

A cura della

**COMMISSIONE ENERGIA E QUALITA' DELL'ARIA (C.E.Q.A.) di  
Legambiente Gela**



**LEGAMBIENTE  
Gela**

**REPORT**

**L'EMERGENZA AMBIENTALE E SANITARIA  
DI GELA**

Redazione e coordinamento dr. Fabrizio Nardo

*Gela, mercoledì 6 dicembre 2006*



## **LEGAMBIENTE Gela**

### **Abstract**

*Le raffinerie rappresentano un mix di impianti e processi tecnicamente e tecnologicamente complessi. Esse notoriamente sono classificate ad elevati rischi di incidenti. Significative ricadute sanitarie sono già state riscontrate nelle popolazioni circostanti e ricadute ambientali nei territori che le ospitano. Il monitoraggio ambientale e sanitario-epidemiologico è da anni divenuto buona consuetudine per salvaguardare la salute pubblica e ambientale. Riscontrare mortalità e patologie al di sopra delle medie nazionali è plausibile. Quando però i dati epidemiologici indicano valori significativamente superiori ad altri territori dove insistono egualmente raffinerie, l'allarme è doveroso oltre che spontaneo. È questo il caso di Gela. Esiste dunque una criticità ambientale e sanitaria a Gela che va oltre i dati attesi.*

*Unico elemento macroscopico che distingue lo stabilimento petrolchimico di Gela dal resto dell'Italia è l'incenerimento per usi energetici di coke da petrolio, noto come pet-coke. Uno studio scientifico condotto dal Dipartimento di Chimica e Fisica della Terra dell'Università degli Studi di Palermo hanno dimostrato la stretta relazione tra la presenza di sostanze cancerose e teratogene nel territorio di Gela e l'incenerimento di pet-coke nella Centrale TermoElettrica di servizio alla raffineria di Gela.*

*Appare chiaro che al fine di ridurre l'impatto sanitario sulle popolazioni della Piana di Gela occorre tempestivamente trovare soluzioni tecniche in grado di fornire alternative ambientalmente ed economicamente valide all'incenerimento di pet-coke.*

*Sono state individuate due soluzioni tra esse alternative:*

- 1. upgrade della raffineria per introduzione della tecnologia EST (Eni Slurry Technology) che evita la produzione di pet-coke incrementando le rese in gasoli e benzine del 14% e quindi rendendo inutile l'impianto di coking;*
- 2. sostituzione delle attuali caldaie, impiegate nella CTE, con un sistema di gassificazione del pet-coke mediante processo GTL (Gas To Liquid) sviluppato da Eni Tecnologie e l'istituto di ricerche francese IFP. In questo caso dalla gassificazione del pet-coke si otterrebbero benzine e gasoli, migliorando le rese dell'intera raffineria di circa il 13 % in prodotto pregiato.*

Nella determinazione delle soluzioni citate, si è tenuto in considerazione oltre ai benefici ambientali e sanitari anche gli aspetti tecnologici ed economici. Infatti, tali soluzioni migliorerebbero la competitività tecnologica ed economica della raffineria di Gela, garantendone un ulteriore sviluppo con positive ricadute occupazionali. Inoltre, le tecniche e tecnologie necessarie all'implementazione delle soluzioni indicate da Legambiente, sono state sviluppate dai centri di ricerca dell'ENI, stessa. Non chiediamo altro di implementare a Gela le migliori tecniche di cui ENI già dispone!



## LEGAMBIENTE Gela

### Introduzione

Nel 1960, con la scoperta di alcuni pozzi di petrolio ebbe inizio la costruzione dello stabilimento petrolchimico di Gela. Completato nel 1962, ha subito varie espansioni. Oggi, collocata ad est dalla città tra il fiume Gela (a ovest), la spiaggia (a sud) e un'ampia area agricola (ad est), la raffineria di Gela, tra le più grandi di Europa, si estende su una superficie di 5.000 km<sup>2</sup> ripartiti in 28 isole e 6 aree attrezzate. Il collegamento via mare è fornito da un pontile con diga di protezione lungo circa 2.900 m e largo 10 m, consente l'attracco simultaneo di 6 petroliere. Un sistema di boe a 5.400 m dalla costa è riservato a navi fino a 80.000 t<sup>1</sup>. Il petrolchimico di Gela è un complesso di grandi dimensioni che ospita varie società, tra cui Raffineria di Gela, Polimeri Europa, Syndial, Enichem, Agip Petroli, ecc. Lo stabilimento, nel complesso, lavora circa 5,5 milioni t/a di greggio e residui, oltre al metano proveniente via gasdotto da Gagliano (Enna) e dall'Algeria. I servizi fondamentali utilities ed il fabbisogno energetico (Centrale Termo-Elettrica, CTE) sono forniti da Agip Petroli. La CTE, costituita da 5 caldaie di cui 3 multicomustibile (compreso combustibile solido), ha una potenza termica nominale di 1691 MW termici<sup>2</sup> (252 MWe). Unico caso in Italia, la CTE è autorizzata all'impiego di pet-coke. Nella CTE vengono inceneriti, tra l'altro circa 900.000 t/a di pet-coke (oltre 2500 t/g), a cui corrispondono, nonostante il sistema di abbattimento SNOX, emissioni pari a 13.000 t/a di SO<sub>2</sub> e 3.300 t/a di NO<sub>x</sub><sup>2</sup>. L'autorizzazione all'utilizzo di pet-coke è stata di fatto concessa per decreto (DL n.22/2002).

Il complesso industriale impiega circa 1.800 persone a cui si sommano oltre 1.500 addetti dell'indotto.<sup>1</sup>

### Il pet-coke

Con il termine coke di petrolio, o pet-coke, si indica il residuo solido che si ottiene dal *coking*, un processo di raffineria nel quale, mediante piroschissione e successive reazioni di ricombinazione, frazioni petrolifere pesanti vengono convertite in prodotti leggeri (gas e benzine), distillati medi e coke residuo. Esistono tre tipi di *coking* con i quali, in funzione delle caratteristiche dell'alimentazione e del tipo di impianto stesso, si possono produrre varie tipologie di coke di petrolio qualitativamente diverse l'una dall'altra. Il pet-coke, seppur generato da ponderate scelte impiantistiche e di processo, viene molto spesso considerato un inevitabile quanto indesiderato sottoprodotto della raffinazione del petrolio.

