

Società per Azioni con Sede legale in Roma
00142 - Roma - Via Laurentina; 449
Capitale L. 1.450.000.000.000 inter. versato
Codice Fiscale 02929200588
Partita IVA 01136161005
Trib di Roma Reg. Soc. N. 5405/77
CCIAA Roma 421914 C.C. Postale 850008

Raffineria di Sannazzaro
27039 Sannazzaro de' Burgondi (PV), Via Mattei 46
Telex 310246
Tel. (0382) 9001
Casella Postale 14

Riferimenti da citare nella risposta

Prot. DIR N° 50

31 Luglio 98

Spett.le
MINISTERO DELL'INDUSTRIA
DEL COMMERCIO E DELL' ARTIGIANATO
DIR. GEN.LE ENERGIA E RISORSE
MINERARIE
Divisione IX Via Molise, 2
00187 ROMA

Oggetto: Adeguamento alle emissioni in atmosfera, DPR 203.

In seguito alla Vs lettera prot. n° 204038 del 27-2-98, inviamo in allegato la documentazione a voi necessaria per il rilascio dell'autorizzazione definitiva prevista dall'art. 17 del DPR 203, per le emissioni derivanti dalla Raffineria di oli minerali di Sannazzaro de Burgondi (PV).

Rimanendo a disposizione per eventuali chiarimenti, porgiamo

AgipPetroli
RAFFINERIA DI SANNAZZARO
IL DIRETTORE
(Ing. Alberto Agnelli) -

Allegati:

1. Descrizione del progetto di adeguamento;
2. Impianti realizzati o modificati dal 1989 ad oggi;
3. Limiti alle emissioni;
4. Metodi utilizzati per la valutazione del rispetto dei valori limite di emissione;
5. Schema del ciclo produttivo della raffineria;
6. Tabella riassuntiva delle emissioni convogliate dagli impianti di raffineria;
7. Localizzazione dei camini e dei punti di rilevazione in continuo;
8. Descrizione analitica dei cicli produttivi degli impianti;

DESCRIZIONE DEL PROGETTO DI ADEGUAMENTO

Le tecnologie adottate successivamente al progetto di adeguamento presentato in data 28-3-91, finalizzate alla riduzione dell'inquinamento atmosferico, in termini di emissioni convogliate e diffuse sono le seguenti:

IMPIANTI CLAUS

Successivamente alla domanda di autorizzazione alle emissioni è stato installato un impianto di tipo Scot il quale è in grado di garantire il rispetto dei limiti previsti dalle linee guida.

EMISSIONI DIFFUSE

Per le emissioni da caricazione prodotti con tensione di vapore > di 13 millibar a 20° C (benzine) dalle pensiline di carico, la Scrivente Società, in ottemperanza a quanto disposto dalle linee guida di cui al D.M. 12/7/90, ha completato l'installazione di un sistema di recupero vapori di tipo criogenico con abbattimento finale a carboni attivi, che è in grado di rispettare i limiti previsti dalle linee guida.

Le emissioni da stoccaggio e movimentazioni prodotti (benzine, gasoli, oli combustibili, petroli, ecc..) rientrano nei limiti previsti dalle vigenti normative.

I serbatoi con prodotti aventi tensione di vapore > di 13 millibar a 20° C (benzine) sono dotati di tetto galleggiante e guarnizioni con doppie tenute.

Sono inoltre applicate le prescrizioni indicate nel punto D dell'allegato 3 delle linee guida.

Le emissioni diffuse di cui alle vasche API ed alle flange, valvole, pompe, rientrano anch'esse nel punto 8 dell'art. 3 delle linee guida e pertanto il loro contenimento viene ottenuto generalmente con procedure già a lungo sperimentate ed adottate.

IMPIANTI REALIZZATI O MODIFICATI DAL 1989 AD OGGI

Gli impianti costruiti o modificati dal 1989 ad oggi ed a cui sono stati rilasciati pareri ai sensi dell'art. 17 del D.P.R. n° 203 del 24-5-88.

