

IMPIANTO PLATFORMING- MODALITÀ RIGENERAZIONE CATALIZZATORE

Con cadenza annuale viene effettuata la rigenerazione del catalizzatore dell'impianto "Platforming" secondo lo schema tipico UOP (vedi allegato) .

Il circuito di rigenerazione si realizza con l'aggiunta di tubazioni speciali connesse al circuito principale.

La procedura seguita è quella indicata dal "licenziatario" UOP (vedi schema allegato), viene di seguito descritta:

Descrizione della rigenerazione

Principali fasi

Il Carbon Burn è la prima fase della rigenerazione ed ha lo scopo di rimuovere il coke che si è depositato sul catalizzatore durante la marcia.

Si tratta di una combustione controllata condotta ad una temperatura di 385 °C e con una percentuale di ossigeno in ingresso ai tre reattori al massimo pari a 0,9% che si ottiene inviando aria per circa 1100 kg/h al primo reattore e circa 950 kg/h al terzo reattore.

Durante questa fase si inietta percloroetilene in ingresso al primo e terzo reattore (circa 2500 kg totali) al fine di mantenere sul catalizzatore un rapporto H₂O/Cloro pari a 20 sul primo reattore ed a 30 sul terzo.

Per proteggere l'unità da fenomeni corrosivi a seguito dell'iniezione di percloroetilene i fumi vengono lavati con una soluzione sodica iniettata a monte dell'airfin e ricircolata dal separatore finale, il pH dell'acqua, drenata a circa 25°C dal separatore, viene controllato frequentemente per essere mantenuto intorno a 7,5-8.

Mediante tubi Draeger si analizza il contenuto di HCl (circa 100 ppm) ed SO₂ (circa 20 ppm max) nella fase gas (fumi) in uscita ai tre reattori (ricordiamo che il Carbon Burn è condotto in corrente d'azoto). Il Carbon Burn è condotto in parallelo sul primo e sul terzo reattore ed in serie sul secondo ed ha una durata media pari a circa 72 ore.

Dopo la fase di Carbon Burn, si procede alle *attività manutentive* previste sulla sezione reazione del Platforming.

A valle della manutenzione si procede al Proof Burn ossia al ripristino delle condizioni del CB al fine di verificare eventuale combustione residua (tale fase dura circa 15 ore, includendo anche il tempo necessario per portare le temperature a 510 °C uscita reattori per la fase di ossidazione).

L'Ossidazione del catalizzatore ha lo scopo di raggiungere uno stato di ossidazione ottimale dei metalli attivi del catalizzatore e di assicurare la completa dispersione del platino sul catalizzatore stesso.

Tale fase è condotta a circa 510 °C in uscita reattori, mantenendo una percentuale di ossigeno in ingresso al primo e terzo reattore pari al 10% massimo (in questa fase l'aria circa 600 kg/h vengono inviati esclusivamente in ingresso al primo reattore).

Si inietta percloroetilene in ingresso al primo e terzo reattore (circa 500 kg) per mantenere sul catalizzatore un rapporto H₂O/Cloro pari a 20 sul primo reattore ed a 30 sul terzo.

Analogamente al Carbon Burn anche durante questa fase i fumi vengono lavati con la soluzione sodica attraverso lo stesso circuito e con gli stessi controlli del pH dell'acqua drenata e di contenuto di HCl ed SO₂ in fase gas fumi.

La fase di ossidazione dura 16 ore ed alla fine di questa fase si campiona il catalizzatore per verificare che sia bianco crema, indice dell'avvenuta dispersione del platino (se fosse grigio occorrerebbe proseguire con l'ossidazione).

Dopo la fase di ossidazione si procede ai lavaggi del separatore di reazione per rimuovere i residui delle reazioni di neutralizzazione (tale fase dura circa 7 ore).

I lavaggi devono essere condotti a 510 °C (temperatura della fase di ossidazione) perchè se fosse condotto a basse temperature il catalizzatore assorbirebbe eccessive quantità d'acqua che potrebbero causare perdite di cloro durante le successive fasi di riduzione e start-up.

