

**V° SEMINARIO DI  
AGGIORNAMENTO  
PER ISPETTORI  
AMBIENTALI  
ISPRA**

ROMA 28 ottobre  
2020

**Relatore**

**Michele Ilacqua**

**GLI AUTOCONTROLLI DELLE EMISSIONI IN ATMOSFERA IN  
AIA CON PARTICOLARE RIFERIMENTO AI REQUISITI DI  
QUALITÀ DEI MISURATORI IN CONTINUO”.**

*Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale  
(ISPRA)  
(Servizio VAL-RTEC-ISP)*

- APPLICAZIONE NORMA UNI EN 14181 IMPIANTI SOGGETTI AD AIA STATALE
- CRITICITA' APPLICAZIONE NORMA UNI EN 14181 SETTORE RAFFINAZIONE DEL GREGGIO
- CRITICITA' DETERMINAZIONE NO<sub>x</sub> CON CHEMILUMINESCENZA
- CRITICITA' DETERMINAZIONE SO<sub>x</sub> CON SISTEMI AUTOMATICI DI MISURAZIONE

## Riferimenti Normativi Europei

- Direttiva 2010/75/EU on Industrial Emissions;
- Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas ( 2015);
- Decisione 2014/738/UE che contiene le conclusioni sulle migliori tecniche disponibili (BATC) concernenti la raffinazione di petrolio e di gas, ai sensi della direttiva 2010/75/UE sulle emissioni industriali;
- Performance Standards for Continuous Emission Monitoring Systems – The Environment Agency’s Monitoring Certification Scheme (MCERTS), [www.mcerts.net](http://www.mcerts.net)
- TGN M2. Monitoring of stack emissions to air. Environment Agency;
- TGN M1. Sampling requirements for monitoring stack emissions to air from industrial installations. Environment Agency;
- TGN M2. Monitoring of stack emissions to air. Environment Agency;
- TGN M1. Sampling requirements for monitoring stack emissions to air from industrial installations. Environment Agency;
- UNI EN ISO 14956. Air quality — Evaluation of the suitability of a measurement procedure by comparison with a required measurement uncertainty;
- UNI EN TS 14793. Intralaboratory procedure for an alternative method compared to a reference method;
- Method Implementation Document (MID 15259) for BS EN 15259:2007, Stationary source emissions – Requirements for the measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report

## Riferimenti Normativi Italiani

- Parte quinta del D.Lgs. N. 152/06 e s.m.i. : “ Norme in materia di tutela dell’aria e di riduzione delle emissioni in atmosfera” ed in particolare l’Allegato VI “Criteri per la valutazione della conformità dei valori limite misurati ai valori di emissione” e l’allegato II “ Grandi impianti di combustione” (ex D.M. 21/12/1995);
- D.Lgs. N. 59/05 e s.m.i. : “Attuazione integrale della direttiva 96/61/CE relativa alla prevenzione e riduzione integrate dell’inquinamento”;
- D.M. 31/01/2005: “ Linee guida recanti I criteri per l’individuazione e l’utilizzazione delle migliori tecnologie disponibili ( ex art. 3, comma 2, D.Lgs. N. 372/99)” ed in particolare l’Allegato 2 “Linee guida in materia di sistemi di monitoraggio”;
- D.M. 29-1-2007 “Emanazione di linee guida per l'individuazione e l'utilizzazione delle migliori tecniche disponibili, in materia di raffinerie, per le attività elencate nell'allegato I del D.Lgs. 18 febbraio 2005, n. 59. Categoria IPPC 1.2: raffinerie di petrolio e di gas.
- Guida Tecnica per i gestori dei Sistemi di Monitoraggio in continuo delle emissioni in atmosfera (SME). Aggiornamento 2012 (87/2013) redatta da ISPRA.

