoto	430-570
Residuo da vuoto	>570

Descrizione del processo

Il residuo proveniente dal fondo della torre di distillazione atmosferica viene, dopo preriscaldamento, inviato ad un forno. Il vapore d'acqua viene generalmente iniettato nei tubi del forno, in una sezione fra la zona convettiva e quella radiante.

Lasciato il forno, la carica entra nella torre di distillazione sotto vuoto. Per evitare fenomeni di cracking la temperatura di ingresso non deve superare i 400 °C. A parità di temperatura le rese delle frazioni dei distillati ottenuti dipendono dal grado di vuoto prodotto che tipicamente varia tra 60 e 20 mm Hg abs.

I gasoli da vuoto vengono generalmente inviati ad impianti di cracking termico o catalitico o a impianti per la preparazione di oli lubrificanti. Il residuo da vuoto può essere utilizzato per la produzione di combustibile o di bitume; in alternativa possono essere rilavorati in impianti di conversione a valle, come visbreaker o coking.

Il taglio di testa (overhead vapors) della distillazione sotto vuoto può contenere elevate quantità di H₂S e di composti di zolfo. Gli incondensabili vengono generalmente inviati o ad un impianto di trattamento ad ammine per l'eliminazione del H₂S o direttamente al sistema di fuel gas.

Il sistema più diffusamente utilizzato per la produzione del vuoto è quello di un sistema multistadio di eiettori a vapore d'acqua con condensatori. Le acque acide vengono inviate all'impianto SWS.

Aspetti ambientali: i consumi

Combustibile, MJ/ton	Elettricità, kWh/ton	Vapore, kg/ton	Acqua di raffreddamento - $\Delta T 17^\circ C, m^3/ton$
400-800	1,5-4,5	20-60	3-5

Aspetti ambientali: le emissioni

MATRICE	IMPATTO
Aria	Emissioni da forni di processo Emissioni fuggitive di VOC, H ₂ S
Acqua	Idrocarburi nelle acque di processo presenti nei condensatori delle frazioni laterale prodotte, H ₂ S, NH ₃ , fenolo
Rifiuti	Fanghi provenienti dalla pulizia/manutenzione periodica delle varie unità di processo.

Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD

Come per l'impianto di distillazione atmosferica, anche per la distillazione sotto vuoto la maggior sorgente di emissioni in atmosfera è il forno: per le migliori tecniche disponibili vale pertanto quanto detto per la distillazione atmosferica.

Una tecnica peculiare per la distillazione sotto vuoto è l'abbassamento del grado di vuoto (per esempio al di sotto di 25 mmHg), consentendo di ridurre la temperatura di uscita del forno, a parità di frazioni ottenute. I potenziali benefici, in termini sia di risparmio energetico che di inquinamento, sono generalmente limitati dalla capacità della torre di frazionamento o dalla temperatura di condensazione dei fluidi di raffreddamento. Tra i benefici attesi vi sono i seguenti:

- Un minor rischio di formazione di coking nei tubi del forno;
- Un ridotto cracking della carica al forno;
- Un minor carico termico del forno e quindi risparmio di combustibile;
- Una riduzione delle emissioni, soprattutto se il *vent gas* incondensabile proveniente dai condensatori è inviato ad una unità di trattamento con ammine, invece di essere bruciato direttamente nel forno. Si fa tuttavia notare che il trattamento del *vent gas* potrebbe richiedere un grosso investimento sia perché necessita di un compressore sia perché potrebbe richiedere un nuovo impianto di ammine qualora la capacità dell'impianto esistente fosse utilizzata completamente.

Un'altra tecnica da prendere in considerazione, dopo aver effettuato un'attenta analisi economica che tenga conto di tutti gli aspetti energetici (energia

elettrica, vapore, acqua di raffreddamento, e così via), è l'utilizzo di pompe da vuoto, con condensatori a superficie, in alternativa o in combinazione con gli eiettori a vapore.

Le acque acide, provenienti dai condensatori sia della colonna di distillazione atmosferica che da quelli della colonna sottovuoto, dovrebbero essere sempre inviate in un impianto SWS, tramite un sistema chiuso. In testa alla colonna si separa una corrente acquosa che può essere riutilizzata come acqua di lavaggio nel processo di desalter.

Impianto di cracking termico e di visbreaking

Il processo thermal cracking (TC) consiste nella rottura dei legami delle catene idrocarburiche mediante calore; la carica è costituita da distillati pesanti provenienti dalle unità di distillazione atmosferica e sottovuoto, che possono essere lavorati con una severità elevata, recuperando quantità rilevanti di prodotti più leggeri, come virgin nafta e gasolio. Il TC è quindi un'unità di conversione che aumenta la produzione complessiva di distillati leggeri e medi, attraverso la conversione di prodotti poco pregiati in prodotti di valore più elevato, come gasolio e benzina. L'unità TC produce anche olefine per l'industria petrolchimica e consente il miglioramento della qualità dei prodotti, ad esempio riducendo la viscosità dei tagli pesanti.

Il visbreaking (VB) è un processo di riduzione della viscosità dell'olio combustibile che permette nello stesso tempo di recuperare piccole quantità di distillati più pregiati. La carica del VB è il residuo proveniente dagli impianti di distillazione atmosferica e sottovuoto. Il residuo non può essere processato ad elevate temperature o in condizioni operative severe perché la reazione tende a produrre coke che si deposita all'interno delle apparecchiature, riducendo il tempo di esercizio dell'impianto. Lo scopo del VB è rompere le lunghe catene lineari delle paraffine legate agli anelli aromatici, che sono la causa primaria di elevati pour point e viscosità dei residui a base paraffinica.

Nei processi TC e VB hanno luogo due tipi di reazioni:

- reazioni di cracking, per mezzo delle quali grosse molecole vengono frammentate in molecole più piccole. Queste reazioni sono responsabili della riduzione della viscosità e la formazione di gas, virgin nafta e gasolio;
- reazioni di condensazione, mediante le quali si ha la formazione di asfalteni.

Queste reazioni hanno un effetto opposto sulla viscosità.

L'effetto di tali reazioni è un aumento del tenore di asfalteni e un più basso peso molecolare dell'intermedio petrolifero.

I processi sono basati sullo stesso principio ma le condizioni operative e le rese sono molto differenti a causa della diversa natura delle cariche.

Descrizione del processo

Esistono due tipi di processi Thermal Cracking/Visbreaking: il "coil cracking" e il "soaker cracking"

Le reazioni di cracking dipendono dal tempo di residenza della carica e dalla temperatura.

Il "coil cracking" utilizza temperature del forno più elevate e le reazioni avvengono all'interno dei tubi del forno stesso.

Nel processo "soaker", un opportuno accumulatore è inserito a valle della forno dove le reazioni di cracking avvengono quasi completamente. La marcia sfrutta temperature più basse in colonna e tempi di residenza più lunghi. La resa dei prodotti e le loro caratteristiche sono simili.

Il processo "soaker" ha il vantaggio di richiedere consumi inferiori e intervalli di operabilità tra una fermata (necessaria per rimuovere i depositi di coke sui tubi del forno) e l'altra più estesi: 6-18 mesi contro i 3-6 mesi del processo "coil", ma la pulizia dell'accumulatore di soaking è più onerosa.

La carica è riscaldata nel forno alla temperatura desiderata. Nel "coil cracking" la corrente è poi raffreddata con gasolio o corrente di fondo della sezione di frazionamento dei prodotti, per bloccare le reazioni di cracking.

Nel processo "soaking" la corrente in uscita passa attraverso un accumulatore di "soaking" per fornire un tempo supplementare di reazione alla carica prima che questa venga raffreddata.

La carica crackizzata è quindi inviata ad un separatore nel quale la fase vapore, separata dalla fase liquida (residuo), è convogliata ad una sezione di frazionamento. E' anche possibile ottenere un gasolio pesante da vuoto con l'inserimento di un'unità di flash sottovuoto a valle del frazionatore per recuperare distillati pesanti da ricircolare nuovamente alle colonne di cracking termico, catalitico o hydrocracking.

I forni possono essere alimentati da olio combustibile o fuel gas, a seconda delle disponibilità di questi combustibili e della configurazione della raffineria.

Nell'impianto di frazionamento i differenti prodotti sono separati per distillazione e le diverse frazioni sono inviate a stoccaggio o riciclate per ulteriori lavorazioni.

Il fuel gas è immesso in rete previo lavaggio amminico per rimuovere l' H_2S ; i gasoli sono inviati a desolforazione; la benzina semilavorata a reforming.

Aspetti ambientali del thermal Cracking: i consumi

Le temperature e rese variano in base al tipo di carica ed alle specifiche dei prodotti; i valori tipici di temperature, rese ed i consumi sono riportati nel seguito.

FulShow

Temperatura, °C	490 - 505
Resa in prodotti (% peso):	
<i>Fuel gas</i>	5
<i>Benzina semilavorata</i>	12
<i>Gasolio</i>	38
<i>Residui pesanti</i>	45
Consumo di combustibile, kg FOE/t	29 - 34
Energia elettrica, kWh/t	10 - 12
Vapore consumato (prodotto) kg/t	(40)

Aspetti ambientali del visbreaking: i consumi

Le temperature e le rese del visbreaking variano in base al tipo di carica ed alle specifiche dei prodotti; alcuni valori tipici sono riportati nella tabella seguente.

Temperatura, °C	400-480
Resa in prodotti (% peso):	
<i>Fuel gas</i>	2-4
<i>Benzina semilavorata</i>	4-6
<i>Gasolio</i>	14-16
<i>Residui pesanti</i>	79-76
Consumo di combustibile, kg FOE/t	17-21
Energia elettrica, kWh/t	5-7
Vapore consumato (prodotto) Kg/t	(40)

Aspetti ambientali: emissioni in aria, acqua e produzione di rifiuti

Per quanto riguarda gli aspetti ambientali il TC e il VB non presentano particolari problemi se non quelli legati all'uso di forni e colonne, comuni a molte altre unità di raffineria.

Le emissioni e gli inquinanti provenienti da queste unità sono riassunti nel seguito.

MATRICE	IMPATTO
Aria	Emissioni dai forni di processo. Emissioni fuggitive di VOC.
Acqua	Idrocarburi e composti solforati dai drenaggi di acque acide, da accumulatori di riflusso, e da estrazioni. Le acque acide sono normalmente inviate al SWS o all'impianto di trattamento acque.
Rifiuti	Fanghi e materiali da pulizia e manutenzione. Coke a seguito delle operazioni di decoking colonna.

Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD

Come nei precedenti casi in cui vi sono forni e/o caldaie, un elenco esaustivo delle MTD di combustione, delle tecniche per minimizzare le emissioni di SO_x, NO_x, polveri ed altri e per il miglioramento dell'efficienza energetica è riportato nella sezione sulle MTD generali di questo capitolo.

Il gas generato nel visbreaking può essere acido e contenere composti solforati, nel qual caso per la loro rimozione può essere indicato un lavaggio con ammina, prima di passare ai successivi stadi. Per quanto riguarda invece il trattamento degli effluenti, questi, essendo acidi, dovrebbero essere inviate al SWS.

Per minimizzare la formazione di coke nel visbreaker, e quindi la quantità di rifiuti prodotti dalle operazioni di pulizia, si può controllare il contenuto di sodio nella alimentazione o aggiungere additivi.

Impianto di coking

Il coking è un processo di cracking termico ad alta severità, utilizzato per convertire i residui pesanti da vuoto e atmosferici in prodotti più leggeri, come benzina e gasolio per autotrazione e distillati più pesanti alimentati al cracking catalitico.

Nel processo si ottiene un prodotto specifico solido: il coke di petrolio (pet-coke o semplicemente coke), costituito principalmente di composti carboniosi.

Il processo di coking è caratterizzato di una buona flessibilità che permette una gestione mirata per favorire la conversione verso i prodotti desiderati: distillati o Coke.

Mentre i distillati sono destinati a lavorazioni successive per ottenere benzine e gasoli il coke può essere utilizzato, a seconda delle sue qualità, come combustibile, per la produzione di elettrodi e grafite e di anodi per alluminio, come sorgente di carbonio nelle fonderie e per altri impieghi.

Descrizione del processo

Esistono tre processi commerciali per la produzione di coke: delayed coking (lett.

Coking ritardato), flexicoking e fluid coking.

Delayed coking

Il processo di coking "ritardato" (ritardato poiché si realizza a valle del forno nelle camere a coke) è senza dubbio il più diffuso. La carica è normalmente preriscaldata con il gasolio prodotto e inviata sul fondo di una colonna frazionatrice. La corrente che viene prelevata dal fondo della colonna è inviata al forno dove viene rapidamente riscaldata alle temperature di coking. Per prevenire la formazione di coke nei tubi si inietta vapore. La miscela liquido-gas passa alle camere a coke (recipienti verticali di grandi dimensioni) dove, proseguendo la reazione, la fase liquida si converte in coke (solido) e idrocarburi leggeri. Dalla colonna frazionatrice, oltre il gas e la benzina recuperati nella parte superiore, si estraggono anche una o due correnti laterali di gasolio (leggero e pesante) che vengono strappati per la stabilizzazione prima di essere inviati allo stoccaggio. I vapori di stripping vengono poi inviati in colonna.

L'impianto è dotato di due camere per consentire cicli alterni: mentre una è in reazione (formazione di coke), l'altra viene isolata per iniziare le operazioni preliminari alla rimozione del coke. Queste operazioni consistono prima in uno stripping con vapore per la rimozione delle tracce di idrocarburi leggeri, poi in un riempimento con acqua per il raffreddamento. Per la rimozione del coke si utilizza principalmente il sistema idraulico con getti di acqua ad alta pressione in grado di tagliare il letto del coke. Esistono tuttavia ancora impianti che utilizzano metodi di tipo meccanico.

Il coke umido scaricato dal fondo delle camere viene movimentato con mezzi meccanici (carrelli su binari, nastri a rullo, escavatori) o, previa frantumazione e formazione di una sospensione di adeguata densità, con sistemi di pompaggio e convogliamento riducendo i possibili impatti ambientali. Dopo la separazione dalla fase acquosa, il coke viene essiccato ed inviato ai vari utilizzi. Prima del successivo ciclo operativo, le camere devono essere riscaldate.

Il processo Flexicoking

La carica (generalmente residuo da vuoto) è preriscaldata in un forno a circa 350° C e quindi iniettata in un reattore dove, venendo a contatto con un letto di coke fluidizzato proveniente dal bruciatore, si riscalda alla temperatura richiesta per il cracking termico.

I prodotti di cracking termico passano (previa separazione delle polveri fini di "coke in appositi cicloni) nello scrubber situato in testa al reattore dove si raffreddano preriscaldando la carica fresca. I prodotti alto-bollenti, condensati, sono riciclati nel reattore mentre i prodotti leggeri vengono inviati al frazionatore atmosferico per il recupero del gas, GPL, benzine e gasolio leggero e pesante.

Il coke passa dal reattore al bruciatore a letto fluido, da dove una parte del coke bollente viene riciclata nel reattore per fornire il calore per il processo di cracking. Dal bruciatore il coke estratto passa al gassificatore (ossidazione parziale con aria in presenza del vapore d'acqua) per produrre un gas combustibile composto principalmente da CO, H₂ e N₂. Lo zolfo presente nel coke è convertito ad H₂S ed una piccola percentuale di COS, mentre l'azoto si trasforma in NH₃ and N₂. Questo gas esce dalla testa del gassificatore e raggiunge il riscaldatore, dove ha la duplice funzione di fluidizzare il letto e fornire l'energia necessaria per le reazioni.

Il gas in uscita dal riscaldatore è raffreddato e fatto passare attraverso una serie di cicloni e uno scrubber venturi a umido per la rimozione del particolato. Successivamente il gas, previa rimozione dell'H₂S è inviato alla rete fuel gas di raffineria. Viene estratto anche un sottoprodotto di coke solido (circa 2% del totale) nel quale si concentrano i metalli presenti nella carica.

Fluid coking

Il "Fluid coking" è un "Flexicoking" semplificato in cui solo una parte del coke viene bruciato per fornire l'apporto energetico necessario per le reazioni e il preriscaldamento della carica. Non è previsto un gassificatore e solo due letti fluidi appaiono nell'architettura dell'unità: il reattore e un bruciatore, il quale sostituisce il riscaldatore.

Aspetti ambientali: i consumi

Processo	Combustibile, MJ/ton	Elettricità, kWh/ton	Vapore consumato, Kg/ton	Vapore prodotto, Kg/ton	Acqua di raffreddamento - ΔT 17 °C, m ³ /ton
Delayed coking	800-1200	20-30	50-60	50-125	6-10
Flexi coking	-	60-140	300-500 (MP)	500-600 (HP)	20-40

Aspetti ambientali: le emissioni in aria e acqua e produzione di rifiuti

I potenziali rilasci di contaminanti dall'impianto di coking sono riportati nel seguito.

MATRICE	IMPATTO
Aria	Emissioni da combustione nel forno del coking, dal calcinatore e dall'inceneritore. Idrocarburi dalla combustione incompleta nell'inceneritore e nel decoking. Emissioni fuggitive di idrocarburi. Idrogeno solforato e mercaptani dalle acque acide dai condensatori di riflusso. Particolato può essere rilasciato dai sistemi di lavaggio, durante le operazioni di stoccaggio e di carico del coke.
Acqua	Idrocarburi e composti acidi dalle acque acide di drenaggio dall'accumulatore di riflusso e spillamenti, particolato dalla frantumazione e raffreddamento, dal blowdown della vasca di accumulo e dagli scarichi dello scrubber refrigerante.
Rifiuti	Fanghi contenenti idrocarburi. Polvere di coke (particelle di carbonio e idrocarburi)

Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD

Gli elementi da prendere in considerazione nella determinazione delle MTD sono:

- valutare l'utilizzo del flexicoking (fluid coking + gassificazione) per aumentare la produzione di gas combustibili e l'integrazione di calore nella

raffineria; tale possibilità è legata alla configurazione e necessità produttive della raffineria;

- valutare la possibilità di utilizzare, ove possibile, i cokers anche come alternativa per distruggere liquidi oleosi fuori norma e fanghi;
- valutare la possibilità e convenienza di utilizzo di caldaie a recupero allo scopo di riutilizzare parte del calore prodotto mediante il processo di coking/calcinazione;
- convertire in H_2S il COS (solfuro di carbonile) del coke gas generato da flexicokers. Successivamente quest'ultimo viene recuperato dopo un lavaggio con ammina. Avviare i gas acidi prodotti dai cokers ai sistemi di recupero zolfo.

Le MTD per il controllo del particolato devono essere considerate come combinazione di tecniche appropriate per la separazione delle polveri, come cicloni e filtri e con l'utilizzo di un sistema di blowdown caldo integrato per evitare rilasci in atmosfera durante le operazioni di routine.

Le migliori tecniche disponibili per il contenimento delle emissioni di particolato nella calcinazione associata agli impianti di produzione di coke sono simili a quelle per il contenimento delle emissioni di particolato da FCC, descritto più avanti. In aggiunta a questi sistemi possono essere utilizzati filtri a manica.

Dato che una parte consistente dello zolfo rimane adsorbito sul prodotto, diventa difficile giustificare l'utilizzo di tecniche di desolfurazione sui gas di scarico. Per questo motivo la possibilità di contenere le emissioni di SO_2 rimane legata all'utilizzo di cariche a basso contenuto di zolfo.

Altre misure per contenere le emissioni sono:

- durante lo "steam out" dei drum di accumulo, i vapori vengono inviati alla colonna frazionatrice e successivamente al circuito di raffreddamento del gasolio allo scopo di condensare parzialmente i vapori idrocarburici e riciclarli al processo. I vapori residui sono raffreddati e condensati nei condensatori di testa prima di essere inviati ad un separatore;
- l'acqua reflua proveniente dai condensatori e quella di drenaggio del coke umido dovrebbe essere riutilizzata per il raffreddamento delle camere o per le operazioni di taglio del coke stesso;
- dopo la condensazione delle correnti idrocarburiche, i vapori residui dovrebbero essere inviati al sistema di torcia,
- gli scarichi di gas, per il controllo della pressione nella frazionatrice, dovrebbero essere inviati in torcia, mentre quelli delle camere a coke nella colonna di lavaggio e raffreddamento del sistema di blow-down interno e poi in torcia;
- lo stoccaggio, la frantumazione e il trattamento del "green coke" dovrebbe essere effettuato il più possibile con il materiale umido allo scopo di evitare rilasci in atmosfera.

Sono previsti dei sistemi di raccolta delle polveri con filtri a maniche per la movimentazione, lo stoccaggio e il carico. Le particelle fini dovrebbero essere convogliate in sistemi chiusi.

Le particelle fini separate dai cicloni possono essere riutilizzate o abbattute come segue:

- spruzzate con olio per sedimentare le polveri;
- incenerite nel sito stesso;
- commercializzate come combustibile.

Impianto di reforming catalitico

Il processo di reforming catalitico è caratterizzato da una serie di reazioni finalizzate alla modifica della nafta vergine proveniente dalla distillazione atmosferica, per poterla utilizzare come componente dei combustibili per motori a combustione interna. In particolare viene incrementato il contenuto in aromatici e isoparaffine, a spese di quello in nafteni e normal paraffine, ottenendo così un prodotto ad alto numero di ottano, detto benzina riformata.

Le reazioni coinvolte nel processo sono:

- deidrogenazione dei nafteni ad aromatici;
- deidro ciclizzazione delle paraffine ad aromatici;
- isomerizzazione;
- hydrocracking.

La nafta vergine destinata al reforming viene preventivamente desolforata. Oltre alla benzina riformata, l'impianto produce idrogeno, gas incondensabili e GPL.

La benzina riformata può essere miscelata con gli altri componenti del pool benzine se destinata all'autotrazione o può essere ulteriormente frazionata per ricavare benzene, toluene e xileni (petrolchimica).

Descrizione del processo

I catalizzatori di reforming sono molto sensibili agli inquinanti, pertanto la carica deve essere idrotrattata per eliminare zolfo, azoto, acqua e metalli.

Nell'hydrotreater la carica viene miscelata con idrogeno e riscaldata a temperature dell'ordine di 500-540°C per poi essere inviata al reforming. Di norma l'impianto dispone di tre forni (talvolta unificati in uno) e di tre reattori. L'effluente dall'ultimo reattore scambia calore con la carica e viene ulteriormente raffreddato (a temperatura poco superiore a quella ambiente) per poi essere inviato ad un separatore. Dal fondo del separatore viene prodotta benzina riformata da inviare alla stabilizzazione, dalla testa fuoriesce un gas ricco in idrogeno che in parte viene ricircolato per limitare la deposizione di coke, ed in parte inviato agli impianti utilizzatori.

Durante la marcia si forma coke sul catalizzatore che deve essere rimosso per mantenere un'attività accettabile. Dalle modalità di smaltimento del coke si distinguono tre tipi di impianto: continuo, ciclico e semirigenerativo.

L'impianto continuo dispone in genere di tre reattori in serie in cui il catalizzatore scorre dall'alto (primo reattore) al basso (ultimo reattore), per gravità. Qui il catalizzatore viene prelevato e condotto alla torre di rigenerazione dove il coke viene bruciato. Il catalizzatore viene quindi acidificato e rinviato in testa alla pila dei reattori dove viene ridotto prima di entrare, fresco, al primo reattore. La rigenerazione consente di mantenere elevata l'attività del catalizzatore e basse le perdite di carico, aumentando in maniera significativa la resa in prodotti liquidi e la produzione di idrogeno, a scapito di gas e GPL.

L'impianto di tipo ciclico dispone di un reattore che è sempre off-line, in rigenerazione; ciò permette di rigenerare i reattori uno per uno, quando l'attività non è più soddisfacente, mantenendo sempre l'impianto in marcia.

Nell'impianto semirigenerativo l'eliminazione del coke dal catalizzatore comporta la fermata dell'impianto con frequenza dipendente dalla qualità della carica e dalle condizioni di esercizio. Per limitare la produzione di coke l'impianto semirigenerativo lavora a pressioni più alte di quello continuo con minori rese in prodotti liquidi e minore produzione di idrogeno.

Aspetti ambientali: i consumi

Elettricità, kWh/t	25-50
Combustibili, MJ/t	1400-2900
Acqua di raffreddamento ($\Delta T = 10^\circ\text{C}$), m ³ /t	1-3
Vapore HP (generazione), kg/t	50-90
Catalizzatore (a base di Pt), t/(Mt/a)	1,35

Aspetti ambientali: le emissioni

Le emissioni in aria derivano principalmente dai processi di combustione e come tali dipendono dal tipo di combustibile usato nei forni.

Altre emissioni in atmosfera sono rappresentate dalle emissioni fuggitive di VOC, che originano da trafilamenti nelle valvole di sicurezza e nelle flange, e da quelle che si originano nel processo di rigenerazione del catalizzatore, come idrocarburi e polveri.

Nelle condizioni di processo della rigenerazione del catalizzatore (in particolare in quello continuo), poiché viene aggiunto un promotore organico clorurato, possono formarsi PCDD/PCDF. Tali composti si potrebbero trovare come contaminanti negli effluenti acquosi prodotti, nel caso in cui prodotti di combustione fossero lavati con soluzioni caustiche o con acqua.

Le varie tipologie di emissioni sono riassunte nella tabella seguente.

MATRICE	IMPATTO
Aria	Emissioni da forni di processo. Emissioni fuggitive di VOC (tra cui benzene) Nel processo di rigenerazione: - HCl (tracce) - PCDD/PCDF (potenziali)
Acqua	Acqua sodica durante la rigenerazione (semirigenerativi). Acque reflue contenenti solidi sospesi, COD, H ₂ S, cloro, NH ₃ , mercaptani, benzene. Nell'eventualità in cui il flue gas della rigenerazione fosse lavato in uno scrubber potrebbe essere rilevata, in alcuni casi, presenza di PCDD/PCDF
Rifiuti	Materiali da pulizia e manutenzione delle unità di processo. Catalizzatore esausto inviato a recupero metalli e successivo smaltimento.

Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD

- Tecniche generali relative alla gestione ottimale della combustione ed al miglioramento dell'efficienza energetica, applicabili a tutti i tipi di forni di raffineria.
- Invio dei gas provenienti dalla rigenerazione del catalizzatore ad un sistema di lavaggio (scrubber), previo trattamento con trappole per il cloro (ZnO/NaCO₃ o NaOH su allumina) che sarebbero in grado di bloccare anche le diossine eventualmente presenti.
- Invio dell'acqua reflua al sistema di trattamento acque reflue.
- Ottimizzazione dei consumi dei promotori clorurati durante la fase di rigenerazione.
- Quantificazione delle emissioni di PCDD/PCDF potenzialmente provenienti dalla rigenerazione.
- Valutare la fattibilità di utilizzare sistemi di abbattimento polveri nella fase di rigenerazione.

Lo studio sulle emissioni di diossine dai reforming e di come le condizioni di rigenerazione possono determinarne la formazione costituisce di per sé una migliore tecnica.

Sistemi di recupero dello zolfo

Impianto di lavaggio ad ammine (Amine Scrubbing) - Descrizione del Processo

Molti impianti di processo di raffineria, come la distillazione atmosferica o sottovuoto, cracking catalitico o termico, reforming, hydrofiners, coking, producono varie correnti di gas che contengono, oltre a metano, etano e propano, anche zolfo, H_2S e tracce di COS, CS_2 e mercaptani. Queste correnti gassose vengono normalmente trattate per rimuovere l' H_2S tramite lavaggio in una soluzione di ammine (MEA, DEA, DIPA, MDEA), prima di essere inviate alla rete Fuel Gas di raffineria per essere bruciate nei forni o nelle caldaie. Solitamente il flusso di gas trattato può contenere tra i 20 e i 200 mg/Nm^3 di H_2S (il contenuto di H_2S dipende dalla pressione di esercizio dell'assorbente; a solo 3,5 bar il livello di H_2S è 80 - 140; a pressioni più elevate come 20 bar il livello di H_2S è intorno a 20).

A loro volta i flussi di gas ricchi di H_2S provenienti dalle unità di trattamento con ammina e dagli stripper dell'acqua acida vengono trattati in un'unità di recupero dello zolfo (SRU), in genere un processo Claus, per la rimozione di grandi quantità di zolfo, e successivamente in un'unità di finitura del gas di coda (TGTU) per la rimozione di H_2S residuo. Lo zolfo recuperato nel Claus è inviato alla vendita. Altri componenti dei gas trattati nel sistema di recupero dello zolfo includono NH_3 , CO_2 e, in misura minore, idrocarburi vari.

Il lavaggio ad ammine è un processo con rigenerazione dell'assorbente: normalmente la rigenerazione viene effettuata ad una pressione più bassa ed una temperatura più alta rispetto alle condizioni di assorbimento, per consentire il desorbimento dell' H_2S e richiede l'utilizzo di vapore di stripping.

Le ammine tipicamente utilizzate sono:

- Monoetanolamina (MEA). Ha un impiego molto vasto per il suo basso costo ed è altamente reattiva. Tuttavia viene degradata irreversibilmente dalla presenza di impurità come COS, CS_2 e O_2 e quindi non se ne raccomanda l'uso nel caso di gas provenienti da impianti di cracking.
- Dietanolamina (DEA). E' più costosa della MEA, ma è resistente alla degradazione da COS e CS_2 , e pertanto ha ottenuto una grossa diffusione.
- Diisopropanolamina (DIPA). Può essere utilizzata per la rimozione selettiva dell' H_2S in presenza di CO_2 ed è anche efficace per la rimozione del COS e del CS_2 .

- Metildietanoloammina (MDEA). E' quella al momento più utilizzata e ha caratteristiche simili alla DIPA. A seguito della bassa selettività per la CO₂ il DIPA e la MDEA sono particolarmente adatte per l'utilizzo nell'unità di trattamento dei gas di Coda provenienti dal Claus, in quanto tendono a non riciclare la CO₂ nell'unità Claus.

Aspetti ambientali: i consumi dell'impianto di lavaggio ad ammine

Il consumo di servizi per tonnellata di H₂S rimosso in un'unità di trattamento ad ammine è approssimativamente il seguente:

Electricità (kWh/t)	Vapore consumato (kg/t)	Acqua di raffreddamento (m ³ /t, T=10°C) 25-35
70-80	1500-3000	

Solitamente viene richiesta una percentuale di 10 - 50 t annue di reintegro di solvente fresco per mantenere la reattività del solvente per una raffineria di 5 Mt annue.

Aspetti ambientali: le emissioni dall'impianto di lavaggio ad ammine

	Flusso	Composizione	Osservazioni
Acqua: Scarico dell'ammina dal rigeneratore dell'ammina	10-50 t annue per una raffineria di 5 Mt annue	Ammina esausta in misura superiore al 50% in acqua	Per non influenzare l'efficienza della sezione biologica del trattamento delle acque di raffineria si può ricorrere ad un serbatoio di stoccaggio N-Kj o a una pianificazione della produzione per controllare flussi molto piccoli nell'impianto di trattamento delle acque
Rifiuti: Residuo derivante dalla pulitura del filtro dell'ammina	Specifico dell'impianto	FeS e depositi di sale	Rimossi dall'unità skid-mounted fatta funzionare da un fornitore specializzato (solitamente il fornitore del filtro)
Rifiuti: Carbone attivo saturo dall'unità skid-mounted	Specifico dell'impianto	Prodotti di decomposizione, residui pesanti ed emulsioni di ammina	Il carbone attivo saturo deve essere occasionalmente sostituito per lo smaltimento o la rigenerazione

Impianti di recupero zolfo (Sulphur Recovery Units) - Descrizione del processo

L'impianto di recupero zolfo (SRU) ha lo scopo di trasformare l'idrogeno solforato, che è contenuto nei gas acidi provenienti dall'impianto di lavaggio amminico, in zolfo elementare. In alcuni casi, vengono trattati in questo impianto anche i gas acidi provenienti dalla colonna di strippaggio delle acque acide (Sour Water Stripper).

L'impianto per il recupero zolfo è l'impianto Claus, in cui l'idrogeno solforato è ossidato a zolfo elementare utilizzando come ossidante l'anidride solforosa.

Nel classico processo Claus, circa un terzo del gas acido in ingresso è dapprima ossidato ad anidride solforosa in un reattore di ossidazione; la miscela gassosa così formata viene poi fatta reagire con il resto dell'idrogeno solforato in un reattore catalitico per produrre zolfo elementare.

La maggior parte degli impianti Claus esistenti comprende uno stadio di conversione non catalitico (vale a dire il reattore di ossidazione) e due stadi di conversione a zolfo elementare disposti in serie. La reazione di Claus è esotermica e libera una grande quantità di calore che può essere recuperato, ad esempio producendo vapore.

Un impianto Claus da solo è in grado di convertire in zolfo elementare all'incirca l'80-90% dell'idrogeno solforato presente nel gas acido in ingresso. L'efficienza di recupero può essere aumentata fino al 94-98% mediante l'aggiunta di un secondo o terzo stadio catalitico, ma la resa è comunque limitata dal fatto che la reazione di Claus (2) è una reazione di equilibrio: non appena il vapore d'acqua e i vapori di zolfo raggiungono il punto di equilibrio non è possibile un'ulteriore conversione dell'idrogeno solforato in zolfo; se si vuole migliorare l'efficienza di conversione oltre 98% è necessaria pertanto un'unità di trattamento del gas di coda.

La normativa nazionale, in particolare il [D.M. 12 luglio 1990](#), prevede un'efficienza minima di recupero zolfo legata alla capacità di trattamento dell'impianto stesso:

<i>Capacità di recupero zolfo, tonnellate/giorno</i>	<i>Efficienza minima di conversione</i>
<20	95
20÷50	96
>50	97.5

Come conseguenza di questa normativa, la maggior parte delle raffinerie hanno dovuto adeguare l'efficienza di recupero dei propri impianti zolfo, ed attualmente non è infrequente trovare efficienze di recupero > 99%.

