



Enilive S.p.A.
Raffineria di Venezia
Via dei Petroli, 4
30175 Porto Marghera (VE)
Tel. +39 041 5331.111

A **Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza
Energetica**
Divisione II - Rischio rilevante e autorizzazione
integrata ambientale
VA@pec.mite.gov.it

e p.c. **Commissione Istruttoria AIA-IPPC**
cippc@pec.minambiente.it

Venezia, 29/02/2024

Prot. DIR 057

**Oggetto: [ID 6/10024]: DM 149 del 3/5/2023-Emissioni convogliate in atmosfera - Riscontro
adempimenti [7] del §11 del PIC**
Relazione tecnica di analisi dei dati di monitoraggio del primo periodo di esercizio con messa
a regime dell'unità LOCAT®- Periodo di monitoraggio: dal 7 dicembre 2023 al 6 febbraio 2024

In riferimento a quanto stabilito nel quadro prescrittivo al §11 prescrizione [7] del DM149/2023, che di seguito si riporta per pronto riferimento:

[7] Si prescrivono i seguenti adempimenti:

7.1. entro il 29 febbraio 2024 di presentare all'Autorità competente, per la successiva valutazione, un Piano di Adeguamento per la riduzione dei VLE per SO₂ e NO_x emessi dal camino **E17**, alla luce dei dati di monitoraggio del primo periodo di esercizio;

7.2. con riferimento alle emissioni dal camino **E8** (33,9 MWt), **E12** (4,7 MWt e 16,6 MWt), **E14** (18 MWt, 9,3MWt e 22MWt), **E15** (4 MWt e 26,8 MWt), **E16** (4,9 MWt e 7,3 MWt) di raggiungere per gli NO_x un limite di 250 mg/Nm₃, a partire dal 1° luglio 2024;

7.3. con riferimento alle emissioni dal camino **E3N** (3,6 MWt) di raggiungere per gli NO_x un limite di 250 mg/Nm₃, a partire dal 1° gennaio 2025.

il Gestore trasmette in allegato il report relativo ai dati di monitoraggio a valle della messa in servizio dell'unità LOCAT® e una proposta circa il possibile adeguamento dei VLE_{SO₂} e VLE_{NO_x} al punto di emissione E17 rispetto ai valori VLE AIA prescritti al par 11.3.1 -Tabella 1 del PIC.

Restando a disposizione per qualsiasi chiarimento in merito, si coglie l'occasione per porre



Enilive S.p.A.

Sede Legale in Roma (RM) CAP 00144

Viale Giorgio Ribotta, 51

Capitale Sociale € 315.498.184,00 i.v.

Codice fiscale, P. IVA e numero di iscrizione al

Registro delle Imprese di Roma: 11403240960

R.E.A. Roma 1676444

Società soggetta all'attività di direzione e coordinamento
dell'Eni S.p.A.

Società con socio unico.



REPORT

riscontro a adempimenti al §11 prescrizione [7] del PIC - DM149/2023



Sommario

1. PREMESSA	4
2. DESCRIZIONE DEI DISPOSITIVI AFFERENTI AL PUNTO DI EMISSIONE CONVOGLIATA E17	4
3. DESCRIZIONE DEL SISTEMA LOCAT®	5
4. PERFORMANCE TEST UNITÀ LOCAT®: VALUTAZIONE EFFICIENZA DI ABBATTIMENTO ZOLFO	6
5. PUNTO DI EMISSIONE CONVOGLIATA E17- ANALISI DI CONGRUITÀ VLE_{SO2} E VLE_{NOX} ALLA MCP VERSO EFFICIENZA DI ABBATTIMENTO ZOLFO DELL'UNITÀ LOCAT®	9
6. PROPOSTA DEL GESTORE IN RIFERIMENTO AL MONITORAGGIO DI PRIMO PERIODO EMISSIONI CONVOGLIATE.	11



1. PREMESSA

Il Gestore, con la presente nota, intende dare riscontro a quanto stabilito nel quadro prescrittivo al §11 prescrizione [7] del DM149/2023.

Il quadro prescrittivo del DM149/2023, infatti, ha modificato i VLE AIA ai punti di emissione convogliata E3N, E8, E12, E14, E15, E16, E17, confermando invece quanto già autorizzato all'esercizio del COGE (E18) nel DM-284/2018 ⁽¹⁾.