- La norma UNI EN 14181 descrive le procedure da seguire per garantire la qualità delle misure effettuate con sistemi di monitoraggio in continuo delle emissioni (CEMs) , dimostrandone la loro affidabilità.
- La norma si applica ai soli sistemi di misura e non ai sistemi di acquisizione, raccolta e registrazione dati utilizzati dai CEMs.
- La norma assume che i metodi di riferimento (SRM) non abbiano errori sistematici (BIAS) e che ogni variabilità osservata sia dovuta agli AMS. Tale aspetto rappresenta un punto debole in quanto in alcuni casi l'incertezza associata agli SRM può essere superiore a quella degli analizzatori in continuo delle emissioni ( AMS).
- La norma valuta la variabilità dei risultati sperimentali ma non prevede test per la valutazione degli errori sistematici.
- La funzione di taratura nel procedimento QAL 2 viene determinata ipotizzando che la risposta del SRM sia corretta e priva di incertezza.

## **APPLICAZIONE NORMA UNI EN14181 IMPIANTI SOGGETTI AD AIA STATALE**

- La regressione lineare derivante dal confronto dei risultati di SRM ed AMS quando la sua pendenza è compresa tra 0,9 ed 1,1 può mettere in dubbio il fatto che la funzione di taratura debba essere applicata, in quanto i risultati analitici di SRM ed AMS sono affetti entrambi da incertezze.

### **QAL2 -PROVE IN PARALLELO AMS/SRM**

- Per QAL2, bisogna disporre di almeno 15 misure valide (in genere vengono acquisite almeno 18 misure), suddivise su almeno 3 giorni di campionamento, non necessariamente consecutivi, compresi in un periodo massimo di 4 settimane.

- QAL2 è prevista all'installazione di un nuovo AMS e in seguito ogni 5 anni, o ogni 3 anni nel caso degli impianti di incenerimento rifiuti, sulla base della Direttiva UE 2000/76/CE. In determinati casi è possibile prevedere frequenze maggiori:
- a) in caso di richieste particolari da parte dell'Autorità Competente oppure dello stesso esercente
  - b) ad ogni cambio sostanziale delle condizioni operative dell'impianto (es. modifica del sistema di abbattimento fumi)
  - c) ad ogni cambio sostanziale del sistema di misurazione emissioni (es. sostituzione di uno strumento per la misurazione di un gas)
  - d) in caso di mancato rispetto del range di validità delle rette di calibrazione secondo le indicazioni della norma UNI EN 14181 al paragrafo 6.5
  - e) in caso di fallimento delle prove AST che vengono effettuate negli anni che intercorrono tra una QAL2 e la successiva;

## **APPLICAZIONE NORMA UNI EN14181 IMPIANTI SOGGETTI AD AIA STATALE**

Verifica range di validità delle rette di taratura secondo le indicazioni della norma UNI EN 14181 (paragrafo 6.5).

La funzione di taratura è valida fino a quando l'impianto è operato all'interno del range di taratura da 0 a  $Y_{smax}$  (valore tarato ed espresso nelle condizioni di riferimento) determinato durante QAL2, più estensione del 10% di  $Y_{smax}$  o 20% di ELV, dei due si prende il valore più alto;

La validità dell'intervallo di taratura valido deve essere valutata dal proprietario dell'impianto settimanalmente (dal lunedì alla domenica). Deve essere eseguita una nuova taratura completa (QAL2), registrata ed implementata entro 6 mesi, se si verifica una delle condizioni seguenti:

- Oltre il 5% del numero dei valori misurati dell'AMS calcolati su tale periodo settimanale (basato sui valori tarati normalizzati) non rientra nell'intervallo di taratura valido per più di 5 settimane nel periodo tra due prove di sorveglianza annuale (AST);
- Oltre il 40 % del numero dei valori misurati dell'AMS calcolati su tale periodo settimanale (basato sui valori tarati normalizzati) non rientra nell'intervallo di taratura valido per una o più settimane;