Storicamente l'interesse riposto dall'industria petrolifera nel processo di produzione del pet-coke (il *coking*) risiede soprattutto nella capacità di tale processo di valorizzare i residui di raffineria (principalmente dai frazionamenti sottovuoto), riducendone la quantità e producendo da essi prodotti leggeri più pregiati. Di fatto il principale valore economico del *coking* consiste innanzitutto nella sua capacità di convertire frazioni pesanti di scarso valore in frazioni leggere, che possono poi essere incorporate in combustibili più pregiati, quali benzine o gasoli, mentre scarso interesse commerciale, soprattutto ai fini di un eventuale impiego come fonte energetica, è sempre stato attribuito al coke residuo, il quale, peraltro, se non

<sup>1</sup> I dati sono fonte della Polimeri Europa

<sup>2</sup> Fonte Ministero dell'Ambiente



## LEGAMBIENTE Gela

opportunamente utilizzato potrebbe rappresentare un materiale di difficile smaltimento e di non poche problematiche ambientali. D'altro canto, se si esclude il particolare utilizzo nell'industria cementifera, l'impiego del coke di petrolio come combustibile, seppur incentivato dall'elevato potere calorifico che lo caratterizza, ha sempre destato molte perplessità soprattutto in relazione all'elevato contenuto di zolfo, di metalli pesanti e idrocarburi policiclici aromatici (IPA) che lo contraddistinguono ed al conseguente impatto ambientale che ne sarebbe derivato.

Il coking trova maggiore successo nelle raffinerie nord-americane, mentre nel resto del mondo si preferisce valorizzare i residui pesanti di raffinazione mediante processi *visbreaking* e *hydrocracking*, da cui si ottiene olio combustibile, anzichè pet-coke, come sottoprodotto.

Il *coking*, semplificando, può essere considerato un processo di *cracking* in condizioni operative più morbide, con la particolarità che i prodotti di reazione sono tenuti nelle condizioni di *cracking* per un tempo piuttosto lungo. Esistono tre tipi di *coking*: fluido (*fluid coking*), ritardato (*delayed coking*), e flessibile (*flexicoking*).

Il processo di raffinazione mediante il quale, attraverso una serie di operazioni fisiche e altre di carattere chimico, dal petrolio grezzo si ottiene una vasta gamma di prodotti commerciali (benzine, gasoli, ecc.) tende a concentrare zolfo, metalli pesanti come vanadio e nichel, considerati contaminanti nocivi, nelle frazioni più pesanti e nei residui. Di conseguenza anche nel coke di petrolio, che in pratica rappresenta il residuo del *coking*, si accumulano tutti quegli elementi indesiderabili, in particolare proprio zolfo e metalli pesanti, già presenti nel greggio di partenza.

La tabella seguente (tabella 1) illustra la tipica composizione media di pet-coke e i range di variabilità per singolo elemento calcolati su circa 500 campioni di coke di petrolio caratterizzati<sup>3</sup>. Seppur la tabella riporta un valore massimo di zolfo inferiore al 7%, vi sono casi particolari, come quello della raffineria di Gela, dedicati alla raffinazione di petroli ricchi di zolfo in cui il contenuto di zolfo nel pet-coke possa essere sensibilmente superiore. Si ritiene che la maggior parte dello zolfo sia presente come zolfo organico legato alla matrice carboniosa del coke di petrolio<sup>4</sup>. Bisogna tuttavia rilevare che la struttura di tali composti, anche per la complessità e la variabilità composizionale del petcoke stesso, rimane tuttora largamente sconosciuta. Oltre allo zolfo organico in alcuni casi sono state riscontrate anche modeste presenze di solfati, zolfo piritico e zolfo elementare.

Tabella 1 – caratteristiche medie del pet-coke

PROPRIETA'	MIN	MAX	MEDIA
Ceneri (% m/m)	0,20	5,0	1,16
Materie volatili (% m/m)	9,74	16,74	13,07
Carbonio (% m/m)	82,34	88,35	86,61
Idrogeno (% m/m)	2,98	4,04	3,63
Azoto (% m/m)	1,27	2,70	1,79
Zolfo (% m/m)	2,76	6,63	4,89
Cloro (m/m)	<0,01	0,09	0,02
Vanadio (mg/kg)	390	4660	1812
Potere calorifico inferiore (kcal/kg)	7678	8569	8365

<sup>3</sup> ENEA - Rapporto Energia e Ambiente 2000 - Vol. 1 - *Le Tecnologie pulite del carbone*.

<sup>4</sup> H. AL-HAJ IBRAHIM, B.I. MORSE, Ind. Eng. Chem. Res. (1992), 31, 1835.



## LEGAMBIENTE Gela

Operativamente l'elevata concentrazione di zolfo assume particolare importanza soprattutto dal punto di vista ambientale, dal momento che durante la combustione determina un forte incremento delle emissioni inquinanti. Lo zolfo inoltre, sempre tramite i prodotti gassosi della combustione contenenti SO<sub>x</sub>, può essere causa indiretta di fastidiosi fenomeni di corrosione e di incrostazioni.

Uno degli aspetti più critici della composizione chimica del pet-coke è rappresentato dalla presenza di una ampia gamma di metalli pesanti. In letteratura scientifica risulta che quantitativamente la presenza più rilevante è attribuita al vanadio ed al nichelio. Tali elementi sono infatti presenti, a volte, in modo significativo nel greggi di partenza sottoforma di complessi organici (porfirine). La presenza costante e significativa di metalli pesanti implica problemi ambientali e di sicurezza della salute sia nelle fasi di manipolazione (sollevamento di polveri) sia nelle operazioni di combustione, in cui i metalli, ossidandosi, incrementano l'intensità tossica e teratogena.