Dopo la fase di lavaggio si procede al raffreddamento della massa catalitica fino a 200 °C allorché si ferma il compressore e si deprime l'unità per la rimozione dei pezzi speciali utilizzati durante la rigenerazione (la fase di raffreddamento dura circa 8 ore).

Con la rimozione dei pezzi speciali termina la fase di rigenerazione vera e propria ed iniziano le successive fasi di attivazione del catalizzatore ed allo start up dell'impianto

Le fasi di Carbon Burn, Ossidazione e successiva Riduzione sono condotte ad una pressione pari a circa 10 kg/cm².

Consumo di promotore organico clorurato

Attualmente, durante la rigenerazione si consuma Percloroetilene per circa 3000 kg (totali tra Carbon Burn ed Ossidazione) pari a circa l'1% peso del catalizzatore (il percloroetilene impiegato ha una densità di 1,63 kg/lt, un contenuto di carbonio pari al 14,5% e di cloro pari all'85,5%).

La soluzione sodica utilizzata in totale per il lavaggio dei fumi è pari a circa 1.500 m³.

Analisi sulla presenza di diossine

Sono state eseguite specifiche indagini per la determinazione delle diossine.

In particolare sono state effettuate indagini volte alla valutazione delle eventuali ricadute di diossine nell'area ambiente dell'impianto ed un'indagine volta a valutare l'eventuale presenza di diossine nelle acque di lavaggio dei fumi.

I risultati scaturiti da tali indagini mostrano concentrazioni di diossine in linea con quanto previsto nella bibliografia in merito a tali monitoraggi.

In particolare, i risultati analitici delle indagini sul monitoraggio dell'aria ambiente, riportate in Appendice 2, mostrano concentrazioni di diossine ben al di sotto dei valori di riferimento individuati, pari a :

Valori di riferimento e confronto [pgTE/Nmc]	
USA zona costiera	0,1
Germania zona industriale	1,6
Giappone zona urbana	1,46

Tabella 1

I risultati analitici dell'indagine effettuata per valutare l'eventuale presenza di diossine nelle acque di lavaggio dei fumi (v. Appendice 3) mostrano valori di concentrazione del tutto in linea con il range individuato dal Bref per le raffinerie (§ 3.6, pag. 107), compreso tra **0.1pg - 57.2 ng**.