- Impianto di recupero zolfo (Zolfo 3)
- Impianto di isomerizzazione di benzina leggera (Tip-Isosiv)
- Impianto di Visbreaker
- Risanamento ambientale Centrale Termoelettrica mediante installazione di due gruppi di cogenerazione costituiti da turbine a gas e caldaie a recupero (TG5-F300, TG6F400)
- Impianto Naphta Hydrobon
- Impianto produzione MTBE
- Impianto di Cracking catalitico (FCC)
- Impianto di recupero zolfo (Zolfo 2)
- Impianto Unicracker
- Impianto di produzione idrogeno
- Impianto lavaggio amminico

LOCALIZZAZIONE DEI CAMINI E DEI PUNTI DI RILEVAZIONE IN CONTINUO

I punti di emissione della raffineria sono i seguenti:

- | | | |
|------|--|--------------------------------|
| - 1 | camino impianti TOPPING 1, VACUUM; | <u>rilevazione in continuo</u> |
| - 2 | camino impianto RC2; | |
| - 3 | camino impianto RC2; | |
| - 4 | camino impianto RC2; | |
| - 5 | camino impianto FCC; | <u>rilevazione in continuo</u> |
| - 6 | camino impianto ALCHILAZIONE; | |
| - 7 | camino impianto ALCHILAZIONE; | |
| - 10 | camino impianti ZOLFI 2/3 SCOT; | |
| - 12 | camino impianto TURBINE; | |
| - 13 | camino impianti TOPPING 2, NAPHTA HYDROBON,
VISBREAKER, RC3, HDS2, HYDROCRAKER, IDROGENO; | <u>rilevazione in continuo</u> |
| - 14 | camino impianti TG5 - F300, TG6 - F400, CALDAIA; | <u>rilevazione in continuo</u> |
| - 15 | camino impianti TIP, ISOSIV, HDS1, HDS3. | |

La localizzazione dei punti di emissione è rappresentata nella seguente planimetria:



LIMITI ALLE EMISSIONI

Gli impianti costruiti o modificati a partire dal 1989 a cui sono stati prescritti limiti alle emissioni ai sensi dell'art. 17 del D.P.R. n° 203 del 24-5-88 sono elencati nella sottostante tabella:

Impianto

Autorizzazione del Ministero dell'Industria del Commercio
e dell'Artigianato D.M. 15263 del 12-4-91

VISBREAKER

Limite NOX = 500 mg/Nmc
Limite POLVERI = 80 mg/Nmc

Recupero zolfo (Zolfo 3)

Limite H2S = 10 mg/Nmc

NAPHTA HYDROBON

Limite NOX = 200 mg/Nmc

CENTRALE TERMOLELETTTRICA

*Turbogas e caldaia
(TG/5-F300)*

Analisi semestrali alle emiss.NOX
Limite NOX caldaia = 500/200 mg/Nmc (oil/gas)
Limite POLVERI caldaia = 80 mg/Nmc (oil)

*Turbogas e
caldaia (TG/6-F400)*

Analisi semestrali alle emiss.NOX
Limite NOX caldaia = 500/200 mg/Nmc (oil/gas)
Limite POLVERI caldaia = 80 mg/Nmc

Analisi semestrali NOX Impianto Tip-Isosiv
limite obiettivo NOX impianto Tip-Isosiv = 200 mg/Nmc

Autorizzazione del Ministero dell'Industria del Commercio
e dell'Artigianato prot. n° 680680 del 6-3-92

CRACKING CATALITICO

LimiteSO2 = 1700 mg/Nmc
Limite NOX = 500 mg/Nmc
Limite POLVERI = 50 mg/Nmc

Resa sezione Scot impianto Zolfo 2 > 99.5%
Limite H2S < 10 mg/Nmc

Autorizzazione del Ministero dell'Industria del Commercio
e dell'Artigianato prot. n° 695442 del 3-3-93