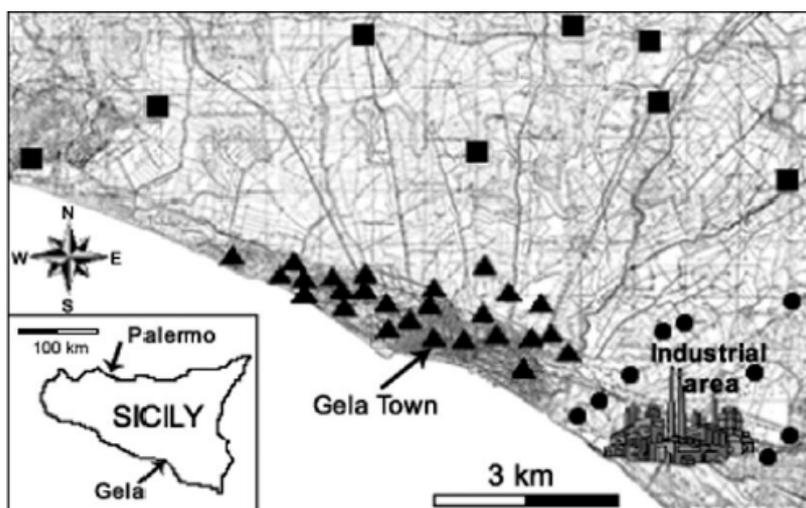
A tal proposito di particolare interesse è lo studio, condotto dal Dipartimento di Chimica e Fisica della Terra dell'Università degli Studi di Palermo e pubblicato nel 2005, sulla presenza di metalli pesanti nel centro abitato, nell'area industriale e nell'area rurale della piana di Gela<sup>5</sup>. Gli obiettivi dell'indagine scientifica erano:

- studiare la presenza di metalli pesanti nell'aerosol atmosferico;
- identificare la fonte primaria di emissione degli inquinanti;
- quantificare la concentrazione dei vari elementi;
- elaborare delle mappe sul percorso di dispersione degli inquinanti in atmosfera;
- caratterizzare le sorgenti principali di emissione di inquinanti, raffineria e traffico veicolare, per stabilire una relazione tra inquinante e sorgente di emissione.

Lo studio è stato condotto seguendo due differenti recettori: le polveri depositate nei siti sotto indagine e l'analisi di biorecettori ampiamente presenti nell'area: aghi di pino della varietà *Pinus halepensis* (Mill.). Gli aghi di pino presentano uno strato esterno ceroso capace di assorbire e trattenere il materiale particolato più fine. L'indagine è riuscita a determinare la presenza qualitativa e il livello di contaminazione delle aree della piana da parte di alcuni metalli pesanti. Il risultato più straordinario è rappresentato dall'aver stabilito la fonte di emissione degli inquinanti.

In figura 1 è illustrata la localizzazione dei siti di campionamento.

Figura 1



<sup>5</sup> M.L. Bosco, D. Varrica, G. Dongarrà – *Case study: Inorganic pollutants associated with particulate matter from an area near a petrochemical plant*; Environmental Research 99 (2005) 18-30.



## LEGAMBIENTE Gela

Gli autori dell'indagine hanno condotto anche un'analisi elementare dei metalli pesanti su un campione di pet-coke incenerito nella CTE della raffineria di Gela, i cui risultati più significativi sono illustrati in tabella 2, seguente. I dati sono espressi in mg/kg. I numeri tra parentesi indicano il fattore di arricchimento di ogni singolo elemento relativo alla concentrazione media nella crosta terrestre.

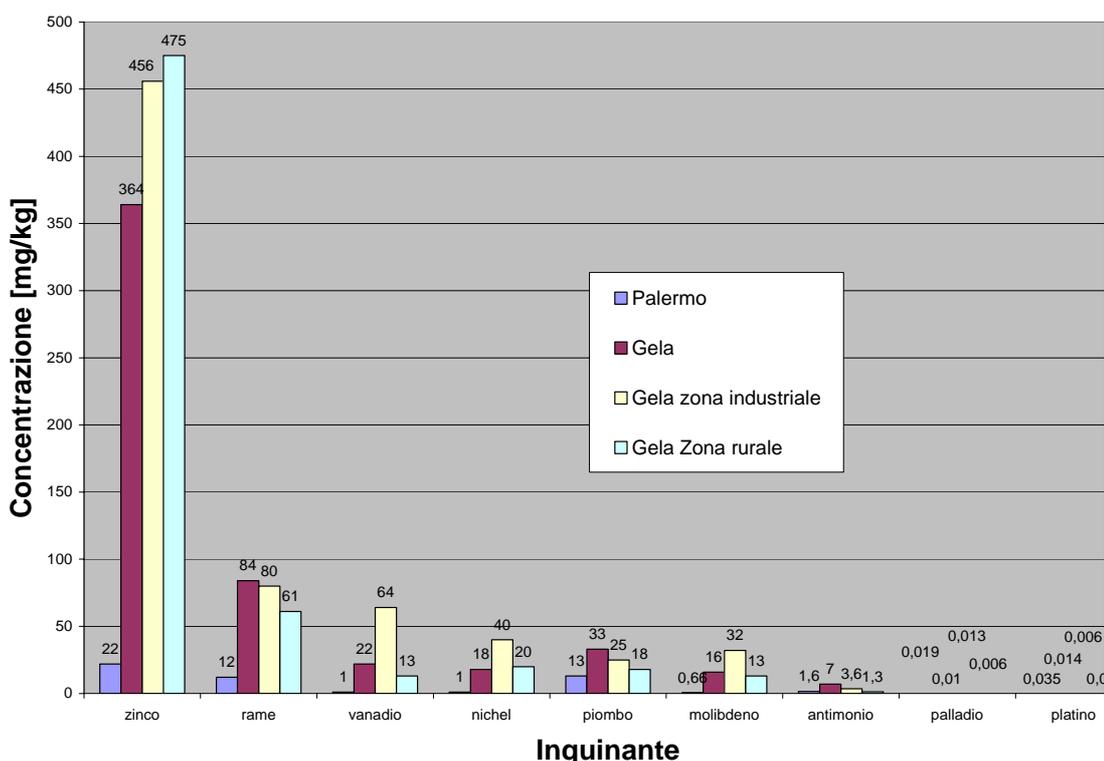
Tabella 2 – Analisi elementare del pet-coke di Gela

Elemento	Arsenico	Cromo	Molibdeno	Nichel	Piombo	Vanadio	Zinco
Concentrazione	17,3	114	75	787	125	1070	2609
Fattore di arricchimento	(355)	(42)	(1838)	(387)	(357)	(292)	(1202)

Nel confronto tra le tabelle 1 e 2 si evince che nel pet-coke prodotto e incenerito a Gela vi è l'inusuale e abbondante presenza di arsenico e molibdeno.