APPENDICE 1

SCHEMA RIGENERAZIONE PLATFORMING UOP

Figure XIII-12

Fixed Bed Platforming Catalyst Regeneration Procedure Outline

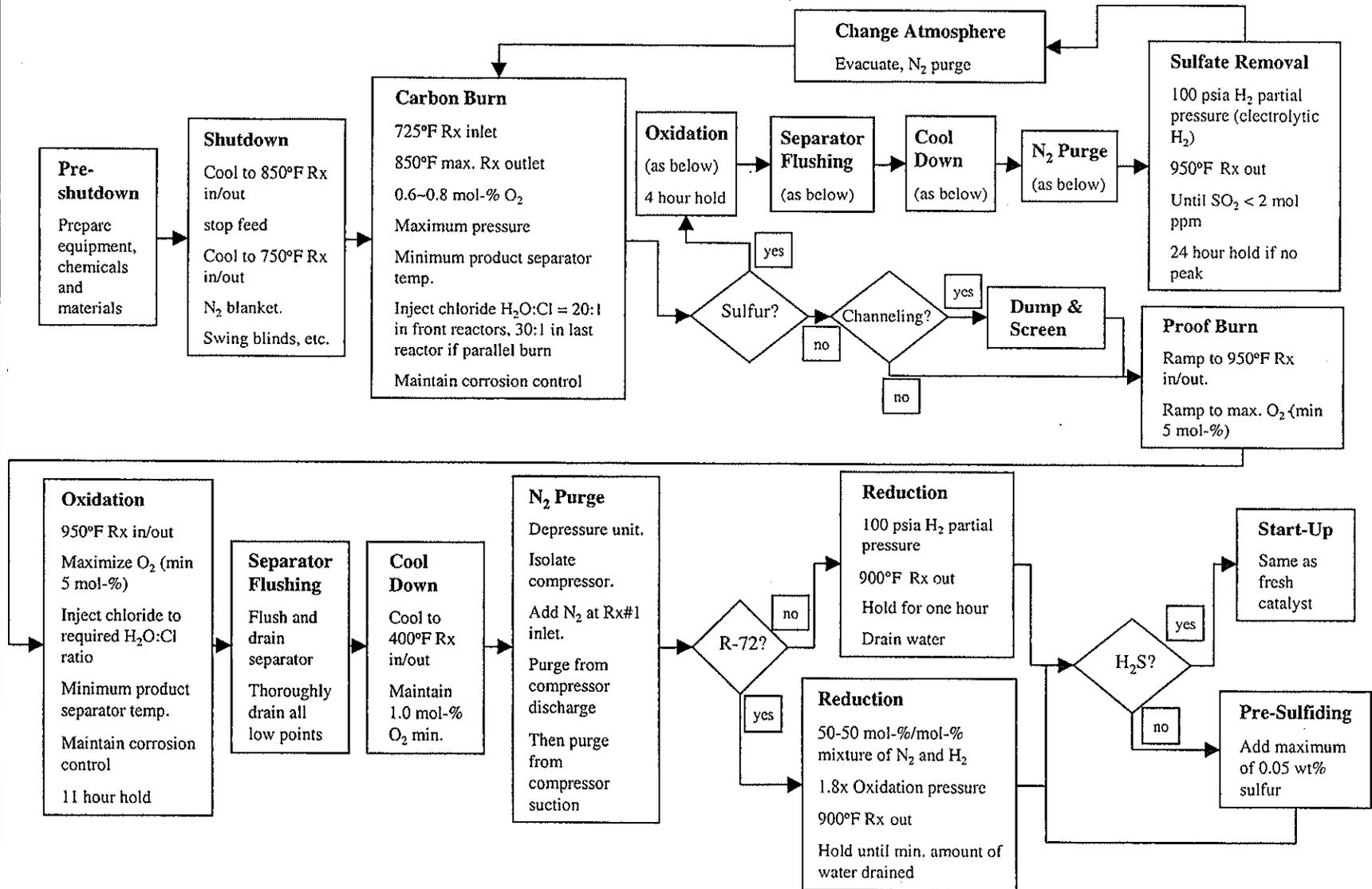


Figure XIII-19
Regeneration Piping Locations

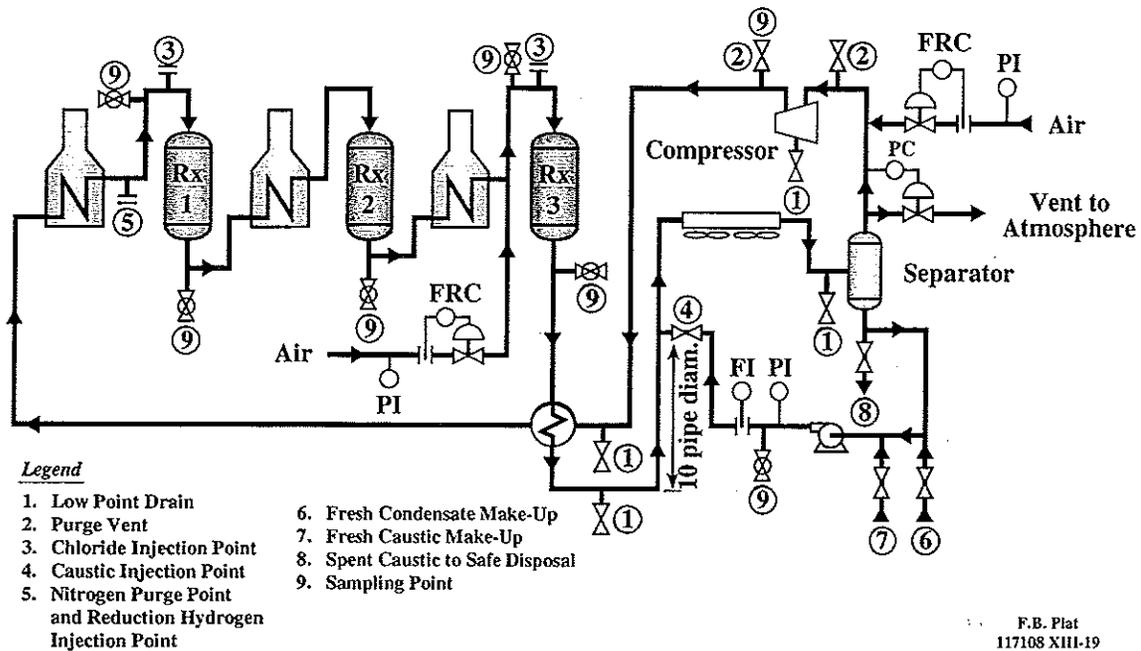