## **APPLICAZIONE NORMA UNI EN14181 IMPIANTI SOGGETTI AD AIA STATALE**

Se si verificano le condizioni di cui sopra e risulta necessario ripetere QAL2, l'autorità competente può autorizzare l'impianto ad eseguire una prova di sorveglianza annuale (AST) anziché una nuova QAL2 se i valori fuori range dell'intervallo di taratura valido rilevati sono sotto il 50 di ELV. A seguito di AST si può effettuare l'estensione previo autorizzazione dell'autorità competente fino al valore di concentrazione massima misurata più estensione del 10 %, purché il valore del nuovo range di taratura non ecceda il 50 % di ELV;

Si evidenzia che nella versione 2015 della UNI EN 14181 è stato aggiunto il trattamento dei dati eccedente il range di taratura valido nel caso di impianti con funzionamento discontinuo o malfunzionamento dell'impianto; la percentuale dei valori può essere calcolata dalle ultime 168 ore di operatività ( 1 settimana). Se l'eccedenza dal range di taratura valido è causata da guasti impiantistici, non è dovuta una nuova funzione di taratura a seguito del guasto.

**RAPPORTO QAL2 CAMINO SO1 IMPIANTO DI RAFFINAZIONE GREGGIO****FASI LAVORATIVE CONNESSE ALLE EMISSIONI IN ATMOSFERA DA CAMINO SO1**

**TOPPING** : la carica dell'impianto di distillazione atmosferica (TOPPING) 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 alla colonna di distillazione frazionata che opera a pressione atmosferica e dove avviene la separazione dei prodotti (gas, virgin nafta, kerosene, gasolio e residuo atmosferico). Tutti i prodotti semi lavorati vengono quindi destinati a stoccaggio intermedio per essere successivamente rilavorati presso ulteriori impianti.

**VACUUM**: la carica dell'impianto di Distillazione sotto vuoto (unità Vacuum) è costituita dal Residuo atmosferico proveniente dalle distillazioni primarie. Il residuo atmosferico viene pertanto inviato in carica al Vacuum dove viene inizialmente preriscaldato a spese delle correnti calde uscenti dall'impianto stesso e successivamente inviato ad un forno e quindi ad una colonna di distillazione operante sotto vuoto.

I prodotti di combustione che afferiscono al camino SO1 provengono da:

**B5601** : forno di preriscaldamento grezzo in ingresso a colonna di distillazione: è di tipo a cattedrale a combustione mista (Fuel Gas e Fuel OIL) con surriscaldamento del vapore in convettiva.

**B5651**: forno di preriscaldamento residuo in ingresso a colonna di vuoto, è di tipo a cattedrale a combustione mista (Fuel Gas e Fuel OIL).

**CRITICITA' APPLICAZIONE NORMA UNI EN14181  
SETTORE RAFFINAZIONE DEL GREGGIO**

QAL2 CAMINO SO1 IMPIANTO DI RAFFINAZIONE GREGGIO

Caratteristiche strumentazione analitica installata presso il camino SO1

<b>Parametro Misurato</b>	<b>Produttore</b>	<b>Strumentazione</b>	<b>Campo Misura</b>
CO	ABB	Advance Optima Uras 14	0 - 250 mg/m <sup>3</sup> 0 - 500 mg/m <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	ABB	Advance Optima Uras 14	0 - 2000 mg/m <sup>3</sup>
NO	ABB	Advance Optima Uras 14	0-1200 mg/m <sup>3</sup>
O <sub>2</sub>	ABB	Advance Optima Magnos106	0 - 10 %V 0 - 25 %V
POLVERI	SICK	OMD41	0 - 100 %Est