Unità di trattamento dei gas di coda (TGTU) - Descrizione del processo

Sono le unità che trattano il gas - ormai povero in idrogeno solforato - che lascia il secondo o terzo reattore catalitico dell'impianto Claus, per convertire l'H₂S residuo in zolfo.

Sono disponibili numerose tecnologie TGTU, collaudate in impianti industriali, mediante le quali è possibile portare l'efficienza di recupero di un impianto zolfo dal 94-97% circa di un impianto Claus convenzionale fino a 99,5-99,9%. Le tecnologie possono essere raggruppate nelle seguenti categorie:

- Riduzione di tutti i composti solforati presenti nel gas di coda nuovamente in idrogeno solforato, che viene poi assorbito selettivamente con un lavaggio amminico e poi riciclato in ingresso all'impianto Claus. Una valida tecnologia di questo tipo è l'impianto SCOT che permette di raggiungere un'efficienza di recupero del 99,8-99,9%.
- Rimozione dello zolfo elementare dalla fase vapore, forzando l'equilibrio della reazione (2) verso destra, cioè verso una conversione in zolfo più spinta. I vapori di zolfo vengono rimossi dall'equilibrio facendo funzionare l'impianto ad una temperatura relativamente bassa, vicina al punto di rugiada, così da far condensare lo zolfo stesso. Per questi motivi, questa categoria di sistemi va sotto il nome di sub-dewpoint e CBA (Cold Bed Absorption). Oltre a favorire la rimozione dello zolfo, un abbassamento della temperatura di reazione fa aumentare la costante di equilibrio, favorendo ulteriormente lo spostamento a destra della reazione di Claus. I due effetti combinati permettono un recupero dello zolfo con un'efficienza del 98-99%.
- Ossidazione selettiva dell'idrogeno solforato a zolfo, usando aria (o aria arricchita in ossigeno) come ossidante. Questa tecnica è differente dalla reazione di Claus in quanto si usa ossigeno, e non anidride solforosa, come mezzo ossidante. Esempi di applicazione sono il Parson Selectox e il Comprimo SuperClaus. Le efficienze di recupero si aggirano su un 98-99+%.
- Conversione diretta dell'idrogeno solforato a zolfo elementare in una soluzione acquosa contenente metalli pesanti, quali ioni ferro (Fe^{+++}) che vengono usati in quanto ossidanti forti. Lo ione ferrico si riduce a ferroso, e questo viene poi riossidato mediante ossidazione con aria. Questa tecnologia permette efficienze molto alte, tipicamente dell'ordine del 99,5%, ma ha lo svantaggio di produrre rifiuti e reflui liquidi difficilmente trattabili.

In tutte le tipologie di processo descritte, le tracce residue di idrogeno solforato non convertito, come pure tutti i contaminanti in fase gassosa (ad esempio il solfuro di carbonile), vengono infine distrutti mediante ossidazione termica.

Le unità di trattamento del gas di coda aumentano il recupero complessivo di H_2S diminuendo le emissioni di ossidi di zolfo dalla raffineria. Ad esempio, se una raffineria possiede una SRU di 100 t/giorno con un reattore Claus a due stadi, emetterà circa 5 t/giorno di SO_x . Se in una raffineria di questo tipo è incluso un processo di lavaggio del gas di coda, le emissioni di zolfo possono essere ridotte a 0.5 t/giorno, mostrando una riduzione del 90% delle emissioni di zolfo dalle unità di recupero dello zolfo.

Nella tabella che segue è riportato l'elenco delle tecnologie TGTU con le relative caratteristiche in termini di resa, di zolfo recuperato e di emissioni.

Processo	Resa di recupero dello zolfo attesa, %	Zolfo addizionale recuperato atteso, t/giorno	Emissioni di SO_2 attese (base asciutta), mg/Nm ³
----------	--	---	--

FulShow

<i>Claus</i>	96.01	-	13652
<i>Superclaus</i>	98.66	2.77	4631
<i>Sulfreen</i>	99.42	3.56	2010
<i>Beavon</i>	99-99.9	-	-
<i>CBA</i>	99-99.50	3.65	1726
<i>Clauspol</i>	99.5-99.9		
<i>Clauspol II</i>	99.60	3.75	1382
<i>Riduzione di SO₂</i>	99.9		
<i>IdroSulfreen [1]</i>	99.67	3.82	1066
<i>DoxoSulfreen [2]</i>	99.88	4.04	414
<i>RAR</i>	99.94	4.10	242
<i>LO-CAT II [3]</i>	99.99	4.15	18
<i>SCOT</i>	99.5-99.99		

[1]. Reattori Sulfreen e sezione dell'idrolisi

[2]. Reattori Sulfreen, sezione dell'idrolisi e reattori DoxoSulfreen

[3] Dato che il gas di coda di LO-CAT II non può essere incenerito, lo zolfo si presenta sotto forma di "specie" H₂S

Il costo della SRU dipende molto dal tipo di trattamento dei gas di coda. Le tabelle seguenti mostrano alcuni esempi sugli aspetti economici delle TGTU.

Riduzione	Portata dell'impianto	Costo capitale approssimativo (milioni di euro installato)	Costo d'esercizio approssimativo all'anno
SRU comprendente un'unità di trattamento del gas di coda per un recupero di S > 99%	50 t/giorno	12	I costi di esercizio per una nuova SRU sono approssimativamente pari ai costi di un'esistente
	100 t/giorno	19	
	250 t/giorno	35	
Unità di trattamento del gas di coda per migliorare il recupero della SRU a 99%	50 t/giorno	1.6	Costi di esercizio relativamente bassi
	100 t/giorno	2.1	
	250 t/giorno	2.9	
Unità di trattamento del gas di coda per migliorare il recupero della SRU a 99.8%	50 t/giorno	3.5	Costi di esercizio relativamente bassi
	100 t/giorno	4.4	
	250 t/giorno	6.3	

Si tratta di costi limite di una serie basati sui prezzi del 1998 e includono elementi quali le attrezzature, le tasse di concessione, le fondamenta, l'edificazione, i vincoli con l'impianto esistente e il collaudo. Sono soltanto un ordine di grandezza. Potrebbero avere un impatto significativo i fattori specifici del luogo, quali la disposizione, lo spazio disponibile e le modifiche necessarie all'impianto esistente. In alcuni casi, ci si potrebbe aspettare che questi fattori determinino un aumento di circa il 50%.

La riduzione di SO₂ determina un aumento delle emissioni di CO₂. L'applicazione di un trattamento del gas di coda determinerebbe una riduzione di SO₂ del 96%, con un aumento di CO₂ del 110%. Per un impianto Claus di 100 t/giorno con tre reattori, l'applicazione di una TGTU ridurrebbe le emissioni di SO₂ a 0.1 t/giorno, però con un aumento delle emissioni di CO₂ a 18 t/giorno.

Aspetti ambientali: le emissioni da SRU e TGTU

La tabella seguente sintetizza i potenziali rilasci di contaminanti dall'impianto di recupero zolfo.

MATRICE	IMPATTO
Aria	Fuoriuscita potenziale (trafilamento) di H ₂ S dalle flange e dalle apparecchiature.
Acqua	Gas residuo da post-combustione
Rifiuti	Acque acide da processo di trattamento del gas di coda
	Zolfo solido eventualmente sversato e solidificato
	Catalizzatore esausto da reattori catalitici Claus e dagli impianti TGTU

Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD

- Assicurare un'efficienza di recupero del 99.5÷99.9% per gli impianti nuovi e superiore al 99% per gli impianti esistenti.
- Controllare la temperatura del reattore termico di ossidazione dei gas acidi in ingresso, per distruggere correttamente l'ammoniaca. Una distruzione insufficiente dell'ammoniaca porterebbe alla formazione di sali di ammonio che condenserebbero nei vari letti catalitici, diminuendone l'efficienza.
- Mantenere un rapporto ottimale H₂S/SO₂ mediante un sistema di controllo di processo.
- Assicurare la distruzione termica/ossidativa delle ultime tracce di H₂S con un'efficienza minima del 98%.
- Massimizzare il fattore di utilizzo dell'impianto al 95/96% incluso il periodo di fermata per manutenzione programmata.
- Recuperare nell'impianto anche il gas contenente H₂S di testa proveniente dall'unità di SWS.

Cracking catalitico a letto fluido (FCCU)

L'FCCU è un impianto di conversione in grado di trasformare le frazioni petrolifere mediamente pesanti (che come tali avrebbero uno scarso utilizzo) in

frazioni più leggere.

La carica in impianto può variare da un distillato medio fino ai residui più pesanti del fondo della colonna di distillazione sotto vuoto. Il processo utilizza un catalizzatore solido, in genere una zeolite finemente suddivisa. I prodotti comprendono idrocarburi gassosi incondensabili, GPL, olefine, componenti alto-ottanici per le benzine, materie prime per la petrolchimica e componenti per la miscelazione dei distillati e dell'olio combustibile.

Descrizione del processo

L'impianto è generalmente costituito da un reattore a letto fluido in cui avviene la reazione di cracking e da un rigeneratore in cui viene ripristinata l'attività del catalizzatore attraverso combustione del coke adsorbito sul catalizzatore stesso. A seconda delle modalità di combustione si distinguono due tipi di rigenerazione: a combustione totale (full burn) e a combustione parziale (partial burn). Il reattore ed il rigeneratore sono collegati in serie attraverso due linee di trasferimento, dette "riser", ed operano in continuo. Il catalizzatore utilizzato è mescolato con la carica idrocarburica allo stato gassoso, preriscaldato in un forno per consentire la vaporizzazione degli idrocarburi pesanti. La carica è introdotta nel reattore attraverso il riser, dove si mescola con il catalizzatore caldo proveniente dal rigeneratore; la miscela di carica gassosa e di catalizzatore rigenerato risale nel riser fino al reattore dove avviene la reazione di cracking.

Di norma, nel reattore sono inseriti almeno due stadi di cicloni per separare gli idrocarburi leggeri dal catalizzatore consentendo il recupero del catalizzatore stesso che viene inviato in continuo alla rigenerazione.

I prodotti di reazione (idrocarburi leggeri) che fuoriescono dalla sommità del reattore vanno in una colonna di frazionamento, da cui escono come tagli laterali, mentre dalla testa esce una corrente gassosa, contenente idrocarburi gassosi incondensabili, H_2S , NH_3 e vapor d'acqua; quest'ultimo viene condensato nei condensatori di testa del frazionamento stesso e l'acqua viene inviata al trattamento acque acide (*sour water stripper*). I gas di testa vengono inviati a lavaggio amminico, che trattiene l'idrogeno solforato (che verrà poi recuperato all'impianto Claus come zolfo elementare), mentre gli idrocarburi leggeri, e talvolta l'idrogeno, vengono inviati alla rete fuel gas come combustibile di raffineria.

Il forno di preriscaldamento della carica è di piccole dimensioni poiché la maggior parte del calore necessario alla reazione di cracking proviene dalla combustione della fase di rigenerazione. Per questo motivo, in genere, le emissioni gassose dal forno di preriscaldamento sono relativamente basse rispetto a quelle dei fumi gassosi provenienti dalla rigenerazione del catalizzatore.

La rigenerazione del catalizzatore è finalizzata alla rimozione, mediante combustione con aria, dei depositi di coke contenenti zolfo, che si formano sul catalizzatore durante la reazione di cracking. La rimozione del coke ripristina l'attività originaria del catalizzatore e genera la maggior parte del calore necessario a sostenere la reazione di cracking.

Dal rigeneratore fuoriesce una corrente gassosa che contiene particolato, CO (proveniente dalla combustione parziale del coke adsorbito sul catalizzatore, soprattutto nel caso in cui il rigeneratore opera nella modalità a combustione parziale), CO_2 , SO_2 e NO_x (le condizioni di temperatura e di pressione sono tali che si ha anche la formazione di ossidi di azoto). Il più importante componente del particolato che fuoriesce dal rigeneratore è

costituito dalla polvere di catalizzatore che riesce a sfuggire dai cicloni installati nel rigeneratore stesso. Questa polvere, costituita prevalentemente dal substrato del catalizzatore stesso, contiene tracce di metalli provenienti dalla carica e materiale carbonioso proveniente dalla combustione incompleta delle frazioni più pesanti, soprattutto nel caso di FCCU con rigeneratore che opera a combustione parziale.

Aspetti ambientali: i consumi

Combustibile, MJ/ton	120-2000
Elettricità, kWh/ton	8-50
Vapore consumato, kg/ton	30-90
Vapore prodotto, kg/ton	40-60
Acqua di raffreddamento (ΔT 17°C), m ³ /ton	5-20
Reintegro del catalizzatore, kg/ton	0.4-2.5

Aspetti ambientali: le emissioni

Generalmente l'FCCU rappresenta l'unità che fornisce singolarmente il maggior contributo alle emissioni dell'intera raffineria; tipicamente le emissioni di SO₂ da FCCU possono essere il 20-30% del totale emesso dall'intera raffineria, quelle di NOx il 15-20% e il particolato il 30-40%. Tali emissioni possono essere ridotte con opportuni trattamenti e variano in modo significativo in relazione al tipo di carica e alle condizioni operative.

La tabella seguente sintetizza i potenziali rilasci di contaminanti dall'impianto FCCU.

MATRICE Aria

IMPATTO

Emissioni dal rigeneratore:

- **Particolato:** Un effluente gassoso - non trattato - del rigeneratore FCCU può contenere fino a 500 mg/Nm³ di PM. Questo particolato è così sottile (0.5-0.8 micron) che è difficile trattenerlo. La ripartizione granulometrica del particolato varia da impianto ad impianto e dipende dal tipo di catalizzatore utilizzato.
- **SOx:** Si possono trovare da 300 a 4000 mg/Nm³, o anche più, di ossidi di zolfo, a seconda sia del tenore di zolfo della carica (cat feed) utilizzata sia della presenza o meno di idrotattamento della carica del cracking.
- **NOx:** le emissioni di ossidi di azoto dipendono soprattutto dalle condizioni operative e dal tenore in azoto della carica. Le emissioni di ossidi di azoto variano da 200 a 2000 mg/Nm³; il valore più basso è tipico di un sistema di rigenerazione "partial burn", laddove il carbone adsorbito sul catalizzatore viene trasformato in CO piuttosto che in CO₂, per cui l'ambiente è tipicamente riducente.
- **CO:** in condizioni "full burn" può variare da 50 a 1200 mg/Nm³; in condizioni "partial

burn" può essere il 5-10% del gas dal rigeneratore.

Emissioni da forno di preriscaldamento

Emissioni fuggitive di VOC

Acqua **Acqua acida** dalla condensazione della testa del frazionatore; quest'acqua è inviata alla colonna di stripping delle acque acide (Sour Water Stripper) e quindi al sistema di trattamento acque reflue di raffineria.

Rifiuti **Polveri di catalizzatore intrappolate nel precipitatore elettrostatico** (se presente): il loro quantitativo totale dipende dalla capacità dell'impianto FCCU, dal tipo di catalizzatore e dall'efficienza dei cicloni del rigeneratore e/o del precipitatore elettrostatico. Questo rifiuto è costituito sostanzialmente da supporto di catalizzatore, con tracce di metalli/pesanti; potrebbe essere recuperato in un cementificio o smaltito in discarica.

Catalizzatore esausto: quando il catalizzatore non può più essere rigenerato, viene inviato a smaltimento o al fornitore originario per il recupero dei metalli nobili, qualora presenti.

Morchie/coke: ogni 3÷4 anni l'unità viene fermata per manutenzione straordinaria al fine di rimuovere morchie e coke che si sono accumulati all'interno dell'unità.

Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD

- Tecniche di ottimizzazione combustione forno ed ottimizzazione energetica (vedi MTD generali).
- Inserimento di una caldaia o di un forno per CO per le condizioni FCCU di combustione parziale. In queste condizioni i livelli di emissione di CO sono nel range 50-100mg/Nm³, mentre i livelli di emissione di NOx sono nel range 100-300 mg/Nm³; in genere non è facile ottenere contemporaneamente concentrazioni minime di CO e NOx per l'effetto opposto della temperatura.
- Monitoraggio dell'ossigeno (tipicamente al 2%) per gli impianti FCCU a rigenerazione full burn, controllando che le emissioni di CO siano nel range 50-100 mg/Nm³ e quelle di NOx nel range 300-600 mg/Nm³ in assenza del CO boiler. Come già detto, in genere non è facile ottenere contemporaneamente concentrazioni minime di CO e di NOx.
- Riduzione del consumo di energia:
 - Applicando il recupero di energia, inviando il gas proveniente dal rigeneratore in una turbina (expander) prima del suo ingresso nel CO boiler, dove viene sfruttato il calore dei fumi.
 - Utilizzando una caldaia a recupero, per recuperare parte dell'energia contenuta nel gas effluente dal rigeneratore.
 - Riduzione delle emissioni di NOx dei fumi della rigenerazione attraverso un'opportuna combinazione delle seguenti tecniche.
 - Modifica della geometria e delle operazioni del rigeneratore, soprattutto per evitare alti picchi di temperatura; questa tecnica può far aumentare le emissioni di CO; non è ambientalmente giustificata qualora fossero necessarie delle modifiche maggiori.

FulShow

- SNCR su gas di scarico.
- SCR su gas di scarico.
- Riduzione delle emissioni di particolato attraverso la combinazione di:
 - Cicloni terziari e multistadio.
 - Applicazione di un precipitatore elettrostatico o uno scrubber al gas dal rigeneratore (dopo il CO boiler).
 - Contenimento delle perdite dal catalizzatore durante le fasi di carico/scarico.
 - Selezionare catalizzatori resistenti all'attrito per abbassare la frequenza di sostituzione e ridurre le emissioni.
- Riduzione delle emissioni di SO₂ attraverso la combinazione di:
 - Utilizzo di De SO_x catalitico.
 - Utilizzo di un FGD sul gas da rigenerazione, soprattutto se non è applicabile l'idrotrattamento; questa tecnica potrebbe risultare ambientalmente ed economicamente non giustificata e presentare significativi effetti collaterali come consumi di energia (produzione di CO₂), produzione di rifiuti e di acqua reflua.
- Idrotrattamento della carica FCCU: serve per ridurre contemporaneamente NO_x, SO_x particolato e gli scarichi di acqua reflua. Questa tecnica viene applicata quasi esclusivamente per esigenze di produzione, per raggiungere le specifiche di qualità dei prodotti e non direttamente per motivi ambientali.
- Riduzione degli scarichi in acqua attraverso:
 - Minimizzazione dell'uso di acqua aumentando il ricircolo della stessa; in particolare, riutilizzo dell'acqua nei desalter.
 - Riduzione della generazione di rifiuti solidi, attraverso:
 - Riduzione delle perdite incontrollate durante la gestione del catalizzatore esausto.
- Selezione di catalizzatori resistenti all'attrito per ridurre la frequenza di sostituzione e le emissioni di particolato; questo accorgimento potrebbe influenzare negativamente la performance dell'unità di cracking.

Impianto di isomerizzazione

Descrizione del processo

La virgin nafta è una frazione petrolifera leggera che proviene direttamente dalla distillazione atmosferica del grezzo; il suo numero di ottano è piuttosto basso, al contrario di quanto avviene per le paraffine ramificate che hanno tendenzialmente un numero di ottano più elevato. Il processo di isomerizzazione consente di modificare la struttura della paraffine a basso peso molecolare ($C_4 - C_6$) in isoparaffine e trasforma quindi le normal paraffine, soprattutto n-butano, n-pentano ed esano, contenute nella virgin nafta, nei loro rispettivi isomeri (isoparaffine). La carica tipica di impianto può essere ogni prodotto intermedio di raffinazione contenente butano, pentano ed esano (generalmente nafta leggera, vergini o riformate).

Un vantaggio ambientale di tale processo è che si ottengono prodotti alto-ottanici che non contengono benzene o altri composti aromatici.

Il processo avviene in presenza di idrogeno e di un catalizzatore in due reattori in serie, previa disidratazione e riscaldamento in forno delle cariche. La conversione attesa è pari all'80%.

Esistono due tipi di processo, la cui scelta è legata essenzialmente alle necessità di produzione delle raffinerie:

- processo con catalizzatore ad allumina clorurata, contenente platino; il prodotto ottenuto ha un numero di ottano che varia da 82 a 85;
- processo con catalizzatore zeolitico, contenente platino; il prodotto ottenuto ha un numero di ottano che varia da 77 a 80.

Il processo ad allumina clorurata necessita dell'aggiunta di tracce di cloruri organici per mantenere un'attività catalitica elevata; questi cloruri vengono convertiti nel reattore di isomerizzazione in acido cloridrico.

L'acido cloridrico viene allontanato insieme all'idrogeno che non ha reagito e agli idrocarburi leggeri (fino a C3 o C4) ed è poi separato dagli altri gas mediante un lavaggio alcalino, normalmente una soluzione di soda caustica a 15 Be°. I gas effluenti sono lavati nuovamente con acqua per rimuovere ogni traccia di contaminante che possa essere ancora presente in fase gassosa.

La soluzione di soda "esausta" è una soluzione "pulita", in quanto la carica dell'isomerizzazione non contiene né zolfo né altre impurezze (ad esempio mercaptani): essa è pertanto idonea per controllo del pH del sistema di trattamento delle acque reflue di raffineria.

Il processo zeolitico richiede aggiunta di cloruri ed il catalizzatore può essere rigenerato diverse volte prima di essere inviato al recupero platino. Questo processo richiede temperature e pressioni più elevate rispetto al precedente (250-275°C e 28 barg). Il catalizzatore è meno sensibile alle contaminazioni ma il prodotto ha un numero di ottano più basso.

Aspetti ambientali: i consumi

Elettricità 20-30 kWh/t	Vapore 300-600 kg/t	Acqua di raffreddamento con $\Delta T=10^{\circ}C$ 10-15 m ³ /t di
-----------------------------------	-------------------------------	--

Aspetti ambientali: le emissioni

MATRICE	IMPATTO
Aria	Emissioni da combustione VOC fuggitive HCl (potenziale)
Acqua	Potenzialmente si potrebbero avere rilasci di idrocarburi in acqua e di soda esausta dal sistema di lavaggio. Tutta la soluzione di soda è normalmente utilizzata per la neutralizzazione o controllo del pH delle acque acide, tipicamente all'unità di flottazione acque reflue di raffineria.
Rifiuti	A fine vita, il catalizzatore è inviato a recupero metalli preziosi.

Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD

La scelta del tipo di processo è legata ad esigenze di produzione.

- Processo con catalizzatore ad allumina clorurata. Benefici ambientali attesi: alte efficienze di processo e più basse temperature di reazione. L'alimentazione deve essere priva di qualsiasi impurezza che potrebbe ridurre l'attività del catalizzatore, deve quindi essere disidratata e desolforata in modo spinto. Una MTD è l'ottimizzazione del consumo di composti organici clorurati utilizzati per il mantenimento dell'attività catalizzatore.

- Processo con altri catalizzatori, quali zeoliti. Benefici ambientali attesi: rispetto al caso precedente, non vi è consumo né formazione di composti clorurati; questo tipo di catalizzatore può essere rigenerato più volte prima di essere inviato come rifiuto.

Per entrambi i processi valgono le considerazioni generali relative all'ottimizzazione della combustione ed al miglioramento dell'efficienza energetica.

*Impianto di alchilazione**Descrizione del processo*

Il processo di alchilazione è finalizzato alla produzione di componenti, detti alchilati, ad alto numero di ottano e senza aromatici e benzene, da utilizzare nella preparazione delle benzine. Questi componenti sono prodotti mediante reazioni catalitiche tra l'isobutano ed olefine: l'olefina preferita è il butilene (talvolta propilene) in quanto porta alla formazione di iso-ottano; il catalizzatore usato è acido solforico (H_2SO_4) o acido fluoridrico (HF).

La corrente prodotta è praticamente iso-ottano puro caratterizzato da una bassa tensione di vapore, come richiesto dalle nuove specifiche europee per carburanti. Poiché l'alchilazione utilizza acidi forti come catalizzatori, l'impianto è dotato dei più avanzati sistemi di sicurezza.

Le olefine di carica sono normalmente prodotte nell'unità di cracking catalitico, talvolta nel *reforming* catalitico e *l'hydrocracker*.

Per ridurre le reazioni di polimerizzazione, la concentrazione dell'acido utilizzato come catalizzatore viene mantenuta sopra l'88% in peso. Anche in queste condizioni, circa lo 0.1% in volume di olefine alimentate è convertito in polimeri, che vengono separati dal prodotto in uscita e generalmente recuperati come carica alle unità di cracking catalitico o termico.

Alchilazione ad acido solforico-Descrizione del processo

La carica olefinica è trattata con soda e acqua per rimuovere i composti dello zolfo e successivamente disidratata. Le olefine anidre e senza zolfo sono successivamente miscelate con un eccesso di isobutano. La corrente ottenuta viene raffreddata ed alimentata al reattore di alchilazione, dove le olefine e l'isobutano, a contatto con il catalizzatore acido, reagiscono per formare alchilato.

La reazione di alchilazione viene condotta a bassa temperatura, circa $7\div 10$ °C, e ad una pressione di 5 atm. L'effluente del reattore è inviato in una apparecchiatura dove gli idrocarburi sono separati dal catalizzatore acido: quest'ultimo è ricircolato al reattore, mentre la frazione idrocarburica ottenuta è lavata con soda ed acqua prima di essere spedita alla debutanizzatrice insieme con i butani di reintegro.

Dalla testa colonna si estrae una corrente ad alto contenuto di isobutano che non ha reagito, che viene riciclata al reattore, mentre l'alchilato è rimosso dal fondo della colonna e poi inviato alla deisobutanizzatrice per la stabilizzazione.

Il lavaggio dell'acido con soda è richiesto per trasformare i monoalchilsolfati prodotti nel reattore in dialchilsolfati.

Oltre che nelle reazioni di alchilazione, le olefine in carica sono coinvolte in reazioni con l'acido solforico che portano alla formazione di polimeri e solfonati organici.

Le reazioni secondarie riducono la forza e l'efficacia dell'acido solforico come catalizzatore, circostanza che richiede lo spurgo di una quota parte della soluzione circolante ed il suo reintegro con acido fresco. L'acido esausto è inviato al fornitore per la rigenerazione oppure rigenerato all'interno della raffineria. Approssimativamente vengono consumati 60 kg di acido solforico per m^3 di alchilato prodotto. L'utilizzo di acido nelle unità ad acido solforico è di circa 400 kg di acido per m^3 di alchilato prodotto.

Gli idrocarburi coinvolti nel processo sono volatili e potrebbero costituire una significativa fonte di emissioni specialmente dalle tenute delle pompe, del compressore del sistema di auto refrigerazione, delle valvole, delle valvole di sicurezza e delle flange.

Sia la carica in ingresso che il prodotto in uscita devono essere lavati con acqua producendo una soluzione acquosa che conterrà sali ed idrocarburi e che è inviata all'unità di trattamento acque.

Alchilazione ad acido fluoridrico (HF) - Descrizione del processo

Il processo di alchilazione ad acido fluoridrico è simile al processo con acido solforico con alcune differenze legate alle proprietà chimico fisiche dell'acido fluoridrico.

Le reazioni di alchilazione avvengono ad una temperatura compresa tra 35÷47°C; per rimuovere il calore sviluppato dalle reazioni esotermiche si usa acqua di raffreddamento al posto del sistema di auto refrigerazione tipico del processo ad H₂SO₄. La mancanza del compressore elimina la potenzialità di emissioni fuggitive ad esso legate.

L'HF è considerevolmente più efficiente dell'H₂SO₄ come catalizzatore per le reazioni di alchilazione: per questo motivo l'utilizzo di acido nell'unità di alchilazione ad HF, circa 15 kg di HF per m³ di alchilato prodotto, è molto inferiore rispetto a quello usato nelle unità ad H₂SO₄.

La reazione si svolge mentre l'emulsione acido/idrocarburi passa attraverso il reattore. La fase idrocarburica è inviata ad una stabilizzatrice dove l'alchilato si separa da isobutano, propano, butano, HF disciolto e dai fluoruri alchilici. L'acido recuperato è riciclato al reattore; è consumato circa 0.5 kg di HF per m³ di alchilato prodotto.

Essendo molto più tossico e corrosivo dell'acido solforico, la gestione dell'acido fluoridrico richiede particolari attenzioni.

A causa dell'alta solubilità dell'HF negli idrocarburi, tutte le correnti dei prodotti devono essere strippate. Inoltre l'alta volatilità dell'HF rende possibile la rigenerazione dell'HF all'interno della raffineria usando un frazionatore, evitando quindi la rigenerazione presso soggetti esterni, utilizzata spesso nell'alchilazione ad H₂SO₄.

Le emissioni in aria sono costituite principalmente da composti organici volatili (VOC), che sono lavati con alcali per neutralizzare ed assorbire ogni traccia di HF che potrebbe essere presente nei vapori, mentre gli idrocarburi C4 volatili sono riciclati al reattore.

L'effluente acquoso contiene i prodotti di neutralizzazione che provengono dal lavaggio alcalino. Tale effluente viene stoccato e necessita di rigenerazione con idrossido di calcio. Il KOH rigenerato viene riciclato mentre i fluoruri di calcio insolubili vengono scaricati come fanghi.

Le reazioni secondarie riducono la forza dell'acido richiedendo lo spurgo di acido spento e la integrazione di acido fresco.

Aspetti ambientali: i consumi

La tabella che segue fornisce un sommario dei consumi per tonnellata di alchilato prodotto nelle due tecniche di alchilazione.

	Acido solforico	Acido fluoridrico
Elettricità, kWh	4	20-65
Combustibile, MJ	-	1000-3000
Vapore, kg	830	100-1000
Acqua di raffreddamento (ΔT 11°C), m ³	72	62
Acqua industriale, m ³	0.08	
Acido fresco, kg	78-120	1.15
Soda caustica, kg	0.41	0.57

Aspetti ambientali: le emissioni

La tabella seguente sintetizza i potenziali rilasci di contaminanti dall'impianto di alchilazione e le emissioni che si possono avere in entrambi i processi.

MATRICE	IMPATTO
Aria	Emissioni da combustione VOC fuggitive Nel processo ad HF possono essere rilasciati fluoruri (per esempio da valvole di sicurezza) e si possono avere emissioni di odori. Nessuna traccia di HF dovrebbe essere rilevata nelle emissioni in aria.
Acqua	Le acque reflue da entrambi i processi sono acque acide. Nel processo ad HF, per lavare l'acido presente in varie correnti idrocarburiche è usata una soluzione di idrossido di potassio, generalmente al 7%. Le acque effluenti contengono pertanto fluoruri di potassio e idrossido di potassio e sono trattate con un eccesso di idrossido di calcio: il fluoruro di potassio è trasformato in fluoruro di calcio insolubile e l'idrossido di potassio è rigenerato e riutilizzato come mezzo di lavaggio. I fluoruri di calcio insolubili sono scaricati come fanghi.
Rifiuti	In entrambi i processi si originano fanghi contenenti acido e fanghi contenenti idrocarburi. Nel processo ad HF, nel fondo dello «vasca di stoccaggio», si accumulano fanghi costituiti da fluoruro di calcio insolubile (CaF ₂), miscelato con dell'idrossido di calcio (Ca(OH) ₂) parzialmente solubile, utilizzati per la rigenerazione del KOH.

Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD

- Gestione ottimale della combustione e miglioramento dell'efficienza energetica, se sono presenti forni di preriscaldamento.
- Alchilazione ad acido fluoridrico. Per prevenire i rischi il processo deve essere condotto con le seguenti tecniche.
 - Alimentare l'HF fresco dallo stoccaggio per mezzo di un circuito chiuso di azoto in pressione. Le valvole di sicurezza dal serbatoio dell'acido devono essere scaricate al sistema di neutralizzazione dei vapori acidi (soluzione di KOH).
 - Eliminare tracce HF dalle correnti di incondensabili con un sistema di neutralizzazione dell'acido.
 - Adottare elevati standard di controllo sul sistema di trattamento (ad esempio controllo pH) per prevenire rischi di contaminazione con acido degli effluenti raffineria.
 - Particolare attenzione deve essere presa durante le operazioni di manutenzione e di pulizia, evitando emissioni nell'ambiente di fluidi di processo che possono generare odori.
 - I fanghi prodotti durante la neutralizzazione dell'HF dovrebbero essere accumulati in bacini di stoccaggio appositi. Valutare il loro possibile riutilizzo, per esempio nei forni dei cementifici.
- Alchilazione ad acido solforico.
- Minimizzazione e rigenerazione dell'acido solforico esausto.
- Neutralizzazione delle acque reflue generate nel processo prima di essere inviate al trattamento.

Impianto di eterificazione

Descrizione del processo

Gli eteri, composti ad alto numero di ottano, in particolare MTBE (metil-ter-butil etere), TAME (metil-ter-amil etere) e ETBE (etil-ter-butil etere), possono essere additivati alle benzine per ottenere una qualità ottanica accettabile, dopo l'eliminazione del piombo e la riduzione del contenuto di composti aromatici (tra cui il benzene) richiesta dalle normative vigenti sulla qualità dei carburanti.

Il processo di eterificazione consiste in una reazione catalitica tra un'olefina ed un alcool; nel caso di MTBE (etere maggiormente impiegato nelle benzine italiane) le materie prime di base sono l'isobutilene ed il metanolo. Il catalizzatore impiegato è costituito da una resina acida a scambio ionico, sotto condizioni controllate di temperatura e pressione. In particolare, per massimizzare la conversione dei reagenti e minimizzare la formazione di sottoprodotti è particolarmente importante effettuare il controllo della temperatura di reazione di eterificazione (esotermica).