In particolare, il quadro prescrittivo delle emissioni convogliate si è modificato prevedendo **Valori Limite di Emissione (VLE) per SO₂, NO_x, CO, Polveri**, tutti monitorati in continuo, come **limiti giornalieri** riferiti alle ore di normale funzionamento, piuttosto che il valore di bolla media mensile, prescritto nelle precedenti autorizzazioni.

L'unità LOCAT[®], entrata in servizio a novembre 2023 (Prot.DIR166 del 6/10/23), rientra tra le unità di processo per il trattamento dei gas acidi con recupero dello zolfo.

Per analizzare quanto richiesto dall'autorità competente, è stato condotto un Performance Test (di seguito PT) dell'unità LOCAT[®] al fine di verificare **l'efficienza di abbattimento dello zolfo**, alle condizioni di PT e confrontarle con quanto previsto nelle Best Available Techniques (BAT), nel quadro progettuale ed in quello prescrittivo alla Massima Capacità Produttiva (di seguito MCP).

Le verifiche condotte hanno confermato quanto previsto dal quadro progettuale, consentendo il rispetto dei VLE_{SO₂} AIA prescritti; inoltre, si conferma che l'unità LOCAT[®] non ha alcun'influenza in termini di abbattimento del contenuto di composti di ossidi di azoto (VE_{NO_x}) al punto di emissione afferente, ovvero E17.

2. DESCRIZIONE DEI DISPOSITIVI AFFERENTI AL PUNTO DI EMISSIONE CONVOGLIATA E17

Al punto di emissione E17 afferiscono i fumi prodotti dai dispositivi di combustione **B101N⁽²⁾** dell'unità Ecofining (HF2) a cui possono essere alimentati anche i gas in uscita dall'unità LOCAT[®] e del **Postcombustore termico B301⁽³⁾** di trattamento dei gas prodotti dall'unità di trattamento zolfo LOCAT[®] e dall'unità di trattamento acque acide Sour Water Stripper.

¹ Integrati VLE_{SO₂}, VLE_{Eco} e VLE_{polveri}

² Medio impianto di combustione

³ Non classificabile come medio impianto di combustione ex. Art.273-bis comma 10 d. lgs. 152/06



Alla **Massima Capacità Produttiva** il quadro prescrittivo prevede quanto riportato in Tabella 1.

Tabella 1: VLE AIA

VLE SO₂	500 mg/Nm ³	ref 3% O ₂
VLE NO_x	500 mg/Nm ³	ref 3% O ₂
VLE CO	75 mg/Nm ³	ref 3% O ₂
VLE Polveri	5 mg/Nm ³	ref 3% O ₂

I VLE_{SO₂} e VLE_{NO_x} AIA, sono in linea con quanto previsto al punto 3 della parte II dell'allegato I alla parte V del D.Lgs 152/2006.

3. DESCRIZIONE DEL SISTEMA LOCAT®

L'unità LOCAT® rientra tra le unità di processo per il trattamento dei gas acidi con recupero dello zolfo, ed ha l'obiettivo di rimuovere l'H₂S presente nel gas acido con l'ausilio di catalizzatori a base di sali di ferro in fase acquosa producendo dello zolfo elementare separato dall'ambiente di reazione allo stato solido.

Il flusso di gas acido prodotto proviene dalla testa della colonna C1 di rigenerazione dell'ammina dell'impianto denominata U22; questo gas è composto principalmente da H₂S e CO₂.

Il gas contenente H₂S prodotto dalle unità di processo viene inviato alle colonne di assorbimento che ne eseguono il lavaggio, come dettagliato di seguito:

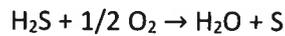
- Assorbitore ad ammine dedicato al gas di riciclo dell'Ecofining (C-102), in cui i gas trattati, ricchi di idrogeno, vengono riciclati a monte della sezione di deossigenazione;
- Assorbitore ammine dedicato al lavaggio del gas ricco in propano prodotto dalla sezione di deossigenazione dell'Ecofining, destinato ad essere recuperato come GPL (C-103);
- Assorbitore ammine dedicato ai gas dai pretrattamenti delle unità Isomerizzazione e Reforming catalitico e al fuel gas della rete di bassa pressione (E- 203N);

La corrente amminica arricchita in H₂S e CO₂ viene quindi rigenerata nella colonna di rigenerazione ammine C1. Il flusso gassoso estratto dalla testa della colonna viene inviato all'unità di trattamento dei gas acidi con recupero zolfo (LOCAT®) e quindi al postcombustore termico B301 della sezione terminale dell'unità RZ1, e quindi convogliato al punto di emissione denominato E17.