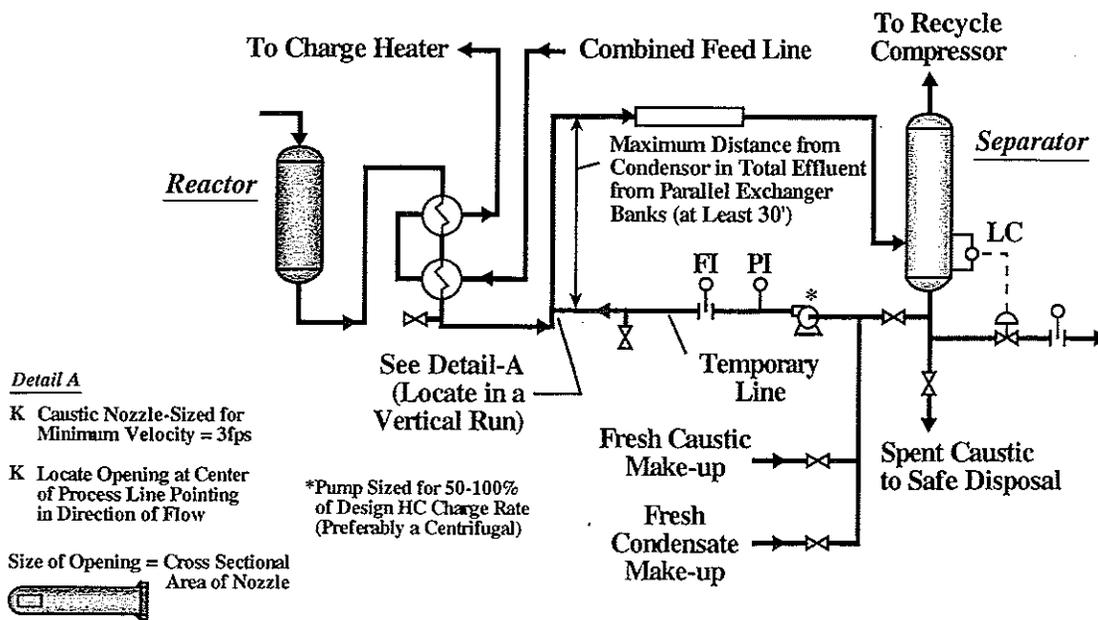


Figure XIII-20
Caustic Circulation System for Regeneration



APPENDICE 2

RISULTATI ANALITICI NELL'ARIA AMBIENTE



API Raffineria di Ancona
Via Flaminia n°685
60015 Falconara M.ma (AN)