Gli studi di correlazione condotti dagli studiosi dell'Università di Palermo hanno dimostrato che la presenza di metalli pesanti riscontrata nei campioni analizzati (dall'Activation Laboratories Ltd., Ontario, Canada) e in particolare di Arsenico, Vanadio e nichel è da ricondurre all'incenerimento di pet-coke. Inoltre, la forte presenza di altri metalli pesanti normalmente riconducibili al traffico veicolare raggiunge distribuzioni e livelli così elevati da ritenere anche in questo caso un forte contributo delle emissioni della raffineria.

A tal proposito è interessante l'analisi della figura 2, dove gli studiosi mettono a confronto la presenza di inquinanti registrata nella città di Palermo (circa 850.000 abitanti) con quella di Gela (circa 70.000 abitanti). Nella prima il contributo del traffico veicolare all'inquinamento atmosferico è sicuramente più significativo.





## LEGAMBIENTE Gela

Eppure i risultati delle analisi indicano una maggiore presenza di inquinante a Palermo soltanto nel caso di palladio e platino, notoriamente presenti nelle marmitte catalitiche. Per tutti gli altri metalli pesanti la concentrazione presente a Gela è molto superiore a quella della città di Palermo. Inoltre, il rapporto delle concentrazioni tra elementi è spesso simile a quello riscontrato nel pet-coke (V/Ni nel pet-coke è 1,4 valore simile a quello misurato nei campioni analizzati, 1,6).

La forte presenza di antimonio e bismuto, a cui è attribuito un comportamento tossicologico simile a quella di arsenico, è stata anch'essa riscontrata<sup>6</sup>. Lo studio ha inoltre dimostrato la presenza significativa di composti fenolici sia nell'area urbana sia nell'area industriale di Gela.

Un altro parametro significativo mostrato in tabella 1 è la scarsa presenza di sostanze volatili nel pet-coke. Il pet-coke presenta forti problemi di combustione dovuto al bassissimo rapporto idrogeno-carbonio, H/C, che sommato al basso contenuto di sostanza volatile ne rende ulteriormente problematica la combustione. Il comportamento alla combustione è simile all'antracite<sup>7</sup>.

Infine, parte del carbonio è presente sottoforma di Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), tra cui il benzo-pirene. Gli IPA, sostanze liposolubili, insieme alla elevata tossicità, vantano anche una considerevole persistenza e stabilità termica. Ciò ne rende difficoltosa la completa combustione. I nitroderivati degli IPA sono particolarmente cancerogeni. Il diolo epossidico viene legato al DNA attraverso attacco nucleofilo, ad esempio da parte della adenina. L'attacco covalente del grosso residuo idrocarburoico rappresenta un evidente danno per il DNA. Questo danno provoca delle mutazioni e, con le mutazioni, una maggiore probabilità di cancerogenesi.

La presenza di cloro nel pet-coke (vedi tabella 1), seppur bassa, la copresenza di aromatici policondensati (IPA) e metalli come ferro e rame che fungono da catalizzatori, sopra i 400 °C, sono condizioni favorevoli alla formazioni di diossine. Con diossine in genere si indicano due classi di composti: PoliCloroDibenzoDiossine (PCDD) e PoliCloroDibenzoFurani (PCDF), figura 3.

Figura 3 – formule di struttura di diossine. I derivati del cloro più tossici sono gli isomeri con almeno 4 atomi di cloro nelle posizioni 2,3,7,8.



<sup>6</sup> Gebel, T., 1997. Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. Chem. Biol. Interact. 107, 131-144.

<sup>7</sup> G. Pinelli, La rivista dei combustibili - L'articolo riassume i risultati di una ricerca promossa dai settori contribuenti svolta con finanziamento del Ministero delle Attività Produttive e della Stazione sperimentale per i Combustibili negli anni 2001-2002.



## LEGAMBIENTE Gela

La formazione di diossine richiede una chimica relativamente complessa. Con cinetiche molto basse nelle reazioni intermedie. Si pensa che il primo attacco avvenga da parte di ossigeno che dà vita ad un intermedio epossidico nelle posizioni più reattive (p.es. posizione 7,8 nel Benzo-a-pirene). L'ultimo stadio di formazione delle diossine è eccezionalmente veloce. E ciò comporta la possibilità di formazione. La spinta cinetica finale è dovuta alla straordinaria stabilità termodinamica delle diossine. Infatti il sistema di delocalizzazione elettronica coinvolge oltre agli elettroni aromatici anche gli orbitali esterni degli atomi di cloro, formando una nube elettronica delocalizzata sull'intero sistema molecolare impartendo alla molecola una stabilità eccezionale. Tale stabilità permane anche ad altissime temperature. La termodistruzione delle diossine è conseguibile impiegando temperature sopra i 1100°C per un tempo di residenza dei fumi di combustione di almeno 2 secondi. Tali condizioni sono conseguibili soltanto grazie a particolari geometrie dei forni. La massa gassosa dev'essere immediatamente sottoposta a quenching termico per impedire un riarrangiamento molecolare e, quindi, la riformazione delle diossine.