L'unità LOCAT® garantisce un abbattimento superiore al 99.5% del contenuto di idrogeno solforato (H₂S) trattato. L'impianto lavora a temperature comprese tra 40-50 °C e ad una pressione di circa 1.2 barg, con uno slurry (soluzione mista liquido-solido) di soluzione e zolfo.



Il processo LOCAT® si basa sulla reazione di Claus modificata, in condizioni isoterme:



Questa reazione si ottiene in un sistema di lavaggio liquido (a base d'acqua) contenente un catalizzatore solubile in acqua e rigenerabile con aria.

Le sezioni principali dell'unità sono identificabili in due colonne principali: la prima di assorbimento e la seconda di rigenerazione della soluzione catalitica.

All'interno della colonna di assorbimento avviene la conversione in zolfo elementare dell'idrogeno solforato tramite un catalizzatore in soluzione acquosa composto da ferro chelato, il quale promuove la reazione di ossidoriduzione. Durante la reazione di rigenerazione, l'ossigeno viene assorbito nella soluzione catalitica LOCAT®, attivando la rigenerazione della stessa. Il catalizzatore rigenerato viene quindi riciclato nuovamente alla colonna di assorbimento.

La soluzione contenente lo zolfo prodotto, viene inviata ad una filtropressa in funzione della concentrazione raggiunta per permetterne la separazione mediante filtrazione controllata; Il prodotto denominato "pasta di Zolfo" viene quindi inviato a stoccaggio.

4. PERFORMANCE TEST UNITÀ LOCAT®: VALUTAZIONE EFFICIENZA DI ABBATTIMENTO ZOLFO

Di seguito verranno descritti e analizzati i risultati del Performance Test (PT) dell'unità di trattamento dei gas acidi con recupero zolfo LOCAT®, condotto presso la Raffineria di Venezia nei giorni 5 e 6 febbraio 2024, con particolare riferimento al **calcolo dell'efficienza di abbattimento dello zolfo**. Per l'esecuzione di tale verifica, ed in ragione della specificità del servizio, il PT è stato eseguito con il supporto tecnico della SGS Italia SpA, che ha utilizzato equipaggiamenti specifici sia per il campionamento delle correnti gassose acide, che per le loro successive analisi.

Durante il Performance Test, le unità di produzione sono state esercite in condizioni stabili ed in assetto conforme con quanto previsto dal programma di lavorazione, redatto sulla base delle linee guida che tengono conto di aspetti economici, di disponibilità e qualità delle materie prime, oltre che delle produzioni richieste per la vendita.

Le unità di produzione, concorrenti alla definizione del bilancio **zolfo in ingresso** al sito produttivo, sono l'unità di trattamento Nafta e l'unità Ecofining di trattamento biomasse.

in particolare:

- **S1:** zolfo in ingresso contenuto nella Nafta full range alimentata all'unità di trattamento Nafta; *variabile in funzione della qualità e della quantità lavorata;*
- **S2:** zolfo in ingresso alimentato all'unità Ecofining sottoforma di Dimetildisolfuro: in quantità *variabile in funzione della tipologia di assetto catalitico e della portata di biomasse pretrattate alimentate.*

Le significative **correnti di zolfo in uscita** sono:

- **S3**: Zolfo nel flue gas dei Punti di Emissione;
- **S4**: Pasta zolfo prodotta dall'unità LOCAT®;
- **S5**: Zolfo residuo nell'acqua di processo in uscita unità SWS3.

$$\sum S_{1,2} = \sum S_{3,4,5}$$

In particolare, durante il PT è stato calcolato:

- **S1_PT**: pari a **20,5 kg/h di zolfo**, derivante dalla lavorazione all'unità di trattamento Nafta di una portata di c.a 110 t/h con un contenuto di zolfo pari 0.018% wt;
- **S2_PT**: pari a **15,5 kg/h di zolfo** derivante dalla lavorazione alla sezione Ecofining di c.a 35 t/h di una miscela di biomassa e Dimetildisolfuro.