Aspetti, ambientali: i consumi

Electricità (kWh/ton)	Vapore consumato (kg/ton)	Acqua di raffreddamento (m ³ /ton, T = 10°C) 2-8
12-20	1000-2000	

Aspetti ambientali: le emissioni

MATRICE	IMPATTO
Aria	Emissioni fuggitive di idrocarburi
Acqua	Potenziati rilasci di idrocarburi, metanolo, eteri provenienti dalle operazioni di recupero del metanolo.
Rifiuti	Catalizzatore esausto. Il catalizzatore è sostituito ogni due anni; da esso si recupera il palladio.

Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD

- Applicare l'integrazione termica all'interno dell'unità o con il resto della raffineria.
- Per aumentare l'efficienza di conversione delle isoolefine, valutare la possibilità di un processo con distillazione catalitica: la presenza di catalizzatore dentro la colonna di distillazione, infatti, incrementa l'efficienza di conversione delle isoolefine, che nel caso della produzione di MTBE può raggiungere il 98%, mentre per ETBE, TAME la suddetta efficienza si attesta intorno al 95% (costi investimento - € 25000 per m³/giorno di MTBE).
- Evitare problematiche operative al sistema di trattamento biologico delle acque reflue; gli effluenti acquosi degli impianti MTBE e TAME, infatti, contengono metanolo, acido formico ed eteri, che possono essere dannosi per la flora batterica del biologico. Può risultare utile dosare l'invio dei suddetti prodotti all'impianto biologico, o mediante l'utilizzo di un serbatoio dedicato allo stoccaggio dei reflui dell'impianto di eterificazione, o mediante la pianificazione della produzione degli eteri in modo da non incidere sui trattamenti di depurazione a valle.
- Prevenire le perdite degli eteri ed alcoli (composti solubili in acqua), in quanto possono contaminare il suolo e le acque di falda.

Impianto di polimerizzazione

Descrizione del processo

La polimerizzazione è usata per convertire le olefine gassose a basso peso molecolare, generalmente propene e butene provenienti dall'impianto FCC, in idrocarburi leggeri (nafte) liquidi ad elevato numero di ottano, adatti per ottenere benzine finite. Il processo è simile all'alchilazione ma è meno costoso.

Le principali reazioni chimiche dell'impianto di polimerizzazione dipendono dal tipo di olefine utilizzate e dalla loro relativa concentrazione. Il processo è esotermico e pertanto non richiede calore addizionale.

Le reazioni di polimerizzazione avvengono ad elevata pressione in presenza di catalizzatore costituito da acido fosforico adsorbito su silice naturale ed estruso in forma di pellets o di cilindretti. La vita del catalizzatore è normalmente limitata a 3÷6 mesi.

La carica deve essere priva di zolfo, che avvelena il catalizzatore, e di ossigeno. Per questo motivo, la corrente in ingresso viene sottoposta ad una serie di lavaggi prima di essere alimentata al reattore di polimerizzazione: il primo trattamento viene effettuato con una soluzione caustica per eliminare i mercaptani, poi con una soluzione amminica per rimuovere l' H_2S ed infine con acqua per l'eliminazione di soda ed ammine trascinate. La carica viene poi sottoposta a disidratazione spinta per mezzo di setacci molecolari (o di gel di silice) e quindi alimentata al reattore.

I prodotti della reazione sono inviati in due colonne, il depropanatore ed il debutanatore, che separano in testa rispettivamente propano e butano. La benzina polimerica costituisce il prodotto di fondo della seconda colonna.

Il catalizzatore non contiene metalli pesanti; alla fine della sua vita operativa viene trattato con acqua, con produzione di un fango a base di silice e di una soluzione di acido ortofosforico.

La fase acquosa ha un pH di 2÷3 ed è trasferita ad un serbatoio intermedio di stoccaggio dove viene neutralizzata con le soluzioni alcaline provenienti da altre unità. La soluzione di fosfato prodotta può essere utilizzata come nutriente per l'impianto biologico di trattamento acque reflue. Il fango di silice, che costituisce un rifiuto inerte, è quindi smaltito in discarica o con sistemi alternativi (ad esempio attraverso il riutilizzo in un cementificio o in un altro tipo di impianto idoneo).

Aspetti ambientali: i consumi

Per la produzione di 1 t di benzine da polimerizzazione vengono utilizzati circa 0,2 g di acido fosforico (1,18 kg di catalizzatore = acido fosforico + supporto); la vita del catalizzatore è limitata (3-6 mesi). Una linea tipica di processo produce 25 t/d di benzine da polimerizzazione ed i consumi tipici di processo sono i seguenti:

Elettricità
20-28 kWh/t

Vapore prodotto
0,7-1,1 t/t di prodotto

Acqua di raffreddamento
4,4-6 t/t di prodotto

Aspetti ambientali: le emissioni

MATRICE	IMPATTO
Aria	Non vi sono emissioni convogliate dovute al processo; emissioni fuggitive di VOC dagli organi di tenuta.
Acqua	Acque di scarico acide provenienti dalla torre di lavaggio, dai drenaggi del condensatore (idrocarburi) e dagli spurghi delle frazioni fini del catalizzatore (particolato). Gli inquinanti contenuti sono H ₂ S, NH ₃ , soda, mercaptani. Il pH è pari a 2-3 per effetto dell'acido fosforico.
Rifiuti	Catalizzatore esausto

*Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD*Gestione e riutilizzo del catalizzatore.

Tecniche che possono essere applicate per una corretta gestione del catalizzatore:

- Ottimizzazione del consumo di catalizzatore.
- Trattamento del catalizzatore esausto per separare l'acido fosforico dal supporto di silice: il catalizzatore esausto è potenzialmente piroforico, richiedendo pertanto trattamenti speciali; una sua rimozione per mezzo di vapore/acqua previene tuttavia i rischi di incendio.
- Riutilizzo dell'acido fosforico (catalizzatore esausto) all'interno della raffineria come nutriente per il trattamento biologico delle acque reflue.
- Gestione appropriata del supporto di silice del catalizzatore esausto, per esempio suo possibile riutilizzo nei cementifici.

Impianti di produzione idrogeno (steam reforming; partial oxidation)

L'idrogeno è uno dei prodotti intermedi più importanti delle raffinerie in quanto è essenziale per le operazioni di idrotattamento dei prodotti, come benzine, gasoli ed altri, per eliminare lo zolfo ed altri inquinanti in essi contenuti. L'idrotattamento è necessario per raggiungere le specifiche commerciali. L'idrogeno è utilizzato anche nelle operazioni di hydrocracking e in altri processi.

Nel corso degli ultimi anni la richiesta di idrogeno ha subito un aumento costante. Si prevede che tale tendenza si confermerà nel tempo e probabilmente

si espanderà in futuro.

La richiesta di idrogeno all'interno delle raffinerie può essere soddisfatta da quello prodotto dalle unità di *reforming* della benzina, nelle quali rappresenta un prodotto intermedio. Qualora il fabbisogno della raffineria sia superiore occorrerà provvedere con unità di produzione dedicate.

Le tecnologie più diffuse per la produzione di idrogeno nelle raffinerie sono:

- Processo steam reforming: reazione tra idrocarburi leggeri (metano, gas di raffineria, GPL o nafta) e vapore, in presenza di un catalizzatore; lo *steam reforming* è la tecnologia più diffusa.

- Processo ad ossidazione parziale (partial oxidation): reazione di gas, residui pesanti di distillazione o carbone (coke) con l'ossigeno. L'ossidazione parziale richiede impianti più complessi e costosi, ma consente di produrre idrogeno da una vasta gamma di cariche pesanti, generando nel contempo elettricità e calore (per esempio impianto IGCC). Il processo è quindi spesso adottato qualora sia necessaria la valorizzazione o lo smaltimento di prodotti pesanti difficili da commercializzare. Anche la gassificazione del coke o della lignite può costituire una valida alternativa, ma risulta economicamente conveniente solo in circostanze specifiche e per volumi molto elevati.

Processo Steam Reforming - Descrizione del processo

Lo *steam reforming* converte i gas senza zolfo o gli idrocarburi leggeri, quali GPL o nafta, in idrogeno, monossido e biossido di carbonio, attraverso una reazione catalitica con vapore. Le fasi principali del processo sono:

1. purificazione della carica di idrocarburi: la desolfurazione avviene in un reattore con catalizzatore idrodesolforante sul quale tutti i composti organici dello zolfo si convertono in H_2S che, successivamente, è assorbito mediante un letto di ossido di zinco; lo stesso processo rimuove i cloruri che potrebbero avvelenare la sezione del catalizzatore a valle.

2. steam reforming: nel processo di steam reforming avvengono le seguenti reazioni:

1. reazione di reforming $C_n H_m + nH_2O = (n + m/2)H_2 + nCO$ - calore

2. reazione gas - acqua $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ + calore

La reazione di reforming è endotermica ed avviene in un forno (*reformer*) alla presenza di catalizzatore a base di nichel (25-40% depositato su supporto di silice), a circa 800-900°C e con una pressione fino a 30 bar. Gli idrocarburi desolforati sono preriscaldati nella sezione convettiva del forno e poi miscelati con vapore ad alta pressione; la miscela gassosa reagente attraversa quindi la sezione catalitica radiante dove avviene la reazione di reforming.

Il gas in uscita dal reformer, costituito da una miscela di idrogeno, monossido e biossido di carbonio, metano e vapore (vedi tabella seguente), viene inviato alla caldaia di recupero, in cui si produce vapore ad alta pressione. Nella caldaia il gas è raffreddato a circa 350°C mediante iniezione di vapore.

Condizioni operative tipiche di un reformer

Temperatura in uscita dal forno, °C	890
Pressione in uscita dal forno, barg	24
Rapporto vapore/carica	3,0

Composizione tipica percentuale del gas in uscita dal reformer (% vol.)

Idrogeno	51
Monossido di carbonio	11
Biossido di carbonio	5
Metano	2
Vapore acqueo	31

Il gas proveniente dal reformer è inviato in un reattore (*shift converter*) in cui il CO presente nel gas reagisce con vapore in presenza di un catalizzatore diverso ed a una temperatura più bassa rispetto al reformer.

Il gas risultante, dopo il raffreddamento, passa in una torre di assorbimento per l'eliminazione della CO₂, utilizzando come reattivo MEA, carbonato di potassio o solfuro. Il solvente arricchito di CO₂ è strippato in una colonna di desorbimento che provvede alla rigenerazione della soluzione assorbente.

In media questo processo produce 2600 Nm³ di idrogeno per tonnellata di carica. La concentrazione dell'idrogeno varia dal 95 al 99% in funzione del tipo di tecnica utilizzata per ottenere un'ulteriore purificazione dell'idrogeno (wet scrubbing o PSA). Il catalizzatore non è rigenerabile e viene sostituito ogni 4-5 anni.

Aspetti ambientali: i consumi

I consumi tipici di un impianto di steam reforming sono riportati nella seguente tabella.

Combustibile, MJ/ton	Elettricità, kWh/ton	Vapore prodotto, kg/ton	Acqua di raffreddamento (ΔT 10°) m ³ /ton
35000-80000	200-800	2000-8000	50-300

Aspetti ambientali: le emissioni

Le emissioni in atmosfera sono costituite soprattutto dai fumi di combustione provenienti dal reformer. La tabella seguente sintetizza i potenziali rilasci

di contaminanti.

MATRICE**Aria****Acqua****Rifiuti****IMPATTO**

Fumi di combustione del forno di processo (reformer) Emissioni fuggitive di VOC

Soluzioni provenienti dal processo di trattamento ammina e carbonato di potassio

Materiali esausti di manutenzione, catalizzatori e letti assorbenti esausti

Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD

- Ottimizzazione della combustione (vedi sezione generale).
- Integrazione termica finalizzata alla riduzione dei consumi di combustibile.

Altri metodi per ridurre le emissioni sono:

- Utilizzare la tecnica di purificazione *pressure-swing adsorption* (PSA) solo quando è necessario un alto grado di purificazione dell'idrogeno (99-99,9%). Il PSA, infatti, è un'unità ad alto consumo di energia in quanto utilizza sistemi di alto vuoto-pressione.
- Nel caso di impiego di PSA, utilizzare il gas di spurgo del PSA stesso (H_2 , CH_4 , CO, H_2O e CO_2) come combustibile nel forno del reforming in sostituzione di combustibili con un più elevato rapporto C/H; le caratteristiche tipiche del gas in uscita dal PSA sono: PCI (potere calorifico inferiore) pari a 2300 Kcal/Nm³, composizione: 44% H_2 , 12% CH_4 , 41% CO_2 , 1% H_2O , 2% CO.

Processo ad ossidazione parziale (partial oxidation)

Questo processo è basato sull'ossidazione parziale di un'ampia varietà di idrocarburi, a partire dal gas naturale fino a residui della raffineria estremamente pesanti o carbone, utilizzando ossigeno.

La carica è quasi completamente convertita attraverso una reazione non stechiometrica con ossigeno puro e con addizione di acqua, ed è trasformata in un gas ricco in idrogeno e monossido di carbonio.

Descrizione del processo

La reazione di ossidazione avviene nel gassificatore, un reattore non catalitico che opera ad alta temperatura (> 1300 °C) ed alta pressione (> 60 bar).

L'ossigeno richiesto (purezza dal 95% al 99%) è prodotto in un'unità di separazione aria attraverso distillazione criogenica.

Nel reattore si forma una quantità piccola di carbone (soot), in percentuali da 1 a 2%, che viene rimossa dal gas attraverso contatto diretto con acqua, in una prima fase nella camera di quench ed in seconda fase in uno scrubber; il gas di sintesi (syngas) che lascia lo scrubber è saturo d'acqua e sostanzialmente libero da particolato.

Il soot viene recuperato mediante estrazione con nafta: la miscela nafta-soot è quindi mescolata con la carica ed è inviata a distillazione per il recupero della nafta stessa; la miscela carica-soot è riciclata al reattore di ossidazione parziale.

L'acqua del processo (soot water) viene inviata ad un impianto dedicato di trattamento dell'acqua (Grey Water Treatment, GWT). Tale sezione è progettata per trattare lo scarico di acqua dall'unità dell'estrazione del carbone, unitamente all'acqua condensata nella sezione di raffreddamento del syngas ed al condensato di testa del sistema di rigenerazione ammine facente parte della sezione rimozione gas acido. L'acqua proveniente dal GWT viene infine inviata al trattamento biologico.

Il GWT rimuove cianuri e metalli attraverso trattamenti fisici e chimici, ai quali segue uno stripper dell'acqua acida, nel quale vengono rimossi dall'acqua solfiti, ammoniaci, e CO_2 .

Il syngas proveniente dal reattore di ossidazione è inviato ad una sezione di recupero del calore (raffreddamento del syngas) dove è raffreddato con produzione di vapore a diversi livelli di pressione.

Il gas può essere trattato nella sezione di idrolisi dove il COS reagisce con acqua ed è convertito in CO_2 e H_2S .

Il passaggio finale di purificazione del gas è la rimozione del gas acido in un impianto ammine (o in un processo equivalente). Il gas acido proveniente da tale unità è inviato ad un impianto Claus, seguito talvolta da una sezione di trattamento del gas di coda (TGTU) dove il 99,9% dei composti a base di zolfo viene recuperato come zolfo elementare.

Il processo di ossidazione parziale può essere applicato per la produzione integrata di energia elettrica, di calore, di idrogeno o di gas di sintesi come base per processi di chimica, con un'efficienza fino a 47% (IGCC). In questo caso la giustificazione economica dell'investimento dipende dall'opportunità di esportare l'eccesso di energia prodotta rispetto a quella assorbibile all'interno della raffineria.

Nel caso di produzione di idrogeno, il syngas proveniente dalla sezione di reazione viene saturato con acqua e può essere inviato ad uno shift converter, dove il CO reagisce con acqua per produrre idrogeno (come in un impianto steam reforming).

L'idrogeno nel syngas è praticamente libero da contaminanti e può essere ulteriormente purificato.

Aspetti ambientali

Le emissioni sono differenziate a seconda dell'utilizzo del syngas (produzione di idrogeno, produzione di energia o una combinazione dei due). L'impatto ambientale del processo di ossidazione parziale è comunque molto limitato poiché tutti i contaminanti sono rimossi dal syngas prima del suo utilizzo e tutti gli effluenti sono inviati al trattamento.

MATRICE	IMPATTO
Aria	Emissioni fuggitive di VOC. Qualora il syngas venga utilizzato per produrre energia si hanno anche fumi di combustione.
Acqua	Idrocarburi e composti di zolfo dalle acque acide.
Rifiuti	Materiali esausti (catalizzatori, letti adsorbenti, setacci molecolari).

Per il trattamento dei catalizzatori esausti è previsto l'invio al fabbricante per il recupero dei metalli e lo smaltimento finale dei materiali inerti in discarica autorizzata. Lo zolfo prodotto nell'unità di recupero zolfo ed il filtrato da GWT sono sotto-prodotti preziosi, che non sono considerati rifiuti e possono essere commercializzati per altre lavorazioni, come lo zolfo ad impianti chimici od il filtrato da GWT all'industria metallurgica, all'industria del cemento, per la produzione di catalizzatori, pigmenti, acciai speciali.

Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD

L'ossidazione parziale è stata sviluppata da tempo, ma oggi questo processo utilizza le migliori nuove tecnologie di purificazione di gas ed acque prodotte; per questo motivo il processo stesso è una MTD per la produzione di energia elettrica, vapore e per la produzione di idrogeno da prodotti pesanti difficilmente commercializzabili.

Negli impianti recentemente installati, le correnti gassose (syngas) sono lavate per rimuovere tutti i contaminanti. Il processo normalmente include le seguenti unità ausiliarie per la purificazione del gas prodotto:

- lavaggio con acqua (qualche volta con olio) per rimuovere particolato (di natura carboniosa);
- reattore per idrolisi di COS o cianuri.
- assorbimento dei gas acidi con ammine o sistema equivalente e produzione di zolfo elementare da H₂S in unità Claus.

Normalmente l'impianto comprende l'unità di purificazione dell'acqua, con le seguenti sezioni:

- recupero del materiale carbonioso rimosso dal gas e riciclo dello stesso alla sezione di gassificazione;
- pretrattamento dell'acqua per rimuovere i solidi (carbone, metalli, sali) attraverso filtrazione prima del trattamento finale nell'impianto biologico.

Purificazione dell'idrogeno

Generalmente, la produzione d'idrogeno è seguita da una fase di purificazione finalizzata all'eliminazione di CO e di CO₂.

I tre processi principali per la purificazione dell'idrogeno nelle raffinerie sono: pressure swing adsorption (PSA), processo di trattamento attraverso membrane polimeriche selettive e processo di separazione criogenica.

Pressure Swing Adsorption (PSA)

Il processo di purificazione dell'idrogeno PSA si basa sull'adsorbimento selettivo (ad opera per esempio di setacci molecolari) delle impurezze presenti nella corrente gassosa da trattare.

Il principale vantaggio del processo PSA è la possibilità, di rimuovere impurità a qualsiasi livello, ottenendo, se necessario, un idrogeno puro dal 99,0 al 99,9% vol, con un recupero d'idrogeno che varia tra il 60 e il 90%.

Il gas desorbito dalla rigenerazione in uscita dalla PSA (che contiene circa il 10% di H₂) si usa spesso come combustibile per l'unità di reforming o, compresso, viene inviato alla rete fuel gas di raffineria.

Separazione a membrana

La permeazione selettiva attraverso membrane polimeriche è un processo di separazione relativamente recente e in via di rapida evoluzione, basato sul diverso livello di permeazione tra idrogeno e impurità.

La separazione a membrana è molto flessibile e può essere progettata per recuperare l'idrogeno da flussi con basse concentrazioni.

Un'applicazione interessante è l'impiego della separazione a membrana per la depurazione dei gas di sintesi, con un recupero del 75% dell'idrogeno da un flusso in ingresso con una purezza compresa tra il 50% e il 70-90%.

Un'altra importante caratteristica del sistema a membrana è la sua modularità, che permette il miglior impiego dello spazio disponibile e la facilità di un successivo revamping per aumentare la resa.

Separazione criogenica

Il processo criogenico è un processo di separazione a bassa temperatura, che sfrutta la differenza del punto di ebollizione dei componenti della corrente da purificare; la versione più semplice e più comune del processo criogenico è il processo di condensazione parziale.

Le impurità della carica sono condensate mediante raffreddamento; la refrigerazione necessaria per il processo si ottiene con un effetto Joule-Thompson.

Aspetti ambientali

Le emissioni tipiche da impianti di purificazione dell'idrogeno sono riportate in tabella.

PROCESSO	ARIA	ACQUA	RIFIUTI
PSA A membrana	Emissioni fuggitive	Nessuna Nessuna	Materiali esausti [1] Ogni cinque anni i moduli a membrana devono essere spediti al produttore per la revisione.

[1] I letti adsorbenti del PSA si rigenerano in continuo durante il funzionamento ed il materiale ha una durata prevista analoga a quella dell'impianto.

Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD

Le MTD applicabili sono quelle indicate nella sezione relativa agli impianti di produzione idrogeno.

Produzione oli base per lubrificanti

I lubrificanti sono una miscela di diversi tipi di oli base e di specifici additivi. L'olio base è un prodotto particolare e di conseguenza non tutti i grezzi sono adeguati a produrlo. Le proprietà che caratterizzano gli oli base sono la viscosità, l'indice di viscosità (un indice di viscosità alto significa che la viscosità cambia molto poco se la temperatura cambia, e viceversa), un'alta resistenza all'ossidazione, un basso punto di scorrimento e così via. Per la produzione di oli base vengono spesso utilizzati, come materia prima, i grezzi pesanti.

La carica è costituita dai flussi laterali dell'unità di distillazione sotto vuoto e dagli estratti derivanti dalle unità di deasfaltazione.

Nei vari processi di produzione degli oli base, vengono prodotte significative quantità di sotto-prodotti, quali bitumi, estratti e paraffine. In media la resa di prodotti di oli base è circa il 20 - 25% del flusso di alimentazione totale all'unità di distillazione sotto vuoto.

Descrizione del processo

Un impianto completo di oli base è composto tipicamente da una torre di distillazione sotto vuoto, da un'unità di deasfaltazione, da un'unità di estrazione degli aromatici, da un'unità di deparaffinazione e talvolta da un'unità di idrogenazione ad alta pressione e da un'unità di idrofinitura per migliorare il colore e la stabilità (per soddisfare le caratteristiche tecniche dei prodotti e per rimuovere le impurità).

Deasfaltazione con solvente

La deasfaltazione con solvente produce oli base lubrificanti attraverso l'estrazione di idrocarburi paraffinici e naftenici più leggeri (asfalteni e resine) dai residui della distillazione sotto vuoto. Questo processo rende leggero e paraffinico l'estratto di olio deasfaltato e pesanti ed aromatici i bitumi raffinati sottoprodotti. Come solventi vengono solitamente usate miscele di propano e di propano-butano. In particolari condizioni operative, 37 - 40 bar e 40 - 70°C, gli idrocarburi naftenici e paraffinici con un punto di ebollizione più basso sono molto solubili nel propano, mentre a temperature più alte (100°C), tutti gli idrocarburi sono quasi insolubili nel propano. Il processo di deasfaltazione con solvente è composto da un'unità di estrazione, da sezioni di recupero, evaporazione e strippaggio, per separare il solvente propano dalla fase olio e bitume. Il flusso di prodotto di olio deasfaltato viene inviato allo stoccaggio degli intermedi; il flusso dei bitumi, sottoprodotti, può essere miscelato con combustibili pesanti, usato come alimentazione per il coking o per il prodotto di asfalti.

Più recentemente, la deasfaltazione con solvente è stata adattata per la preparazione della carica ad alcune unità di raffineria, quali FCCU, hydrocracking e idrodesolforatore, e dei bitumi pesanti (deasfaltazione profonda). Per perseguire questi obiettivi vengono usati solventi più pesanti del propano, unitamente a temperature di esercizio più elevate. Questo massimizza la produzione di olio deasfaltato e rende minima la produzione di bitumi pesanti con un punto di rammollimento solitamente superiore ai 150°C.

Estrazione degli aromatici con solvente

Tale processo ricorre all'utilizzo di solventi per estrarre gli aromatici dagli oli base, migliorandone la viscosità, la resistenza all'ossidazione, il colore e minimizzandone la formazione di gomma. Si può ricorrere all'utilizzo di diversi tipi di solventi (furfurolo, N-metil-2-pirrolidone (NMP), fenolo o biossido di zolfo liquido). Queste unità sono costituite da una sezione di estrazione e da sezioni di recupero, evaporazione e strippaggio, per separare il solvente dal flusso di raffinato ricco di olio e di estratto ricco di aromatici. Tipicamente, gli oli base lubrificanti di alimentazione vengono messi in contatto con il solvente in una colonna a riempimento o in un meccanismo a disco rotante. I solventi vengono recuperati dal flusso di olio attraverso la distillazione e lo strippaggio a vapore in un frazionatore. Il flusso di raffinato viene inviato allo stoccaggio degli intermedi. E' possibile che l'estratto, dopo il recupero del solvente, contenga elevate concentrazioni di zolfo, aromatici, nafteni e altri idrocarburi, ed è spesso inviato all'unità di cracking.

Unità di idrogenazione ad alta pressione

Il processo di idrogenazione è utilizzato per ridurre gli aromatici e i composti olefinici presenti nei flussi degli oli base.

Deparaffinazione con solvente

La deparaffinazione degli oli base è necessaria per assicurare che l'olio abbia la giusta viscosità a basse temperature e viene utilizzata quando si raffinano grezzi altamente paraffinici. La deparaffinazione con solvente è la più comune. In queste unità, i costituenti con alto punto di scorrimento (principalmente paraffine) vengono rimossi dai flussi di raffinato. La carica è miscelata con solventi per ridurre la viscosità, raffreddata fino a quando la paraffina non si cristallizza, e quindi filtrata per rimuovere la paraffina stessa. I solventi usati includono propano e miscele di metil-etilchetone (MEK), con metil-isobutilchetone (MIBK), toluene o idrocarburi clorurati. Il solvente viene recuperato dall'olio mediante riscaldamento, evaporazione a due stadi, seguita da strippaggio a vapore. La paraffina viene rimossa dai filtri, e successivamente inviata a un'unità di recupero del solvente per separare il solvente stesso dalla paraffina.

Idrofinitura

In questa unità viene migliorato il colore e vengono rimossi i componenti organici acidi. La necessità di ricorrere o meno all'idrofinitura dipende dal grezzo raffinato e, in qualche misura, dalle caratteristiche commerciali del prodotto. La progettazione e le operazioni di questa unità sono simili a quelli di un'unità normale di idrotrattamento.

Aspetti ambientali: le emissioni

La tabella seguente sintetizza i potenziali rilasci di contaminanti dall'impianto di produzione oli base lubrificanti.

MATRICE

Aria

Acqua

Rifiuti

IMPATTO

Emissioni da forni di processo (qualora presenti)

Emissioni fuggitive di VOC, emissioni fuggitive di solventi

Presenza di idrocarburi e di solventi nelle acque reflue di processo

Fanghi e materiali provenienti dalla pulizia e manutenzione periodica delle varie unità di processo.

Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD

- Utilizzare sistemi di evaporazione a triplo effetto nelle sezioni di recupero del solvente delle unità di deasfaltazione e di deparaffinazione. In alcuni casi, per ragioni tecniche (quali aumento di temperatura e di pressione), non è possibile passare dal doppio al triplo effetto. I sistemi a triplo effetto sono tipicamente usati nelle alimentazioni non incrostanti (ad esempio la paraffina).

- Utilizzare N-Metil Pirrolidone (NMP) come solvente nell'estrazione degli aromatici. In alcuni casi, il passaggio da furfurolo a NMP può non essere giustificato da un punto di vista ambientale o tecnico, soprattutto nella produzione di oli base con un più basso punto di ebollizione (ad esempio trasformatore di oli distillati). Dato che solitamente un cambio di solvente richiede differenti condizioni di esercizio (temperature, pressioni e volumi di solvente), il costo aumenta. Sia NMP sia il furfurolo tuttavia sono entrambi candidati a essere validi solventi ed il BRef non ha fornito evidenze esaustive per arrivare a una preferenza.
- Ricorrere all'idrotrattamento degli oli base e raffinare la paraffina se ciò è richiesto. Il trattamento con argilla può tuttavia essere giustificato in alcuni casi perché la qualità del prodotto non può essere raggiunta dall'idrotrattamento, ma produce rifiuti solidi da smaltire.
- Considerare l'applicazione di un comune sistema di olio caldo (*hot oil system*) per i sistemi di recupero del solvente; ciò consente di ridurre il consumo di combustibili nei forni di processo e quindi le relative emissioni.
- Applicare tecniche di prevenzione per le emissioni di VOC dai sistemi contenenti solventi (ad esempio lo stoccaggio).
- Applicare le MTD per il recupero dello zolfo dagli impianti con idrotrattamento se non esistenti (per esempio nelle raffinerie con solo impianti lubrificanti).
- Valutare la possibilità e la necessità di strippaggio delle acque reflue derivanti dall'estrazione degli aromatici prima dell'invio all'impianto di trattamento delle acque reflue.
- Valutare l'effetto dei solventi nella progettazione e nel funzionamento degli impianti di trattamento delle acque effluenti. Queste MTD possono essere considerate come una parte dello schema di gestione delle acque (vedere la sezione MTD trattamento acque effluenti e riutilizzo acque).
- Applicare misure e procedure preventive per evitare perdite dalle attrezzature e dagli stoccaggi contenenti solventi, per evitare la contaminazione del suolo e delle acque sotterranee (vedere le sezioni MTD riduzione produzione rifiuti e prevenzione contaminazione suoli e la sezione MTD trattamento delle acque effluenti e riutilizzo acque).

Stoccaggio e movimentazione del grezzo e dei prodotti petroliferi

Descrizione del processo

Il grezzo viene introdotto in raffineria ed i prodotti intermedi e finiti vengono spediti all'esterno della raffineria attraverso terminali marittimi, oleodotti o veicoli via terra o ferrovia. Per consentire queste movimentazioni il grezzo ed i prodotti vengono stoccati in serbatoi. Alcuni serbatoi vengono utilizzati anche per operazioni a blocchi delle unità di processo. Per preparare la carica ottimale alle singole unità di processo e per produrre i prodotti a specifica vengono utilizzati opportuni sistemi di miscelazione.

I serbatoi di stoccaggio si dividono in quattro categorie principali:

- a pressione, utilizzati per stoccare gas liquidi ad alta pressione (>91kPa; per esempio GPL);
- a tetto fisso, utilizzati per stoccare prodotti non volatili (<14kPa);
- a tetto fisso con tetto galleggiante interno, utilizzati per stoccare prodotti leggeri volatili (>14kPa);
- a tetto galleggiante esterno, utilizzati per stoccare, come i precedenti, prodotti leggeri volatili (>14kPa).

Nelle raffinerie i serbatoi interrati non vengono quasi mai utilizzati, ma possono esservi casi particolari in cui si utilizzano, come, ad esempio, lo stoccaggio del combustibile necessario ad alimentare piccole caldaie on-site, o per rifornire di gasolio/benzine veicoli utilizzati internamente alle raffinerie, o per raccogliere liquidi nei punti più bassi di drenaggio. In Italia lo stoccaggio e la movimentazione sono regolati da norme di sicurezza. Indicazioni specifiche, anche in relazione alle MTD da applicare, sono indicate nello specifico BRef sullo stoccaggio.

Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD per la prevenzione e controllo delle emissioni fuggitive di VOC da stoccaggio e movimentazione

La prevenzione e il controllo sono le tecniche più efficaci per minimizzare le emissioni fuggitive originate dalle operazioni di movimentazione e stoccaggio di grezzo e di prodotti. Informazioni specifiche sulle emissioni fuggitive di composti organici volatili sono riportate nella sezione relativa questo documento.

Serbatoi a tetto fisso con tetto interno galleggiante (IFRT)

La [direttiva 94/63/CE](#) (Stadio 1) impone che i serbatoi di stoccaggio delle benzine, qualora a tetto fisso, siano forniti di tetti interni galleggianti (con una guarnizione primaria nei serbatoi esistenti e con guarnizioni secondarie nei serbatoi nuovi) o collegati a un'unità di recupero del vapore.

Le emissioni dai serbatoi IFRT avvengono soprattutto quando il prodotto stoccato è fermo (*standing losses*), con un contributo aggiuntivo durante la fase di estrazione del prodotto stesso (*withdrawal losses*). Le emissioni avvengono attraverso la tenuta del tetto galleggiante interno ed attraverso le varie connessioni sul tetto. I dati relativi alla performance sulle emissioni e altre utili informazioni riguardo a IFRT sono disponibili in [API 1997. Manual of Petroleum Measurement Standards].

Alcune tecniche MTD che potrebbero essere considerate per ridurre le emissioni degli IFRT sono:

- Sostituire le guarnizioni primarie/secondarie esistenti con guarnizioni a maggiore tenuta.

- Progettare il drenaggio dei serbatoi a tetto galleggiante in modo da evitare la contaminazione dell'acqua piovana da parte degli idrocarburi.

La seguente tabella fornisce alcune indicazioni di massima sia per l'inserimento di tetti galleggianti in esistenti serbatoi a tetto fisso sia per il miglioramento delle tenute dei tetti galleggianti in serbatoi a tetto galleggiante esterno.

	Tetti interni galleggianti in serbatoi a tetto fisso	Tecnologia Guarnizioni secondarie/doppi e su serbatoi a tetto galleggiante	Controlli di altre emissioni dalle guarnizioni dei tetti (piedi di appoggio del tetto, aperture di misurazione di livello) e altre alternative (verniciatura del serbatoio)
Riduzione delle emissioni	90-95%	95%	Sopra al 95%, unitamente a tenute secondarie
Investimento (Meuro)	0.2-0.4 per serbatoi di diametro di 20-60 m	0.02-0.10 per serbatoi di diametro di 20-50 m	0.006 per serbatoi di diametro di 50 m
Costi operativi	Minori	Sostituzione ogni 10 anni	Minori
Altre osservazioni sugli impianti	Si richiede che il serbatoio sia messo fuori servizio. Riduce lo stoccaggio netto del 5-10%	Può ridurre la capacità [] urante di stoccaggio del serbatoio	Non adatto a petroli grezzi ad alto contenuto di zolfo per la possibilità di depositi piroforici

Serbatoi a tetto fisso

Il serbatoio a tetto fisso può dare origine a emissioni a seguito dei seguenti eventi.