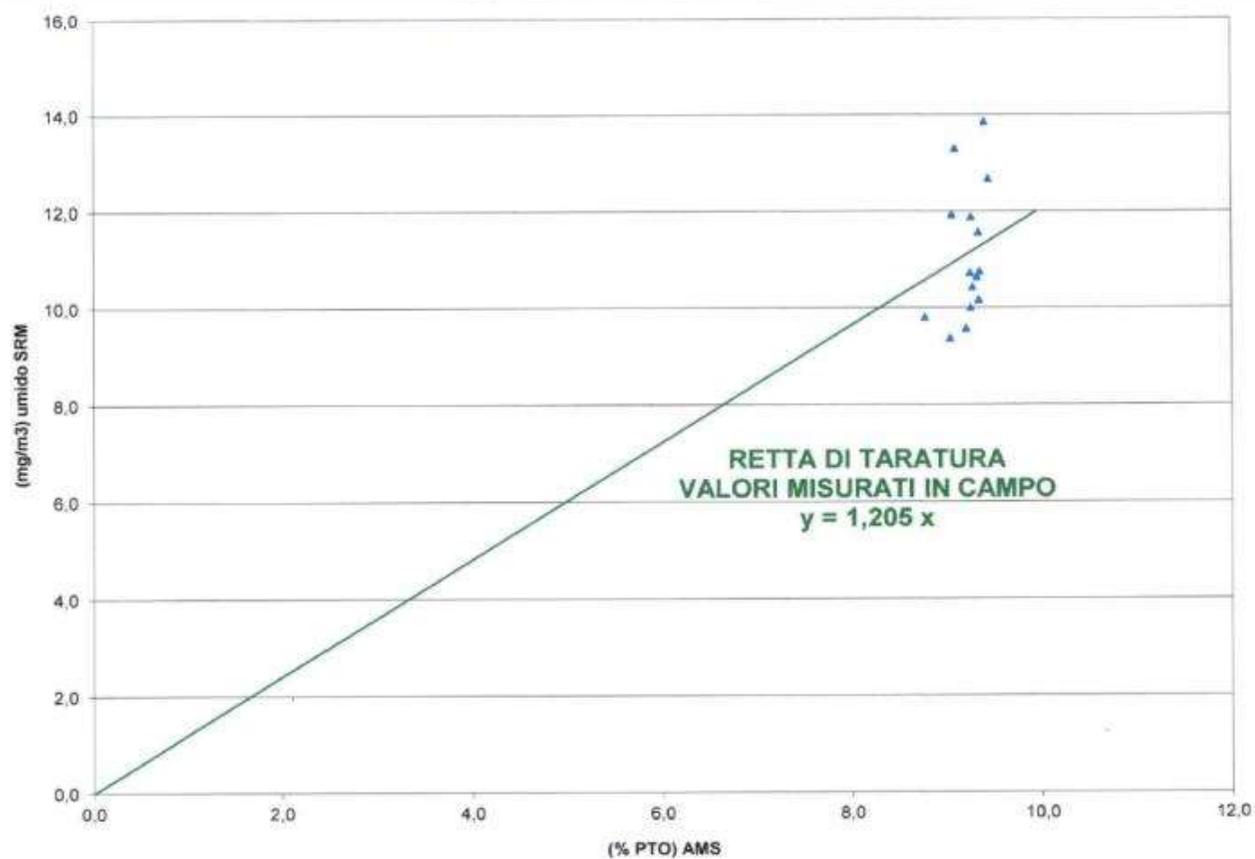
**Caratteristiche strumentazione del laboratorio e metodi di prova**

<b>Gas misurato</b>	<b>Costruttore</b>	<b>Modello</b>	<b>Tecnica di misura</b>	<b>Campo di misura</b>	<b>Metodo</b>
O <sub>2</sub>	Horiba	PG 250	Paramagnetico	0-25 % vol	UNI EN 14789:2006
CO	Horiba	PG 250	NDIR	0-1000 ppm	UNI EN 15058:2006
NO <sub>x</sub>	Horiba	PG 250	Chemiluminescenza	0-1000 ppm	UNI EN 14792:2006
SO <sub>2</sub>	-	-	Manuale	-	UNI EN 14791:2006