L'affinità delle diossine con alcune porzioni della struttura secondaria e terziaria del DNA implica delle pericolose interazioni. Tali interazioni diossine-DNA sono alla base della fama attribuita alle diossine di più potente sregolatore genetico conosciuto. Molti studi hanno già dimostrato che la combustione del pet-coke è individuata tra le maggiori fonti di diossine nei processi di combustione delle industrie. La tabella 3 mostra i risultati di uno studio condotto da ENEA e commissionato dalla Commissione Europea<sup>8</sup>.

*Tabella 2 - Stima delle emissioni di PCDD e PCDF (grammi ITEF/anno), valutazioni dell'ENEA (al 1998) e dati riportati in uno studio dell'Unione Europea pubblicato nel 1999<sup>8</sup> e riferiti al 1994*

<b>Fonti di diossine da impianti Combustione</b>	<b>1990</b>	<b>1995</b>	<b>2000</b>	<b>2005</b>	<b>2010</b>
Carbone	1,5	0,7	0,8	0,8	0,8
Lignite	0	0	0	0	0
Olio combustibile	6,3	5,1	5,1	5,1	5,1
Legna	0,3	0,6	0,2	0,1	0,0
Coke	0,4	0,2	0,2	0,2	0,1
GPL	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Nafta	1,3	1,0	1,0	1,0	1,0
Kerosene	0	0	0	0	0
Gasolio	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
Petcoke	3,1	2,5	2,6	2,6	2,6

Quanto appena detto associato alle caratteristiche di combustione propria del pet-coke rendono particolarmente severa l'esposizione al rischio ambientale e sanitario, soprattutto se l'incenerimento non è condotto in condizioni di sicurezza.

La presenza dimostrata di metalli pesanti tossici e sospettati di attività cancerogena e teratogena, insieme alla ragionevole presenza di IPA e diossine nell'area di Gela sono da identificare come, se non l'unica, la prevalente causa della abnorme mortalità da tumori e malformazioni nei nascituri.

<sup>8</sup> Releases of Dioxins and Furans to Land and Water in Europe, Final Report, settembre 1999, p. 132 – Commissionato dall'UE



**LEGAMBIENTE**  
**Gela**

## La giurisprudenza del caso Gela

Lo scopo del presente studio va al di là dei formalismi legislativi (seppure sostanziali) riguardante la classificazione del pet-coke come rifiuto speciale pericoloso o sottoprodotto predeterminato dei processi di raffinazione. Sorvoliamo quindi su tutta la vicenda che portò, qualche anno addietro, la magistratura di Gela a porre i sigilli ad alcuni depositi di pet-coke inceneriti nella CTE di servizio alla raffineria, determinando il blocco operativo dell'intera raffineria.

Ci pare molto più interessante invece esaminare il decreto legge n. 22 del 7 marzo 2002 - *Disposizioni urgenti per l'individuazione della disciplina relativa all'utilizzazione del coke da petrolio (pet-coke) negli impianti di combustione*; che pone fine alla questione pet-coke dal punto di vista normativo. Autorizzandone di fatto l'impiego soltanto a Gela, come unico caso in Italia.

Il su citato decreto cita le migliori tecniche disponibili (BAT) individuate dalla Comunità Europea per l'abbattimento di polveri di postcombustione il precipitatore elettrostatico, e il sistema SNOX per l'abbattimento di SO<sub>x</sub> ed NO<sub>x</sub>. Entrambe le tecnologie sono presenti nella CTE della Raffineria di Gela. **Ma si dimentica che l'oggetto sotto attenzione non è specificatamente il sistema di abbattimento delle emissioni, bensì il combustibile pet-coke.** Con ciò si vuole mettere l'accento sul fatto che il legislatore non si pone il problema delle conseguenze dell'incenerimento del pet-coke in una caldaia convenzionale. E altrettanto sbadatamente non fa cenno alle migliori tecniche individuate dalla Comunità Europea. Infatti, il documento avente riferimento BREF 0203 (Technics in the determination of BAT del 2003, sezione 4.10.3.5 pagg. 234-235) che individua le BAT per le centrali termoelettriche indica come tecnica la gassificazione (IGCC) per la combustione di oli pesanti e coke. La scelta è giustificata dal fatto che la gassificazione di fatto consente di eliminare tutte le sostanze pericolose (metalli pesanti e IPA) dal combustibile prima dell'incenerimento, e non dopo.

Particolarmente grave appare l'assenza di prescrizione di monitoraggio in continuo delle emissioni come metalli pesanti, IPA e diossine per un periodo relativamente breve (almeno un anno) e tranquillizzare quanti avevano sollevato dubbi sul ricorso all'incenerimento diretto del pet-coke.

Persino l'ex Ministro dell'Ambiente, e padre del decreto 22/1997, Edo Ronchi, si è sentito in dovere di criticare il DL 22/2002. Il Ronchi, mostrando un approccio al problema simile al nostro, va al di là della questione rifiuto non rifiuto, ed afferma in un'intervista dell'8 marzo 2002 a Tiziana Barrucci de Il Manifesto: *"La questione sostanziale per la centrale di Gela non è se il petcoke è un combustibile oppure no, ma come viene usato, quali emissioni produce e il controllo su queste ultime"*. Il 11 marzo alla radio del sole 24ore, l'ex ministro è ancora più esplicito "Il pet-coke è un sottoprodotto della lavorazione del petrolio che ha un contenuto di zolfo molto elevato - precisa l'ex ministro Ronchi - si parla di oltre il 6% e inoltre ha un contenuto di metalli pesanti potenzialmente cancerogeni. A mio parere nel caso di Gela si sarebbe dovuto eseguire una verifica puntuale delle emissioni inquinanti della centrale. Ci voleva almeno un monitoraggio costante con delle prove - ammonisce Ronchi - prima di autorizzare l'utilizzo a regime dell'impianto". Il 21 marzo 2002<sup>9</sup> Ronchi tira fuori la politica di due pesi due misure tra nord e sud: "la tecnologia migliore, impiegata da alcune raffinerie anche in Italia (p.es. Falconara) è quello di gassificarlo, estraendo a