**UNICRACKER
PRODUZIONE IDROGENO
LAVAGGIO AMMINICO**

IMPIANTO IDROGENO
NOX = 200 mg/Nmc
POLVERI = 5 mg/Nmc
CO = 100 mg/Nmc

IMPIANTO UNICRACKER
NOX = 500 mg/Nmc
POLVERI = 80 mg/Nmc
CO = 200 mg/Nmc

Installazione di analizzatori in continuo
su camini S01, S05, S13 e S14

Valori massimi di emissione espressi in flusso di massa
dell'intera raffineria in condizioni di massimo carico
(10.000.000 tonn/anno) di petrolio distillato
SO2: 1163 Kg/h
NO2 863 Kg/h

METODI UTILIZZATI PER LA VALUTAZIONE DEL RISPETTO DEI VALORI LIMITE DI EMISSIONE.

I punti di emissione convogliate in atmosfera della raffineria sono:

- S01 camino impianti TOPPING 1, VACUUM;
- S02 camino impianto RC2;
- S03 camino impianto RC2;
- S04 camino impianto RC2;
- S05 camino impianto FCC;
- S06 camino impianto ALCHILAZIONE;
- S07 camino impianto ALCHILAZIONE;
- S10 camino impianti ZOLFI 2/3 SCOT;
- S12 camino impianto TURBINE;
- S13 camino impianti TOPPING 2, NAPHTA HYDROBON, VISBREAKER, RC3, HDS2, HYDROCRAKER, IDROGENO;

- S14 camino impianti TG5 - F300, TG6 - F400, CALDAIA;

- S15 camino impianti TIP, ISOSIV, HDS1, HDS3.

La raffineria, per il rispetto dei limiti sopra elencati e di quelli previsti dal D.M. 12/7/90, utilizza i seguenti modi di valutazione sistematica delle emissioni convogliate provenienti dagli impianti di combustione:

1) - Misure in continuo per le emissioni provenienti dai camini S01, S05, S13, S14, che costituiscono circa l'80 % delle emissioni totali, mediante apparecchiature per il monitoraggio in continuo dei seguenti

parametri:

- Biossido di zolfo;
- Biossido di azoto;
- Ossido di carbonio;
- Ossigeno;
- Polveri;
- Temperatura fumi;
- Portata fumi.

2) Calcolo stechiometrico dei valori di biossido di zolfo in base alla qualità e quantità del combustibile utilizzato;

3) Stima dei valori di emissione del biossido di azoto mediante l'applicazione della formula di "Woolrich";

4) Stima dei valori di emissione del particolato mediante l'applicazione di fattori di emissione;

5) La valutazione delle emissioni convogliate è supportata da analisi sperimentali effettuate periodicamente, nei punti di emissione indicati dalle prescrizioni regionali da parte di qualificati laboratori esterni, ed in alcuni casi dall' A.S.L. locale (Presidio Multizonale di Prevenzione).

SCHEMA DEL CICLO PRODUTTIVO DELLO STABILIMENTO

Il ciclo produttivo dello stabilimento è schematizzato nella seguente figura:

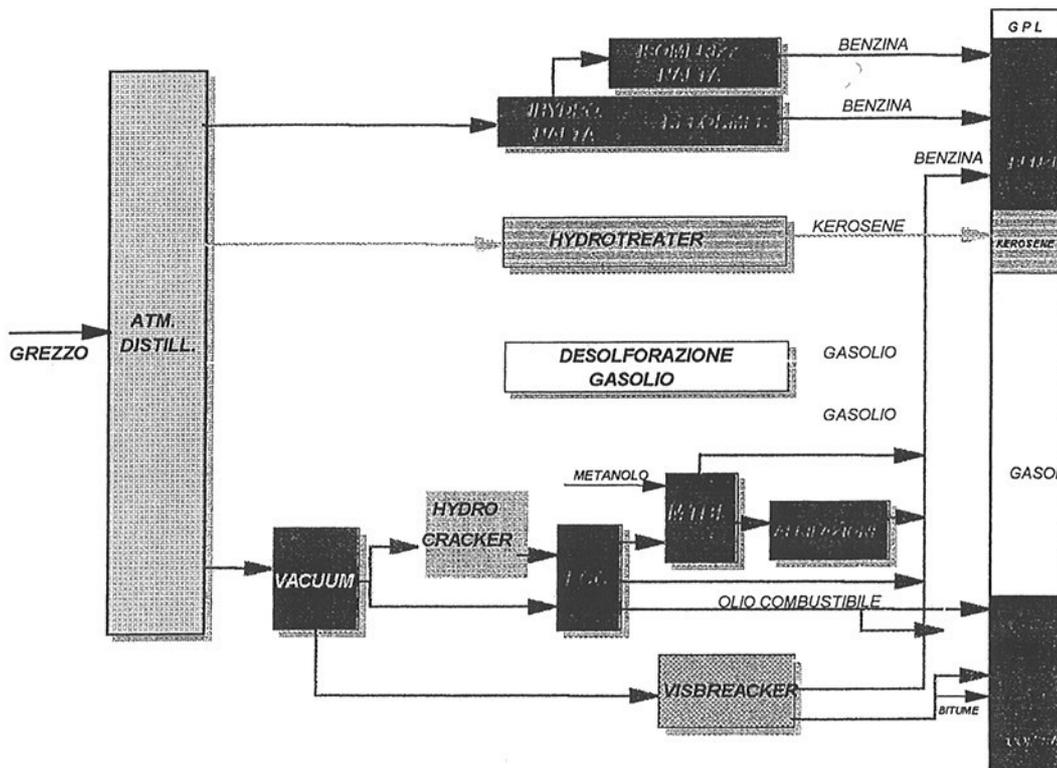


TABELLA RIASSUNTIVA DELLE EMISSIONI CONVOGLIATE DAGLI IMPIANTI DI RAFFINERIA

Nella sottostante tabella è riportato il bilancio delle emissioni di SO₂, CO, NO_x, e polveri nelle condizioni di massimo carico della raffineria (10.000.000 tonn/anno di grezzo lavorato).

Camino	Controllo in continuo	impianti	Tipologia impianto (*)	portata fumi a capacità max (Nm ³ /h)	Emissioni SO ₂ MAX (Kg/h)	Emissioni NO ₂ MAX (Kg/h)	Emissioni CO MAX (Kg/h)	Emissioni Polveri MAX (Kg/h)
S01	SI	Topping 1 Vacuum	Esistente Esistente	160,549	114.8	95.1	39.5	12.7
S02	NO	RC2	Esistente	7,657	0.1	2.9	1.9	0.6
S03	NO	RC2	Esistente	20,182	0.3	9.2	5	1.6
S04	NO	RC2	Esistente	20,182	0.3	9.2	5	1.6
S05	SI	FCC	Nuovo	158,800	208.0	74.4	39.5	7.5
S06	NO	Alchilazione	Esistente	9,750	0.1	3.9	2.4	0.7
S07	NO	Alchilazione	Esistente	9,750	0.1	3.9	2.4	0.7
S10	NO	Zolfi 2/3 Scot	Esistente	15,530	67.0	1.4	3.8	1.2
S12	NO	Turbine	Esistente	200,000	0.0	14.8	49	15.7
S13	SI	Topping 2 Naphtha Hydrobon Visbreaker RC 3 HDS 2 Hydrocracker Impianto Idrogeno	Esistente Nuovo Nuovo Nuovo Esistente Nuovo Nuovo	509,531	733.9	267.0	95.3	26.9
S14	SI	Centrale termoelettrica	Esistente	759,870	33.0	363.4	189.0	60.0
S15	NO	Tip Isosiv HDS1 HDS3	Nuovo Nuovo Esistente Esistente	62,054	2.0	18.3	15.2	4.9
				portata fumi a capacità max (Nm ³ /h)	Emissioni SO ₂ MAX (Kg/h)	Emissioni NO ₂ MAX (Kg/h)	Emissioni CO MAX (Kg/h)	Emissioni Polveri MAX (Kg/h)
Totale raffineria				1,933,855	1163	863	448	134