- Perdite per evaporazione durante il riempimento. Durante il riempimento del serbatoio, gli idrocarburi in fase vapore ivi presenti sono espulsi nell'atmosfera. Quando il serbatoio è svuotato, l'aria in entrata è lentamente saturata coi vapori, che sono poi espulsi dai riempimenti successivi e/o durante la respirazione del serbatoio quando il prodotto è fermo. Generalmente le emissioni che si originano durante il riempimento sono maggiori di quelle relative allo stoccato fermo.

- Perdite per la variazione di densità dei vapori (respirazione) del serbatoio; durante lo stoccaggio del liquido, si originano emissioni di vapori, causate dalla differenza delle temperature diurne e notturne e dai cambiamenti della pressione atmosferica. I sistemi/valvole di controllo della pressione e l'isolamento termico possono evitare tali perdite.

- Vapori rilasciati durante il drenaggio dell'acqua, contenuta sul fondo del serbatoio.

Le tecniche MTD da prendere in considerazione per ridurre le emissioni dai serbatoi a tetto fisso (qualora significative per la tipologia di prodotti - se volatili - o in caso di formazione potenziale di miscele infiammabili o di presenza di prodotti tossici) sono le seguenti:

- Immissione di gas inerte nella parte vuota del serbatoio in modo da minimizzare il trasferimento di idrocarburi dalla fase liquida a quella gassosa, evitando tra l'altro la possibilità di combustione e di contaminazione del prodotto.

- Installazione di un tetto interno galleggiante con guarnizioni di tenuta in modo da ridurre al minimo l'evaporazione del prodotto durante lo stoccaggio. L'efficienza di questo metodo oscilla dal 60 al 99%, in relazione al tipo di tetto, alle guarnizioni installate e all'effettiva tensione di vapore del liquido stoccato. Come effetto correlato si ha tuttavia, la riduzione della capacità netta di stoccaggio di un serbatoio a tetto fisso dal 5 al 10%.

I serbatoi a tetto fisso sono tipicamente usati per prodotti poco volatili o non volatili, come ad esempio kerosene, gasolio, olio combustibile per il riscaldamento. La modifica con installazione di un tetto galleggiante interno non è attuabile per tutti i prodotti, per esempio per il bitume, che a causa della sua alta viscosità ne precluderebbe il funzionamento del tetto galleggiante.

Serbatoi a tetto galleggiante esterno (EFRT)

Le perdite dovute al riempimento e alla respirazione da serbatoi EFRT sono notevolmente inferiori rispetto a quelle che si originerebbero se si stoccasse lo stesso prodotto in un serbatoio a tetto fisso.

Da un serbatoio EFRT si originano i seguenti fenomeni:

- emissioni, quando lo stoccato è fermo, dalle guarnizioni sul bordo e da quelle del tetto: derivano dalle variazioni di temperatura e di pressione, ma più significativamente dagli effetti del vento (l'influenza del vento non riguarda i serbatoi a tetto interno galleggiante); le emissioni, quando lo stoccato è fermo, sono generalmente molto più elevate di quelle che avvengono durante le fasi di estrazione;

- perdite dovute all'evaporazione del film liquido sulla parete durante l'estrazione del prodotto;

- vapori rilasciati durante il drenaggio dell'acqua dal fondo del serbatoio.

In molti casi, le emissioni attraverso le guarnizioni del tetto possono superare le perdite dalle guarnizioni delle tenute sul bordo, specialmente sui serbatoi con guarnizioni secondarie; in termini di perdite dalle guarnizioni, la fonte principale è il pozzetto per presa campione o tubo d'immersione.

I serbatoi EFRT sono usati per stoccare grezzi, prodotti leggeri e intermedi che hanno una tensione di vapore maggiore di 14 kPa ma inferiore a 86 kPa alla normale temperatura di stoccaggio. Le tecniche MTD da considerare per ridurre le emissioni sono le seguenti:

- Installazione di guarnizioni doppie/secondarie sul tetto galleggiante

- Manicotti di guarnizione intorno ai punti di campionamento del prodotto in connessione con l'atmosfera

- Installazione di sistemi di otturazione (wipers) dei fori dei tubi sonda di misurazione di livello

- Evitare di appoggiare il tetto galleggiante sul fondo del serbatoio, che in questo caso si comporterebbe temporaneamente come un serbatoio a tetto fisso con significativi rilasci di vapore (accorgimento necessario anche per motivi di sicurezza)

L'utilizzo di serbatoi a tetto galleggiante per lo stoccaggio di liquidi volatili come la benzina ha il vantaggio, rispetto ai serbatoi a tetto fisso, di abbassare in modo significativo le emissioni fuggitive di VOC nell'atmosfera. Un EFRT può ridurre le emissioni del 95% rispetto ad un serbatoio a tetto fisso.

Poiché negli EFRT l'acqua piovana entra nel serbatoio attraverso la guarnizione del tetto, il drenaggio dell'acqua genera più emissioni di quelle generate dal drenaggio della stessa in un serbatoio a tetto fisso. Il drenaggio è necessario per evitare fuori norma del prodotto da commercializzare.

Per la [direttiva 94/63/CE](#) un serbatoio a tetto galleggiante deve avere emissioni inferiori del 95% rispetto a quelle generate in uno a tetto fisso contenente lo stesso prodotto.

Qualora sussista la necessità di un serbatoio a tetto galleggiante, la modifica di un serbatoio a tetto fisso esistente con l'inserzione del tetto galleggiante al suo interno è più conveniente economicamente che costruire ex-novo un serbatoio a tetto galleggiante esterno.

Serbatoi a pressione

I serbatoi a pressione, come quelli cilindrici (sigari) e le sfere, sono dotati di valvole di sicurezza che in caso di apertura sfiatano verso l'atmosfera o la torcia. Le emissioni di VOC possono verificarsi se queste valvole non hanno la tenuta perfetta.

Recupero vapori durante le operazioni di carico e scarico di prodotti leggeri.

Le tecniche di recupero dei vapori durante il carico e lo scarico di prodotti leggeri, incluse le tecniche di bilanciamento dei vapori durante il carico, sono descritte nella sezione sulle emissioni fuggitive di questo documento.

La [direttiva 94/63/CE](#) prevede l'installazione di linee di bilanciamento del vapore e di unità di recupero del vapore (VRU) o sistemi di recupero del vapore (VRS) durante le attività di carico/scarico della benzina nelle raffinerie e nei terminali.

Colore dei serbatoi

E' preferibile verniciare i serbatoi che contengono prodotti volatili con una tinta chiara per evitare l'aumento dell'evaporazione conseguente ad un aumento di temperatura del prodotto. La suddetta pratica viene anch'essa richiesta dalla [direttiva 94/63/CE](#) per i serbatoi di benzina (salvo deroghe laddove vi siano aree ad alto impatto visivo).

Strategie di stoccaggio

Poiché i serbatoi sono generalmente una delle maggiori fonti di emissioni, è evidente che una riduzione nel loro numero contribuisce ad una riduzione delle emissioni; in tal modo, si ha inoltre anche una riduzione dei fanghi depositati sul fondo del serbatoio e delle acque drenate.

La riduzione del numero dei serbatoi può essere ottenuta migliorando i programmi di produzione e riducendo le operazioni discontinue (un esempio è la realizzazione di un sistema di miscelazione in linea). Questa tecnica è generalmente applicabile alle nuove unità.

Altre tecniche di stoccaggio

Una corretta gestione operativa dello stoccaggio, della movimentazione dei prodotti e di altri materiali utilizzati in raffineria riduce la possibilità di sversamenti, rifiuti, emissioni in aria e in acqua. Alcune tecniche MTD valide sono le seguenti:

- Utilizzare contenitori più grandi (tipo piccoli serbatoi) invece di bidoni. I serbatoi, spesso fissi, sono riutilizzabili e possono essere attrezzati per lo scarico dall'alto e dal basso, mentre i bidoni devono essere riciclati e/o smaltiti come rifiuti. Lo stoccaggio tramite serbatoio può inoltre ridurre la possibilità di perdite. Per esempio, gli oli esausti possono essere raccolti con un adeguato mezzo di trasporto (tank truck) invece che in molteplici bidoni, riducendo in questo modo sia i travasi sia la necessità di smaltire e/o trattare i bidoni stessi.
- Non depositare i contenitori/bidoni direttamente sulla pavimentazione per evitare corrosione e quindi perdite.
- Monitoraggio, prevenzione e controllo della corrosione nelle tubazioni interrate e nei fondi dei serbatoi.
- I serbatoi per lo stoccaggio dell'acqua di zavorra possono causare significative emissioni di VOC. Essi possono quindi essere dotati di un tetto galleggiante.
- Gli sfiati provenienti dai serbatoi di stoccaggio dello zolfo potrebbero essere convogliati nei sistemi del gas acido o essere dotati di altri sistemi di arresto.
- Nei casi in cui vengono utilizzati tubi flessibili (manichette), questi devono essere dotati di connessioni autosigillanti. In alternativa, si devono adottare opportune procedure di drenaggio delle connessioni.
- Installare barriere e/o sistemi di blocco per evitare danni alle attrezzature, causati da urti accidentali di veicoli in moto (vagoni cisterna su strada o su ferrovia) durante le operazioni di carico.
- Per evitare spruzzamenti di prodotto durante il caricamento degli stessi, assicurarsi che i bracci di carico *top loading* non siano funzionanti, se non quando completamente immersi nel contenitore.

- Applicare strumenti o procedure per evitare una traccimazione di idrocarburi dai serbatoi.
- Installare allarme di alto livello nei serbatoi, indipendenti dagli altri sistemi di misurazione (per esempio della temperatura).

Miscelazione in linea

I sistemi di miscelazione in linea sono adottati per la preparazione di grandi volumi di prodotti intermedi e finiti.

Generalmente si ricorre alla miscelazione discontinua, per flussi molto piccoli e per piccoli quantitativi di prodotti preparati per ragioni di mercato, per necessità di particolari controlli fiscali, o per specifiche flessibilità/necessità operative.

Il risparmio di energia (soprattutto elettrica) ottenuto con la miscelazione in linea può essere notevole. L'utilizzo di sistemi di miscelazione in linea riduce, infatti, il numero totale delle operazioni di trasferimento dei prodotti intermedi e il numero dei riempimenti e svuotamenti dei serbatoi, diminuendo conseguentemente anche le emissioni in atmosfera.

La miscelazione in linea, inoltre, consente una maggiore flessibilità per ottenere prodotti a specifica e le esatte quantità di prodotto da commercializzare e determina un notevole risparmio di costi, evitando lo stoccaggio intermedio.

Questi sistemi, in particolare gli analizzatori in linea della qualità e della quantità di prodotti, richiedono la massima attenzione tecnica e manutentiva e, in associazione con opportuni software applicativi, consentono la miscelazione migliore, ottimizzando il rapporto costi/profitto.

Impianti di odorizzazione del GPL

La progettazione e l'esercizio degli impianti di odorizzazione del GPL dovrebbero essere tali da ridurre al minimo il rischio di fughe o perdite odoranti.

In particolare, la progettazione deve prevedere di ridurre il numero delle connessioni di valvole, pompe, filtri, serbatoi, ecc.; si devono adottare connessioni saldate, non flangiate, ovunque sia possibile, e proteggere l'impianto da possibili urti.

Prevenzione e protezione della contaminazione da idrocarburi del suolo e delle acque derivante da perdite nei serbatoi

Qui di seguito vengono descritte le tecniche da considerare nella determinazione delle MTD per la prevenzione delle perdite attraverso il fondo dei serbatoi e la protezione verso la propagazione degli inquinanti. Questo argomento è documentato in EEMUA pub. 183 "Guida per la prevenzione delle perdite dal fondo di serbatoi di stoccaggio verticali, cilindrici, in acciaio".

Prevenzione delle perdite

Il modo migliore per tutelarsi dalla contaminazione del suolo e delle acque sotterranee è di prevenire a monte un rilascio di prodotto, con un efficace sistema di gestione tecnica/progettuale, operativa e di manutenzione. La più comune ed efficace pratica per prevenire le perdite e minimizzare il loro accadimento è quella di adottare, ad intervalli predeterminati, efficaci procedure di ispezione dei serbatoi per verificarne l'integrità.

Per evitare la corrosione sul fondo del serbatoio e delle condutture, si può ricorrere a sistemi di protezione catodica.

La rilevazione di perdite, al primo stadio, è essenziale per adottare tempestivamente interventi correttivi di interruzione/blocco della perdita e di messa in sicurezza.

I sistemi tradizionali più applicati per la rilevazione delle perdite includono specifiche procedure per il controllo accurato delle giacenze e per le ispezioni/sorveglianza del sito. Talvolta si ricorre all'utilizzo di allarmi/detectors di perdite di idrocarburi, portatili o fissi, di pozzi d'ispezione e monitoraggio per la verifica di presenza di inquinanti.

Sistemi più avanzati includono sonde di rilevazione elettronica.

Protezione verso la propagazione degli inquinanti

Fermo rimanendo che le misure preventive sono sempre più efficaci per proteggere l'ambiente, più semplici tecnicamente e meno onerose in previsione del lungo funzionamento, è opportuno considerare altre tecniche di protezione, basandosi sulla valutazione dei propri dati storici di accadimento degli incidenti/situazioni di perdite e sversamenti, sulla valutazione dei rischi ambientali, su analisi costi-benefici e sulla sensibilità dei ricettori ambientali presenti. Queste tecniche sono:

- Impermeabilizzazione del bacino di contenimento dei serbatoi (nel caso di rischio significativo di perdite macroscopiche da traboccamento di serbatoio o rottura linee di ingresso). In alcuni casi il *retrofitting* può non essere possibile ed, in ogni caso, devono essere verificate l'affidabilità e l'integrità.
- Installazione di doppi fondi, con sistemi di rilevazione delle perdite o installazione di membrane impermeabili, come barriere continue contro le perdite, sotto la superficie del fondo dei serbatoi (nei casi di perdite microscopiche dovute a corrosione del fondo dei serbatoi). Nel caso di *retrofitting*, l'applicazione di questa tecnica può, molto probabilmente, allungare il tempo di inoperosità dei serbatoi durante l'installazione del doppio fondo. La sua applicazione può inoltre ridurre la capacità del serbatoio. Ancora una volta, quindi, il *retrofitting* può non essere possibile.

Riduzione della produzione di rifiuti

Questo specifico aspetto ambientale viene trattato anche nella sezione successiva "Riduzione produzione rifiuti e prevenzione contaminazione suoli".

Emissioni fuggitive di composti organici volatili

Le principali sorgenti di emissioni fuggitive nelle raffinerie sono i sistemi di distribuzione, di pompaggio e di stoccaggio dei liquidi.

Le emissioni fuggitive sono trattate anche nel BRef "Large Volume Organic Chemical Industry (LVOC)" (febbraio 2003), e nel "Documento di riferimento sui principi generali di monitoraggio" (febbraio 2003) per gli aspetti strettamente inerenti al controllo, ai quali si rimanda.

Emissioni fuggitive dovute ai sistemi di movimentazione e trasferimento

Le emissioni fuggitive dovute ai sistemi di movimentazione e trasferimento dei gas e dei prodotti leggeri (valvole, pompe, compressori, guarnigioni, flange, valvole di sicurezza ed elementi di inizio e fine linea) sono la più larga fonte di VOC emessa nell'atmosfera in una raffineria e possono frequentemente superare il 50% dell'emissione totale. In particolare le valvole contribuiscono per il 50 - 60 % alle emissioni fuggitive di tali sistemi. La maggior parte delle emissioni fuggitive è causata solo da una piccola percentuale delle possibili sorgenti (ad es. meno dell'1% delle valvole in servizio può contribuire al 70% delle emissioni in una raffineria).

I fattori che contribuiscono maggiormente al malfunzionamento sono la qualità non adeguata del sistema di chiusura o di isolamento del componente e la mancanza di un adeguato programma di manutenzione dell'impianto.

Le emissioni fuggitive dipendono dalla validità della sostanza. Tali emissioni possono essere stimate in base a studi dell'EPA (Agenzia nazionale per l'ambiente americana) e del NPI (Agenzia per l'ambiente australiana).

I metodi per stimare le emissioni fuggitive si possono ricondurre a tre:

1. il fattore di emissione medio
2. il fattore di emissione "leak/no-leak"
3. le equazioni di correlazione.

Alcune grosse società hanno elaborato le proprie tecniche di stima, di misurazione e di controllo delle emissioni fuggitive.

Strumentazione per il monitoraggio

Il tipico strumento per monitorare le emissioni dai componenti impiantistici dell'impianto è, solitamente, un FID (Flame Ionization Detector). I FID sono strumenti che possono misurare 0,2-10000 ppm. Nelle misure da effettuare, la sonda dello strumento è posta sulla superficie di interfaccia tra il

fluido elaborato e l'atmosfera. Una descrizione dettagliata della strumentazione e delle procedure per effettuare la misura in modo corretto si trova in EPA (453/R-95-017).

Tecniche MTD per la riduzione delle emissioni fuggitive dei VOC dai componenti impiantistici

I metodi per ridurre tali emissioni sono principalmente due:

1. modificare o sostituire i componenti presenti che provocano le perdite
2. implementare un LDAR (Leak Detection And Repair program).

1. Modifica dei componenti esistenti

Componente	Modifica
Tenute delle pompe	Ri-progettazione delle tenute Tenuta stagna Doppia tenuta meccanica con una barriera costruita con un fluido ad una pressione maggiore di quella del fluido pompato
Compressori	Tenuta stagna
Connettori	Saldati assieme
Valvole	Ri-progettazione delle tenute Introduzione di un disco di rottura a monte delle PSV (<i>pressure safety valve</i>)
Connettori per il controllo	Anello di controllo chiuso
Elementi di fine linea	Chiusi o tappati

2. Implementazione di un LDAR

Il programma LDAR è utilizzato per ottenere stime sulle emissioni fuggitive di VOC e per determinare che tipo di azione va effettuata per minimizzare tali perdite. Un tipico programma di manutenzione LDAR contiene i seguenti elementi:

- Il tipo di misure
- La frequenza con cui effettuare le ispezioni
- Il tipo di componente che deve essere controllato

FulShow

- Il tipo di linea di distribuzione che deve essere controllata (per esempio escludendo le linee in cui scorre liquido con tensione di vapore superiore ai 13 kPa)

- Quale perdita deve essere riparata ed entro quale tempo.

Un programma LDAR consiste nell'usare uno strumento portatile per misurare i VOC durante le ispezioni programmate dei componenti dell'impianto. I guasti sono riparati immediatamente o sono schedati per essere riparati il prima possibile. Un LDAR può ridurre le emissioni fuggitive dal 40 al 64%, a seconda della frequenza delle ispezioni. Una dettagliata descrizione del programma LDAR e dei protocolli necessari per applicarlo si può trovare in "1995 Protocol for Equipment Leak Emission Estimates" (EPA 453/R-95-017).

Le emissioni fuggitive da serbatoi per lo stoccaggio dei liquidi

L'argomento relativo alle emissioni da stoccaggio è descritto nella sezione "Stoccaggio e movimentazione del grezzo e dei prodotti petroliferi" di questo documento.

Tecniche di recupero dei vapori

Le unità di recupero vapori sono impianti per la riduzione di VOC emessi durante le operazioni di carico e scarico di prodotti leggeri. Le tecniche per il recupero dei VOC sono diverse ed elencate nelle tabelle seguenti, insieme alle relative prestazioni ed applicabilità.

Tecnica di recupero dei VOC	Riduzione delle emissioni (%)	Riduzione (g/Nm³)
Stadio singolo	93-99	sino a 10
Adsorbimento su olio	90-95	
Carboni attivi utilizzati come adsorbenti	95-99	
Condensazione con azoto liquido	90	
Membrane	99	
Stadio doppio	Vicino al 100%	sino a 0,10 - 0,15

Tecnica di recupero dei VOC	Limitazioni all'applicabilità
Carboni attivi	La presenza di componenti non compatibili nel vapore può portare alla distruzione dei carboni
Condensazione con azoto liquido	Può richiedere la presenza di un doppio scambiatore di calore per permettere il continuo sbrinamento durante le operazioni
Membrane	Fino a 5000 ppm. Tecnologia applicabile fino alla piena saturazione degli idrocarburi nel flusso di vapore.

Nella figura seguente [fonte: BRef, 2003] è riportato il diagramma dell'applicabilità delle differenti tecniche per la rimozione dei VOC, in base a flusso e concentrazione iniziale.



Distruzione dei vapori

La distruzione dei vapori tramite ossidazione è, in alcuni casi, una possibile alternativa al loro recupero.

Nell'ossidazione i vapori vengono convertiti in CO₂ ed H₂O attraverso un'ossidazione termica ad alte temperature o un'ossidazione catalitica a temperature più basse. La [direttiva 94/63/CE](#) consente l'ossidazione solo in particolari situazioni, per esempio quando l'energia viene recuperata.

L'ossidazione termica può raggiungere un'efficienza di distruzione del 99-99.9%, quella catalitica del 95-99%.

Come effetti ambientali collaterali, l'ossidazione termica genera, a seguito dell'alta temperatura di esercizio, emissioni di NO_x che possono richiedere ulteriori trattamenti per la loro riduzione. L'ossidazione catalitica richiede minore energia per arrivare alla temperatura di combustione, e può essere vantaggiosa rispetto a quella termica nei casi di basse concentrazioni da distruggere.

L'ossidazione termica richiede notevoli misure di sicurezza per evitare esplosioni, mentre quella catalitica presenta l'inconveniente di essere suscettibile all'avvelenamento del catalizzatore.

Per ambedue le tecniche di ossidazione è necessario il consumo di combustibile (19-82kg/h) sia per la combustione sia per il preriscaldamento del catalizzatore.

Le tecniche di ossidazione possono essere applicate a sfiati provenienti da reattori, da serbatoi, da impianti fissi di carico, da forni e da essiccatori, da operazioni di bonifica e da altre operazioni legate ai processi di raffinazione.

L'investimento necessario è molto variabile (2-25Meuro e 3.2-16 Meuro per caricamento via mare), in funzione dei volumi e della composizione dei vapori da incenerire, dello specifico sito e delle apparecchiature dove viene installato.

Il calore di combustione può essere recuperato producendo vapore a bassa pressione oppure riscaldando acqua o aria.

Bilanciamento dei vapori nei processi di caricamento prodotti

Nelle operazioni di carico di prodotti, estratti da serbatoi a tetto fisso ed inviati in contenitori riceventi chiusi (veicoli, chiatte, altri serbatoi a tetto fisso, etc.), può essere utilizzata una linea di bilanciamento di ritorno dal contenitore ricevente a quello di rifornimento, ove possono essere stoccati prima della loro distruzione o recupero. La tecnica del bilanciamento consente una riduzione dell'80% o più dei VOC emessi. Questa tecnica necessita di misure e procedure di sicurezza per prevenire miscele esplosive e rischi di incendio.

Tecniche di caricamento di idrocarburi dal fondo dei serbatoi

Le operazioni di carico o scarico devono essere effettuate con ingresso del prodotto dal fondo dei serbatoi, onde evitare evaporazioni per spruzzi e flash. Le tecniche progettuali e le precauzioni operative del carico dal fondo sono previste dalla [*Direttiva 94/63/CE*](#).

Torçe

Descrizione

La torcia è un dispositivo di raffineria, essenziale per la sicurezza ed il controllo ambientale, ove vengono distrutti, tramite ossidazione termica (combustione), potenziali scarichi di gas idrocarburi, indesiderati o in eccesso, oppure generati durante situazioni di emergenza, di transitorio, di fermata o di avviamento impianti.

Solitamente la torcia opera senza che vi sia formazione di nerofumo eccetto che nei casi di scarichi per emergenze notevoli.

Le emissioni di SO_x dalla torcia rappresentano generalmente un contributo marginale alle emissioni globali dell'intera raffineria, tranne in quelle raffinerie che utilizzando nei propri processi combustibili puliti hanno livelli di emissione minime o particolarmente basse.

Nelle raffinerie solitamente è presente una torcia addizionale, separata da quella generale, utilizzata per la specifica combustione del gas acido (ricco in H₂S) residuo, non convertito, proveniente dagli impianti di recupero zolfo, Claus o Tail gas clean up.

I sistemi di torcia includono una sezione di convogliamento dei potenziali scarichi di gas, con *knock out drum* (separatore gas-liquido) ed il camino di combustione. Nella maggior parte delle raffinerie vi sono *knock out drums* addizionali installati anche all'interno delle singole unità di processo e dotati di valvole di intercettazione per consentire il fuori servizio e la manutenzione.

L'altezza del camino e la posizione ove viene installato sono progettati per garantire la necessaria dispersione di calore e dei prodotti di combustione.

L'intero sistema di torcia viene progettato per garantire le operazioni in sicurezza ed include dispositivi per evitare ritorni di fiamma (guardia idraulica), bruciatori pilota sempre accesi e sistema di iniezione di vapore appropriato.

Aspetti ambientali: i consumi

I principali consumi della torcia, rappresentati da minimo tecnico di "purge gas" (per mantenerla in funzione), di vapore e di gas per bruciatori pilota, risultano molto contenuti durante le normali condizioni operative.

Aspetti ambientali: le emissioni

Le tipiche emissioni da una torcia sono costituite da CO₂ (98%), da prodotti di combustione parziale (1.5% - quasi interamente CO) e da gas non combustibili (0.5%), con possibili tracce di H₂S e di VOC non combustibili.

In generale, le emissioni dalle torce variano in funzione del flusso di gas da distruggere, della sua composizione, dalla temperatura di fiamma, e, essendo il processo di ossidazione termica a fiamma libera, della velocità del vento. L'acqua, contenente possibili idrocarburi e presente nella guardia idraulica, viene periodicamente inviata all'impianto di trattamento acque reflue di raffineria.

Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD

- Utilizzare la torcia solo come sistema di sicurezza (durante l'avviamento, la fermata ed in emergenza).
- Assicurare l'operatività della torcia senza formazione di pennacchio (nerofumo) mediante l'immissione di vapore.
- Minimizzare l'invio di gas in torcia mediante una combinazione dei seguenti aspetti.
- Bilanciamento del sistema fuel gas di raffineria per evitare eccessi di produzione rispetto al consumo; in ogni caso l'eccesso deve essere convogliato in torcia e non sfiatato in atmosfera.
- Installazione di un sistema di recupero del gas diretto in torcia, quando economicamente conveniente.
- Utilizzo di valvole di rilascio ad alta integrità.
- Applicazione di sistemi avanzati di controllo di processo, tali da evitare l'invio di gas in torcia (trafilamento o apertura valvole).
- Per tenere sotto controllo la quantità di gas convogliati al sistema della torcia, anche al fine di risalire alla causa di perdite a monte e pianificare un'adeguata manutenzione per la loro prevenzione, potrebbe risultare utile installare un sistema di misurazione della loro portata.

Impianto di trattamento delle acque acide (SWS)

Quasi tutti i processi di raffineria necessitano di un apporto di vapore per migliorare la distillazione o la separazione dei prodotti. Ciò genera produzione di acqua acida e/o condensa, che possono essere contaminate da idrocarburi. L'acqua acida necessita di un trattamento prima di essere inviata all'impianto di trattamento di acque reflue o di essere eventualmente riutilizzata come acqua di lavaggio. Una tipica composizione dell'acqua acida è 900 mg/l di idrogeno solforato, 2000 mg/l di ammoniaca, 200 mg/l di fenoli e 15 mg/l di acido cianidrico.

Descrizione del processo

L'acqua acida proveniente dai diversi impianti di raffineria viene strippata nell'unità SWS e può essere riutilizzata nell'impianto desalter.

La maggior parte degli impianti SWS è a *singolo stadio* con una sola colonna di strippaggio. Le acque acide provenienti dalle unità di processo sono convogliate ad un polmone che agisce da contenitore della carica dell'impianto e da sedimentatore, per la separazione della parte oleosa. Talvolta il polmone può essere sostituito da un serbatoio che omogeneizza i diversi flussi di acqua, inoltre, rimuove la componente oleosa che potrebbe causare otturazioni nello stripper e aiuta la produzione di gas acido a composizione costante per il SRU.

Dal serbatoio/polmone l'acqua acida, riscaldata in uno scambiatore di calore, viene inviata allo stripper dove viene strippata in controcorrente da vapore. La temperatura di entrata in colonna è di circa 100°C per ottimizzare il vapore di strippaggio. Una temperatura di carica superiore a 100°C non è consigliabile per evitare evaporazioni all'ingresso della colonna stessa. Le pressioni di esercizio nella colonna variano da 0.5 a 1.2 bar in funzione della destinazione del gas di uscita. Spesso è applicato il controllo del pH per massimizzare la rimozione sia del H₂S che del NH₃.

I gas acidi in uscita dalla testa dello stripper possono essere inviati all'impianto di recupero zolfo (SRU), a un forno inceneritore o alla torcia; poiché il gas inviato al forno o alla torcia contribuisce all'emissione di SO₂ e NOx, è preferibile (e spesso applicato) il trattamento nel SRU.

L'unità SWS a due stadi è costituita da due colonne: nella prima viene rimosso H₂S dalla testa e NH₃/acqua dal fondo, ad un pH di circa 6, e nella seconda, ad un pH più alto (10), viene riarso NH₃ dalla testa e acqua di strippaggio dal fondo. Ciò porta a concentrazioni inferiori di H₂S e NH₃ presenti nelle acque destinate all'impianto di trattamento acque. L'uso della seconda colonna di strippaggio prevede un consumo aggiuntivo di energia e di agenti chimici per il controllo del pH.

Il processo a due stadi può raggiungere un recupero complessivo di H₂S e di NH₃ rispettivamente del 98% e 95%. L'ammoniaca generata dal SWS talvolta può essere utilizzata all'interno della raffineria, per esempio per la riduzione di NOx nel CO boiler del FCCU o nei fumi di un forno o caldaia.

L'SWS è un'unità particolarmente importante dal punto di vista ambientale: per questo motivo è necessario massimizzare la sua disponibilità ed

FulShow

affidabilità per ridurre al minimo i tempi di fuori esercizio e di manutenzione. Le tecniche da considerare per far fronte a questi aspetti sono: un'accurata programmazione della sua fermata (in concomitanza con gli impianti maggiormente produttori di acqua acida); un utilizzo temporaneo di stoccaggio aggiuntivo dell'acqua da trattare; oppure impianto SWS di riserva.

Aspetti ambientali: i consumi

Elettricità (kWh/t)	Consumo di vapore (kg/t)
2-3	100-200

Aspetti ambientali: le emissioni e il loro riutilizzo

L'unità SWS produce gas acido ed acque reflue inviate all'impianto di trattamento delle acque reflue di raffineria. La tabella seguente mostra le caratteristiche ed i possibili impieghi degli effluenti da un SWS ad un singolo stadio.

Effluenti del SWS	Possibile utilizzo	Flusso	Composizione	Commenti
Gas acido con H ₂ S	Invio a SRU per recuperare lo zolfo	Dipende dalla quantità di H ₂ S presente nell'acqua acida in carica allo SWS	Principalmente H ₂ S e NH ₃ ; dipende dal tipo di grezzo e dalla configurazione della raffineria	L'invio dei gas di uscita dallo stripper può influenzare negativamente, anche in maniera molto significativa, l'efficienza e le condizioni di marcia del SRU, principalmente per il contenuto di NH ₃ .
Acqua reflua di strippaggio	Utilizzo come acqua di lavaggio del desalter, con adeguate concentrazioni di H ₂ S (< di 20 ppm) e NH ₃ (< di 150 ppm). Tali limiti sono richiesti per evitare la corrosione negli impianti a valle (es. CDU). In alternativa, invio al trattamento acque reflue di raffineria	20-50 m ³ /h per una raffineria di 5Mt/anno	COD: 500 mg/l H ₂ S: 10 mg/l Fenoli 30-100 mg/l NH ₃ : 75-150 mg/l	L'acqua di strippaggio può essere ridotta limitando l'immissione di vapore nuovo ed incrementando l'uso di un ribollitore

Nel caso in cui le acque da SWS non siano riutilizzate (come per esempio nel desalter) ma inviate direttamente al trattamento acque reflue, la

concentrazione di NH_3 in esse contenuta potrebbe essere troppo elevata rispetto a quella richiesta in ingresso all'impianto di trattamento stesso: per ovviare a questa situazione la colonna dell'unità SWS ad uno stadio può essere modificata inserendo un numero maggiore di stadi (piatti) oppure può essere installata una seconda colonna.

Trattamento delle acque effluenti e riutilizzo acque

Questa sezione descrive le tecniche di trattamento delle acque reflue. Informazioni più approfondite si possono trovare nel BRef sui trattamenti dei gas di scarico e delle acque reflue.

In generale, le acque reflue tipiche di raffineria sono:

- acque di processo contenenti organici disciolti o in sospensione generati in varie unità della raffineria, a seguito di immissione di vapore e/o di lavaggio con acqua di frazioni idrocarburiche;
- acque reflue provenienti dal desalter,
- acque reflue provenienti dall'unità di trattamento delle acque acide (SWS);
- acque di drenaggio dai serbatoi di prodotti;
- acque di drenaggio dai serbatoi di acqua di zavorra;
- scarichi (acque di raffreddamento) dalle torri di raffreddamento;
- acqua piovana contaminata da idrocarburi.