---

<sup>9</sup> ISSI: Istituto Sviluppo Sostenibile Italia,  
<http://www.issi.it/archivio/documenti/download/RIVISTAMBIENTE/apr02.pdf>



## LEGAMBIENTE Gela

monte lo zolfo e i metalli pesanti e bruciando dopo il gas pulito in una centrale elettrica (...) sarà l'unico prodotto in Italia che, purchè bruciato, non sarà mai un rifiuto". L'ex ministro va poi sul tecnico affermando: *"Colpisce poi in questo pasticcio, che la combustione di questo sottoprodotto di raffinazione avvenga in impianti industriali senza particolari e specifiche cautele, obbligatorie per legge, pur sapendo che contiene zolfo e metalli pesanti in quantità non paragonabili con quelle di nessun altro combustibile. La tecnologia dei filtri elettrostatici utilizzata dalla CTE di Gela sarà pure avanzata, ma è anche ben gestita ed efficace nelle concrete condizioni di impiego quando in centrale si brucia il coke? Solo con la prescrizione di limiti rigorosi di emissioni, con una prova e con un monitoraggio efficace, si può dare una risposta credibile a questo interrogativo. (...) Poichè il petcoke è stato già utilizzato in quella centrale, invece di proclamare di buone tecnologie, mi sarei aspettato la pubblicazione di numeri sui controlli effettuati, sulle tecniche adottate e sui risultati di questi controlli per tutte le principali emissioni inquinanti. Perché se quei numeri esistono non sono stati resi pubblici?"*.

E chi glielo dice a Ronchi che dopo oltre 4 anni i numeri non li abbiamo ancora visti. E che anzi lo scorso marzo la dirigenza dello stabilimento è stata condannata, tra le altre cose, per mancato rispetto delle prescrizioni di monitoraggio ambientale. Figurarsi del monitoraggio non prescritto a cui si riferiva Ronchi!!!

### La proposta di Legambiente Gela

Il Gruppo ENI è tra le poche aziende italiane ad aver sempre dedicato attenzione e incenti risorse alla ricerca scientifica e all'innovazione tecnologica. Tale politica aziendale è certamente tra le ragioni del costante successo e crescita del Gruppo. Le controllate Eni Tecnologie e Snam Progetti rappresentano sicuramente la punta di diamante di queste politiche. La prima, cura la ricerca tecnologicamente più avanzata, la seconda, si occupa del trasferimento e sincronizzazione delle nuove tecniche e dei nuovi processi.

Non è un caso quindi che le chiavi di volta del problema sanitario e ambientale del territorio di Gela sia in mano all'ENI. Ci si riferisce alle tecnologie **Eni Slurry Technology** (in breve **EST**) ed alla tecnologia **Gas To Liquid**, sviluppata dalla collaborazione tra Eni Tecnologie e l'istituto di ricerca francese IFP. Le due soluzioni individuate sono tra loro alternative, ma entrambe sono in grado di eliminare radicalmente il problema dell'impiego di pet-coke nella CTE di Gela. In seguito sono illustrate in maggiore dettaglio le tecnologie di cui sopra e le motivazioni che hanno spinto il gruppo di lavoro ad avanzare la proposta.

Le tecnologie attualmente sul mercato non sono in grado di ottenere una reale e profonda conversione delle cariche petrolifere pesanti: infatti nessuna di esse permette di azzerare o, almeno, di ridurre significativamente la produzione di olio combustibile e pet-coke. Dal punto di vista dell'impatto ambientale, l'utilizzo di tali residui di raffinazione in centrali di potenza pone grossi problemi, a causa dei contaminanti presenti nei greggi e concentrati nelle frazioni più pesanti (in particolare metalli, zolfo ed azoto), che conducono all'inevitabile emissione in atmosfera di prodotti altamente inquinanti<sup>10</sup>.

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

---

<sup>10</sup> Romolo Montanari, 'EST: una nuova tecnologia per valorizzare frazioni petrolifere pesanti e heavy oil' – ENI SpA, Chimica News Ambiente, marzo 2004.



## LEGAMBIENTE Gela

slurry, e riciclo del catalizzatore disperso insieme alla parte più pesante del prodotto di reazione. Lo schema permette di ottenere la conversione pressoché completa di cariche petrolifere pesanti (viene praticamente azzerata la produzione di olio combustibile e coke di petrolio), ed offre significativi vantaggi in termini di rese e qualità dei prodotti ottenuti (eccellente rimozione dei veleni presenti nelle cariche quali in particolare metalli e zolfo). Lo sviluppo della tecnologia EST nasce i primi anni '90 in laboratorio (microreattore ed impianto benchscale), quindi trasferita a Taranto nel 2001 su un impianto pilota di 8,5 t/h di capacità, condotto congiuntamente da Snamprogetti ed EniTecnologie che prevedeva tutte le sezioni critiche individuate nello schema di processo. Conclusa la fase di sperimentazione presso la raffineria AgiPetroli di Taranto, l'Eni è impegnata in un imponente investimento per la costruzione di un'unità di raffinazione di grande dimensioni a Sorrazzana (PV).