(*) Gli impianti **esistenti** sono quelli oggetto dei limiti di bolla mentre i **nuovi** sono quelli di nuova realizzazione o modificati ai sensi dell'art. 17 del DPR 24/5/88.

DESCRIZIONE ANALITICA DEI CICLI PRODUTTIVI DEGLI IMPIANTI

IMPIANTO RC 2 (Reformer catalitico) **Descrizione analitica del ciclo di lavorazione**

La funzione del Reformer catalitico è di innalzare il numero di ottano della benzina convertendo le paraffine e i nafteni in iso-paraffine e aromatici. La carica, costituita da benzina pesante desolforata, miscelata con idrogeno, viene preriscaldata a spese dei prodotti uscenti dall'ultimo reattore ed inviata ad un sistema costituito da un forno a tre sezioni ognuna delle quali è seguita da un reattore.

I prodotti in uscita dall'ultimo reattore vengono separati dall'idrogeno ed inviati alla colonna per la separazione del gas e del GPL dalla benzina stessa.

IMPIANTO FCC (Cracking catalitico) **Descrizione analitica del ciclo di lavorazione**

L'impianto di cracking catalitico a letto fluido è alimentato dai distillati pesanti provenienti dagli impianti Vacuum, Hydrocracker e Visbreaker e da residuo atmosferico da Dp 2; qui avviene la conversione di prodotti pesanti in prodotti leggeri. I principali prodotti sono costituiti da : gas, GPL, benzina, nafta, gasolio leggero e olio chiarificato. La carica, dopo un primo preriscaldamento con i prodotti in uscita, viene inviata al reattore dove si miscela col catalizzatore; in uscita dal reattore si hanno due correnti: il catalizzatore esausto che viene inviato al rigeneratore per la combustione del coke e i prodotti che vengono inviati alla colonna di frazionamento.

Le acque di processo, provenienti dalla condensazione del vapore di stripping, contenenti solfuri, fenoli e ammoniaca, vengono inviate agli impianti di stripping e poi al sistema di trattamento effluenti liquidi, nel quale i composti chimici vengono neutralizzati ed eliminati dall'acqua. Il raffreddamento finale dei prodotti è quasi esclusivamente ad aria. I fumi provenienti dal rigeneratore, dopo il recupero di calore che avviene nel CO Boiler, vengono inviati ad un precipitatore elettrostatico per l'abbattimento delle polveri, e infine al camino dell'impianto.

IMPIANTO ALKILAZIONE **Descrizione analitica del ciclo di lavorazione**

L'impianto di alchilazione produce una benzina ad alto numero d'ottano.

La carica, costituita da butileni da FCC e da isobutano proveniente dai gas saturi, viene miscelata con acido fluoridrico che funziona da catalizzatore e inviata nel reattore.

I prodotti in uscita, dopo una prima separazione dall'acido, vengono inviati al frazionamento dove l'alchilato viene separato da normal-butano e propano che sono inerti nella reazione.

IMPIANTO ZOLFI **Descrizione analitica del ciclo di lavorazione**

Gli impianti di recupero zolfo (zolfo 2 e zolfo 3) trattano i gas contenenti idrogeno solforato e ammoniaca provenienti dal lavaggio gas e SWS.