Queste acque reflue contengono inquinanti quali, tra gli altri, idrocarburi, H_2S , ammoniaca, fenoli, fanghi, COD e BOD, solidi.

Allo scopo di rispettare i limiti previsti dalle leggi vigenti, le acque reflue vengono convogliate attraverso il sistema fognario di raffineria e depurate attraverso i seguenti trattamenti:

1. Tecniche di separazione fisica e chimica - fisica dell'olio disperso e dei solidi sospesi dall'acqua (trattamenti primario e secondario).
2. Trattamento biologico (o terziario) ed eventuali ulteriori trattamenti.

Aspetti ambientali: emissioni dal sistema di trattamento acque

MATRICE	IMPATTO
Aria	Idrocarburi, benzene, H ₂ S, NH ₃ , mercaptani provenienti dall'evaporazione dell'acqua reflua nei serbatoi, nei sistemi di drenaggio a cielo aperto e nel trattamento primario (API, CPI, PPI). VOC emessi durante le operazioni di strippaggio con aria nei trattamenti secondario (DAF) e biologico.
Acqua	Gli impianti di trattamento devono essere gestiti con la massima accuratezza: nell'eventualità di cattivo funzionamento, infatti, possono verificarsi situazioni di rilasci anomali (scarichi fuori norma).
Rifiuti	Fanghi da varie unità di trattamento: <ul style="list-style-type: none"> - fanghi da separatore API, contenenti fenoli, metalli e oli (fino al 10%); - fanghi da precipitazione chimica, contenenti coagulanti chimici e oli; - fanghi da unità di flottazione, contenente olio (fino al 30%); - fanghi biologici, contenenti metalli, solidi sospesi e oli (<0.5%); - calce spenta. Questi fanghi vengono inviati a smaltimento o incenerimento.

Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD

Fermo rimanendo l'importanza di implementare un sistema di gestione delle acque di raffineria (come parte integrante del sistema di gestione ambientale), che comprenda l'identificazione di tutte le correnti affluenti all'impianto di trattamento, vengono riportate nel seguito alcune specifiche tecniche da considerare per la riduzione degli scarichi a monte dell'impianto di trattamento. E' possibile riconoscere il tipo e il grado di contaminazione (da idrocarburi) dell'acqua direttamente alla fonte, mediante l'utilizzo di radiazioni elettromagnetiche ad alta frequenza.

Le tecniche da considerare sono le seguenti.

- Riutilizzo dell'acqua acida proveniente dal SWS come acqua di lavaggio del desalter (o come acqua di lavaggio in testa alla colonna principale FCC).
- L'acqua di processo derivante dall'unità di polimerizzazione dovrebbe essere adeguatamente trattata per ridurre il suo contenuto di fosfati.
- Le acque di zavorra, che possono contenere prodotti volatili e quindi generare emissioni di VOC significative e problemi di sicurezza, dovrebbero essere stoccate in serbatoi a tetto galleggianti.
- Per ridurre l'evaporazione dei composti leggeri e assicurare l'efficienza del trattamento biologico, la temperatura delle acque reflue dovrebbe essere controllata.
- L'acqua piovana proveniente da aree di impianti inquinate o potenzialmente inquinabili dovrebbe essere inviata all'impianto di trattamento; affinché l'efficienza dell'impianto non sia influenzata da grandi volumi di acqua piovana contaminata, è necessario verificare l'opportunità di installazione di una

capacità sufficiente di transito (serbatoio per l'acqua piovana). L'acqua proveniente da aree non inquinate può essere scaricata direttamente secondo le norme vigenti (dietro autorizzazione) o eventualmente riutilizzata.

- L'utilizzo di sostanze tensioattive dev'essere controllato e ridotto al minimo, per evitare malfunzionamenti dell'impianto di trattamento. Le tecniche sono:

- adeguata formazione degli operatori;

- utilizzo di pulitura a secco, acqua o vapore ad alta pressione per pulire le superfici contaminate con olio e sporche (pulizia degli scambiatori, di cisterne, etc.);

- evitare l'utilizzo di sgrassatori a base di solventi clorurati attraverso sistemi di lavaggio ad alta pressione e/o utilizzo di sgrassatori biodegradabili.

- Utilizzo di serbatoi di equalizzazione per lo stoccaggio delle acque reflue.

Riduzione e recupero degli idrocarburi provenienti dalle acque reflue

Le acque reflue, contenenti benzene, fenoli e idrocarburi in generale, in casi specifici di alte concentrazioni, possono essere trattate più facilmente ed efficacemente nel punto in cui sono generate piuttosto che nell'impianto di trattamento acque reflue dopo essersi miscelate con altre acque. L'identificazione delle fonti degli idrocarburi, di conseguenza, è il primo provvedimento da prendere in considerazione.

Trattamento primario

Il trattamento primario consiste in un separatore olio/acqua (CPI, PPI o API) dove avviene la rimozione di olio libero e di solidi. Il separatore API è un bacino rettangolare nel quale le acque reflue fluiscono orizzontalmente mentre l'olio e le particelle solide in dispersione riaffiorano in superficie da dove si separano dalla fase acquosa per effetto della differenza di densità.

Utilizzando dei dispositivi di intercettazione del tipo CPI (piatti corrugati) o piani (PPI) è possibile rimuovere per coalescenza particelle oleose di dimensioni sotto i 100 µm; tali sistemi per gravità diventano poco efficienti sotto i 20µm.

Talvolta può essere utilizzato un serbatoio di equalizzazione a monte o a valle del separatore, per ottenere un'omogeneizzazione della qualità ed assorbire eventuali picchi di contaminanti. Nel serbatoio di equalizzazione talvolta può essere realizzata un'ulteriore separazione delle frazioni leggere dell'olio.

Le emissioni in aria di VOC (incluso il benzene) e di componenti odorosi (idrogeno solforato e mercaptani) spesso non possono essere controllate completamente con misure a monte; pertanto, anche a seguito del monitoraggio dell'esposizione degli operatori, può risultare necessario dotare i

FulShow

separatori di coperture, fisse o galleggianti, talvolta con trattamenti dei gas effluenti (biofiltri o nuove immissioni nel bacino di aerazione). Le coperture galleggianti possono presentare problemi nella raccolta (skimming) dell'olio sospeso. Con le coperture le emissioni di VOC provenienti dai separatori di olio possono essere ridotte a 3 g/m^3 . Si deve inoltre prestare la massima attenzione agli aspetti legati alla sicurezza (esplosività delle miscele VOC/aria).

La performance di API e di CPI è indicativamente di 50 - 100 ppm di idrocarburi nello scarico.

I controlli di VOC nelle operazioni riguardanti le acque oleose (nuova installazione o retrofit) sono riassunti nella tabella seguente.

Fonte delle emissioni	Canali artificiali di drenaggio/bacini di pompaggio/separazioni e operazioni di drenaggio dell'acqua oleosa			
Tecnologia di controllo	Impianti fissi di drenaggio automatico dell'acqua dai serbatoi contenenti prodotto	Coperture fisse/galleggianti su API/pozzetto di raccolta olio (pre-separatore)	Incenerimento	Sistemi di raccolta dell'olio da campionamento (da laboratorio e da campionamento di serbatoi)
Efficienza	80%	80-90%	98%	90% per sistemi a ciclo chiuso e recupero dell'olio in contenitori in laboratorio
Costi di investimento	2 - 30Keuro per serbatoio	1keuro/m ²	1000keuro	Non disponibili
Costi operativi	Bassi	Moderati	100Keuro/anno	Non disponibili
Commenti su altri impatti	Può non essere adatta per tutti i tipi di prodotto stoccato	Limitazione sull'accesso a API. Le coperture fisse possono richiedere sistemi depurati	Presume che API sia coperto	Non disponibili

Trattamento secondario

Dopo il trattamento primario, le acque reflue vengono inviate alle unità di flottazione per la rimozione dell'olio residuo e dei solidi dispersi; talvolta il processo di flottazione è aiutato dall'iniezione di polielettroliti.

I problemi ambientali e di sicurezza sono analoghi a quelli del trattamento primario: per questo motivo anche le unità DAF dovrebbero essere dotate di coperture come misura preventiva di riduzione delle emissioni. Le unità di flottazione permettono di raggiungere in uscita 10-20 ppm di olio.

Trattamento terziario o biologico

L'acqua reflua in uscita dal flottatore è convogliata all'impianto di trattamento biologico, solitamente un'unità di fanghi attivi, in cui vengono rimossi quasi tutti gli idrocarburi disciolti ed altri organici per mezzo di batteri. Nel caso in cui è richiesta la rimozione spinta dei composti azotati si effettua la denitrificazione in un separatore.

Esistono altre tecniche che possono essere prese in considerazione, quali, per esempio, l'utilizzo di carbone attivato granulare e di carbone attivato potenziato.

I problemi ambientali e di sicurezza sono gli stessi dei trattamenti primario e secondario.

Le unità di trattamento biologico rimuovono l'80 - 90% di olio disciolto e di COD, come pure il 90 - 98% di BOD in normali condizioni di lavoro. Di particolare importanza è che la progettazione del trattamento biologico sia specifica per la tipologia di contaminanti e di acque reflue da trattare.

Trattamenti finali (eventuali)

Nelle situazioni di scarsa disponibilità di risorsa idrica, si deve valutare la possibilità di riutilizzo dell'acqua, ad esempio come acqua di lavaggio o come acqua di alimentazione di caldaia. I trattamenti addizionali richiesti in questi casi potrebbero essere per esempio la filtrazione a sabbia, seguita da una combinazione di ultrafiltrazione o filtrazione a carbone attivato, e l'osmosi inversa; altre tecniche sono l'ozonizzazione/ossidazione e lo scambio ionico.

Sistemi di raffreddamento

Descrizione

I prodotti provenienti dai vari processi di raffineria vengono raffreddati in scambiatori di calore mediante l'impiego di fluidi termovettori (prevalentemente aria e/o acqua dolce o di mare, opportunamente condizionata chimicamente) convogliati in apparecchiature di scambio termico, al fine di garantire specifiche condizioni fisiche di temperatura dei prodotti nei vari processi industriali.

Il fabbisogno di raffreddamento in una raffineria dipende dallo schema di lavorazione di raffineria e dal grado di integrazione termica delle varie unità di processo.

La tabella seguente riporta un esempio di fabbisogno di raffreddamento in una raffineria con capacità di lavorazione di 7 milioni di tonnellate all'anno.

Utilizzo del raffreddamento	Necessità di raffreddamento	
	MW	%
Raffreddamento di prodotti	400	94

FulShow

Raffreddamento di pompe e compressori	10	2
Sistemi di vuoto	15	4
Raffreddamento totale	425	100

Maggiori informazioni si possono trovare nel BRef sui sistemi di raffreddamento industriale.

Aspetti ambientali: i consumi

L'energia richiesta per i sistemi di raffreddamento dipende dal tipo di fluido termovettore e dalla tecnica di raffreddamento utilizzati: nei sistemi di raffreddamento ad acqua viene consumata energia elettrica motrice per le pompe, in quelli ad aria energia per i ventilatori.

Aspetti ambientali: le emissioni

I sistemi di raffreddamento determinano l'aumento della temperatura del fluido raffreddante; nel caso di utilizzo di acqua si ha un aumento di temperatura della stessa di 10-15 °C.

Nel caso di raffreddamento ad acqua si può avere la presenza di eventuali prodotti petroliferi (in caso di perdite dagli scambiatori) e di additivi antisporcamento a base di cloro/bromo, anticorrosione a base di zinco, cromo, ed altri agenti disperdenti. Nel caso di sistemi di raffreddamento chiusi, si possono verificare emissioni di VOC, dovute a perdite o a strippaggio, dalle torri di raffreddamento.

La tabella seguente sintetizza i potenziali rilasci di contaminanti od effetti dai sistemi di raffreddamento.

MATRICE**Aria****Acqua****Altro****IMPATTO**

VOC, rumore (in particolare per sistemi di raffreddamento ad aria), pennacchi visibili

Oli minerali, additivi a base di cloro, bromo, zinco, cromo, molibdeno

Potenziale trascinarsi di pesci nel prelievo di acqua dal mare o da corso d'acqua superficiale

Tecniche da considerare nella determinazione delle MTD

- Applicare le MTD derivanti dal BRef sui sistemi di raffreddamento.

- Per migliorare l'efficienza energetica e per ridurre i consumi di acqua di raffreddamento o di aria, ottimizzare il recupero di calore tra flussi di processo all'interno di un singolo impianto o integrando le varie unità di processo.

- Mantenere separate le acque di raffreddamento da quelle di processo, poiché queste ultime sono normalmente più contaminate delle altre. Un eventuale riutilizzo delle acque di processo per il raffreddamento dovrebbe avvenire solo dopo il trattamento primario.
- Per ridurre il consumo di acqua valutare, durante la progettazione, la possibilità di utilizzare l'aria per il raffreddamento; le limitazioni sull'applicabilità in questo caso sono il rumore, lo spazio e le condizioni climatiche.
- Allo scopo di intervenire tempestivamente in caso di perdite di idrocarburi in acqua è utile dotarsi di un sistema di monitoraggio appropriato.
- Valutare l'opportunità, fattibilità e convenienza economica di riutilizzare il calore a un livello basso (ad esempio teleriscaldamento per quartiere) laddove esiste una domanda locale.

Riduzione produzione rifiuti e prevenzione contaminazione suoli

La gestione dei rifiuti, così come la gestione dei siti inquinati, è regolamentata dalle leggi italiane e dalle direttive e regolamenti europei, alle quali si deve far sempre riferimento per assicurare la conformità agli obblighi, disposizioni e prescrizioni ivi previsti.

La gestione dei rifiuti è definita (art. 6 del D.L. n. 22/1997) come "la raccolta, il trasporto, il recupero e lo smaltimento dei rifiuti, compreso il controllo di queste operazioni, nonché il controllo delle discariche e degli impianti di smaltimento dopo la chiusura".

Le raffinerie, nella generalità dei casi, fermo rimanendo gli oneri dei produttori e detentori di rifiuti, affidano le attività di raccolta, stoccaggio, trasporto, recupero e smaltimento a soggetti terzi o ditte contrattrici specializzate e autorizzate ai sensi delle disposizioni vigenti.

La gestione dei siti inquinati è regolamentata dal [D.M. n. 471/1999](#), e successive modifiche ed integrazioni, che stabilisce i "criteri, le procedure e le modalità, per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati". In particolare nel DM vengono definiti in dettaglio i criteri tecnici e le modalità per la caratterizzazione dei suoli, per l'approvazione del progetto e per l'autorizzazione degli interventi. La bonifica dei suoli non è inclusa nello scopo di questo documento.

In questo documento, pertanto, come nel BRef, vengono fornite solo informazioni circa le migliori tecniche, più diffuse ed adottate nelle raffinerie italiane ed europee, per la prevenzione e minimizzazione della produzione di rifiuti e per la prevenzione dell'inquinamento dei siti.

Descrizione dei rifiuti di raffineria

I rifiuti tipici generati nelle raffinerie (fermo rimanendo le definizioni, gli elenchi ed i criteri di classificazione previsti dalla normativa) includono le seguenti tipologie:

- fanghi oleosi dal trattamento delle acque effluenti di processo, fanghi (morchie e fondi) di serbatoi, fanghi acidi da processi di alchilazione, fanghi da

FulShow

impianti, apparecchiature e processi di manutenzione;

- perdite di olio, asfalti;
- terreno contaminato;
- catalizzatori esausti di processo;
- filtri di argilla esauriti;
- rottami metallici e non da manutenzioni o demolizioni;
- rifiuti contenenti zolfo.

Alcune possibilità da considerare per il recupero, dopo verifica di conformità con i criteri di legge e le caratteristiche richieste dagli impianti di recupero, sono le seguenti:

- recupero di metalli da alcuni catalizzatori di processo;
- oli lubrificanti esausti: ri-raffinazione;
- contenitori e bidoni vuoti: ricondizionamento;
- recupero e riutilizzo del fluoruro di calcio per la produzione di acido fluoridrico o nell'industria dell'acciaio;
- utilizzo del solfato di ammonio prodotto nei processi rigenerativi di lavaggio dei fumi (FGD) come fertilizzante o come base per la produzione di ammoniaca;
- vendita del gesso o dell'acido solforico prodotti dall'unità di desolforazione fumi;
- carta, vetro, legno, metalli da demolizioni;
- demolizioni di materiali da costruzione.

Tecniche per prevenire e minimizzare la produzione e la pericolosità dei rifiuti e la contaminazione dei suoli e delle acque

Si considera MTD l'adozione di un Sistema di Gestione Ambientale che contenga efficaci elementi di prevenzione, controllo e monitoraggio come segue.

- L'identificazione delle specifiche sorgenti di produzione dei rifiuti generati dalle singole attività, processi ed impianti e dei potenziali e prevedibili casi incidentali di rilascio di prodotti con contaminazione del suolo e/o acque.

- Le tecniche (procedure, modalità e attrezzature) per la prevenzione e riduzione della produzione dei rifiuti e per la prevenzione della contaminazione dei suoli e delle acque.

- La preparazione ed attuazione di uno specifico piano di azioni con l'obiettivo di ridurre la produzione dei rifiuti e per prevenire la contaminazione dei suoli e delle acque.

Le tecniche da considerare nel sistema di gestione sono:

- Procedure e/o sistemi per ridurre la generazione di fondami di serbatoi, in esercizio, di grezzo e di prodotti pesanti. I fondami dei serbatoi di grezzo rappresentano, tipicamente, una notevole percentuale dei rifiuti di raffineria. I fondami sono costituiti da idrocarburi pesanti, solidi, acqua, ruggine. La minimizzazione dei fondami può essere ottenuta tramite un'accurata separazione dell'olio e dell'acqua contenuta sul fondo dei serbatoi. Alcune tecniche da considerare prevedono l'installazione di miscelatori interni (Jet Mixers) o l'utilizzo di prodotti chimici che facilitano la separazione olio/acqua. Si tenga tuttavia presente che mantenere i fondami miscelati con il grezzo comporta l'invio di sedimenti e sali all'impianto di desalter.

- Procedure per ridurre la produzione di rifiuti (fanghi da serbatoi) durante la manutenzione o fuori esercizio dei serbatoi di grezzo e di prodotti pesanti. Una tecnica da considerare è disciogliere i fondami con gasolio caldo a temperature intorno ai 50 °C. Si tenga tuttavia presente la possibile generazione di VOC e la problematica dell'utilizzo della miscela ottenuta di gasolio/fondame.

- Procedure e tecniche per la riduzione dei volumi dei fanghi. I fanghi sono definiti come emulsioni di olio in acqua, resi stabili dalla presenza di materiali e particelle solide. Nelle raffinerie vi sono differenti tipi di fanghi, tra cui fondami di serbatoi, di unità di separazione API, di unità di flocculazione e flottazione, suoli contaminati. I fanghi biologici rappresentano, in alcune raffinerie, una categoria specifica, in urante di contenuto di olio e di potenziale *dewatering* (2). Nelle raffinerie europee i fanghi vengono generalmente inviati all'incenerimento o a discarica (e talvolta al *land farming*); poiché l'orientamento della futura legislazione è verso la minimizzazione delle discariche e l'eliminazione del land farming, è evidente l'importanza della riduzione dei volumi di fanghi prodotti. Le tecniche possibili da utilizzare sono:

- essiccamento/eliminazione degli oli tramite centrifugazione,

- filtri a pressa,

- filtri a pressione,

- filtri rotanti sottovuoto,

FulShow

- centrifughe a dischi,

- agitatori, etc.

Tali operazioni vengono effettuate con attrezzature fisse o mobili generalmente fornite da contraffattori specializzati. La tecnica dell'essiccamento non viene praticamente mai utilizzata nelle raffinerie per motivi di sicurezza.

- Procedure e/o sistemi di campionamento prodotti del tipo a circuito chiuso per evitare dispersioni del prodotto da campionare.

- Procedure e/o sistemi di drenaggio dedicati per minimizzare i drenaggi di olio con acqua dalle apparecchiature, contenitori e serbatoi.

- Procedure per identificare e controllare tempestivamente la sorgente di eventuale presenza anomala di olio in fognature e impianti di trattamento effluenti.

- Procedure operative per una corretta gestione dei catalizzatori utilizzati negli impianti di processo, per assicurarne il ciclo ottimale di esercizio, prevenendo disattivazioni anticipate e produzione di rifiuti.

- Ottimizzazione dei processi di lavorazione per ridurre la produzione di prodotti fuori norma da riciclare.

- Ottimizzazione e controllo dell'uso degli oli lubrificanti nelle macchine per ridurre le necessità e frequenza del ricambio.

- Controllo del sodio contenuto nella carica al visbreaking per ridurre la formazione di coke.

- Esecuzione delle operazioni di pulizia, lavaggio ed assemblaggio attrezzature solo in aree costruite e dedicate allo scopo.

- Prelievo, cernita e raggruppamento dei rifiuti.

- Ottimizzazione dell'utilizzo della soda (aumentandone il riciclo), utilizzata in vari processi di raffineria, per assicurarsi che sia completamente esausta e non più adeguata alle esigenze di processo, prima di essere considerata un rifiuto.

- Definizione ed utilizzo di procedure e tecniche per il deoling dei fanghi.

- Neutralizzazione: miscelazione del catalizzatore del processo di polimerizzazione (H_3PO_4) con calce.

- Trattamento di filtri ad argilla e sabbia e di catalizzatori con vapore, flussaggio o rigenerazione prima dello smaltimento.

- Definizione ed utilizzo di procedure per ridurre l'ingresso di particelle solide nelle fognature. Le tecniche da considerare sono:

- pulizia delle aree pavimentate
- pavimentazione delle aree critiche
- pulizia dei pozzetti delle fognature
- riduzione dei solidi provenienti dal lavaggio degli scambiatori di calore (valutando l'utilizzo di prodotti antisporcamento nelle acque di raffreddamento).
- Segregazione, ove possibile, delle acque effluenti di processo da acque piovane pulite.
- Il trattamento dei materiali usati nella raffineria potrebbe comportare delle perdite che contaminano il suolo o l'acqua piovana. La pavimentazione può impermeabilizzare e fornire un cordolo all'area dove sono trattati i materiali, per la raccolta dei possibili materiali versati, evitando la contaminazione del suolo e dell'acqua piovana. Questo ridurrebbe al minimo il volume di rifiuti generati e permetterebbe la raccolta e il ritiro del materiale.
- Esecuzione di un'analisi di rischio ambientale per identificare i casi significativi ove possono verificarsi eventi incidentali di sversamento prodotti con conseguente contaminazione di suoli e/o acque (gli elementi da considerare sono i potenziali rilasci di prodotti da serbatoi e da tubazioni, l'età delle apparecchiature, la tipologia del suolo e delle acque sotterranee che potrebbero essere impattate). Si noti che la valutazione dei rischi ambientali è prevista, in ogni caso, per le attività e sostanze rientranti nel campo di applicazione della Direttiva Seveso. In funzione dei risultati dell'analisi di rischio, occorre preparare un programma temporale degli eventuali interventi e di azioni correttive:
- sul fattore della prevenzione per la riduzione della probabilità di accadimento dello sversamento (come ad esempio utilizzo di procedure per un accurato controllo del livello del prodotto, di allarmi/detectors di perdite di idrocarburi, di allarmi di alto livello, di valvole motorizzate per intercettazione dei flussi di ingresso, etc.);
- sul fattore della protezione per ridurre/fermare l'infiltrazione nel suolo e la migrazione dei contaminanti sversati (come ad esempio impermeabilizzazioni del bacino di contenimento del serbatoio, di barriere di argilla o di membrane plastiche nei confini delle unità o impianto, intercettazioni e canalizzazioni dei flussi, definizione ed installazione di adeguata rete piezometrica di monitoraggio con eventuali pozzi di emungimento e pompe di prelievo olio/acqua).
- Minimizzazione delle tubazioni interrate che potrebbero essere fonte di perdite non rilevate; tuttavia la modifica della situazione esistente potrebbe risultare estremamente costosa e/o non fattibile.
- Installazione, ove necessario, praticabile ed economicamente conveniente, di doppia parete in serbatoi interrati.
- Procedure per l'ispezione meccanica, monitoraggio delle corrosioni, riparazione e sostituzione di linee deteriorate e fondi di serbatoi. Valutazione della necessità di installare di protezioni catodiche.

- Procedure per l'identificazione di perdite da fognature e tubazioni.

[\(2\)](#) Il presente periodo, apparentemente incompleto, è così pubblicato nella Gazzetta Ufficiale.

Contenimento delle emissioni sonore

I primi interventi che si possono effettuare sono quelli sulla sorgente sonora; questo tipo di interventi sono da privilegiare rispetto a quelli realizzati in prossimità dei ricettori in quanto sia acusticamente più efficaci, sia più accettati dai ricettori stessi. La loro efficienza, tuttavia, è tanto maggiore quanto più la loro attuazione è prevista già nella progettazione dei macchinari e nella pianificazione dei processi.

La bonifica acustica di macchine, attrezzature, impianti, processi di lavorazione (cioè dei punti di generazione) assai spesso è il risultato dell'applicazione di procedure e criteri derivanti da esperienze parziali. Modifiche successive possono essere difficilmente realizzabili, anche perché potrebbero alterare la funzionalità della macchina e/o del processo ed essere costose ed acusticamente meno efficaci; inoltre è difficile trovare una strategia comune per impianti che, pur effettuando lo stesso tipo di produzione, hanno una distribuzione spaziale (lay-out) di processi e conseguenti sorgenti molto diverse tra loro.

E' quindi necessario, talvolta, cercare di intervenire sulle vie di trasmissione e propagazione e sui ricettori del rumore, soprattutto nel caso di impianti esistenti.

A questo proposito sono riportati, nella tabella seguente, una serie di interventi, mutuati dal decreto del Ministero dell'ambiente del 29 novembre 2000 ("Criteri per la predisposizione, da parte delle società e degli enti gestori dei servizi pubblici di trasporto o delle relative infrastrutture, dei piani degli interventi di contenimento e abbattimento del rumore") che, se pur riguardanti il contenimento e l'abbattimento delle immissioni rumorose derivanti dai sistemi pubblici di trasporto e relative infrastrutture, possono fornire utili indicazioni anche in ambito industriale poiché si focalizzano sulla propagazione e la ricezione dell'immissione prescindendo dalla sorgente sonora.

Tipo di intervento	Campo di impiego	Efficacia
Barriere antirumore formate da muro cellulare (alveolare) rinverdito in calcestruzzo o legno	Impiego tipico in presenza di ricettori di altezza media posti in prossimità dell'impianto	19 dB per i ricettori posti nella zona A dell'ombra; 10 dB per i ricettori posti nella zona B dell'ombra;

FulShow

Barriere vegetali anti-rumore	Impiego per situazioni non particolarmente critiche con ampie fasce di territorio non edificato tra i ricettori e la sede dell'impianto	0 dB per i ricettori posti fuori dalla zona d'ombra; 1 dB ogni 3 m di spessore della fascia piantumata
Barriere di sicurezza tradizionali	Applicazioni congiunte di sicurezza ed acustiche	2 dB
Barriere di sicurezza di tipo ecotecnico	Applicazioni congiunte di sicurezza ed acustiche	3 dB
Rilevato antirumore	Richiede una fascia di territorio non edificato tra i ricettori e l'impianto, pari ad almeno 2,1 volte l'altezza del rilevato. Intervento integrabile con barriere vegetali.	13 dB per i ricettori posti nella zona A dell'ombra;
		6 dB per i ricettori posti nella zona B dell'ombra;
Copertura a cielo aperto, con grigliato di pannelli acustici (baffles)	Aree densamente popolate; edifici alti rispetto all'impianto	0 dB per i ricettori posti fuori dalla zona d'ombra; 10 dB per i ricettori posti al di sopra della copertura; 16 dB per i ricettori posti nella zona d'ombra al di sotto della copertura
Copertura totale	Aree molto popolate con edifici alti rispetto all'impianto e livello di rumore elevato	superiore a 25 dB

Nota: la zona d'ombra di una barriera acustica è la parte di territorio schermata dalla barriera e delimitata dal piano dell'infrastruttura e dal piano passante per la mezzeria della corsia o binario di corsa più lontani dalla barriera e per la sommità della barriera stessa. La zona d'ombra si divide in due parti:

1. zona A o di massima protezione, compresa fra il piano in cui si trova l'infrastruttura ed il piano ad essa parallelo passante per la sommità della barriera;
2. zona B compresa fra il piano parallelo all'infrastruttura e passante per la sommità della barriera ed il piano passante per la mezzeria della corsia o binario di corsa più lontani dalla barriera e per la sommità della barriera stessa. Il territorio posto al di fuori delle zone A e B non è protetto dalla barriera acustica.

Per quanto riguarda la valutazione dell'indice di priorità degli interventi di risanamento, i criteri di progettazione degli interventi di risanamento e i metodi per individuare le percentuali di risanamento nel caso di sorgenti sonore che immettono rumore in un punto, si rimanda agli allegati 1, 3, 4 del DM Ambiente del 29 novembre 2000.

L'elenco riportato in questa sezione descrive, in maniera sintetica, le Migliori Tecniche Disponibili (MTD), per la prevenzione e riduzione integrata degli impatti sull'ambiente nelle raffinerie di petrolio italiane; tale elenco è largamente sovrapponibile, in via generale, a quello del BRef. Sempre in analogia con il BRef stesso, le MTD vengono suddivise ed elencate in tecniche generali applicabili all'intero stabilimento di raffineria (nel suo complesso) ed in tecniche specifiche applicabili al singolo processo, attività, o unità produttiva.

In questa sede si ritiene appropriato ricordare che, nelle fasi di valutazione e selezione delle varie MTD disponibili da applicare, è molto importante tener conto delle necessità ambientali locali, dell'applicabilità alla specifica raffineria e della sua configurazione e strategia produttiva e dei costi/benefici ambientali integrati ottenibili.

Come ausilio ai gestori di stabilimento e per le autorità competenti al rilascio dell'autorizzazione ambientale integrata, vengono qui di seguito sintetizzate alcune indicazioni e considerazioni base (già riportate in altre parti di questo documento) che caratterizzano lo scenario italiano, sia da un punto di vista territoriale ed ambientale sia da quello tecnico ed economico delle raffinerie nazionali.

In particolare, la situazione nazionale italiana è caratterizzata dal punto di vista ambientale:

- dall'esigenza di corrispondere agli obiettivi di conformità alla direttiva NEC 2001/81/CE circa i tetti massimi di emissioni nazionali ed europei previsti entro l'anno 2010. L'Italia ha già ridotto in maniera molto significativa le proprie emissioni di SOx ed è già prossima al proprio tetto mentre per quelle di NOx e NMVOC il contributo settore petrolifero appare marginale [1];
- dalla necessità di adottare i requisiti previsti dalla [direttiva 2001/80/CE](#) concernente le emissioni originate dai grandi impianti di combustione;
- dalla necessità di traguardare i miglioramenti di efficienza energetica evitando quindi, ove ambientalmente possibile, il ricorso a MTD che aumentino i consumi stessi;
- dalla necessità di prevenire la contaminazione dei suoli e delle acque e di minimizzare la produzione di rifiuti difficilmente smaltibili e richiedenti il trasporto e la localizzazione di nuove infrastrutture e siti di smaltimento, evitando quindi, ove ambientalmente possibile ed appropriato, il ricorso a MTD con significativi effetti collaterali di produzione addizionale di rifiuti ed acque reflue.

Dal punto di vista tecnico ed economico, il settore della raffinazione italiana (localizzata nell'area del Mediterraneo) presenta le seguenti caratteristiche:

- l'attuale dislocazione delle raffinerie nell'area mediterranea deriva dall'effettiva domanda di prodotti petroliferi che è molto diversa dalla domanda del Nord europa (peraltro il 70% della domanda di mercato europeo di olio combustibile è localizzata nell'area del Mediterraneo);
- i grezzi lavorati in Italia provengono principalmente dal Medio Oriente, tipicamente più pesanti e ad alto tenore di zolfo di quelli del Nord europa: essi corrispondono ad una scelta mirata a soddisfare sia la domanda di mercato sia la configurazione di raffineria; l'olio combustibile pesante prodotto in queste condizioni viene utilizzato internamente poiché il cambio di configurazione produttiva e le altre opzioni attualmente disponibili (conversione profonda, desolforazione, gassificazione) potrebbero essere non economicamente sostenibili;

- la prospettiva di costruzione di nuove raffinerie in Italia è decisamente ridotta: il miglioramento ambientale, previsto dalla Direttiva IPPC, verrà pertanto ottenuto attraverso l'applicazione delle MTD alle raffinerie esistenti le quali presentano fattori limitanti, quali limiti di spazio, di altezza e tecnici dovuti alla età ed alla configurazione impiantistica raggiunta a seguito della lunga e progressiva evoluzione storica costruttiva.

Occorre infine considerare che nelle raffinerie italiane, così come in numerose raffinerie europee, viene adottato per alcuni contaminanti caratteristici delle emissioni in atmosfera, il concetto di "bolla": la raffineria viene considerata nel suo insieme e vengono, quindi, sommate le emissioni ed i volumi dei flussi di tutte le sorgenti di emissione incluse nella definizione di bolla. Viene quindi calcolata la concentrazione media della raffineria, indipendentemente da ogni singola sorgente di emissione. Nelle raffinerie italiane il concetto di bolla, ed il conseguente monitoraggio, viene applicato, come previsto dal [D.M. 12 luglio 1990](#) emanato in senso del [D.P.R. n. 203 del 1988](#), alle emissioni di SO_x, NO_x, PM, CO e VOC, H₂S, NH₃ e composti a base di cloro.