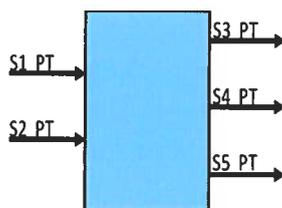


Figura 1 Sulphur Overall Mass Balance

Per un totale di zolfo in ingresso ($S1_PT+S2_PT$) riconciliato pari a 36 kg/hr, di cui 35.36 Kg/h in ingresso all'unità Locat®.

I risultati analitici, unitamente alle misurazioni di portata, temperatura e concentrazioni, sono stati utilizzati per eseguire il bilancio di materia globale e dell'unità LOCAT®, al fine di calcolarne **l'efficienza di abbattimento dello zolfo**, media giornaliera.

I risultati del PT sull'unità LOCAT® hanno verificato un'efficienza di abbattimento dello zolfo superiore al 99,5% (c.a 99.9%), ad un passo medio giornaliero di 650 kg/h di gas acido contenente c.a 5.7% wt di H₂S.

I dati medi giornalieri registrati dal sistema di misurazione delle emissioni (SME) del camino E17, unitamente ai dati registrati sulle unità di produzione, sono stati utilizzati per riconciliare il bilancio di materia sull'unità LOCAT®, tenendo conto del contributo dei fumi prodotti da B301 e B101N. La riconciliazione conferma un **valore di efficienza di abbattimento pari al 99.9%**.

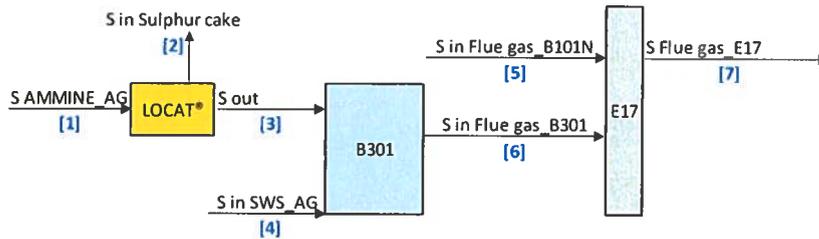


Figura 2 Sulphur Mass Balance/LOCAT® - E17

Tabella 2 -Media giornaliera VE_{SO_2} E17 durante PT

VE_{SO_2}	120 mg/Nm ³
V fumi [rif O2 al 3%]	7771 Nm ³ /h
SO ₂ kg/h	0.93 kg/h
[7] Zolfo in flue gas E17 kg/h	0,47 kg/h

Tabella 3 - Zolfo stream 4 e 5

[4] Zolfo in SWS gas	0.40 kg/h
[5] Zolfo in flue gas B101N	0.03 kg/h

Tabella 4 - Bilancio zolfo unità LOCAT®

[1] Zolfo inlet Locat®	35.36 kg/h
[2] Zolfo out (Pasta zolfo)	35.33 kg/h
[3] Zolfo a B301	0.035 kg/h
Efficienza di abbattimento zolfo	99.9%

Durante il PT è stata valutata l'efficienza di abbattimento zolfo minima registrata partendo dal valore emissivo SO₂ medio orario massimo registrato da SME; ottenendo un valore pari 99.55%; valore in linea con il design.

Tabella 5 – VE_{SO_2} Massimo E17 durante PT

VE SO ₂	154,6 mg/Nm ³
V fumi [rif O2 al 3%]	7765 Nm ³ /h
SO ₂	1.19 kg/h
[7] Zolfo in flue gas E17	0.5 kg/h



Tabella 6 - Efficienza Minima LOCAT® durante PT

[1] Zolfo inlet LOCAT®	35.36 kg/h
[2] Zolfo out (Pasta zolfo)	35.20 kg/h
[3] Zolfo a B301	0.04 kg/h
Efficienza di abbattimento zolfo	99.55%

Pertanto, la **variazione oraria di efficienza di abbattimento** registrata durante il PT rientra nell'intervallo [99,5 - 99,9%].

5. PUNTO DI EMISSIONE CONVOGLIATA E17- ANALISI DI CONGRUITÀ VLE_{SO2} E VLE_{NOX} ALLA MCP VERSO EFFICIENZA DI ABBATTIMENTO ZOLFO DELL'UNITÀ LOCAT®.