Il principio di funzionamento dei due impianti è analogo: l'idrogeno solforato è trasformato in zolfo elementare mentre l'ammoniaca è convertita in azoto e idrogeno. I gas residui vengono inviati al trattamento del gas esausto (SCOT) e poi in un forno inceneritore e da qui al camino. Lo zolfo viene raccolto in vasche e poi stoccato sia liquido che solido.

IMPIANTO CTE
(Centrale termoelettrica)

Descrizione analitica del ciclo di lavorazione

La Centrale Termoelettrica produce l'energia elettrica e il vapore di processo necessari alla Raffineria.

La centrale dispone di caldaie, turboalternatori a vapore e gruppi turbogas\caldaia a recupero.

Di questi ultimi, due sono a post combustione, costituiti ciascuno da una turbina a gas collegata a un alternatore per la produzione di energia elettrica, e una senza post combustione.

I fumi esausti caldi vengono inviati a una caldaia che produce vapore e da qui inviati al camino.

Il sistema di combustione è di tipo misto (olio combustibile + gas).

IMPIANTO TOPPING 2

Descrizione analitica del ciclo di lavorazione

La carica dell'impianto di distillazione atmosferica è costituita da petrolio greggio che, dopo un trattamento di dissalazione e un preriscaldamento a spese delle correnti uscenti dall'impianto stesso, viene inviato al forno e successivamente alle colonne di distillazione dove avviene la separazione dei prodotti (gas, virgin nafta, kerosene, gasolio, residuo atmosferico).

IMPIANTO NAFTA HYDROBON

Descrizione analitica del ciclo di lavorazione

La carica, costituita da benzine provenienti da Topping, FCC, Visbreaker e Hydrocracker, dopo un preriscaldamento a spese dei prodotti uscenti dal reattore, viene miscelata con idrogeno e inviata al reattore e quindi alla sezione di frazionamento.

IMPIANTO VISBREAKER

Descrizione analitica del ciclo di lavorazione

La carica dell'impianto Visbreaker è costituita dal prodotto di fondo della colonna Vacuum. Dopo un preriscaldamento a spese dei prodotti dell'impianto la carica è inviata al forno composto da due sezioni: una di preriscaldamento e l'altra di reazione, dove avviene il cracking termico vero e proprio.

L'uscita forno è inviata a una sezione di frazionamento costituita da una colonna topping e da una colonna vacuum dove vengono separati gas, benzina, gasolio, distillato pesante per cariche impianti di conversione e un residuo da inviare al pool olio combustibile. Le acque acide di processo provenienti dalla condensazione del vapore di stripping e dagli eiettori della colonna vacuum, sono inviati agli impianti di stripping acque acide.

IMPIANTO RC 3 (Reforming catalitico)

Descrizione analitica del ciclo di lavorazione

La funzione del Reformer catalitico è di innalzare il numero di ottano della benzina convertendo le paraffine e i nafteni in iso-paraffine e aromatici.

La carica, costituita da benzina pesante desolfurata, miscelata con idrogeno, viene preriscaldata a spese dei prodotti uscenti dall'ultimo reattore ed inviata ad un sistema costituito da un forno a tre sezioni ognuna delle quali è seguita da un reattore.

I prodotti in uscita dall'ultimo reattore vengono separati dall'idrogeno ed inviati alla colonna per la separazione del gas e del GPL dalla benzina stessa.

IMPIANTO UNICRACKER

Descrizione analitica del ciclo di lavorazione

La carica all'impianto Unicracker è costituita dai distillati pesanti provenienti dagli impianti Vacuum e Visbreaker. Nell'impianto avviene la conversione della carica in prodotti più leggeri, in particolare benzina, kerosene e gasolio. La conversione avviene mediante reazione con idrogeno sui idonei letti catalitici. Nel corso della reazione di Hydrocracking avviene anche la reazione di desolforazione con produzione di idrogeno solforato. Quest'ultimo lascia poi l'impianto Unicracker insieme al gas prodotto dall'impianto stesso e viene inviato al nuovo impianto di lavaggio amminico.