In linea con le considerazioni suddette, ad integrazione della lista di tecniche MTD e per la loro applicazione allo scenario italiano, questo documento propone alcune valutazioni sulle prestazioni ambientali (in termini di emissioni di bolla di raffineria, per impianti esistenti e nuovi, ed in termini complessivi a valle dei trattamenti di depurazione) che oggi si ritengono perseguibili.

In particolare, con ritardo a questo ultimo punto, si ritiene necessario perseguire le migliori prestazioni ambientali ed i requisiti che saranno fissati nell'autorizzazione integrata ambientale ricorrendo prioritariamente all'adozione di tecniche di processo, che meglio corrispondono ai criteri di prevenzione, e solo secondariamente, per la quota parte ambientalmente necessaria e non conseguibile con tecniche primarie, ricorrere a sistemi di depurazione finale che, a fronte del beneficio ambientale connesso all'abbattimento degli inquinanti, potrebbero presentare numerose controindicazioni quali i maggiori consumi energetici (aumento CO₂), la produzione rifiuti (richiedenti trasporto e siti di smaltimento o incenerimento sul territorio), l'aumento delle acque reflue, gli spazi richiesti non sempre disponibili.

[1] MATT (Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio). "Programma nazionale per la progressiva riduzione delle emissioni nazionali annue di biossido di zolfo, ossidi di azoto, composti organici volatili ed ammoniaca", giugno 2003.

MTD generali applicabili all'intero stabilimento di raffineria (nel suo complesso)

Le MTD generali qui di seguito riportate si riferiscono agli aspetti ambientali, comuni ed integrati, relativi ai diversi processi produttivi delle raffinerie.

- Adozione di un efficace sistema di gestione ambientale

Nelle raffinerie italiane si considera MTD l'adozione, volontaria, di Sistemi di Gestione rispondenti ai requisiti indicati nelle norme internazionali ISO14001 o EMAS, al sistema Responsible Care o ad altri sistemi equivalenti.

Il sistema di gestione in questo documento è inteso come una MTD necessaria ma non sufficiente e, per essere efficace, deve essere totalmente integrato con tutte le altre tecniche operative e tecnologie MTD selezionate per la specifica raffineria.

- Miglioramento dell'efficienza energetica

Il miglioramento dell'efficienza energetica nei vari processi riduce il consumo di combustibili con effetto diretto sulla riduzione di tutte le emissioni in atmosfera. Le MTD applicabili, da valutare, sono:

- Adozione di un sistema di gestione dell'energia come parte integrante del più ampio sistema di gestione ambientale.
- Gestione ottimale delle operazioni di combustione; ricorso a campagne analitiche e di controllo periodiche per il miglioramento della combustione: forni e caldaie possono raggiungere tipicamente un'efficienza termica del 85% ed oltre, tramite un attento monitoraggio e controllo dell'eccesso d'aria e della temperatura dei fumi. Qualora fosse applicato il preriscaldamento dell'aria di combustione e/o la temperatura di uscita dei fumi fosse mantenuta ad un livello prossimo a quella del punto di inizio condensazione, l'efficienza termica potrebbe raggiungere livelli del 90-93%.
- Ottimizzazione del recupero di calore dei flussi caldi di processo all'interno del singolo impianto e/o tramite integrazioni termiche tra diversi impianti/processi, attraverso per esempio l'applicazione di tecniche di process integration basate sull'utilizzo della pinch analysis o di altre metodologie di ottimizzazione di processo.
- Valutazione delle possibilità dell'applicazione di efficienti tecniche di produzione di energia, come: l'utilizzo di turbine a gas con caldaie a recupero calore (*waste heat boilers*); preriscaldamento dell'aria di combustione; installazione di impianti a ciclo combinato di generazione/cogenerazione di potenza (CHP), IGCC; sostituzione delle caldaie e dei forni inefficienti con forni e caldaie efficientemente progettati. Per questi interventi si dovrebbero esaminare la fattibilità tecnica nell'ambito della configurazione operativa e produttiva della raffineria, le dimensioni delle nuove attrezzature e gli spazi necessari alla loro installazione, la durata restante dell'investimento, l'effettivo aumento di efficienza energetica e la corrispondente riduzione di emissioni ottenibile, in modo da valutare l'effettività dei costi ed i reali benefici ambientali ottenibili.
- Ottimizzazione dell'efficienza di scambio termico, attraverso per esempio l'utilizzo di prodotti antisporcamento negli scambiatori di calore e nei forni e caldaie.
- Riutilizzo dell'acqua di condensa.
- Gestione delle operazioni con utilizzo della torcia solo durante le operazioni di avviamento, fermata ed in situazioni di emergenza.
- Gestione globale della combustione e dei combustibili utilizzati per la riduzione delle emissioni convogliate in aria di SO_x, NO_x, PM, CO e VOC. Si noti che la gestione globale della combustione generalmente rappresenta una parte molto significativa ed importante della gestione della "bolla di raffineria" che include le emissioni convogliate di tutti gli impianti di raffineria. Le tecniche da considerare per la gestione globale della combustione

sono le seguenti.

Tecniche di tipo primario:

- riduzione di SO_x nella combustione, in forni, caldaie e turbine, tramite:
- ottimizzazione della efficienza energetica, riducendo quindi i consumi di combustibili e le relative emissioni (vedi MTD su efficienza energetica);
- massimizzazione dell'utilizzo di gas di raffineria desolfurato e soddisfacendo il resto del fabbisogno energetico ove tecnicamente ed economicamente possibile, con combustibili liquidi a basso tenore di zolfo;
- ottimizzazione dell'efficienza delle operazioni di desolforazione negli impianti di lavaggio gas (amine scrubbing) e recupero zolfo (Claus e Tail Gas clean up).
- riduzione di NO_x tramite:
- gestione globale della combustione con ottimizzazione del rapporto aria/combustibile e della temperatura dei fumi;
- utilizzo di bruciatori low NO_x, ultra low NO_x, ricircolazione fumi (FGR), reburning;
- riduzione di particolato (polveri) tramite:
- gestione globale della combustione con ottimizzazione del rapporto aria/combustibile e della temperatura dei fumi;
- utilizzo di combustibili a basso contenuto di ceneri;
- riduzione di metalli:
- utilizzo delle tecniche per la riduzione del particolato;
- monitoraggio dei metalli contenuti nei combustibili liquidi;
- utilizzo di combustibili liquidi, ove tecnicamente ed economicamente possibile, a basso contenuto di metalli;
- riduzione di CO e VOC: gestione ottimale della combustione con ottimizzazione del rapporto aria/combustibile e della temperatura dei fumi.

Tecniche di tipo secondario (trattamento dei fumi):

- **Particolato:** cicloni multistadio, precipitatore elettrostatico (ESP), filtri, wet scrubbers; le MTD di riduzione del particolato hanno un impatto diretto anche sulla riduzione delle emissioni dei metalli;

- **SOx:** FGD (lavaggio/trattamento di desolforazione);

- **NOx:** SCR, SNCR;

- Tecniche combinate di riduzione delle emissioni di SOx e Nox.

- Piani di monitoraggio

Adozione di un sistema di monitoraggio che consenta un adeguato controllo delle emissioni (fare riferimento alla sezione relativa al monitoraggio di questo documento).

- Gestione ottimale dell'acqua

- Adozione di un sistema di gestione delle acque, come parte integrante del più ampio sistema di gestione ambientale.

- Analisi integrata, e studi sulle possibilità di ottimizzazione della rete acqua e delle diverse utenze, finalizzata alla riduzione dei consumi.

- Minimizzazione del consumo di acqua fresca (fresh water) aumentando il ricircolo della stessa; applicazione di tecniche per il riutilizzo dell'acqua reflua trattata ove tecnicamente ed economicamente possibile.

- Applicazioni di tecniche per ridurre la quantità di acqua reflua generata in ogni singolo processo, attività, o unità produttiva.

- Applicazioni di procedure operative finalizzate alla riduzione della contaminazione dell'acqua reflua.

- Collettamento delle acque di dilavamento delle aree inquinate ed invio delle stesse all'impianto di trattamento.

- Gestione ottimale dei rifiuti e prevenzione della contaminazione dei suoli

- Adozione, come parte integrante del più ampio sistema di gestione ambientale, di un sistema di gestione impostato sull'obiettivo di ridurre la

generazione di rifiuti e di prevenire la contaminazione dei suoli.

- Ottimizzazione del prelievo, cernita e raggruppamento dei rifiuti.
- Procedure e tecniche per ridurre, durante il normale esercizio, la generazione di fondami di serbatoi di grezzo e di prodotti pesanti.
- Procedure per ridurre la produzione di rifiuti durante le operazioni di manutenzione o fuori esercizio dei serbatoi di grezzo e di prodotti pesanti.
- Tecniche per la riduzione dei volumi dei fanghi prodotti; le tecniche utilizzate sono il *dewatering/deoling* tramite centrifugazione, filtri a pressa, filtri a pressione, filtri rotanti sottovuoto, centrifughe a dischi; nelle raffinerie italiane tali operazioni vengono generalmente effettuate con attrezzature fisse o mobili fornite da ditte specializzate.
- Sistemi di campionamento a circuito chiuso per evitare dispersioni del prodotto da campionare.
- Sistemi e procedure di drenaggio, da apparecchiature, contenitori, serbatoi, dedicati per massimizzare la separazione di olio ed acqua, riducendo l'invio di olio nella rete fognaria.
- Procedure e tecniche per identificare e controllare la causa di eventuale presenza anomala di olio nei sistemi di trattamento delle acque reflue.
- Procedure per individuare tempestivamente eventuali perdite dalle tubazioni, serbatoi e fognature.
- Corretta gestione dei catalizzatori, per assicurarne il ciclo ottimale di esercizio, prevenendo disattivazioni anticipate con conseguente produzione di rifiuti. Verifica della possibilità di riutilizzo del catalizzatore esausto.
- Ottimizzazione dei processi di lavorazione negli impianti per ridurre la produzione di prodotti fuori norma e rifiuti da riciclare.
- Ottimizzazione e controllo dell'uso degli oli lubrificanti nelle macchine per ridurre le necessità e frequenza del ricambio con produzione di rifiuti.
- Esecuzione delle operazioni di pulizia, lavaggio ed assemblaggio attrezzature solo in aree costruite e dedicate allo scopo.
- Ottimizzazione dell'utilizzo della soda impiegata nei vari processi di trattamento dei prodotti (aumentandone il riciclo), per assicurarsi che sia completamente esausta (e non più adeguata alle esigenze di processo) prima di essere considerata un rifiuto.
- Trattamento di filtri ad argilla e sabbia e di catalizzatori con vapore rigenerazione prima dello smaltimento.
- Definizione ed utilizzo di procedure per ridurre l'ingresso di particelle solide nella rete fognaria:
- periodica pulizia delle aree pavimentate;

- pavimentazione delle aree critiche, con attuale o potenziale presenza di olio;
- periodica pulizia dei pozzetti delle fognature;
- riduzione dei solidi provenienti dalla pulizia e lavaggio degli scambiatori di calore, valutando l'utilizzo di prodotti antisporcamento nella acqua di raffreddamento.
- Segregazione, ove possibile, delle acque effluenti di processo dalle acque piovane.
- Esecuzione di un'analisi di rischio ambientale per identificare e prevenire i casi ove possono verificarsi eventi incidentali di sversamento prodotti; in funzione dei risultati dell'analisi di rischio, ed in maniera selettiva, preparazione di un programma temporale degli eventuali interventi e di azioni correttive, come ad esempio:
 - utilizzo di procedure per un accurato controllo del livello del prodotto, utilizzo di allarmi/detectors di perdite di idrocarburi, utilizzo di allarmi di alto livello, utilizzo di valvole motorizzate per automatica intercettazione dei flussi di ingresso nei serbatoi, etc.;
 - piani con procedure di pronto intervento ambientale, impermeabilizzazioni del bacino di contenimento del serbatoio, di barriere di argilla o di membrane plastiche nei confini delle unità o impianto, intercettazioni e canalizzazioni dei flussi, di pozzi di monitoraggio e/o pompe di prelievo olio/acqua.
- Minimizzazione delle tubazione interrate soprattutto per le nuove costruzioni: ciò potrebbe risultare raramente applicabile agli impianti esistenti.
- Installazione di doppia parete per serbatoi interrati.
- Procedure per l'ispezione meccanica, il monitoraggio delle corrosioni, la riparazione e sostituzione di linee deteriorate e di fondi di serbatoi. Installazione di protezione catodiche.
- Gestione ottimale delle emissioni fuggitive
- Metodi appropriati di stima delle emissioni.
- Strumentazione appropriata per il monitoraggio delle emissioni.
- Modifica o sostituzione di componenti impiantistici da cui si originano le perdite.
- Implementazione di un adeguato programma di rilevamento e riparazione delle perdite.

FulShow

- Applicazione di tecniche per il recupero dei vapori durante le operazioni, di carico/scarico di prodotti leggeri; la scelta del tipo di tecnica è legata alla concentrazione di iniziale di VOC e alla portata del flusso da trattare.
- Valutare la fattibilità della distruzione dei vapori tramite ossidazione termica o catalitica.
- Bilanciamento dei vapori durante le operazioni di carico dei prodotti volatili.
- Caricamento di idrocarburi dal fondo dei serbatoi e autobotti.

MTD applicabili al singolo processo, attività, o unità produttiva

Impianto di desalting

- Utilizzo di desalter multistadio.
- Riutilizzo, nel desalter, di acqua reflua proveniente da altre unità di raffineria al posto di *fresh water*.
- Ricircolo, nei desalter a multistadio, di parte dell'acqua effluente dal secondo stadio nel primo, così da minimizzare il volume dell'acqua fresca di lavaggio.
- Utilizzo di agenti chimici disemulsionanti.
- Trasferimento delle acque reflue dal desalter in serbatoi di sedimentazione per migliorare la separazione olio-acqua.
- Adozione di adatta strumentazione per il controllo di livello di interfaccia tra olio ed acqua.
- Verifica ed ottimizzazione dell'efficacia del sistema di lavaggio dei fanghi. Il lavaggio dei fanghi è un'operazione discontinua (*batch*) di agitazione/mescolamento della fase acquosa nel desalter per mantenere in sospensione e rimuovere i solidi accumulati sul fondo del desalter stesso.
- Utilizzo di dispositivi che minimizzano la rottura delle emulsioni oleose durante la fase di miscelazione.
- Introduzione di acqua a bassa pressione per impedire condizioni di turbolenza.
- Utilizzo di sistemi di rimozione fanghi a rastrellamento, al posto di sistemi a getto d'acqua.
- Utilizzo di idrociclone desalificatore ed idrociclone deoleatore.

- Pretrattamento (strippaggio di idrocarburi, composti acidi ed ammoniaci) della brina proveniente dal desalter prima di inviarla all'impianto di depurazione.

Impianto di distillazione atmosferica

- Gestione ottimale della combustione (vedi sezione generale) ed utilizzo di combustibili a ridotto impatto ambientale.
- Miglioramento dell'efficienza energetica (vedi sezione generale).
- Strippaggio, per i nuovi impianti, delle frazioni laterali con utilizzo di strippers del tipo reboiled anziché ad iniezione di vapore. Una modifica degli impianti esistenti potrebbe risultare difficilmente applicabile.

Impianto di distillazione sotto vuoto

- Gestione ottimale della combustione (vedi sezione generale).
- Miglioramento dell'efficienza energetica (vedi sezione generale).
- Tecniche per la riduzione delle emissioni di SO_x dai gas (bruciati nel forno) provenienti dall'eiettore dell'impianto di distillazione sotto vuoto (VPS).
- Riduzione del grado di vuoto, ove compatibile con le necessità produttive del processo.
- Utilizzo di pompe da vuoto con condensatori a superficie in alternativa o in combinazione con eiettori a vapore.
- Utilizzo dei reflui acquosi della sezione di riflusso di testa, dopo trattamento nell'impianto SWS, come acqua di lavaggio nel processo di desalting.

Cracking termico e visbreaking

- Gestione ottimale della combustione (vedi sezione generale).
- Miglioramento dell'efficienza energetica (vedi sezione generale).
- Invio dei gas prodotti al trattamento/recupero dello zolfo.
- Controllo del contenuto di sodio nell'alimentazione anche mediante l'aggiunta di additivi che minimizzano la formazione di coke.

Impianto di coking

- Gestione ottimale della combustione (vedi sezione generale).
- Miglioramento dell'efficienza energetica (vedi sezione generale).
- Utilizzo di caldaia a recupero.
- Valutazione della tecnica flexicoking per aumentare la resa in gas combustibili.
- Utilizzo di cokers come sistema di distruzione residui liquidi oleosi e fanghi di raffineria.
- Conversione del COS generato in H_2S .
- Invio dei gas prodotti al trattamento/recupero dello zolfo.
- Invio dei vapori alla colonna frazionatrice ed in seguito al circuito di raffreddamento del gasolio, allo scopo di condensare parzialmente i vapori idrocarburici e riciclarli nel processo. I vapori residui sono raffreddati e condensati nei condensatori di testa prima di essere inviati ad un drum di separazione.
- Riutilizzo dell'acqua di scarico dai condensatori e di quella di deflusso dal "green coke" umido per il raffreddamento del coke o per le operazioni di frantumazione del coke stesso.
- Invio dei vapori residui al sistema di torcia dopo la condensazione delle correnti idrocarburiche.
- Stoccaggio, frantumazione e trattamento del "green coke" con materiale umido allo scopo di evitare rilasci in atmosfera.

Impianto di reforming catalitico

- Gestione ottimale della combustione (vedi sezione generale).
- Miglioramento dell'efficienza energetica (vedi sezione generale).
- Invio dei gas provenienti dalla rigenerazione ad uno scrubber previo trattamento con trappole per il cloro (filtri a base di ossido di zinco, carbonato di sodio o idrossido di sodio su allumina in grado di trattenere il cloro) che sarebbero in grado di bloccare anche le diossine eventualmente presenti.

FulShow

- Invio dell'acqua reflua al sistema di trattamento acque reflue.
- Ottimizzazione dei consumi dei promotori clorurati durante la fase di rigenerazione.
- Quantificazione delle emissioni di PCDD/PCDF provenienti dalla rigenerazione.
- Valutare la fattibilità e convenienza economica di utilizzare sistemi di abbattimento polveri nella fase di rigenerazione.

Impianto di recupero dello zolfo

- Assicurare un'efficienza di recupero del 99.5 ÷ 99.9 per gli impianti nuovi e superiore al 99% per gli impianti esistenti. Monitorare l'efficienza di recupero.
- Massimizzare il fattore di utilizzo dell'impianto al 95/96% incluso il periodo di fermata per manutenzione programmata.
- Recuperare nell'impianto anche il gas di testa contenente H₂S proveniente dall'unità di SWS. Verificare le condizioni di progettazione ed i parametri operativi per evitare che l'ammoniaca contenuta in detto gas sia completamente bruciata, per evitare sporcamenti e perdita di efficienza catalizzatore.
- Controllare la temperatura del reattore termico di ossidazione dei gas acidi in ingresso, per distruggere correttamente l'ammoniaca.
- Mantenere un rapporto ottimale H₂S/SO₂ mediante un sistema di monitoraggio di processo.
- Assicurare la distruzione termica, con un'efficienza minima del 98%, delle tracce di H₂S non convertito.

Cracking catalitico a letto fluido (FCCU)

- Gestione ottimale della combustione (vedi sezione generale).
- Miglioramento dell'efficienza energetica (vedi sezione generale).
- Invio dei gas prodotti al trattamento/recupero dello zolfo.
- Inserimento di una caldaia o di un forno per CO per le condizioni FCCU di combustione parziale.

FulShow

- Monitoraggio dell'ossigeno (tipicamente al 2%) per gli impianti FCCU a rigenerazione full burn, per ridurre le emissioni di CO.
- Miglioramento dell'efficienza energetica (vedi sezione generale).
- Valutare la fattibilità e la convenienza economica dell'applicazione del recupero di energia, attraverso l'invio del gas proveniente dal rigeneratore in una turbina (expander) prima del suo ingresso nel CO boiler.
- Valutare la fattibilità e la convenienza economica dell'inserimento di una caldaia per recuperare parte dell'energia contenuta nel gas effluente dal rigeneratore.
- Riduzione delle emissioni di NO_x attraverso un'opportuna combinazione delle seguenti tecniche:
 - Modifica della geometria e delle operazioni del rigeneratore, soprattutto per evitare alti picchi di temperatura; questa tecnica può produrre un aumento delle emissioni di CO; non è ambientalmente giustificata qualora fossero necessarie delle modifiche maggiori.
 - SNCR su gas di scarico.
 - SCR su gas di scarico.
- Riduzione delle emissioni di particolato attraverso la combinazione di:
 - Cicloni terziari e multistadio.
 - Applicazione di un ESP o uno scrubber al gas dal rigeneratore (dopo il CO boiler).
 - Contenimento delle perdite dal catalizzatore durante le fasi di carico/scarico.
 - Selezione di catalizzatori resistenti all'attrito per abbassare la frequenza di sostituzione e ridurre le emissioni.
- Riduzione delle emissioni di SO₂ attraverso la combinazione di:
 - Utilizzo di De SO_x catalitico.
 - Utilizzo di un FGD sul gas dal rigeneratore, soprattutto se non è applicabile l'idrotrattamento; questa tecnica potrebbe risultare ambientalmente ed economicamente non giustificata e presentare significativi effetti collaterali come consumi di energia (produzione di CO₂), produzione di rifiuti e di acqua reflua.

FulShow

- Idrotrattamento della carica FCCU: serve per ridurre contemporaneamente NO_x, SO_x, particolato e gli scarichi di acqua reflua. E' necessario valutarne la possibilità/fattibilità e convenienza economica. In considerazione degli elevatissimi costi questa tecnica è molto raramente giustificata per motivi ambientali e viene applicata, quasi esclusivamente, nei casi in cui vi sia necessità di miglioramento della qualità dei prodotti per motivi commerciali.

- Minimizzazione dell'uso di acqua aumentando il ricircolo della stessa; in particolare, riutilizzo dell'acqua nei desalter o invio all'impianto di trattamento alla fine del processo.

- Riduzione della generazione di rifiuti solidi, attraverso:

- Riduzione delle perdite incontrollate durante la gestione del catalizzatore esausto.

- Selezione di catalizzatori resistenti all'attrito per ridurre la frequenza di sostituzione e le emissioni di particolato; questo accorgimento potrebbe influenzare negativamente la performance dell'unità di cracking.

Impianto di isomerizzazione

- Gestione ottimale della combustione (vedi sezione generale).

- Miglioramento dell'efficienza energetica (vedi sezione generale).

- Ottimizzazione del consumo di composti organici clorurati utilizzati per il mantenimento dell'attività catalizzatore nel processo con catalizzatore ad allumina clorurata.

Impianto di alchilazione

- Se sono presenti forni di preriscaldamento: gestione ottimale della combustione e miglioramento dell'efficienza energetica (vedi sezione generale).

Alchilazione ad acido fluoridrico

- Alimentare l'acido fresco per mezzo di un circuito chiuso con azoto in pressione o altre tecniche equivalenti. Le valvole di sicurezza dal serbatoio dell'acido devono essere scaricate al sistema di neutralizzazione.

- Eliminare le tracce di acido dalle correnti di gas incondensabili con un sistema di trattamento per la neutralizzazione dell'acido.

- Introduzione di alti standard di controllo/procedure sul sistema di trattamento con l'obiettivo di prevenire rischi di contaminazione con acido negli

FulShow

effluenti di raffineria.

- Accumulo in appositi bacini di stoccaggio dei fanghi di potassio, alluminio e fluoruri di sodio prodotti durante le operazioni di trattamento per la rimozione dell'acido.
- Controllo dell'odore dai sistemi di drenaggio e/o bacini.

Alchilazione ad acido solforico

- Minimizzazione e rigenerazione dell'acido esausto.
- Neutralizzazione delle acque reflue generate.

Impianto di eterificazione

- Applicare l'integrazione termica tra il processo in esame e le altre unità di processo.
- Valutare l'opportunità di utilizzare un processo di distillazione catalitica per aumentare la conversione delle isolefine.
- Evitare problematiche operative con emissioni di acque reflue che possono comportare potenziali fuori norma del sistema di trattamento biologico delle acque di raffineria.
- Prevenire le perdite di eteri ed alcoli.

Impianto di polimerizzazione

- Trattamento del catalizzatore esausto per separare l'acido fosforico dal supporto di silice: il catalizzatore esausto è potenzialmente piroforico, richiedendo pertanto trattamenti particolari; una sua rimozione per mezzo di vapore/acqua previene tuttavia ogni rischio legato al fuoco.
- Valutare la possibilità di riutilizzo dell'acido fosforico (catalizzatore esausto) all'interno della raffineria come nutriente per il trattamento biologico delle acque reflue.
- Gestione appropriata del supporto di silice del catalizzatore esausto, per esempio suo riutilizzo nei cementifici.

FulShow

Impianti di produzione di idrogeno

- Gestione ottimale della combustione (vedi sezione generale).
- Miglioramento dell'efficienza energetica (vedi sezione generale).

Steam reforming

- Utilizzare la tecnica di purificazione dell'idrogeno *pressure-swing adsorption* (PSA) (ad elevato consumo energetico) solo quando è necessario un alto grado di purificazione dell'idrogeno (99-99,9%).
- Nel caso di impiego di PSA, utilizzare il gas di spurgo del PSA come combustibile nel forno del reforming in sostituzione di combustibili con un più elevato rapporto C/H.

Ossidazione parziale

- Lavaggio con acqua (qualche volta con olio) del gas prodotto per rimuovere il particolato.
- Reattore per idrolisi di COS o cianuri.
- Invio dei gas prodotti al trattamento/recupero dello zolfo.
- Recupero del materiale carbonioso rimosso dal gas e riciclo dello stesso alla sezione di gassificazione.
- Valutare la possibilità di pre-trattamento dell'acqua per rimuovere i solidi (carbone, metalli, sali) attraverso filtrazione prima del trattamento finale nell'impianto biologico.

Purificazione dell'idrogeno

- Le MTD applicabili sono quelle indicate nella sezione relativa agli impianti di produzione idrogeno.

Produzione di oli base per lubrificanti

- Sistemi di evaporazione a triplo effetto nelle sezioni di recupero del solvente delle unità di deasfaltazione e di deparaffinazione.

FulShow

- Utilizzare N-Metil Pirrolidone (NMP) al posto di fenolo come solvente nell'estrazione degli aromatici, se tecnicamente e ambientalmente conveniente.
- Idrotrattamento per pulire gli oli base e raffinare la paraffina, se richiesto; qualora la qualità del prodotto debba essere migliorata introdurre il trattamento con argilla.
- Applicazione di un comune sistema di scambio termico ad olio caldo (hot oil system) per sistemi di recupero del solvente al fine di ridurre il consumo di combustibile nei forni di processo e le relative emissioni.
- Applicare tecniche di prevenzione per le emissioni di VOC dai sistemi contenenti solventi (ad esempio lo stoccaggi).
- Applicare le MTD per il recupero dello zolfo dagli impianti con idrotrattamento, se non sono presenti sistemi di recupero dello zolfo (per esempio nelle raffinerie con solo impianti lubrificanti).
- Valutare la possibilità e la necessità di strippaggio delle acque reflue derivanti dall'estrazione degli aromatici prima dell'invio all'impianto di trattamento delle acque reflue.
- Valutare l'effetto dei solventi nella progettazione e nel funzionamento degli impianti di trattamento delle acque effluenti.
- Applicare misure e procedure preventive per evitare perdite dalle attrezzature e dagli stoccaggi contenenti solventi.

Stoccaggio e movimentazione prodotti

Prevenzione e controllo delle emissioni fugitive di VOC

- Vedi MTD nella sezione generale.
- Gestione operativa corretta dello stoccaggio, della movimentazione dei prodotti e di altri materiali utilizzati in raffineria per ridurre la possibilità di sversamenti, rifiuti, emissioni in aria e in acqua.
- Utilizzo di serbatoi a tetto galleggiante per lo stoccaggio di prodotti e materiali volatili.
- Utilizzo di verniciatura a tinta chiara delle pareti dei serbatoi.
- Preferire l'utilizzo di pochi serbatoi di dimensioni elevate in alternativa a tanti di dimensioni più ridotte (tecnica applicabile per le nuove raffinerie/unità).

Serbatoi a tetto fisso

- Installazione di un tetto interno galleggiante qualora si decida di utilizzarli per lo stoccaggio di prodotti volatili.
- Polmonazione con gas inerte (in alternativa alla precedente).

Serbatoi a tetto galleggiante EFRT

- Installazione di guarnizioni doppie/secondarie sul tetto galleggiante.
- Installazione di manicotti di guarnizione attorno ai punti di campionamento del prodotto in connessione con l'atmosfera.
- Installazione di sistemi di chiusura (*wipers*) dei fori dei tubi sonda di misurazione di livello dei prodotti volatili.
- Evitare l'appoggio del tetto galleggiante sul fondo del serbatoio, per evitare la formazione di vapori/emissioni oltre che a problemi di sicurezza.

Prevenzione e protezione della contaminazione del suolo e delle acque derivante da perdite nei serbatoi

- Vedi MTD nella sezione generale.
- Prevenzione delle perdite attraverso opportune procedure di ispezione dei serbatoi per verificarne l'integrità (vedi punto precedente).
- Valutazione della possibilità di adottare sistemi di proiezione catodica.
- Valutare l'opportunità e fattibilità economica di impermeabilizzare il bacino di contenimento dei serbatoi o di installare doppi fondi.

Torçe

- Utilizzo solo come dispositivo di sicurezza (avviamento, fermata ed emergenza impianti).
- Assicurare l'operatività della torcia senza formazione di pennacchio, indice di elevato contenuto di particolato, mediante l'immissione di vapore.
- Minimizzare la quantità di gas da bruciare attraverso un'appropriata combinazione delle seguenti tecniche:

bilanciamento del sistema gas di raffineria (produzione-consumo)

utilizzo, nelle unità di processo di raffineria, di valvole di sicurezza ad alta integrità (senza trafile di gas)

applicazione di procedure e buone pratiche di controllo delle unità di processo tali da evitare invio di gas alla torcia

installazione, quando economicamente compatibile di un sistema di recupero gas diretto in torcia

- Valutare l'opportunità di installare un sistema di misurazione della portata del gas inviato in torcia.

Impianto di trattamento delle acque reflue

- Invio delle acque acide all'impianto SWS.

- Riutilizzo dell'acqua acida proveniente dal SWS come acqua di lavaggio del desalter (o come acqua di lavaggio in testa alla colonna principale FCC).

- Pre-trattamento dell'acqua reflua di processo derivante dall'unità di polimerizzazione a causa dell'alto contenuto di fosfati.

- Stoccaggio in serbatoi a tetto galleggiante delle acque di zavorra, che possono contenere prodotti volatili e quindi generare emissioni significative di VOC e problemi di sicurezza.

- Monitoraggio della temperatura dell'acqua da trattare al fine di ridurre la volatilizzazione e per assicurare la corretta performance del trattamento biologico.

- Invio dell'acqua piovana inquinata, proveniente da aree di impianti, all'impianto di trattamento.

- Controllo e minimizzazione delle sostanze tensioattive utilizzate nei vari processi nelle acque reflue che causano l'aumento della quantità di emulsioni e di fanghi generati.

- Installazione di un sistema di lavaggio ad alta pressione per ridurre l'utilizzo di sgrassatori a base di solventi clorurati.

- Utilizzo di sgrassatori non pericolosi e biodegradabili.

- Trattamento primario (disoleazione API, PPI, CPI).

- Trattamento secondario (flottazione).

- Trattamento terziario o biologico.

- Utilizzo di bacini/serbatoi di equalizzazione per lo stoccaggio delle acque reflue di raffineria, o di alcuni effluenti critici di processo, da trattare.

Valutazione della fattibilità di installare coperture nei separatori olio/acqua e nelle unità di flottazione per ridurre le emissioni di VOC.

Sistemi di raffreddamento

- Applicare le MTD indicate nello specifico BRef sui sistemi di raffreddamento.

- Ottimizzazione del recupero di calore tra flussi all'intero di un singolo impianto o tra varie unità di processo.

- Mantenere separate le acque di raffreddamento da quelle di processo ed eventuale riutilizzo di queste ultime per il raffreddamento solo dopo trattamento primario.

- Valutare la possibilità di utilizzare l'aria, in alternativa all'acqua, come fluido refrigerante.

- Adottare un sistema di monitoraggio appropriato per prevenire le perdite di idrocarburi in acqua.

- Valutare l'opportunità, fattibilità e convenienza economica di riutilizzo del calore ad un livello basso.

Valutazioni e prestazioni delle principali MTD

Nelle tabelle che seguono sono riportate informazioni relative a efficienze, effetti cross-media, costi indicativi ed applicabilità, insieme a valutazioni specifiche, sulle principali MTD relative alle singole specifiche tecniche ed alle loro combinazioni finalizzate alla riduzione di uno specifico inquinante.

E' necessario osservare che il BRef, spesso ma non sempre, adotta la logica "...è migliore tecnica disponibile la soluzione che, attraverso un'opportuna combinazione di... (*un elenco di tecniche*)..., consente di ottenere determinate prestazioni...".

In questa linea guida si è inteso adottare la medesima logica. Pertanto il gestore, al fine di determinare la soluzione ottimale da presentare all'Autorità Competente, dovrà valutare, per ogni specifico inquinante o per la specifica componente ambientale d'interesse, sia le prestazioni ottenibili dalle singole specifiche MTD (individuate nelle tabelle seguenti) sia le prestazioni ottenibili dalle loro possibili combinazioni (anch'esse individuate nelle tabelle seguenti), alla luce delle prestazioni complessivamente attese.

Sarà innanzi tutto compito del gestore individuare, a seguito della applicazione dei principi generali IPPC, in considerazione della fattibilità, degli effetti "cross media" e della valutazione di applicabilità (vedi capitolo K di questa Linea guida) l'appropriata soluzione che consente di ottenere le prestazioni

attese.