*INDAGINE DI CAMPO FINALIZZATA ALLA
DEFINIZIONE DEI PARAMETRI SIGNIFICATI IPPC.*

*DETERMINAZIONE DI MICROINQUINANTI ORGANOCLOPURATI
DURANTE LA FASE DI REFORMING CATALITICO
PRESSO L'IMPIANTO PLATFORMING
DELLA RAFFINERIA API DI FALCONARA MARITTIMA*



Ancona 11/02/03





Spett.le

API Raffineria di Ancona

Via Flaminia n°685

60015 Falconara M.a (AN)

Ancona 11/02/03

OGGETTO

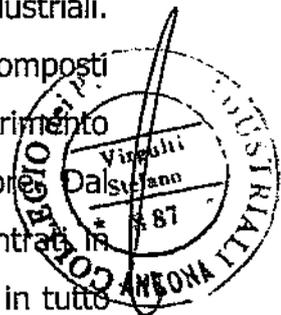
Indagine di campo finalizzata alla determinazione di microinquinanti organoclorurati durante la fase di reforming catalitico presso l'impianto Platforming della Raffineria API S.p.A. di Falconara M.ma.

PREMESSA

Facendo seguito a specifica richiesta della Raffineria API, è stato effettuato il giorno 14 novembre 2002 un monitoraggio volto alla determinazione dell'eventuale presenza in aria ambiente di diossine (PCDD-PCDF) che si potrebbero formare durante la fase di rigenerazione del catalizzatore (reforming catalitico). Tale operazione (reforming semirigenerativo), eseguita ogni 7-8 mesi onde assicurare l'efficienza del catalizzatore presente nell'impianto di Platforming, può dar luogo infatti ad emissioni diffuse contenenti, tra gli altri, microinquinanti organoclorurati.

CONCLUSIONI

Dal momento che il processo in esame dà luogo ad emissioni diffuse, non è possibile far riferimento, nell'analisi dei risultati ottenuti, al limite di 10 µg/Nmc previsto dal D.M. del 12/07/1990 per le emissioni convogliate provenienti da impianti industriali. Inoltre, non essendo presente alcun limite o norma nazionale relativa ai composti organoclorurati in aria ambiente, per la valutazione dei risultati si è fatto riferimento ai valori presenti in bibliografia ed in modo particolare alla Bref di settore. In confronto emerge che i valori di concentrazione sono minori a quelli riscontrati in altre raffinerie. Le basse concentrazioni di PCDD-PCDF rinvenute sono infatti in tutto





RISULTATI

I valori di concentrazione di PCDD-PDCF riscontrati sono illustrati nella tabella in allegato 1.

In essa oltre ai valori di concentrazione delle sostanze singole viene espressa la concentrazione totale [TE (EQUIVALENTE TOSSICO)] delle diossine e dei furani, calcolata come indicato dalla Direttiva CEE/CEEA/CE n° 76 del 04/12/2000.

VALORI DI RIFERIMENTO E CONFRONTO

(i valori sono espressi in pg TE/Nmc)

USA zona costiera	0,1
Germania zona industriale	1,6
Giappone zona urbana	1,46

Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries:

Emissioni di diossine misurate in 4 raffinerie del Belgio (in pg TE/Nmc):

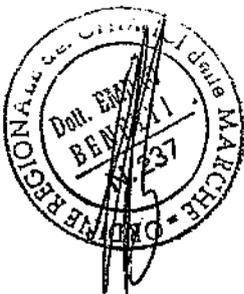
▪ Raffineria n.1	< 100-130
▪ Raffineria n.2	3300-6700
▪ Raffineria n.3	< 10
▪ Raffineria n.4	





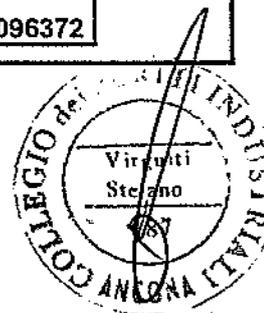
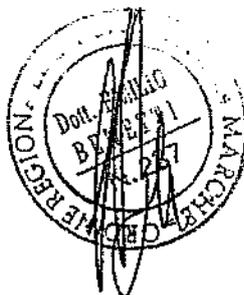
ALLEGATO 1