Di seguito si riporta, alle condizioni di Massima Capacità Produttiva (MCP), la valutazione dello scenario emissivo del punto E17, tenendo conto dell'efficienza di abbattimento registrata dall'unità LOCAT® alle condizioni del PT, ovvero 99.9%, e alle condizioni di Design (99.5%); scopo della seguente valutazione è di stabilire un possibile adeguamento dei VLE AIA riferiti alla MCP, alla luce delle performance di funzionamento dell'unità LOCAT® in esercizio da Novembre 2023. Condizione da tenere presente nella valutazione è che i VLE AIA alla MCP, si riferiscono a medie giornaliere, mentre il livello di prestazione associato alle BAT (**BAT-AEL**) per i sistemi di trattamento dei gas acidi (H₂S) si riferisce a **media mensile** [target 99.5-99.9%].

Di seguito si riportano i dati utilizzati per la valutazione, in particolare:

- **S1_MCP**: pari a 42 kg/h di zolfo, derivante dalla lavorazione all'unità di trattamento Nafta di una portata di 120 t/h con un contenuto di zolfo pari 0.035%wt;
- **S2_MCP**: pari a 68 kg/h di zolfo derivante dalla lavorazione all'unità Ecofining di 45t/h (400 Kton/anno) di una miscela di biomassa e Dimetildisolfuro, calcolato alle condizioni di design⁽⁴⁾;
- **S3_MCP**: 14.4 kg/h di zolfo nel flue gas dei punti di emissione ⁽⁵⁾;
- **S4_MCP**: 95.5 kg/h di zolfo in uscita come pasta zolfo prodotta dall'unità LOCAT®⁽⁶⁾
- **S5_MCP**: 0.1 kg/h di zolfo residuo nell'acqua di processo in uscita unità SWS3.

Lo zolfo totale in ingresso alla MCP è risultato pari a c.a 110 kg/h, di cui 96 kg/h trattati all'unità LOCAT®.

Di seguito la correlazione tra valore di emissione di SO₂ (VE_{SO2}) al camino E17 e la conversione dell'unità LOCAT® alle condizioni di PT e alle condizioni di MCP.

⁴ Vedi §5.4 DM 149/2023- consumi materie prime (880 ton/anno di DMDS pari a 68 kg/h di Zolfo)

⁵ Calcolato con VLE AIA/ DM149/2023 -§11.3.1;

⁶ Calcolato da overall mass balance

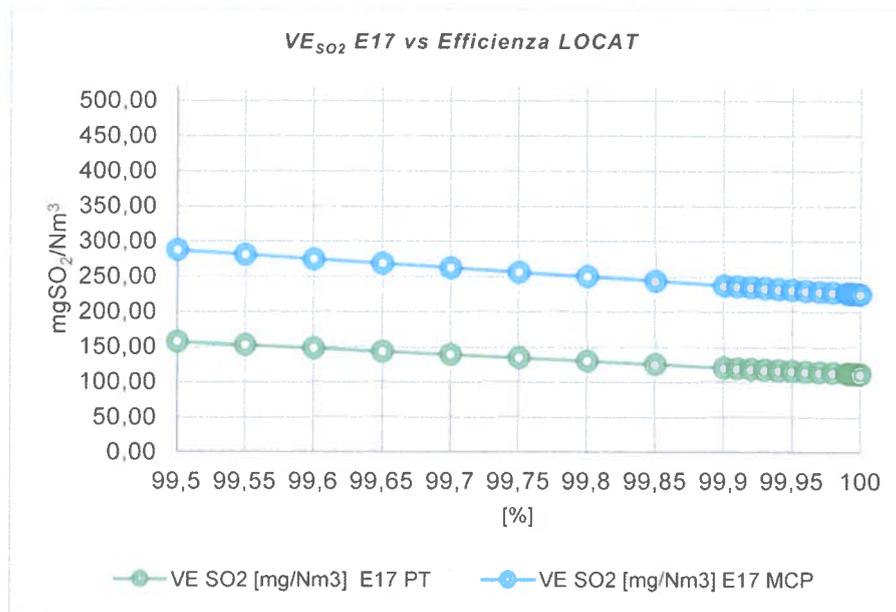


Figura 3 Concentrazione SO₂ [mg/Nm³] E17-Efficienza LOCAT® vs PT/MCP

L'analisi dei risultati ottenuti, evidenzia che alle **condizioni operative di Performance Test** (tabella7), la variazione della concentrazione di SO₂ al variare dell'efficienza di abbattimento dello zolfo, tra il caso di design (99.5%) ed il caso PT (99.9%) è pari a circa 36 mg/Nm³; inoltre, i dati orari registrati durante il test (tabella 6) indicano oscillazioni dell'efficienza di recupero zolfo su base oraria da un minimo di 99.5% a valori >99.9%