Sarà invece compito dell'autorità verificare ed approvare (o contestare) le assunzioni del gestore in termini di prestazioni conseguibili, unica e sola finalità dei principi generali dell'IPPC.

Per quanto riguarda i costi, in particolare, i dati sono stati ripresi dal BRef (ove disponibili) e riportati solo per alcune tecniche; essi inoltre sono riferiti a valutazioni di massima, basate su dati antecedenti al 1998. Tali informazioni sono quindi riportate solo come elemento generale di giudizio e non come base per valutazioni specifiche di investimenti.

E' opportuno rammentare che le informazioni che saranno riportate nelle tabelle seguenti non sono limiti di emissione ma indicazioni delle prestazioni conseguibili. Nello stabilire i limiti di emissioni applicabili sarà necessario avere ben chiari anche i riferimenti normativi già applicabili ed in fase di recepimento (quale ad esempio la direttiva grandi impianti di combustione).

[Scarica il file](#)

[Scarica il file](#)

Prestazioni conseguibili con l'adozione delle MTD

In questo documento non è stato possibile associare a ciascuna MTD di processo una prestazione ambientale attesa, correlata ai principali inquinanti emessi. E' stato invece definito, nel paragrafo precedente, il quadro delle prestazioni presunte, in termini di efficienza, a valle delle principali tecniche disponibili di depurazione.

Sulla base degli elementi sinora sviluppati, è possibile ipotizzare una prestazione ambientale di "bolla" di raffineria che è associabile all'adozione delle MTD ed è rappresentata nella tabella seguente.

Ovviamente il contenuto della tabella seguente non è in alcun modo un'indicazione di limiti di emissione adottabili per le raffinerie italiane. I limiti di emissione saranno il risultato di un processo di valutazione che, in considerazione della domanda di autorizzazione presentata dal gestore e nell'autonomia decisionale dell'autorità competente, deve tenere conto degli aspetti specifici dell'industria che si autorizza, del rapporto costi - benefici e delle esigenze ambientali del sito su cui tale industria opera. I limiti di emissione che saranno fissati per le raffinerie italiane potrebbero, pertanto, differire (in più o in meno), anche significativamente, dai valori sotto riportati.

E' altrettanto evidente che le prestazioni che in questo documento vengono presentate come conseguibili, per le raffinerie nazionali, non sono "frontiere" tecnicamente non superabili. L'elenco delle MTD presentato precedentemente ed i criteri di selezione che sono presentati in altra sezione di questo documento potranno consentire, all'autorità competente, il giusto bilanciamento nella identificazione dei limiti di emissione congruenti con le specificità

del sito.

E' opportuno, infine, segnalare che la tabella seguente è sostanzialmente in linea con la proposta che la rappresentanza italiana a Siviglia, in sede di redazione del BRef comunitario, ha finalizzato come prestazione conseguibile in Italia con l'adozione delle migliori tecniche disponibili. Tale proposta, insieme al suo rationale che tiene in considerazione anche i limiti previsti dalla [direttiva 2001/80/CE](#), è riportata in dettaglio nel già citato documento finale del BRef Comunitario.

Prestazioni ambientali conseguibili nelle raffinerie con l'adozione delle MTD (impianti nuovi ed esistenti)

COMPOSTO INQUINANTE	Intervallo valori di emissione considerati prestazioni oggi conseguibili nelle raffinerie italiane (mg/Nm³)
Ossidi di zolfo (SO _x)	800-1200
Ossidi di azoto (NO _x)	250-450
Polveri (PM)	30-50
Monossido di carbonio (CO)	100-150
Composti Organici Volatili (VOC)	20-50
Idrogeno solforato (H ₂ S)	3-5
Ammoniaca e composti a base di cloro	20-30

In aggiunta alle indicazioni dei valori di bolla per SO_x, NO_x e PM, che dipendono essenzialmente da fattori come la gestione e tipo dei combustibili, dalle condizioni operative (controllo dell'eccesso d'aria, temperature) e dai processi, in bolla sono stati inclusi ed indicati anche i valori di emissione relativi a CO, VOC, H₂S NH₃ e composti clorurati in quanto le emissioni di questi ultimi sono strettamente correlate, conseguenti e dipendenti dagli stessi fattori che determinano le emissioni di SO_x, NO_x e PM. La gestione operativa e la valutazione delle tecniche devono quindi essere viste in maniera combinata e non per singolo inquinante, per evitare effetti contrapposti (ad esempio la riduzione del CO, VOC, PM, tramite aumento di temperatura ed eccesso di ossigeno, comporta un innalzamento dei NO_x e dei consumi energetici).

Questo documento non propone invece indicazioni di prestazioni per altri inquinanti, pur rilevanti e citati nel seguito (ad esempio IPA e metalli), poiché il GTR non ha disposto dei necessari strumenti conoscitivi e delle risorse compatibili con i tempi di elaborazione per arrivare ad una quantificazione di dette prestazioni. Vale altresì la considerazione che IPA e metalli, nelle emissioni gassose, sono tipicamente associati alla fase solida (polveri) e pertanto un contenimento della fase solida comporta anche un loro abbattimento.

In analogia con la vigente normativa in campo ambientale, i valori di emissione, riportati nella tabella precedente, si riferiscono alle normali condizioni operative, rappresentative del funzionamento dell'impianto. Tali condizioni si intendono quelle corrispondenti al funzionamento stabile ad una potenza (capacità) non inferiore al 50% della potenza (capacità) nominale, e comunque escludendo le fasi di avviamento, arresto o emergenza dell'impianto stesso.

I livelli emissivi sopra esposti, così come in generale i limiti di emissione che devono essere fissati dall'autorità competente, potrebbero non essere

rappresentativi delle condizioni di transitorio, per le quali l'autorità competente è chiamata a fissare specifiche prescrizioni.

Analogamente le prestazioni emissive ottimali potrebbero non essere conseguibili in caso di guasto, tale da non permettere il rispetto dei valori limite di emissione; in quest'ultimo caso è previsto anche dalla legislazione vigente che la raffineria deve provvedere al ripristino funzionale dell'impianto nel più breve tempo possibile ed informare l'autorità competente che dispone i provvedimenti necessari.

I valori di prestazione forniti, in analogia con i limiti previsti dal [D.M. 12 luglio 1990](#) con cui sono confrontati:

- sono espressi come valori medi mensili riferiti (misurati) al tempo di effettivo funzionamento dell'impianto;
 - si riferiscono a condizioni fisiche normalizzate di temperatura e pressione (0 °C, 101.3 kPa) ed a condizioni anidre (cioè previa detrazione del tenore di vapore d'acqua);
 - si riferiscono alle seguenti percentuali di ossigeno negli effluenti gassosi: 3% per i combustibili liquidi e gassosi, 6% per il carbone, 11% per gli altri combustibili solidi, 15% per le turbine a gas fisse.
-
-

Applicabilità delle MTD agli impianti esistenti

Sui limiti per l'applicabilità delle MTD agli impianti esistenti si è già detto, per continuità ed efficacia espositiva, nel capitolo di descrizione delle tecniche e nelle tabelle di sintesi delle tecniche di depurazione; vale la pena di riprendere qui alcuni concetti.

Nella scelta delle tecniche MTD si deve tener presente che potrebbe risultare molto difficile adottarne alcune (es. sostituire un processo con un altro) in impianti esistenti: è evidente, infatti, che il cambiamento dalla tecnica già in uso potrebbe comportare effetti ambientali ed economici (es. la dismissione dell'impianto o esistente o parte di esso) talmente significativi da controbilanciare negativamente i vantaggi ambientali ed economici dell'applicazione della nuova tecnica. L'applicazione di alcune MTD, di conseguenza, potrebbe risultare appropriata solo in occasione di rilevanti modifiche nuove installazioni; gli impianti esistenti possono inoltre avere scarse disponibilità di spazi, che impediscono la piena adozione di alcune tecniche. Una valutazione appropriata può essere fatta solo a livello locale o di sito.

Per ulteriori informazioni e per ulteriori criteri per l'individuazione ed utilizzazione delle MTD, il lettore è rimandato anche al capitolo K di questo documento.

Inquinanti tipici significativi per singolo processo, attività o unità produttiva

Al fine di poter meglio comprendere ed utilizzare i principi generali del monitoraggio della raffineria, che saranno illustrati in questo capitolo, si rimanda alle tabelle 22-27 presentate nel capitolo E, nelle quali sono riportati gli inquinanti tipici in aria ed acqua ed i rifiuti che si originano in raffineria, raggruppati per ognuna delle attività o unità produttive.

Indicazioni generali per il monitoraggio

Come già ampiamente detto in altre sezioni di questo documento, le raffinerie di petrolio sono differenti nella loro configurazione (complessità di processo, dimensioni, caratteristiche tecniche delle unità) e sono caratterizzate da un numero molto elevato di apparecchiature di combustione. Ulteriori differenziazioni derivano dalle diverse tipologie di combustibili utilizzati, in gran parte autoprodotti (compreso il gas di raffineria), da un'elevata integrazione termica e funzionale degli impianti, dalla presenza o meno di bruciatori policombustibile. Dal punto di vista delle emissioni in atmosfera, occorre inoltre considerare che frequentemente effluenti di vari impianti confluiscono in un unico camino, e che solo su alcuni punti di emissione sono presenti analizzatori in continuo.

Le singole raffinerie pertanto utilizzano, in relazione alla specificità dei propri sistemi di gestione, proprie procedure di determinazione, gestione, controllo e documentazione dei dati sulle emissioni.

Il monitoraggio delle operazioni e delle emissioni prodotte è un'attività fondamentale per numerosi aspetti, come ad esempio per:

- assicurare il rispetto dei limiti di legge;
- controllare le operazioni delle singole unità, delle emissioni prodotte, dei risultati ottenuti e per le eventuali azioni correttive;
- verificare la conformità dell'esercizio agli standard ambientali;
- selezionare o progettare tecniche per il miglioramento delle prestazioni ambientali.

Un sistema di monitoraggio deve quindi fornire risultati accurati e validi in quanto tali informazioni sono la base per programmare e attuare corrette decisioni operative e tecniche, evitando soluzioni errate o non adeguate.

Il monitoraggio dovrebbe essere effettuato durante le attività iniziali di avviamento degli impianti, le normali operazioni e le fermate così come potrebbe risultare utile per la gestione o la ricostruzione ex-post del funzionamento in condizioni anomale.

Dal punto di vista della metodologia adottata, il monitoraggio utilizzabile in una raffineria può essere:

- **strumentale diretto e continuo** del parametro d'interesse, tramite analizzatori installati in corrispondenza ai punti di emissione (tipicamente i camini di rilascio in atmosfera) che effettuano campionamenti ed analisi in linea; l'utilizzo di questa tecnica è indicata nei casi in cui vi siano alti flussi volumetrici associati ad elevate variazioni delle concentrazioni dei contaminanti presenti;

- **indiretto tramite correlazione** tra alcuni parametri chimico/fisici di processo monitorati strumentalmente in continuo e le emissioni ad essi correlate, come ad esempio il contenuto di zolfo nel combustibile liquido o gassoso e le corrispondenti emissioni nei fumi dai camini; anche questa tecnica viene diffusamente adottata nei casi di flussi volumetrici, alti o bassi, associati a significativa variabilità delle concentrazioni dei contaminanti; può essere ritenuta equivalente al monitoraggio in continuo qualora si disponga di una correlazione predittiva rappresentativa ed accurata e nei casi in cui non ci sia interposta tra la fonte dell'effluente ed il camino un dispositivo di abbattimento (la cui efficienza può essere stimata ma difficilmente correlata con esattezza ai parametri impiantistici);

- **strumentale diretto di tipo discontinuo**; si effettua normalmente tramite misure periodiche su ridotta base temporale (ad esempio analisi di laboratorio su campioni prelevati ai camini), per verifiche saltuarie di emissioni poco variabili, per verifiche di emissioni da impianti di abbattimento o per convalida dei risultati ottenuti tramite le metodologie di monitoraggio descritte nei casi precedenti;

- **indiretto basato sull'utilizzo di fattori di emissione**; è una forma di controllo indiretto spesso usato ex-post per tecniche di valutazione a consuntivo.

Ognuno dei sistemi suddetti offre vantaggi e svantaggi tecnici, gestionali e di costo e quindi può essere adottato, nello specifico caso, tenendo conto della situazione impiantistica e del reale rischio ambientale nel territorio.

Il monitoraggio continuo non è sempre e necessariamente più attendibile e più accurato delle altre tecniche. Infatti vi sono molteplici fattori e condizioni impiantistiche, di installazione e di gestione, che influenzano e rendono particolarmente delicato l'uso degli analizzatori in continuo. Questi ultimi, infatti, richiedono una continua attenzione nella manutenzione, calibrazione, pulizia e validazione.

Negli stabilimenti con numerose unità tecniche, come le raffinerie, viene frequentemente adottato un sistema di monitoraggio basato sulla combinazione delle tecniche descritte.

Come già illustrato nel precedente capitolo, nelle raffinerie italiane, così come in numerose raffinerie europee, viene adottato per alcuni contaminanti caratteristici delle emissioni in atmosfera, il concetto di "bolla". La raffineria viene considerata nel suo insieme e vengono sommate le emissioni ed i volumi dei flussi di tutte le sorgenti di emissione incluse nella definizione di bolla. Viene quindi calcolata la concentrazione media dell'inquinante considerato, sulla base dei contributi di ogni singola sorgente di emissione. Nelle raffinerie italiane il concetto di bolla, ed il conseguente monitoraggio, viene applicato, come previsto dal [D.M. 12 luglio 1990](#) emanato ai sensi del [D.P.R. n. 203 del 1988](#), alle emissioni di SO_x, NO_x, PM, CO, VOC, H₂S, NH₃ e composti a base di cloro.

Le informazioni riportate nel seguito forniscono indicazioni utili per aiutare il lettore nel processo decisionale circa l'adozione di uno dei possibili metodi di monitoraggio.

Monitoraggio strumentale diretto e continuo. E' tipicamente adottato per quelle unità ove la notevole entità degli effluenti gassosi (fumi) e le conseguenti emissioni fluttuano in maniera significativa a seguito di variazioni, poco prevedibili, qualitative e quantitative nei combustibili utilizzati o nell'alimentazione di processo (carica). Un esempio di applicazione previsto dalle Linee Guida [D.M. 12 luglio 1990](#) è quello degli impianti di combustione con potenza termica nominale superiore a 300 MW per la misura delle concentrazioni di SO_x, NO_x e polveri. Il monitoraggio in continuo può anche essere considerato, in alternativa al monitoraggio indiretto tramite correlazione, per l'unità FCC o l'unità di recupero zolfo Claus, che rispondono al suddetto criterio generale.

Monitoraggio indiretto tramite correlazione. Come precedentemente detto, questa tecnica si basa sulla misurazione strumentale in continuo di uno o più parametri chimico/fisici di processo al quale, o ai quali, è correlabile con la necessaria ripetitività, accuratezza e precisione, il valore del parametro che si intende "controllare". Nelle unità di processo vengono generalmente monitorati una serie di parametri come temperatura, pressione, portate degli effluenti, composizione e densità dei prodotti e dei flussi. Ad esempio, nel caso delle emissioni in atmosfera, questi dati, insieme con i dati sulla composizione e qualità dei combustibili utilizzati, possono essere efficacemente correlati con le concentrazioni ed i quantitativi dei contaminanti emessi. Il monitoraggio indiretto, qualora venga realizzato un sistema di acquisizione e gestione dei dati accurato, attendibile, appropriato alla specifica condizione di impianto e convalidato da periodici dati e verifiche di impianto, risulta avere un grado di accuratezza confrontabile con quello del monitoraggio continuo. Inoltre, questa metodologia di monitoraggio presenta anche dei benefici come quello di non comportare i problemi del fuori servizio degli analizzatori, di non essere influenzato dallo sporcamento degli stessi, di non richiedere frequenti calibrazioni e manutenzioni. Ovviamente l'utilizzo del sistema indiretto risulta essere particolarmente utile ed appropriato, quando applicato a quelle unità di processo ove le informazioni sono adeguate ed affidabili.

Come già menzionato, una valida applicazione del sistema indiretto è quella di monitorare le emissioni dei fumi dai camini degli impianti di combustione correlandole alla qualità e quantità del combustibile bruciato. Ad esempio il contenuto di zolfo nel combustibile (che è facilmente ottenibile con analisi di laboratorio ad elevata accuratezza) e la quantità del combustibile bruciato, sono indicatori delle emissioni totali di SO_x validi almeno quanto ogni altro sistema di monitoraggio in continuo.

Monitoraggio strumentale diretto di tipo discontinuo. E' utilizzato per verifiche saltuarie di emissioni sostanzialmente:

- poco variabili;
- di entità tali da contribuire solo marginalmente all'emissione dell'intero impianto;
- di entità tale da non produrre significativi effetti ambientali locali;
- di entità talmente modesta da rendere le misure strumentali dirette in continuo meno affidabili.

Monitoraggio indiretto basato sull'utilizzo di fattori di emissione. E' anche possibile l'utilizzo di fattori di emissione, qualora convalidati da campagne di misure in discontinuo e concordati con l'autorità competente. In questo caso i quantitativi di contaminanti verranno determinati moltiplicando la concentrazione del contaminante, calcolata ad esempio tramite la tipica formula CORINAIR [1], per il volume dei fumi il quale è, a sua volta, misurato o derivato da tabelle appropriate.

[1] EMEP/CORINAIR, 2001 «Atmospheric emission inventory guidebook» 3 th Ed.

Calcolo della bolla

Nel calcolo della bolla rientrano le emissioni di tutti i camini di raffineria. I valori di emissione, ottenuti con i monitoraggi realizzati secondo i criteri sopra esposti, sono calcolati come rapporto ponderale tra la sommatoria delle masse di inquinanti emesse e la sommatoria dei singoli volumi di effluenti gassosi dell'intera raffineria. I valori di emissione, sia nel caso del monitoraggio in continuo sia nel caso di utilizzo del monitoraggio indiretto, sono registrati su base oraria. I valori orari sono utilizzati per il calcolo dei valori medi mensili. I valori medi mensili così calcolati, riferiti al tempo di effettivo funzionamento dell'impianto, vengono utilizzati al fine del confronto con i limiti fissati nell'autorizzazione.

In una raffineria, per il calcolo della bolla, si configurano tipicamente gli effluenti gassosi provenienti dalle seguenti fonti:

- impianti di combustione, come forni e caldaie;
- impianti di postcombustione, cioè dispositivi tecnici per la depurazione dello scarico gassoso mediante combustione, che non siano gestiti come impianti indipendenti di combustione;
- turbine a gas, indipendentemente dal tipo di combustibile gassoso utilizzato;
- dispositivi di rigenerazione dei catalizzatori dell'impianto FCC;
- dispositivi di conversione del solfuro di idrogeno in zolfo (unità Claus di recupero zolfo);
- eventuali altri dispositivi o reattori che determinano emissioni convogliate in atmosfera.

La torcia, in quanto dispositivo di sicurezza utilizzato in condizioni di emergenza, non rientra nel calcolo della bolla.

Calcolo del volume degli effluenti gassosi

Il volume dell'effluente gassoso totale dell'intera raffineria, da utilizzare per il calcolo dei valori di bolla di cui al punto precedente, è quello

corrispondente alla somma dei singoli contributi derivanti da tutti gli effluenti gassosi emessi da tutti gli impianti di raffineria.

Il volume degli effluenti gassosi può essere misurato in continuo o determinato mediante metodi stechiometrici in base alla conoscenza del consumo di combustibile. In particolare:

- il volume dei fumi emessi dagli impianti di combustione e dalle turbine a gas vengono determinati utilizzando le formule di dettaglio (basate sulla composizione % in peso dei singoli elementi costituenti il combustibile utilizzato) riportate nel DPR n. 416 del 2001 o tramite i valori dei volumi unitari dei fumi riportati nella tabella seguente, anche essa estratta dal DPR n. 416 del 2001; in alternativa possono venire determinati con misurazioni in continuo;

Volumi unitari dei fumi per tipologia di combustibile (D.P.R. n. 416 del 2001)

Tipo di combustibile	Ossigeno di riferimento nei fumi secchi (%)	Volume fumi secchi riportati all'ossigeno di riferimento (Nm ³ /Kg)
Olio combustibile BTZ (S<1%)	3	11,76
Olio combustibile MTZ (1<S<2%)	3	11,67
Olio combustibile ATZ (2<S<3%)	3	11,63
Altri Oli combustibili	3	12,00
Greggio di petrolio	3	12,10
Gasolio	3	12,00
Gas Naturale [1]	3	13,70
Gas di raffineria [2]	3	14,00
Orimulsion	3	7,89
Carbone	6	9,86
Coke di petrolio BTZ (S<15)	11	20,00
Coke di petrolio ATZ (>1%S)	11	19,00
Lignite	11	9,00

[1] Densità di riferimento assunta pari a 0,69 Kg/STDm³

[2] Per le turbine a gas la percentuale di ossigeno di riferimento è 15; i valori in tabella devono essere riportati al 15%

- il volume dei fumi emessi dagli impianti FCCU, Claus e dagli impianti di post-combustione può essere misurato in continuo ovvero può essere determinato tramite un monitoraggio indiretto, basato su correlazioni di parametri chimico/fisici di processo, e con misure periodiche in discontinuo per verifica di accuratezza del monitoraggio indiretto stesso;

- la temperatura e il per cento di ossigeno degli effluenti gassosi (fumi), dati necessari per il riferimento alle condizioni fisiche normalizzate ed al per cento di ossigeno (oltre che al controllo ed ottimizzazione della combustione), vengono misurati sempre in continuo per gli impianti di combustione e, in alternativa ai metodi in continuo, con metodi discontinui per tutti gli altri impianti e dispositivi (quali ad esempio FCCU e Claus).

Calcolo delle masse degli inquinanti emessi

La massa totale di ogni singolo inquinante emesso dall'intera raffineria (SO_x, NO_x, PM, CO, VOC, H₂S, NH₃ e composti clorurati), da utilizzare per il calcolo delle emissioni di bolla di cui al punto precedente, è quella corrispondente, per ogni inquinante, alla somma dei singoli contributi derivanti da tutti gli effluenti gassosi emessi da tutti gli impianti di raffineria.

In particolare vale quanto segue.

Emissioni di SO_x. La massa può essere misurata in continuo o determinata mediante metodi indiretti che utilizzano calcoli stechiometrici o correlazioni, in base alla conoscenza dei consumi orari e mensili dei combustibili ed al loro contenuto di zolfo.

Impianti di combustione (forni e caldaie), impianti di post-combustione, turbine.

Le determinazioni delle emissioni di SO_x, ad esempio in t/mese, emesse nei fumi possono essere eseguite sulla base dei consumi del singolo combustibile, Q_i (t/mese), e del relativo tenore di zolfo, S_i (%), mediante la formula:

Massa SO_x Emessa (t/mese) = Sommatória 2 x S_i x Q_i

Le emissioni calcolate con questo metodo sono eventualmente ridotte, in base alla efficienza percentuale media mensile dei sistemi di abbattimento ove esistenti.

Ai fini della determinazione dei consumi dei combustibili Q_i e dei relativi contenuti di zolfo S_i:

- il contenuto dei serbatoi di stoccaggio dei combustibili liquidi interessati viene misurato, campionato ed analizzato per ogni batch preparato per l'invio al consumo; contestualmente alle analisi di densità e del contenuto di zolfo, vengono anche determinate le concentrazioni dei metalli rilevanti contenuti nel combustibile allo scopo di consentire il controllo ed il monitoraggio dei relativi limiti di emissione;

- la massa ed il contenuto di zolfo dei combustibili gassosi vengono determinati con metodi in continuo o, in alternativa, con metodi in discontinuo tramite appropriate campagne di misurazioni rappresentative.

Impianti FCC e Claus. Le emissioni di SO_x nei fumi, su base oraria o mensile, possono essere determinate con misurazioni strumentali in continuo; in alternativa possono essere eseguite tramite monitoraggio indiretto, basato su correlazioni di parametri chimico/fisici di processo; misure periodiche comparative in discontinuo vengono effettuate per verifica di accuratezza del monitoraggio indiretto.

Emissioni di NO_x, PM, CO, VOC, H₂S, NH₃, composti clorurati. Le concentrazioni possono essere determinate tramite misurazioni strumentali in continuo, tecnica questa considerata preferibile, in particolare, per le emissioni di NO_x da caldaie e forni di potenza termica nominale superiore a 50 MW, alimentati con combustibile liquido o policomcombustibile (in previsione dell'entità e variabilità delle emissioni). In alternativa, per gli impianti nei quali non esiste un obbligo di legge per le misurazioni in continuo, è possibile che le valutazioni quantitative vengano effettuate con sistemi indiretti basati su correlazioni che utilizzano parametri chimico/fisici di processo acquisiti in continuo; misurazioni in discontinuo, fattori di emissione (convalidati sulla base di campagne di analisi) possono esser adoperati in condizioni particolari (emissioni di modesta entità, molto stabili).

Negli impianti di combustione con potenza termica nominale superiore a 300 MW, la misura delle concentrazioni di zolfo (SO_x), ossidi di azoto (NO_x), polveri (PM) si effettua con monitoraggio strumentale in continuo.

Per gli impianti con potenza termica nominale inferiore o pari a 300 MW le autorità competenti possono richiedere l'esecuzione in continuo per le medesime.

Criteria di monitoraggio delle emissioni di altri inquinanti in aria

Le emissioni delle sostanze non comprese nei punti precedenti possono essere monitorate con metodi discontinui. E' opportuno che la frequenza di monitoraggio venga determinata sulla base della eventuale variabilità delle concentrazioni, in ogni caso la frequenza minima di monitoraggio suggeribile è semestrale.

I serbatoi di stoccaggio del fuel oil inviato alla combustione vengono sempre misurati e campionati (per specifiche finalità ambientali e fiscali come la tassazione sulle emissioni di zolfo) per ogni *batch* preparato per l'invio al consumo. Nel campionamento vengono anche determinate le concentrazioni dei principali metalli contenuti allo scopo di consentire il controllo ed il monitoraggio dei relativi limiti di emissione.

Nel caso specifico degli IPA, la lista dei singoli composti prevista dai DM ambiente 23 novembre 2001 e 26 aprile 2002 (registro delle emissioni), comprende i seguenti sei composti: Fluorantene, Benzo(b)fluorentene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(a)pirene, Benzo(ghi)perilene, Indeno(1,2,3-cd)pirene. Il Rapporto ISTISAN 97/35 "*Determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) Metodo gascromatografico*", recepito nell'ordinamento nazionale dal DM Ambiente 25 agosto 2000, comprende 11 composti tra i quali non sono compresi Fluorantene e Benzo(g,h,i)perilene che si consiglia, comunque, di determinare a fronte del campionamento effettuato. Ciò consentirà un'economia nell'utilizzo dei dati di monitoraggio, sia al fine di verifica di conformità sia al fine di adempimento agli obblighi di comunicazione per la costituzione del registro delle emissioni.

Criteria di controllo e verifica della correttezza dei dati

Come già detto in altra parte di questo documento, le singole raffinerie possono utilizzare, in relazione alla propria specificità ed ai propri sistemi di gestione, specifiche procedure di determinazione, gestione, controllo e documentazione dei dati sulle emissioni.

Si ritiene in ogni caso che valgano le seguenti indicazioni di massima:

- la verifica della correttezza dei dati sui volumi degli effluenti gassosi non misurati in continuo, si effettua sulla base dell'applicazione delle formule ed indicazioni di cui ai paragrafi precedenti, relativamente ai quantitativi e al tipo di combustibile utilizzato;

- si effettuano campagne di misure al camino, contestualmente alle misure di consumo di combustibile per gli impianti di combustione e dei parametri chimico/fisici inclusi nelle correlazioni utilizzate nei metodi predittivi applicati (esempio FCCU, Claus, etc), per la verifica della correttezza dei dati relativi ai valori di concentrazione dei vari inquinanti, di ossigeno e di temperatura dei fumi. Ovvero:

[] nel caso di misurazioni in continuo, si utilizzano i risultati forniti dal sistema monitoraggio emissioni;

[] nei casi di misurazioni con metodi discontinui, con metodi predittivi (o con fattori di emissione), si utilizzano i risultati di periodiche campagne di misure, anche in presenza degli organi preposti al controllo ambientale.

Le campagne di misure vengono effettuate con frequenza almeno semestrale.

Emissioni diffuse

Per la parte relativa alle emissioni diffuse il lettore è rimandato alle descrizioni contenute nel capitolo E, nelle quali, per completezza di trattazione, sono stati inclusi anche i criteri di monitoraggio.

Monitoraggio delle acque effluenti

Per le acque effluenti si adopera, solitamente, un monitoraggio discontinuo; nella seguente tabella si riporta la periodicità suggerita in ragione dei diversi inquinanti.

Inquinante	Periodicità suggerita
pH	giornaliera
Temperatura	giornaliera
Portata	mensile
Idrocarburi totali	giornaliera
Fenoli	giornaliera
Ammoniaca	giornaliera
Azoto Kjendal	mensile
Solidi sospesi	mensile
Carbonio organico totale TOC	mensile
COD	giornaliera

FulShow

Arsenico (As) e composti	mensile
Cadmio (Cd) e composti	mensile
Cromo (Cr) e composti	mensile
Rame (Cu) e composti	mensile
Mercurio (Hg) e composti	mensile
Nichel (Ni) e composti	mensile
Piombo (Pb) e composti	mensile
Zinco (Zn) e composti	mensile
Composti organici alogenati (AOX)	mensile
Benzene, toluene, etilbenzene, xileni (BTEX)	mensile
Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)	mensile
Cloruri	mensile
Cianuri	mensile
Fluoruri	mensile

Monitoraggio delle falde

E' opportuno che le raffinerie organizzino un piano di monitoraggio delle falde interessate dall'area degli impianti. Per l'applicazione delle MTD relative alla prevenzione della contaminazione dei suoli e falde si è già detto nella sezione H di questo documento.

Relativamente al monitoraggio delle falde, è possibile far riferimento alle prescrizioni contenute nei piani di caratterizzazione dei suoli ai sensi del decreto del Ministro dell'ambiente n. 417 del 1999.

Considerazioni generali per la determinazione delle MTD

E' bene qui riprendere la considerazione principale già esposta nel capitolo di descrizione delle MTD: si ritiene che sia necessario perseguire gli obiettivi ambientali ed i requisiti che saranno fissati nell'autorizzazione integrata ambientale ricorrendo prioritariamente all'adozione di tecniche di processo, che meglio corrispondono ai criteri di prevenzione, e solo secondariamente, per la quota parte non eliminabile con tecniche primarie, ricorrendo a sistemi di depurazione finale che a fronte del beneficio ambientale connesso all'abbattimento degli inquinanti, potrebbero presentare numerose controindicazioni quali i maggiori consumi energetici (aumento CO₂), la produzione rifiuti (richiedenti trasporto e siti di smaltimento sul territorio), l'aumento delle acque reflue, gli spazi richiesti non sempre disponibili.

Inoltre, fermo restando che nel determinare le migliori tecniche disponibili si deve tener conto e far riferimento alla definizione di MTD indicata

nell'allegato IV del [decreto legislativo n. 372 del 1999](#), vengono qui di seguito riportate alcune considerazioni di carattere generale ritenute di ausilio per i gestori delle raffinerie e per le autorità competenti al rilascio della autorizzazione IPPC.

- Le raffinerie sono differenti nella loro configurazione, strategie di produzione e di mercato, complessità di processo, impianti di lavorazione, dimensioni, integrazioni fra le unità e prodotti in uscita dagli impianti. Inoltre le raffinerie si differenziano nella localizzazione, nell'età e nella diversa disponibilità di infrastrutture e di servizi locali ambientali (ad esempio siti di smaltimento ovvero incenerimento rifiuti). Pertanto, le varie tecniche di prevenzione e controllo, previste come MTD, devono essere intese come un insieme di possibilità e di opzioni e la loro scelta dovrà essere specifica per ogni singolo caso.

- Tra i vari aspetti ed obiettivi ambientali generali, da valutare in maniera integrata e specifica per ogni sito, i seguenti sono da ritenersi prioritari per le raffinerie:

- aumento dell'efficienza energetica e conseguente riduzione di CO₂;

- riduzione delle emissioni di ossidi di zolfo;

- riduzione delle emissioni di ossidi di azoto;

- riduzione delle emissioni di polveri;

- riduzione delle emissioni di composti organici volatili;

- riduzione delle emissioni nelle acque;

- riduzione dei rifiuti e della contaminazione delle acque e dei suoli.

- Per perseguire un approccio integrato, è importante tener presente che l'integrazione riguarda sia gli aspetti ambientali all'interno di una singola unità, sia gli aspetti ambientali della raffineria nella sua globalità. Ad esempio se una raffineria decidesse di costruire una nuova unità o di sostituire un'unità esistente, le operazioni della nuova unità probabilmente influenzerebbero le operazioni di numerose (talvolta di tutte) altre unità all'interno della raffineria stessa e conseguentemente le prestazioni ambientali della raffineria nella sua globalità.

- Come già detto, nella scelta delle tecniche MTD si deve tener presente che potrebbe risultare molto difficile adottarne alcune (es. sostituire un processo con un altro) in impianti esistenti: è evidente, infatti, che il cambiamento dalla tecnica già in uso potrebbe comportare effetti ambientali ed economici (es. la dismissione dell'impianto o esistente o parte di esso) talmente significativi da controbilanciare negativamente i vantaggi ambientali ed economici dell'applicazione della nuova tecnica. L'applicazione di alcune MTD, di conseguenza, potrebbe risultare appropriata solo in occasione di rilevanti modifiche nuove installazioni; gli impianti esistenti possono inoltre avere scarse disponibilità di spazi, che impediscono la piena adozione di alcune tecniche. Una valutazione appropriata può essere fatta solo a livello locale o di sito.