I sistemi attualmente più diffusi per trattare i residui petroliferi sono classificabili in due tipologie: i processi termici (visbreaking in Europa e coking in Nord e Centro America) e quelli idrogenanti. I primi offrono notevoli vantaggi in termini di flessibilità, poiché sono in grado di trattare cariche contenenti elevati livelli di contaminanti, ma producono distillati di pessima qualità e soprattutto generano notevoli quantità di combustibili di basso valore (fuel oil e coke) il cui mercato si sta riducendo. Le tecnologie di idrogenazione permettono di superare in gran parte questi inconvenienti, tuttavia presentano diverse limitazioni sulla flessibilità, che ne rendono problematica l'applicazione al trattamento di cariche petrolifere particolarmente "pesanti" (ovvero ad alta densità e ricche di veleni). I processi di idrotattamento operanti con catalizzatori in fase slurry possono costituire un'interessante alternativa poiché, rispetto alle tecnologie citate, uniscono i vantaggi di un'elevata flessibilità rispetto alle cariche ad elevate prestazioni in termini di conversione ed upgrading della carica. I processi slurry infatti operano con particelle di catalizzatore molto piccole ed efficacemente disperse, con notevoli vantaggi in termini di attività idrogenante dovuti all'estrema facilità di contatto tra carica, idrogeno e catalizzatore. La reazione di conversione è caratterizzata dalla rottura dei legami C-C e C-eteroatomo delle molecole pesanti presenti nella carica, con formazione di radicali liberi che vengono successivamente saturati via idrogenazione catalitica. Il catalizzatore è generalmente costituito da molybdenite microcristallina (MoS<sub>2</sub>) finemente dispersa<sup>11</sup>, che viene solitamente generata *in-situ* per decomposizione termica di un precursore olio-solubile a base di Mo (è stato infatti ampiamente dimostrato come questo elemento presenti un'attività idrogenante superiore rispetto ad altri metalli di transizione quali Ni, V, Co, Fe,...). Il catalizzatore non promuove il cracking, che è esclusivamente di tipo termico, bensì attiva le reazioni di idrogenazione promuovendo così l'upgrading della carica, in modo da rimuovere la gran parte dei veleni presenti.

Un altro aspetto di fondamentale importanza è quello relativo al fatto che l'aggiunta di idrogeno impedisce che i radicali prodotti possano ricombinarsi e nel tempo portare alla formazione di coke attraverso reazioni di condensazione dei cluster aromatici. Come in tutti i processi di conversione residui, anche in questo caso la produzione massima di distillati è limitata dalla stabilità del prodotto non convertito, vale a dire dalla possibilità che gli asfalteni presenti nella carica possano precipitare e dar luogo a fenomeni di fouling e formazione di coke. Inoltre, lo sviluppo industriale dei processi slurry basati sull'impiego di molibdeno è condizionato dalla necessità di ottimizzare il

---

<sup>11</sup> A. Delbianco, N. Panariti, M. Marchinna, 'Development of a more efficient use of dispersed Mo-based catalysts to upgrade heavy feedstocks'; ACS Div. Of Petr. Chem., vol 40, no. 4, 743, Aug. 1995.



## LEGAMBIENTE Gela

ciclo di vita del catalizzatore. Il punto-chiave di questa nuova tecnologia sta infatti nel recupero e conseguente riciclo del catalizzatore attraverso una soluzione estremamente semplice e relativamente poco costosa.

Il cuore del processo è costituito da un reattore di hydrotreating (HT) nel quale la carica pesante subisce un trattamento di idrogenazione in condizioni mild, limitando la conversione a distillati ma garantendo al residuo non convertito un sufficiente margine di stabilità. L'idrotrattamento è condotto in presenza di diverse migliaia di ppm di un catalizzatore a base di molibdeno finemente disperso nella massa liquida in modo da promuovere le reazioni di upgrading (demetallazione, desolforazione, deazotazione, deossigenazione e riduzione del residuo carbonioso). Il residuo non convertito in uscita dall'unità HT è inviato ad una sezione di frazionamento; il prodotto di fondo della colonna di frazionamento è quindi inviato ad una sezione di Solvent DeAsphalting (SDA) per recuperare l'olio deasfaltato e demetallato (DAO), mentre la corrente asfaltenica, contenente tutto il catalizzatore, torna all'unità HT per essere riprocessata insieme ad altra carica fresca. Dopo un certo numero di ricicli, si raggiunge una condizione di stato stazionario che consente di raggiungere livelli di conversione pressoché totali, superando il tradizionale limite dei classici processi di conversione termica (visbreaking) e termicoidrogenante (hydrocracking), ovvero la perdita di stabilità del prodotto di reazione e quindi la deposizione di coke. In definitiva, "la tecnologia EST offre un livello di conversione di oltre il 100%, risolvendo il problema dello smaltimento del coke"<sup>12</sup>.

Abbandonando gli eccessivi entusiasmi dettati dal marketing aziendale i risultati ottenibili dall'ipotetico upgrade della raffineria di Gela (greggio in entrata 16.000 t/g) con tecnologia EST darebbe i risultati riportati in tabella 2.

Tabella 2 – Condizioni della tecnologia EST a confronto con il coking<sup>13</sup>

PARAMETRO	EST	COKING
Zolfo in greggio	4,52%	4,52%
Azoto in greggio	0,36 %	0,36%
Nichel	72 ppm	72 ppm
Vanadio	194 ppm	194 ppm
<b>Residuo solido/Pet-coke</b>	<b>0,08% (13 t/g)</b>	<b>16,91% (2727 t/g)</b>
Zolfo liquido	483 t/g	358 t/g
<b>Margini di guadagno</b>	<b>5,3</b>	<b>2,0</b>
<b>Distillati medi</b>	<b>5.063 kt/a (94,3%)</b>	<b>4.077 kt/a (75,9%)</b>

Da notare, oltre agli aspetti ambientali ('zero' pet-coke e maggior recupero di zolfo, +26%) gli eccezionali dati economici riguardante i margini di guadagno e le rese in prodotti pregiati (+12,6%). Performance economiche così elevate renderebbero la Raffineria di Gela eccezionalmente competitiva e proiettata verso un fiducioso futuro.

Legambiente Gela indica un'altra soluzione. Si tratta della tecnologia GtL che deriva dall'arci noto processo di gassificazione e liquefazione di Fischer-Tropsch. Il Junction Development Project tra Eni, l'Institut Francais du Petrole (IFP) e Axens, è iniziato nel 1996 su scala pilota. Il progetto si proponeva di trovare una soluzione economica alla tecnologia GtL in cui si ha la sequenza di tre differenti processi, ovvero, gassificazione del coke per ottenere syngas (H<sub>2</sub>/CO), conversione di Fischer-Tropsch del syngas a cere paraffine, ed infine hydrocracking della cere per ottenere benzine e gasoli leggeri. In realtà, tale proposta si prospetta come probabile fonte di distillati leggeri

<sup>12</sup> ENI, Taranto 6 giugno 2006.