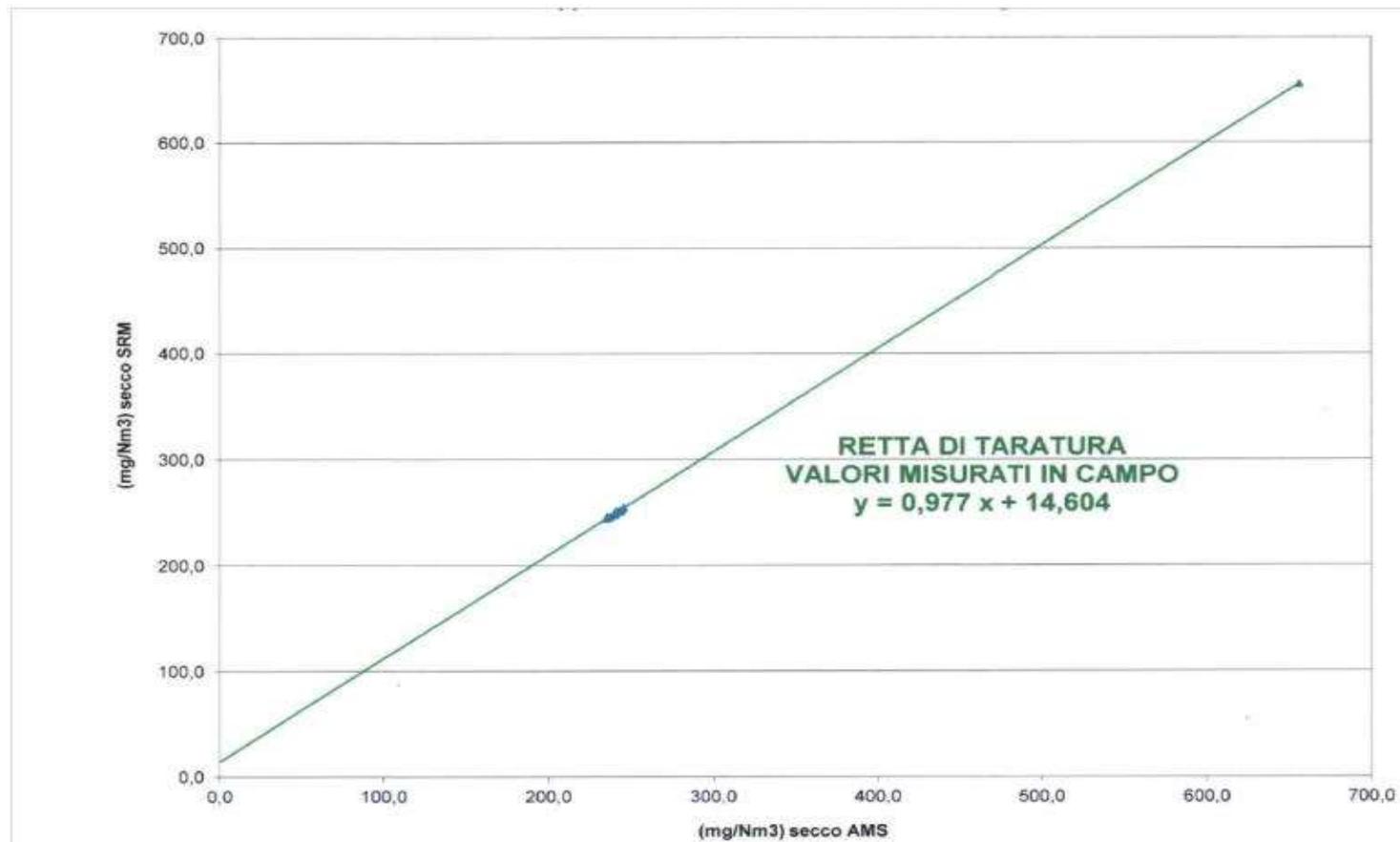
**RAPPORTO QAL2 CAMINO SO1 IMPIANTO DI RAFFINAZIONE GREGGIO**

Condizioni operative degli impianti di combustione durante le prove ( portata combustibile gassoso e olio di raffineria in t/h, potenza termica generata MWt)