RISULTATI ANALITICI





A.P.I. Raffineria di Ancona	
Data prelievo	14-nov-02
Temperatura esterna (°C)	19
Pressione (hPa)	1004
Reperto	Platforming
Posizione (rispetto alla planimetria)	1
Volume campionato normalizzato (Nmc)	237,6
CONCENTRAZIONE DEI DIVERSI COMPOSTI IN pg/Nmc	
	pg/Nmc
1,2,3,7,8- TCDD	4,00E-02
1,2,3,7,8-PCDD	4,63E-02
1,2,3,4,7,8-HxCDD	3,79E-02
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3,54E-02
1,2,3,7,8,9-HxCDD	9,05E-02
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,52E-02
OCDD	3,79E-03
2,3,7,8-TCDF	9,26E-03
1,2,3,7,8,-PCDF	6,31E-03
2,3,4,7,8-PCDF	6,94E-02
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2,78E-02
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,53E-02
2,3,4,6,7,8-HxCDF	7,58E-03
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2,78E-02
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2,53E-02
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	6,31E-03
OCDF	4,21E-04
TE	0,096372





API Raffineria di Ancona
Via Flaminia n°685
60015 Falconara M.ma (AN)

*INDAGINE DI CAMPO FINALIZZATA ALLA
DEFINIZIONE DEI PARAMETRI SIGNIFICATI IPPC.
DETERMINAZIONE DI MICROINQUINANTI ORGANOCLORURATI
DURANTE LA FASE DI REFORMING CATALITICO
PRESSO L'IMPIANTO PLATFORMING
DELLA RAFFINERIA API DI FALCONARA MARITTIMA*



Ancona 04/03/04





OGGETTO

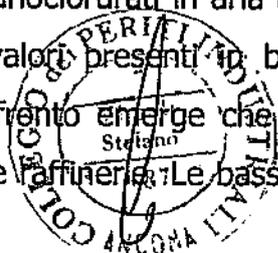
Indagine di campo finalizzata alla determinazione di microinquinanti organoclorurati durante la fase di reforming catalitico presso l'impianto Platforming della Raffineria API S.p.A. di Falconara M.ma.

PREMESSA

Facendo seguito a specifica richiesta della Raffineria API, è stato effettuato il giorno 4 marzo 2004 un monitoraggio volto alla determinazione dell'eventuale presenza in aria ambiente di diossine (PCDD-PCDF) che si potrebbero formare durante la fase di rigenerazione del catalizzatore (reforming catalitico). Tale operazione (reforming semirigenerativo), eseguita ogni 7-8 mesi onde assicurare l'efficienza del catalizzatore presente nell'impianto di Platforming, può dar luogo infatti ad emissioni diffuse contenenti, tra gli altri, microinquinanti organoclorurati.

CONCLUSIONI

Dal momento che il processo in esame dà luogo ad emissioni diffuse, non è possibile far riferimento, nell'analisi dei risultati ottenuti, al limite di 10 µg/Nmc previsto dal D.M. del 12/07/1990 per le emissioni convogliate provenienti da impianti industriali. Inoltre, non essendo presente alcun limite o norma nazionale relativa ai composti organoclorurati in aria ambiente, per la valutazione dei risultati si è fatto riferimento ai valori presenti in bibliografia ed in modo particolare alla Bref di settore. Dal confronto emerge che i valori di concentrazione sono minori a quelli riscontrati in altre raffinerie. Le basse concentrazioni di PCDD-PCDF rinvenute sono infatti in tutto