Le acque acide provenienti dall'impianto sono inviate agli impianti di trattamento acque acide in cui vengono rimossi l'idrogeno solforato e l'ammoniaca presenti, ed in seguito all'impianto di trattamento acque effluenti per la purificazione finale (Impianto Biologico).

IMPIANTO IDROGENO

Descrizione analitica del ciclo di lavorazione

L'impianto idrogeno produce l'idrogeno necessario alle reazioni che avvengono nell'impianto Unicracker.

La materia prima per la produzione dell'idrogeno è costituita da fuel gas di raffineria e GPL; L'idrogeno è prodotto ad alta purezza (circa 99,5%).L'impianto è suddiviso in:

- idrogenazione olefine e desolforazione gas;
- steam reforming;
- conversione dell'ossido di carbonio;
- purificazione dell'idrogeno tramite assorbimento su setacci molecolari.

IMPIANTO HDS2

(Desolforazione catalitica)

Descrizione analitica del ciclo di lavorazione

La carica, costituita prevalentemente da gasolio proveniente da topping, è miscelata con idrogeno e dopo un preriscaldamento a spese dei prodotti di reazione viene inviata al gruppo forno/reattore.

I prodotti in uscita, dopo la separazione dall'idrogeno, sono inviati alla sezione di separazione gas (stripper).

IMPIANTO ISOMERIZZAZIONE

(Tip-Isosiv)

Descrizione analitica del ciclo di lavorazione

L'impianto di Isomerizzazione (TIP) tratta idrocarburi leggeri a 5-6 atomi di carbonio (pentani ed esani).

Nel trattamento vengono convertiti i composti a catena lineare (normale) in composti a catena ramificata (Isomeri) che hanno un più alto numero di ottano.

La carica di benzina leggera desolforata viene preriscaldata e inviata al forno di reazione e da qui ai reattori in cui avviene la reazione parziale di isomerizzazione. L'effluente dei reattori viene inviato agli assorbitori che separano le normali dalle isoparaffine. La benzina isomerata prodotta viene infine separata da idrogeno, gas e GPL. L'impianto nafta Isosiv (ISOSIV) è l'unità di separazione degli esani normali e isomerati.

IMPIANTI HDS 1-HDS3
(Desolforazione catalitica Gasolio-Kerosene)
Descrizione analitica del ciclo di lavorazione

La carica dell'HDS 1, costituita da gasolio da topping, è miscelata con idrogeno e dopo un preriscaldamento a spese dei prodotti di reazione viene inviata al gruppo forno/reattore; i prodotti in uscita, dopo la separazione dell'idrogeno, vengono inviati alla sezione di separazione gas (stripper).

L'HDS 3 è un'unità di desolforazione catalitica, che tratta Kerosene da Topping per renderlo idoneo al suo impiego in aviazione. La carica dell'impianto, dopo un primo preriscaldamento con i prodotti di reazione, viene inviata al forno per raggiungere la temperatura necessaria di reazione; all'uscita del forno la carica entra nel reattore in cui avviene la reazione di desolforazione. I prodotti in uscita, dopo la separazione dall'idrogeno, sono inviati alla sezione di separazione gas (stripper).

IMPIANTO MTBE
Descrizione analitica del ciclo di lavorazione

L'impianto produce MTBE (metil-ter-butil-etero), composto ossigenato alto ottanico, che viene introdotto nelle benzine in sostituzione del piombo.

L'MTBE viene ottenuto per sintesi dell'alcool metilico (metanolo) con isobutilene.

La carica dell'impianto è costituita da una corrente olefinica, ricca di isobutilene, proveniente dall'impianto FCC, e da metanolo che perviene in Raffineria da altri stabilimenti.

La reazione di formazione di MTBE avviene ad una velocità relativamente elevata e in condizioni blande di temperatura in presenza di un catalizzatore composto da una resina a scambio ionico.