<sup>13</sup> R. Montanari, SnamProgetti – RICE FORUM 2005



## LEGAMBIENTE Gela

alternativi al greggio. L'ENI definisce la GtL una tecnologia chiave per l'impiego del gas naturale su larga scala per la produzione di carburanti di elevata qualità, in particolare diesel. Quindi, questa tecnologia sarà destinata ai siti aventi grosse disponibilità di gas naturale (Gela è terminal del gasdotto proveniente dal nord Africa). L'attività R&D di ENI Tecnologia nel 2005 ha portato alla preparazione della prima progettazione di massima di un impianto industriale GtL. Nel 2006 ENI ha continuato il suo impegno di attività di sviluppo della GtL consolidando l'impianto pilota di sintesi Fischer-Tropsch, a Sannazzaro (PV).

Ma nel contesto odierno in cui il pet-coke è utilizzato per scopi energetici, la soluzione più semplice è quella della gassificazione del pet-coke mediante tecnologia IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle), indicata come tecnica adeguata per la valorizzazione energetica di combustibili solidi dai documenti BREF della Commissione Europea aggiornati al luglio 2006 (Icp\_bref\_0706). La tecnologia IGCC combina la gassificazione che converte il coke in gas di sintesi puliti con la tecnologia delle centrali a turbina per produrre energia pulita e a basso costo. Questo approccio di integrazione dei processi di conversione fornisce un incremento del ventaglio di fonti fossili per la produzione di energia e offre elevati rendimenti energetici con un impatto ambientale minimo (Ultra Low Pollution Levels)<sup>14</sup>. Inoltre la tecnologia IGCC è in grado di garantire alte efficienze nella produzione di energia elettrica, di vapore, idrogeno e altri prodotti chimici di base (syngas) da convertire. Differenti combinazioni tecniche della IGCC permettono all'industria di produrre energia pulita a basso costo e a partire da fonti facilmente disponibili e anche rifiuti industriali che presentano un buono potere calorifico. Possiamo affermare che l'IGCC è una tecnologia tagliata su misura per l'emergenza sanitaria e ambientale a Gela. ENI ha già sperimentato questa tecnologia. Ancora una volta l'investimento è stato destinato al sito della raffineria di Sannazzaro De Burgondi in Nord Italia (lo stesso sito dove è in costruzione la Raffineria con tecnologia EST) dove un nuovo impianto di gassificazione tratta 1.200 t/g di residuo da visbreaking. L'impianto produce 38.000 Nm<sup>3</sup> di idrogeno e 2.280 t/g di syngas utilizzato nella centrale EniPower da 250 MWe. Avviato a cavallo di marzo e aprile 2006, l'impianto opera a piena capacità. La fase di testing non può dirsi ancora conclusa in quanto alcuni problemi necessitano di essere opportunamente risolti. Nel complesso la tecnologia può dirsi matura e soddisfacente sotto il profilo di performance energetiche e ambientali.<sup>15</sup>



<sup>14</sup> IPPC\_BAT\_Large Combustion Plant\_bref\_0706, Capitolo 4, paragrafo 4.1.5, pag. 176.



## LEGAMBIENTE Gela

### Conclusioni

L'incenerimento di pet-coke nella CTE della raffineria di Gela nelle modalità e condizioni in cui è condotto non garantisce i livelli minimi di salvaguardia della salute pubblica e del territorio. Le responsabilità di chi ha operato tali scelte tecniche, le responsabilità di chi ha predisposto il DL 22/2002 che ha sancito per legge la sicurezza dell'incenerimento di pet-coke a Gela, le responsabilità di chi deve garantire la salute pubblica e di chi dovrebbe monitorare il rispetto dei limiti di emissione sono e saranno materiale per il lavoro della magistratura.

Il risarcimento delle vittime di tumori e di malformazioni saranno prima o poi stabiliti e operati.

Ma è davvero possibile non attivarsi per salvare i cittadini di Gela ancora incolumi? È possibile che ancora manchi nella classe politica locale la consapevolezza che occorre fermare e sanare alle radici l'emergenza sanitaria e ambientale a Gela.

L'approccio della Commissione Energia e Qualità dell'Aria di Legambiente Gela è stato quello scientifico di chi ha l'obiettivo di individuare le cause per trovare una soluzione praticabile. Il nostro lavoro ci ha condotto ad elaborare due soluzioni. Entrambe le soluzioni suggerite in questo studio hanno l'obiettivo primario di eliminare la principale fonte di inquinamento atmosferico nel territorio gelese, dovuta all'incenerimento del pet-coke. È incontrovertibile la valenza competitiva di entrambe le soluzioni. Miglioramento delle performance economiche e ambientali giustificano l'investimento nella Raffineria di Gela. Tale investimento appare ancora più necessario perché porrebbe il sito di Gela all'avanguardia per affrontare la sfida a lungo termine della coabitazione tra petrolio, sempre più caro, e carbone o sabbie bituminose, sempre più competitive. Sono infatti queste le ragioni che hanno spinto l'ENI ad investire enormi risorse nello sviluppo di queste tecnologie. Peccato però che l'ENI riservi poche attenzioni al sito di Gela non solo per le ricadute ambientali, ma anche per quelle occupazionali.

**La tecnologie EST e/o IGCC rilancerebbero lo stabilimento di Gela per essere competitivo almeno nei prossimi 20 anni. Tutte le forze del territorio dovrebbero chiedere all'unisono eguale trattamento tra siti del nord Italia, interessati da incentivi investimenti a lungo termine, e siti meridionali, destinati a lavorazioni a corto respiro e a forte impatto ambientale.**

L'implementazione di una delle soluzioni indicate da Legambiente punta alla risoluzione del problema nel momento in cui i nuovi impianti si avviassero a diventare operativi. Nel frattempo occorre gestire l'emergenza sanitaria e ambientale.

LEGAMBIENTE GELA

Il presidente  
Pietro Lorefice

---

<sup>15</sup> D. Camozzi, R. Lucarno, J. Wolff, 'Eni Refining & Marketing Sannazzaro Gasification plant Project update and start up – ott. 2006