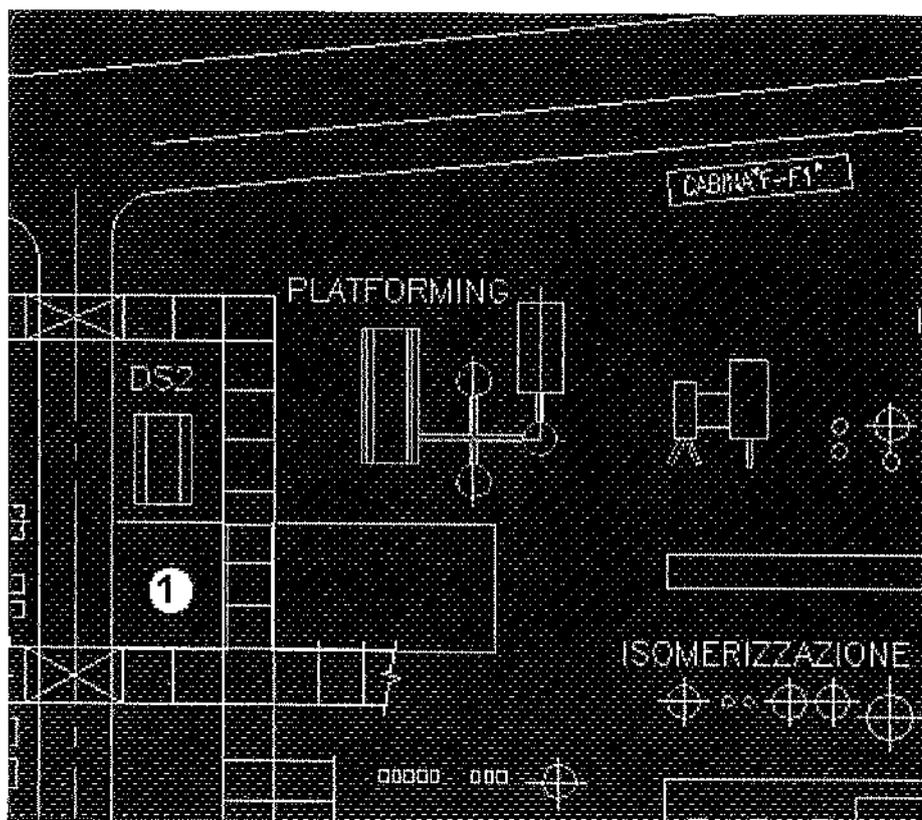




paragonabili a quelle rinvenute in USA nella zona costiera, inferiori di un fattore 10 rispetto a quelle generalmente rinvenute nelle zone industriali delle aree urbane.

AREA DI STUDIO

La stazione di campionamento (n.1) è indicata nella seguente planimetria:



MATERIALI E METODI

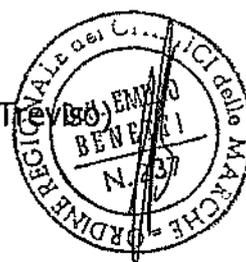
Sia la fase di campionamento che la fase analitica sono state condotte attenendosi alle metodiche ufficiali in vigore:

- il campionamento è stato eseguito secondo la metodica EPA TO-9A dal Centro Assistenza Ecologica S.r.l. di Ancona in possesso delle seguenti certificazioni e autorizzazioni:



Accreditato SINAL per conformità alle norme di qualità UNI CEI EN 45001;
Accreditato SINCERT per conformità alle norme ISO 9001.

la determinazione è stata effettuata da CHELAB S.r.l. di Resana (Treviso) seguendo il metodo indicato nella norma EPA-1613/94.





RISULTATI

I valori di concentrazione di PCDD-PDCF riscontrati sono illustrati nella tabella in allegato 1.

In essa oltre ai valori di concentrazione delle sostanze singole viene espressa la concentrazione totale [TE (EQUIVALENTE TOSSICO)] delle diossine e dei furani, calcolata come indicato dalla Direttiva CEE/CEEA/CE n° 76 del 04/12/2000.