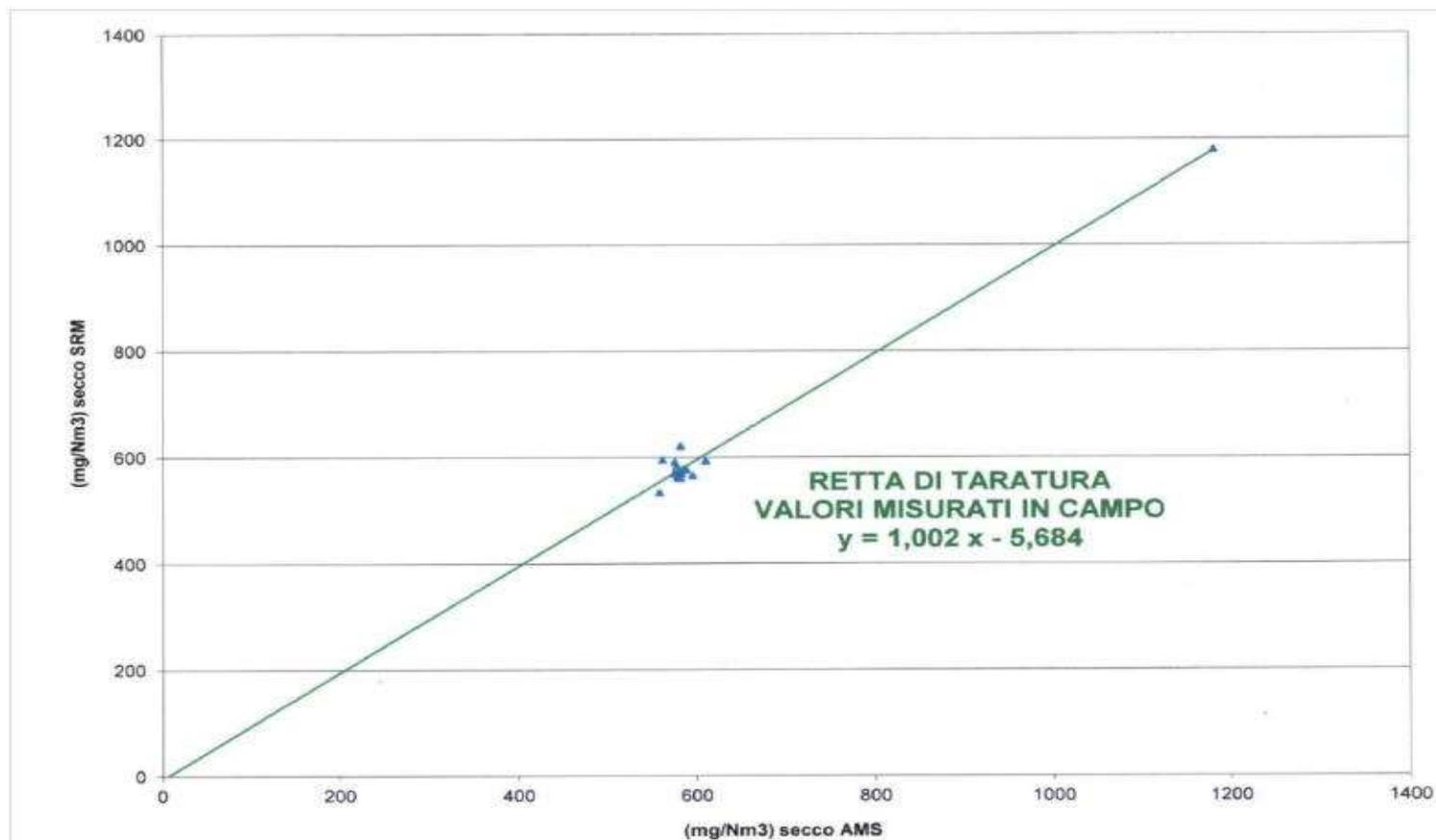
<b>Periodo</b>	<b>PCH<sub>4</sub> (652)</b>	<b>POil (651)</b>	<b>PTG (660)</b>
25/11/2010 Ore 12:00 - 16:00	5,52	5,24	135,47
26/11/2010 Ore 11:00 - 15:00	5,51	5,22	135,10
29/11/2010 Ore 9:00 - 16:00	5,58	5,23	136,27
30/11/2010 Ore 10:00 - 14:00	5,47	5,23	134,67