Alle condizioni di **Massima Capacità Produttiva** (tabella7), la variazione della concentrazione di SO₂ al camino E17, al variare dell'efficienza di abbattimento, tra il caso di design ed il caso di PT è pari a c.a 50 mg/Nm³.

Tabella 7 – VE SO₂ PT e MCP

Efficienza di abbattimento LOCAT ®	VE SO ₂ [mg/Nm ³] _ PT	VE SO ₂ [mg/Nm ³] _ MCP
99,5 (Design)	156,17	286,56
99,9 (PT)	119,77	236,77
99,55 (minima Efficienza durante PT)	151,62	280,34

La strutturale variabilità operativa associabile ai dispositivi afferenti al camino E17, ed in particolare al postcombustore termico B301, può indurre una variabilità dei valori emissivi giornalieri (e quindi in maggior misura in quelli orari) di fatto superiore a quanto riscontrabile su valutazione di media mensile (⁷); la variabilità dipende sia dall'efficienza di abbattimento dello zolfo dell'unità LOCAT® su base oraria ma anche

⁷ Il livello di prestazione associato alle BAT (BAT-AEL) per i sistemi di trattamento dei gas acidi (H₂S) si riferisce a media mensile; [target 99.5-99.9%]



enilive

dal flusso orario proveniente dall'unità Sour Water Stripper; infatti alla MCP il valore atteso del VE_{SO_2} è di c.a 287 mg/Nm³.

Per quanto concerne le **emissioni di ossidi di azoto** (VE_{NO_x}), si conferma che l'unità LOCAT® non ha alcuna influenza in termini di abbattimento del contenuto di composti di ossidi di azoto.

La concentrazione di NO_x misurata al camino E17 dall'avviamento dell'impianto LOCAT® rientra in un range compreso tra 152-306 mg/Nm³ con un valore medio di c.a 205 mg/Nm³, confermando la strutturale variabilità dei valori emissivi giornalieri al camino E17, derivante dalla specificità dei dispositivi convogliati ed in particolare del postcombustore termico B301; tali valori sono infatti in linea con i dati storici, come riportati nel Cap. 8.2 del PIC ID 6/10024 del DM 149/2023.

6. PROPOSTA DEL GESTORE IN RIFERIMENTO AL MONITORAGGIO DI PRIMO PERIODO EMISSIONI CONVOGLIATE

Il Gestore a valle delle risultanze tecniche derivanti dal Performance Test eseguito sulla nuova unità LOCAT® ed alla luce dei dati di monitoraggio del primo periodo di esercizio propone:

- in riferimento all'adempimento [7.1] del §11 del quadro prescrittivo DM/149 e in ragione delle considerazioni sopra esposte, ritiene che i **VLE_{SO2}** e **VLE_{NOx} AIA** del camino **E17** prescritti alla **Massima Capacità Produttiva**, valori di cui al punto 3 della parte II dell'allegato I alla parte V del D.Lgs 152/2006, siano coerenti e pertanto ritiene che non sia possibile effettuare alcun ulteriore adeguamento.
- in riferimento agli adempimenti [7.2 e 7.3] del §11 del quadro prescrittivo, per le emissioni dei camini E8, E12, E14, E15, E16, sulla base dei dati di monitoraggio medi giornalieri ed orari del periodo in oggetto, si propone, al fine di poter finalizzare indagini tecniche più approfondite, di trarre per gli NO_x un limite di 250 mg/Nm³ a partire dal 1 luglio 2024 per i camini E8, E14, E15, E16 come previsto, mentre per il camino E12 di trarre un limite di 250 mg/Nm³ posticipato al 1 gennaio 2025 e di anticipare l'adeguamento del limite di NO_x del camino E3N a 250 mg/Nm³ al 1 luglio 2024 invece che a partire dal 1 gennaio 2025.