VALORI DI RIFERIMENTO E CONFRONTO

(i valori sono espressi in pg TE/Nmc)

USA zona costiera	0,1
Germania zona industriale	1,6
Giappone zona urbana	1,46

Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries:

Emissioni di diossine misurate in 4 raffinerie del Belgio (in pg TE/Nmc):

▪ Raffineria n.1	< 100-130
▪ Raffineria n.2	3300-6700
▪ Raffineria n.3	< 10
▪ Raffineria n.4	< 10





ALLEGATO 1

RISULTATI ANALITICI





A.P.I. Raffineria di Ancona	
Data prelievo	4-mar-04
Temperatura esterna (°C)	9,4
Pressione (hPa)	1014
Umidità (hPa)	58%
Reparto	Platforming
Posizione (rispetto alla planimetria)	1
Volume campionato normalizzato (Nmc)	289,7
CONCENTRAZIONE DEI DIVERSI COMPOSTI IN pg/Nmc	
	pg/Nmc
2,3,7,8- tetracdd	< 6,90E-03
1,2,3,7,8-pentacdd	< 6,90E-03
1,2,3,4,7,8-esacdd	< 6,90E-03
1,2,3,6,7,8-esacdd	< 6,90E-03
1,2,3,7,8,9-esacdd	< 6,90E-03
1,2,3,4,6,7,8-eptacdd	< 6,90E-03
Octacdd	< 6,90E-03
2,3,7,8-tetracdf	< 6,90E-03
1,2,3,7,8,-pentacdf + 1,2,3,4,8,-pentacdf	< 6,90E-03
2,3,4,7,8-pentacdf	< 6,90E-03
1,2,3,4,7,8-esacdf + 1,2,3,4,7,9-esacdf	< 6,90E-03
1,2,3,6,7,8-esacdf	< 6,90E-03
2,3,4,6,7,8-esacdf	< 6,90E-03
1,2,3,7,8,9-esacdf	< 6,90E-03
1,2,3,4,6,7,8-eptacdf	< 6,90E-03
1,2,3,4,7,8,9-eptacdf	< 6,90E-03
Octacdf	< 6,90E-03
TE	< 0,006903



APPENDICE 3

RISULTATI ANALITICI NELLE ACQUE DI LAVAGGIO FUMI



Centro Assistenza
Ecologica S.r.l.

Via Caduti del Lavoro, 24/i - 60131 ANCONA - Tel. 071.290201 - Fax 071.2867654
www.ecocae.it - E-mail: ecocae@ecocae.it

Iscr. Reg. Imprese AN n. 7929 - R.E.A. AN n. 77660 - Partita IVA n. 00408140424 - Capitale Sociale Euro 10.000 i.v.

Spett.le

API RAFFINERIA DI ANCONA SpA
Via Flaminia, 685
60015 FALCONARA MARITTIMA (AN)

Rapporto di Prova N. 2754/2008

Ancona 09/05/08

Numero campione:	2.754	Data ricevimento:	08/04/08	Data inizio prove:	10/04/08	Data termine prove:	29/04/08
Categoria Merceologica:	ALTRE ACQUE						
Prodotto dichiarato:	Acqua di processo						
Descrizione Campione:	Acqua di abbattimento da platforming						
Etichetta:							
Descrizione Sigillo:							
Quantità Campione:	3 litri	Restituzione Campione:	No				
Imballaggio:							
Campionato presso:							
Prelevato da:	Andrea Bolognini						
Procedura Campionamento:	APAT IRSA CNR 1030 Man 29/2003	Data di Campionamento:	08/04/08				
Trasportato da:	Andrea Bolognini						

I risultati delle prove si riferiscono esclusivamente al campione di cui al presente rapporto di prova.
Il rapporto di prova non può essere riprodotto parzialmente.

Nome Prova e metodo analitico

Nome Prova e metodo analitico	Valore/u.m.	Annotazioni
PCDD/PCDF EPA 1613 : 1994		
somma delle PCDD/PCDF (upper bound) TEQ (WHO)	0,46 ng/l	
somma delle PCDD/PCDF (lower bound) TEQ (WHO)	0,46 ng/l	

Il Responsabile di Laboratorio
Don. Simone Gigeomelli