- Sono molti i fattori (come i prodotti, il tipo di grezzo lavorato, il tipo di impianti, le problematiche ambientali nell'area di interesse) che influenzano - a livello locale la decisione circa l'adozione di una certa tecnica di processo o di abbattimento dell'inquinamento. Analogamente, i costi per l'applicazione di una tecnica in un sito possono essere differenti rispetto ad un altro sito; perfino nella stessa località il costo per un'identica tecnica può ampiamente differire in base a specifiche situazioni (es. differenze nel lay-out del forno, indisponibilità di spazio).

- Nel valutare una tecnica è appropriato tener conto del concetto di costi-efficacia come un utile strumento di riferimento (es. i costi per ridurre di una tonnellata all'anno le emissioni di SOx) per confrontare tecniche alternative che possono raggiungere analoghi livelli di prevenzione e controllo dell'inquinamento; per un impianto esistente, le cui prestazioni ambientali risultano già prossime a quelle attese con l'utilizzo delle MTD, è appropriato considerare il margine aggiuntivo costi-efficacia dell'attuazione di una nuova tecnica al fine di raggiungere il livello delle MTD.

Un possibile approccio per la valutazione delle MTD di raffineria

Una possibile sequenza di attività per la definizione, da parte del gestore, delle MTD applicabili alla raffineria viene riportata nel seguito.

1. Identificare tutti i combustibili utilizzati in raffineria.
2. Identificare e quantificare le emissioni provenienti da tutte le varie sorgenti di raffineria, includendo sia le emissioni provenienti dalla combustione dei vari combustibili, sia quelle provenienti dalle singole unità di processo. Ciò al fine di definire la bolla totale, ma anche di valutare tutte le fonti di emissione ed il loro contributo in ogni specifico caso.
3. Selezionare tra le differenti possibili tecniche MTD (descritte nelle sezioni generali e specifiche di questa linea guida) quelle che consentono di raggiungere le prestazioni ambientali identificate dal gestore, sulla base della configurazione produttiva ed impiantistica della raffineria.
4. Selezionare le differenti possibili MTD, che conducono al livello di prestazioni attese, considerando:
 - la normativa vigente;
 - le reali necessità ambientali, in particolare locali, nella zona di interesse;
 - le limitazioni relative alla fattibilità tecnica e di spazio;
 - l'esigenza di privilegiare le MTD primarie (perseguendo la prevenzione) rispetto a quelle secondarie (effettuando la depurazione solo per la parte residuale non eliminabile dal processo);
 - i possibili effetti trasversali (consumo addizionale di energia, produzione di rifiuti e acqua di scarico, aumento dei residui/rifiuti di produzione, etc.);
 - le valutazioni costi-benefici o costi-efficacia.

Additivi	Sostanze che vengono aggiunte a lavorazioni o prodotti per migliorarne le caratteristiche.
Aromatici	Composti organici che hanno nella loro formula uno o più anelli benzenici. Sono già presenti nel grezzo e in parte si formano in alcuni processi di raffinazione. Sono fondamentali per garantire le caratteristiche ottaniche richieste dai motori delle auto.
Audit	Strumento della gestione ambientale, di sicurezza e salute, utilizzato secondo una specifica procedura, che ha lo scopo di verificarne l'efficienza di organizzazione, il raggiungimento degli obiettivi fissati e l'individuazione di eventuali azioni correttive.
Autocontrollo (<i>automonitoraggio</i>)	Monitoraggio eseguito dal gestore in accordo con il piano di controllo stabilito nella/e autorizzazione/i. Può includere il monitoraggio delle emissioni, dei parametri di processo e degli impatti sull'ambiente recettore. I gestori possono anche affidare il loro autocontrollo ad un soggetto esterno.
Autorità competente	Si intende qui competente per il rilascio dell'autorizzazione integrata ambientale, la medesima autorità statale competente al rilascio del provvedimento di valutazione dell'impatto ambientale ai sensi della vigente normativa o l'autorità individuata dalla regione, tenuto conto dell'esigenza di definire un unico procedimento per il rilascio dell'autorizzazione integrata ambientale.
Autorità di controllo	E' in generale l'autorità competente per l'effettuazione dei controlli ambientali ovvero le agenzie regionali e provinciali per la protezione dell'ambiente incaricate dall'autorità competente, ove previsto, di accertare la corretta esecuzione del piano di controllo e la conformità dell'impianto alle prescrizioni contenute nell'AIA.
Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA) (<i>permesso</i>)	Una decisione scritta (o più decisioni) o parte di essa che contiene l'autorizzazione a gestire tutto o una parte dell'impianto, fissando le condizioni che garantiscono che l'impianto sia conforme ai requisiti della direttiva 96/61/CE . Una autorizzazione/permesso può coprire uno o più impianti o parti di impianti nello stesso sito gestiti dallo stesso operatore.
Barile	Misura standard nell'industria petrolifera. Un barile di olio equivale a circa 0,158 m ³ .
BAT	Best Available Techniques.
Benzene	Idrocarburo appartenente alla famiglia degli aromatici; sostanza cancerogena presente nel grezzo e che si forma anche durante alcune operazioni unitarie di raffinazione.
Blowdown	Sistemi utilizzati per separare scarichi liquidi e vapori da varie unità di processo di raffinazione e apparecchiature.
BOD (Biological Oxygen Demand)	Misura dell'inquinamento organico. Indica la quantità di ossigeno utilizzato dai microrganismi per unità di volume di acqua ad una data temperatura per un dato tempo.

FulShow	
Bolla di raffineria	Rapporto ponderato tra la sommatoria delle masse inquinanti emesse e quella dei volumi di effluenti gassosi dell'intera raffineria.
Bref	BAT Reference Document.
Capacità di conversione	Capacità complessiva dell'insieme degli impianti dedicati al miglioramento delle qualità e delle rese dei distillati medi e leggeri. Si esprime in unità equivalenti di cracking catalitico.
Capacità di distillazione primaria	Capacità degli impianti che effettuano la prima operazione raffinazione del grezzo a pressione atmosferica.
Capacità effettiva	Si intende la capacità di distillazione primaria, definita "tecnico bilanciata", supportata da impianti di lavorazione secondaria adeguati alla produzione di benzine e gasoli secondo specifica.
Catalizzatore	Ha il compito di aumentare la velocità di una reazione chimica. Non compare tra i prodotti di reazione. Con l'uso prolungato perde la sua attività e deve essere rigenerato o sostituito.
CO (monossido di carbonio)	E' un gas che si produce da una combustione che avviene in carenza di ossigeno. E' tossico per l'uomo in quanto si lega all'emoglobina del sangue in modo irreversibile al posto delle molecole di ossigeno.
CO₂ (anidride carbonica)	E' un gas che si produce dalla combustione di materiale organico. E' costituente fondamentale del ciclo vegetale (fotosintesi clorofilliana). E' trasparente alla luce solare e assorbe le radiazioni infrarosse emesse dalla superficie terrestre (effetto serra).
COD (Chemical Oxygen Demand)	E' l'indice della quantità di sostanza organica e inorganica presente negli scarichi idrici e quindi del loro potenziale inquinamento.
Cogenerazione	E' la produzione combinata di energia elettrica e vapore.
Combustione	E' la reazione di sostanze organiche che avviene in presenza di ossigeno che ha come prodotti di reazione principalmente ossidi di carbonio, acqua e calore.
Conversione	E' l'insieme delle operazioni chimiche che hanno lo scopo di cambiare le proprietà e le rese delle frazioni petrolifere.
Desolforazione	E' il trattamento delle frazioni gassose che consiste nell'estrazione dei composti solforati a carattere acido (acido solfidrico e mercaptani).
EMAS	Eco Management and Audit Scheme.
Emissione	E' il risultato dell'immissione nell'ambiente di inquinanti a seguito di attività umane.
Emissione convogliata	Avviene attraverso camini allo scopo di facilitarne la dispersione in aria.
Emissione fuggitiva	E' costituita da tutte le emissioni non canalizzate, che possono essere continue o discontinue e che si possono presentare sotto forma di polveri, vapori, gas, aeriformi in genere. E' prodotta in modo involontario da perdite per evaporazione di componenti degli impianti di lavorazione o dai serbatoi di stoccaggio.
EPER	European Pollutant Emission Register.
FOE	Fuel Oil Equivalent: potere calorifico di un barile standard di olio combustibile; equivalente a $6,05 \cdot 10^6$ BTU (potere calorifico inferiore).
Gestore (esercente)	Qualsiasi persona fisica o giuridica che detiene o gestisce l'impianto.
GPL	Gas di petrolio liquefatto: miscela di idrocarburi costituita prevalentemente da butano e propano, presenti allo stato liquido o gassoso in relazione alla temperatura e pressione.
Hydrotreating	Processo di raffineria utilizzato per rimuovere contaminanti (specificatamente, zolfo, azoto, ossigeno, alogenuri e/o tracce di metalli). Tipicamente, la frazione petrolifera viene fatta reagire con idrogeno in presenza di catalizzatore per produrre H ² S, NH ³ , idrocarburi saturi e metalli.
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle: impianto che permette la produzione

FulShow

	di un gas di sintesi dagli idrocarburi pesanti di raffineria e la successiva produzione combinata di energia elettrica e calore.
Impianto	Unità tecnica permanente dove vengono svolte una o più attività elencate nell'Allegato I della Direttiva IPPC, e ogni altra attività direttamente associata che abbia una relazione tecnica con le attività intraprese in quel sito e che potrebbe avere conseguenze sulle emissioni e sull'inquinamento.
INES	Inventario nazionale delle emissioni e delle loro sorgenti (è la versione italiana dell'EPER).
IPA	Idrocarburi Policiclici Aromatici.
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control.
Lavorato	Materia prima in ingresso ad una raffineria; comprende grezzi, semilavorati ed additivi.
Monitoraggio	Controllo sistematico delle variazioni di una specifica caratteristica chimica o fisica di un'emissione, scarico, consumo, parametro equivalente o misura tecnica ecc. Ciò si basa su misurazioni e osservazioni ripetute con una frequenza appropriata, in accordo con procedure documentate e stabilite, con lo scopo di fornire informazioni utili.
MTD	Migliore tecnica disponibile.
NOx (ossidi di azoto)	Sono composti gassosi costituiti da azoto e ossigeno. In atmosfera fanno parte dei precursori dello smog fotochimico e dopo l'SO ₂ sono i principali responsabili delle piogge acide.
Numero di ottano	E' l'indice della resistenza alla detonazione di un carburante per motori a scoppio. Per definirlo si fa riferimento ad una scala in cui convenzionalmente lo zero è stato attribuito al n-eptano, idrocarburo molto detonante, e il valore 100 all'isottano, poco detonante. Il numero di ottano delle benzine è fissato in relazione alla tecnica costruttiva dei motori e per minimizzare i consumi energetici complessivi.
Piano di controllo	E' l'insieme di azioni svolte dal gestore e dall'Autorità di controllo che consentono di effettuare, nelle diverse fasi della vita di un impianto o di uno stabilimento, un efficace monitoraggio degli aspetti ambientali dell'attività costituiti dalle emissioni nell'ambiente e dagli impatti sui corpi recettori, assicurando la base conoscitiva che consente in primo luogo la verifica della sua conformità ai requisiti previsti nella/e autorizzazione/i.
Pour point	La più bassa temperatura alla quale un dato grezzo o un dato prodotto petrolifero fluisce come liquido.
PST (Particolato Sospeso Totale)	E' costituito da particelle solide in sospensione in aria. Per la maggior parte è materiale carbonioso incombusto che può adsorbire sulla sua superficie composti di varia natura. La frazione di particolato più fine (PM ₁₀) con diametro aerodinamico inferiore a 10 µm può essere inalato ed arrivare ai polmoni diventando potenzialmente pericoloso per la salute umana.
Ppm (parti per milione)	Unità di misura utilizzata per le concentrazioni di sostanze all'interno di miscele. Le parti possono essere intese in volume o in peso.
Semilavorati	Prodotti intermedi derivanti dal processo di raffinazione del grezzo che richiedono ulteriori trattamenti per la trasformazione in prodotti finiti.
SGA	Sistema di Gestione Ambientale.
Sistema di monitoraggio delle emissioni (SME)	Sistema per la misura delle grandezze, relative alle emissioni, in grado di espletare le seguenti funzioni: campionamento ed analisi, acquisizione, validazione, elaborazione automatica ed archiviazione dei dati.
Sistema di monitoraggio in continuo delle emissioni (SMCE)	E' un sistema di monitoraggio delle emissioni che opera in continuo.
SNOX	

FulShow

	Impianto di depurazione degli inquinanti che abbatte simultaneamente SO ₂
	NOx e polveri.
SO₂ (anidride solforosa)	E' un gas che viene rilasciato durante la combustione di combustibili fossili contenenti zolfo. In aria è uno dei principali responsabili delle piogge acide che, in terreni poco ricchi di basi, come nel nord europa, possono causare danni all'ecosistema.
SST	Solidi Sospesi Totali: materiale solido finemente suddiviso in sospensione in acqua.
Stabilimento (sito)	Tutta l'area sottoposta al controllo di un gestore, nella quale sono presenti uno o più impianti, comprese le infrastrutture o le attività comuni o connesse.
Standard di qualità dell'aria	Valore di concentrazione di un inquinante nell'aria al di sotto del quale la popolazione generale è sufficientemente protetta. Costituiscono il riferimento per fissare i valori limite alle emissioni di sostanze inquinanti prodotte dall'uomo.
Tar	Residui pesanti della lavorazione del grezzo, sostanzialmente bituminosi e solidi a temperatura ambiente, con caratteristiche diverse dagli oli densi commerciali, molto più leggeri che devono rispettare limiti merceologici e doganali (come densità e viscosità) molto restrittivi.
TBP	True Boiling Point: metodologia standard di caratterizzazione delle frazioni petrolifere in funzione della temperatura di ebollizione.
Tep	Tonnellata equivalente di petrolio: unità di misura universale di energia; si usa per paragonare tra loro quantità di energia diverse, come quelle che si ottengono da petrolio, carbone, gas, etc. Per definizione un tep equivale a 11628 kWh.
Tossicità	Capacità intrinseca di una sostanza di produrre un danno su un essere vivente venendo a contatto con un punto sensibile del corpo. Varia molto, per gli stessi materiali, a seconda delle vie di accesso all'organismo e della durata o del numero di esposizioni.
Trattamento	E' l'insieme delle operazioni che servono ad eliminare sia le impurità presenti originariamente nel grezzo che quelle prodotte durante i processi di raffinazione.
VOC (Composti Organici Volatili)	Sono la frazione più leggera degli idrocarburi che compongono i combustibili. Comprendono sostanze con numero di atomi di carbonio da 4 a 8 (tra cui il benzene). Sono emessi nell'ambiente principalmente per evaporazione.
Zolfo	E' presente nel grezzo soprattutto sotto forma di zolfo elementare, composti organici come tiofene e nonilmercaptano. Combustibili di alta qualità hanno basso contenuto di zolfo per cui si tende ad eliminarlo nei processi di raffinazione (vedi desolforazione). Lo zolfo recuperato come tale viene poi venduto all'industria chimica.

Come più volte menzionato in questo documento uno degli elementi importanti, da considerare durante il processo di valutazione, selezione e scelta delle differenti possibili opzioni MTD (o combinazioni di esse), è l'aspetto economico ovvero il costo-efficacia relativo all'adozione di tecniche (sia

tecnologie impiantistiche che tecniche procedurali) per ridurre specifici contaminanti e raggiungere specifici obiettivi ambientali.

Generalmente per costo-efficacia (o efficacia del costo) si intende il costo per ottenere una determinata percentuale di riduzione di emissioni o il costo per tonnellata di emissioni ridotte.

I differenti valori di costo-efficacia calcolati per le varie MTD per raggiungere differenti ipotizzabili obiettivi di riduzione emissioni vanno quindi esaminati e valutati allo scopo di identificare e selezionare fra essi quello ritenuto più appropriato nel contesto delle specifiche esigenze di qualità ambientale locali, tenendo ovviamente presente l'entità del contributo emissivo della raffineria rispetto a quello totale generato da altre sorgenti fisse o mobili esterne alla raffineria stessa. Ne consegue che il valore di costo-efficacia da ritenersi più appropriato, e quindi la corrispondente MTD che si propone di adottare, vengono determinati su base sito specifica.

Considerazioni di base per la valutazione dei costi-efficacia delle MTD

1. Calcolo del costo totale di installazione di una tecnica

Il costo di una MTD, per essere rappresentativo e paragonabile con il costo di altre MTD, deve essere comprensivo ed includere sia i fattori relativi al capitale (investimento) sia quelli relativi alle spese di installazione associate.

Spesso, nel determinare il costo per l'adozione di una tecnica risulta facile selezionare quella che, a prima vista, appare essere appropriata al raggiungimento delle prestazioni ambientali considerate e quindi se ne richiede la quotazione di costo al fornitore. Questo approccio speditivo tuttavia, sebbene semplice ed immediato, conduce a conclusioni largamente inaccurate in quanto non riflette il reale costo totale di installazione.

La quotazione di costo indicata dal venditore, infatti, include tipicamente solo il costo delle attrezzature fornite che in molti casi rappresentano una piccola frazione di tutti i materiali addizionali necessari all'esecuzione del progetto, come strumentazione, tubazioni, contenitori, e così via. Al costo totale diretto di tutti i materiali vanno inoltre aggiunti i costi indiretti di ingegneria associati alla progettazione, supervisione e ispezioni che spesso possono avere la stessa entità delle attrezzature fornite. Anche alcune notevoli spese indirette vengono talvolta ignorate o sottostimate, come ad esempio la rilocazione di attrezzature esistenti, rimozione o ampliamento del sistema fognario, indagini geologiche, pavimentazioni, sviluppo di nuovi disegni, diagrammi di processo e strumentazione, modifica di tubazioni esistenti, pompe, compressori.

L'analisi e la valutazione delle spese indirette è particolarmente importante per le raffinerie e gli impianti esistenti, in quanto la modifica o introduzione (retrofitting) di nuove tecnologie richiede quasi sempre disponibilità di spazio, collegamenti ai processi esistenti e/o costruzioni in aree già congestionate da altre attrezzature.

In sintesi al costo totale di installazione di una tecnica contribuiscono, come noto:

- I costi diretti di tutte le apparecchiature, catalizzatori e prodotti chimici necessari al progetto.

FulShow

- I costi di costruzione, contrattori, opere temporanee (esempio ponteggi), strade, connessioni, illuminazione, pitturazioni, coibentazioni, etc.
- I costi indiretti di ingegneria, supervisione ed ispezioni.
- Le spese come smantellamenti, rilocalizzazioni, bonifica delle attrezzature esistenti, ecc.

Si noti infine che tanto più complessa e costosa è la tecnica considerata, tanto più articolata e dettagliata dovrebbe essere l'analisi economica che la sostiene.

Tecniche di controllo differenti possono presentare notevolissime variazioni della distribuzione dei costi fra spese capitali e spese operative di esercizio. Alcune tecniche presentano costi elevati inizialmente, ma basse spese operative in fasi successive. Viceversa altre tecniche richiedono bassi costi capitali iniziali, ma richiedono elevati costi operativi di esercizio, come manodopera, energia, manutenzione, prodotti chimici, trasporto e smaltimento rifiuti, trattamento reflui etc. Molte di queste implicazioni vengono generalmente considerate come effetti trasversali collaterali, ma dovrebbero anche essere considerate come implicazioni economiche e produttive.

2. Calcolo dell'efficacia dei costi di adozione di una tecnica (caso ipotetico)

L'efficacia dei costi per l'adozione di specifiche MTD viene tipicamente determinata in relazione ad un caso base (situazione di controllo iniziale) che viene utilizzato come riferimento di partenza per il calcolo. La maggior parte degli studi sulle tecniche ambientali assumono come riferimento di partenza un'operazione "baseline" non controllata. In questo caso, l'efficacia dei costi di una tecnica viene calcolata semplicemente dividendo il suo costo per la riduzione delle emissioni ottenibili. La tabella seguente mostra una serie di ipotetiche tecniche in grado di raggiungere differenti percentuali di riduzione di emissioni. Ad esempio, la tecnica C fornirebbe una riduzione del 50% con un costo di 2000keuro, mentre la tecnica G fornirebbe il 99% di riduzione per 12000keuro.

Tecnologia	Percentuale di riduzione (%)	Emissioni restanti (t)	Costo della tecnica per una nuova installazione (keuro)
A	0	10000	0
B	20	8000	1000
C	50	5000	2000
D	60	4000	3000
E	90	1000	4500
F	95	500	7000
G	99	100	12000

Esempio di costo di tecniche di riduzione per una nuova installazione, riduzione delle emissioni ottenibili ed emissioni rimanenti dopo l'applicazione della tecnica.

Spesso, tuttavia, a seguito di normative e/o di politiche aziendali, esistono molte situazioni in cui vengono già adottati livelli di controllo ambientali, talvolta anche all'interno di specifiche aree. In questi casi, il costo per il raggiungimento di un determinato obiettivo di riduzione delle emissioni,

partendo da una situazione di controllo ambientale avanzata, risulta significativamente aumentato rispetto agli iniziali valori di efficacia dei costi determinata rispetto alla "baseline" non controllata.

Ad esempio, con riferimento alla tabella precedente, se la tecnica C è già adottata, la riduzione incrementale di emissioni per passare alla tecnica G sarebbe di 4900 tonnellate. Il costo di adozione della tecnica G diviene quindi 2.45 keuro/t (12000 keuro/4900 tonnellate di riduzione) per le riduzioni incrementali di emissioni, piuttosto che 1.21 keuro/t (12000keuro/9900 tonnellate di riduzione) quando si passa a un controllo del 99% (100 tonnellate) a partire dallo 0% (10000 tonnellate) di controllo.

Se si dovesse passare sempre alla tecnica G in un'area dov'era invece già adottata la tecnica E, il costo incrementale sarebbe di 13.3 keuro/t. (12000 keuro/900 tonnellate di riduzione).

Nei due esempi descritti si assume un obiettivo di raggiungimento di una situazione finale G che preveda un controllo delle emissioni del 99%, ipotizzando che la tecnica precedentemente adottata sia totalmente da sostituire. Il costo effettivo per raggiungere un livello del 99% in queste situazioni, se fatto in modo incrementale, risulterebbe il costo di adozione delle tecniche C+E+G per ottenere una riduzione del 99%.

La tabella seguente mostra il costo di applicazione di varie tecniche partendo da differenti livelli di controllo esistenti.



Informazioni ed esempi relativi all'efficacia dei costi di adozione di tecniche ambientali

Gli esempi riportati qui di seguito sono stati estratti dal BRef e sono forniti a titolo informativo, non come base dei reali costi-efficacia i quali dipendono dalle specifiche situazioni locali.

Le tabelle successive mostrano alcuni dati relativi al costo efficacia di unità di recupero dello zolfo (SRU) e di alcune tecniche di controllo dei NOx.

1. Esempio di efficacia dei costi per l'installazione di unità di recupero zolfo (SRU)

Tecnica	Efficacia dei costi [1] euro/t Efficacia dei costi [2] euro/t	
	SO ₂	SO ₂
Terzo reattore		32
Scot indipendente	321-538	32
Rigeneratore comune Scot a cascata		32

FulShow

Super Claus	155-228	32-161
Super Claus + Stadio Claus		32-160
Clauspol	198-30	32
Sulfreen	174-288	32-160
Idro-sulfreen	253-417	32-160
Assorbimento «real cold» CBA/AMOCO	169-300	-

[1] [268, TWG, 2001]

I calcoli, per questa colonna, sono stati effettuati basandosi sulle seguenti ipotesi:

- I costi TGTU includono le tasse di concessione, il catalizzatore e i primi carichi chimici. Gli investimenti sono considerati finanziati da un prestito interamente rimborsabile, su una base decennale, con un interesse annuo del 6%.
- La durata del catalizzatore è assunta di tre anni (parte dei costi operativi). L'investimento connesso ogni tre anni è finanziato da un prestito interamente rimborsabile, su una base decennale, con un interesse annuo del 6%.
- Il make-up di prodotto chimico e solvente (parte dei costi operativi) è stato calcolato su una base annuale come spesa in contanti.
- Il consumo e la produzione delle utilities, come anche i costi della manodopera di supervisione, sono stati considerati costanti nel tempo.
- Il prezzo di vendita dello zolfo è stato considerato costante nel tempo.

[2] [115, CONCAWE, 1999]

L'impianto Claus ha una capacità di 30000 t/anno di produzione di zolfo (efficienza di recupero dello zolfo del 94-96% per un'unità a due stadi), un volume di gas trattato di 60 milioni m³/anno, e una concentrazione iniziale di emissione inquinante di 34000 mg SO₂/m³.

2. Variabilità dei costi efficacia in differenti settori industriali

Il grafico seguente mette in evidenza le notevoli variabilità (conseguenti alle varie specificità impiantistiche ed esigenze di qualità ambientale locali) dei costi-efficacia, per ridurre una tonnellata di NOx, in differenti settori industriali e mostra alcuni valori di riferimento utilizzati in alcuni paesi [248, Ademe, 2001].



3. Riduzione di NOx per forni e caldaie che bruciano miscele di gas di raffineria

Base: 100 GJ/ora di installazione
 Retrofit di un'unità esistente
 Combustione di miscela di gas della raffineria
 Emissioni di NOx Uion controllate di 150 ppm al 3% di ossigeno (300 mg/Nm³)

FulShow

	Ricircolazione fumi + bruciatori Low NOx	Bruciatori Ultra Low NOx	SNCR	SCR	Bruciatore Ultra Low NOx più SCR
% riduzione NOx	70	75	60	90	90+
Efficacia dei costi, euro/t di NOx rimosso (incluso costo del capitale al 15%)	2000-4300 (i)	650 (ii)	2000-2500 (iii) 1800-4300 (iv)	8300-9800 (iii) 12000 (i) 4200-9000 (iv)	9100-10500 (iii) 9000 (i)

In questa analisi sono stati utilizzati il tasso di cambio di 1 euro = 1.25 dollari americani e l'indicizzazione dei costi di capitale ed operativi del 4% all'anno.

(i) Studi proprietary dell'industria.

(ii) US EPA RBLC clearinghouse listing e California Air Resources Board BACT listing. Questi elenchi forniscono i livelli di emissione consentiti nei permessi rilasciati negli Stati Uniti o nello Stato della California per tecniche alternative di controllo per conformarsi a RACT, BACT e LEAR. Gli elenchi si riferiscono al periodo sino al 1996.

(iii) Documento relativo alle tecniche alternative di controllo - Controllo delle emissioni di NOX derivanti dai forni di processo, U.S., EPA-453/R-93-015, Febbraio, 1993.

(iv) CONCAWE Member Company Information.

4. Riduzione di NOx per forni e caldaie che bruciano olio combustibile residuo

Base: 100 GJ/ora di installazione
 Retrofit di un'unità esistente
 Combustione di miscela di olio combustibile tipo residuo
 Emissioni di NOx non controllate di 250 ppm al 3% di ossigeno (500 mg/Nm³)

	Bruciatori Low NOx (v)	Caldaie SNCR	SCR	Forni Bruciatori Low NOx [1]
% riduzione NOx	40	60	75	40
Efficacia dei costi, euro/t di NOx rimosso (incluso costo del capitale al 15%)	500-1800	1500-2800 1500-4300 (vi)	5000-8000 4500-10200 (vi)	500-1800

In questa valutazione sono stati utilizzati il tasso di cambio di 1 Euro = 1.25 dollari americani e l'indicizzazione dei costi di capitale ed operativi del 4% all'anno.

(v) ULNB non sono disponibili per i forni e le caldaie a fuel oil.

(vi) California Clean Air Act Guidance, Determinazione di RACT e BARCT (Best Available Retrofit Control Technology), California Air Resources Board, Luglio 1991.

5. Riduzione di NOx per turbine a gas che bruciano gas naturale o miscele di gas di raffineria

Base: Turbina di 85MW (produzione elettrica) che brucia gas naturale o miscele di gas di raffineria
Emissioni di NOx non controllate di 250 ppm al 15% di ossigeno (350 g/GJ)

	Bruciatori Dry Low NOx Gas naturale	Iniezione di vapore Gas raff.	SCR Gas raff.	Iniezione di vapore + SCR Gas raff.	Bruciatori Dry Low NOx + SCR Gas raff.
% riduzione NOx	90	80-90	90	98-99	98
Efficacia dei costi, euro/t di NOx rimosso (incluso costo del capitale al 15%)	350 (vii)	1500 (vii)	1700-8000 (viii)	3800 (ix)	7600 (x)
				36000 (viii)	

In questa valutazione, sono stati utilizzati il tasso di cambio di 1 euro = 1.25 dollari americani e l'indicizzazione dei costi di capitale ed operativi del 4% all'anno.

(vii) Documento "Alternative Control Techniques-NOX emissions from stationary gas turbines" U.S. Ente di Protezione Ambientale, EPA-453/R-93-007, Gennaio, 1993.

(viii) Studi proprietary dell'industria.

(ix) Costi derivanti dal riferimento sopra (1), relativo solo alla riduzione di NOx ottenibile con SCR. Ingresso di NOx al SCR, in uscita (a valle) di bruciatori Low NOx di 25 ppm.

(x) I bruciatori Dry Low NOx non sono disponibili per gas di raffineria contenenti più del 5-10% di idrogeno.

6. Controllo di NOx per le unità di cracking catalitico a letto fluido (FCCU)

FulShow

Base: FCCU di 30 k bbl/giorno con CO Boiler
 800 mg/Nm³ di emissioni di NOx non controllate (xi)

	SNCR	SCR	Idrotrattamento della carica impianto FCCU
% riduzione NOx	60	85	Sino a 85
Efficacia dei costi, euro/t di NOx, rimosso (incluso costo del capitale al 15%)	1900	2800-3300	28000 (xii)

In questa valutazione, sono stati utilizzati il tasso di cambio di 1 euro = 1.25 dollari americani e l'indicizzazione dei costi di capitale ed operativi del 4% all'anno.

(xi) Rimozione di NOx dai fumi del rigeneratore del FCCU. Documento "Refining PTQ 1997 Spring. Analisi dell'installazione di SCR nella raffineria di Scanraff, Lysekil Svezia".

(xii) Addebita tutti i costi di idrotrattamento della carica FCCU al controllo di NOx.

7. Efficacia dei costi di alcune tecniche di riduzione di NOx applicate in raffinerie USA

	Bruciatori Low NOx (LNB)	SCR	SNCR
Efficacia dei costi (euro/t di NOx, rimosso)	1260-4500	6300-21600 (per forni e caldaie) Approssimativamente 5940 per FCCU descritto nel rapporto	2070-6030 (per forni)

Studio di applicabilità di tecniche di controllo dei NOx in due diverse raffinerie

Uno studio effettuato da una società di ingegneria e finanziato da ADEME/Ministero dell'Ambiente e Federazione Francese del Petrolio, ha analizzato i costi per l'adozione delle MTD per la riduzione di NOx, tramite "retrofitting" su due raffinerie esistenti.

Per entrambe le raffinerie sono state esaminate tutte le principali unità esistenti (sorgenti di emissione) che concorrono globalmente, in ogni raffineria, a più dell'80% delle emissioni di NOx generate da forni, caldaie, rigeneratore, ecc. Le MTD considerate (Low NOx burners, ricircolazione fumi, SCR, SNCR) sono state valutate singolarmente, unità per unità, tenendo conto dei relativi aspetti tecnici, economici e di manutenzione.

Lo studio riporta alcuni grafici riassuntivi che mettono in evidenza che all'interno di ogni raffineria l'adozione di una determinata MTD (o combinazione di esse) comporterebbe problematiche di applicabilità, efficienza di riduzione emissioni, costo di installazione e quindi costo-efficacia diversi da unità a unità.

In sintesi si evidenzia una notevole variazione di costo tra differenti unità, per varie tecniche e con differenti impatti sulle riduzioni globali di emissioni di NOx in tutte e due le raffinerie.

Si può concludere che l'approccio ottimale è quello di considerare l'applicazione delle MTD su base globale (bolla) di raffineria e non per singola unità, con adozione delle MTD sulle unità ove si ottiene il miglior costo-efficacia ed il miglior impatto di riduzione NOx.



Nello studio vengono anche presentati scenari combinati dell'applicabilità potenziale delle MTD per entrambe le raffinerie e per obiettivi ambientali simili basati su una concentrazione totale di bolla di NOx. L'impatto dei costi è differente per ogni raffineria, a seguito delle diverse problematiche di modifiche da effettuare per il retrofitting e varia crescendo notevolmente in base agli obiettivi ambientali da raggiungere.

Lo studio conclude che la fattibilità tecnica e le considerazioni economiche sono fattori da tenere nella massima considerazione durante il processo di valutazione dei livelli di emissioni associati alle MTD da proporre. Ciò in considerazione della complessità del retrofitting dovuta alla differenza nelle attuali raffinerie esistenti.

		Obiettivi	400 mg/Nm³	300 mg/Nm³	200 mg/Nm³
Raffineria A					
Investimento	kEuro		3000	6800	13000
Costo annuale	kEuro		1070	2150	4150
Costo/t di NOx ridotte/anno	Euro		1170	1680	1860
	Tecniche		LNB-SNCR	LNB-1 SCR	LNB-3 SCR
Raffineria B					
		Obiettivi	400 mg/Nm³	300 mg/Nm³	200 mg/Nm³
Investimento	kEuro		3800	8620	17900
Costo annuale	kEuro		930	2600	5350
Costo/t di NOx ridotte/anno	Euro		1100	1770	2350
	Tecniche		LNB- Ricircolazione	Ricombustione-SCR	SCR con scambio

Copyright 2008 Wolters Kluwer Italia Srl. All rights reserved.