**RAPPORTO QAL2 CAMINO SO1 IMPIANTO DI RAFFINAZIONE GREGGIO**

Parametro polveri

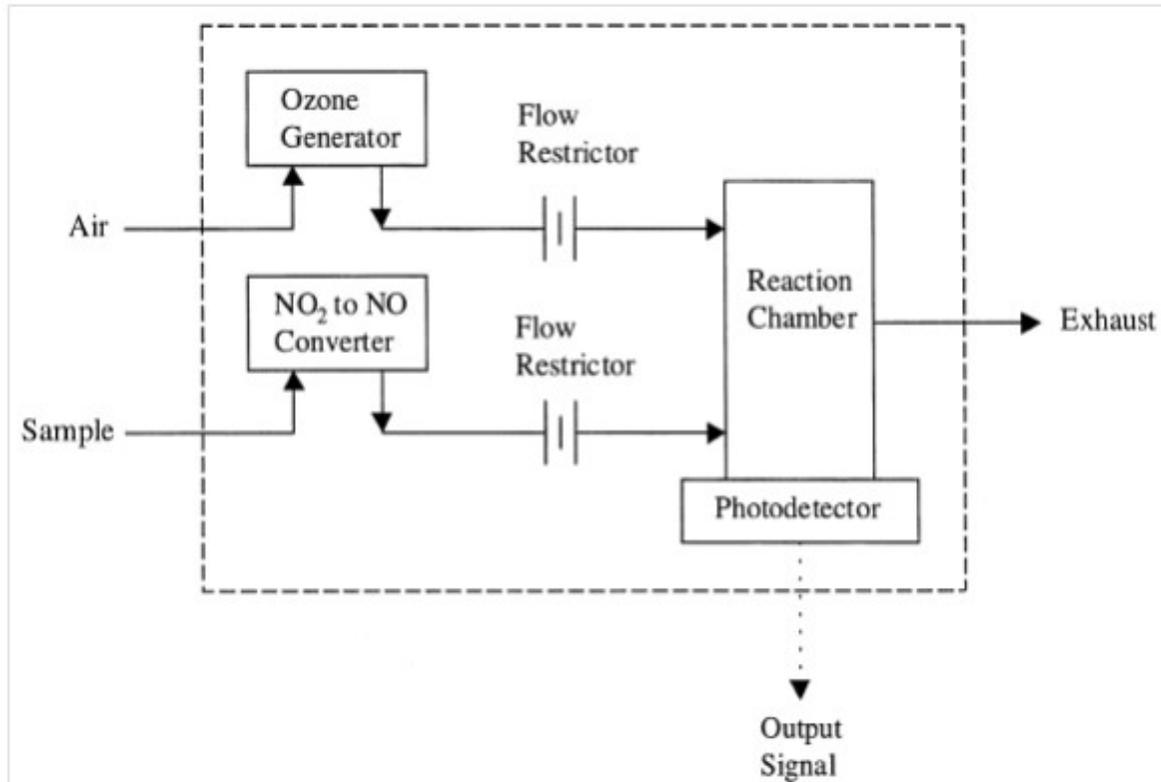
**RAPPORTO QAL2 CAMINO SO1 IMPIANTO DI RAFFINAZIONE GREGGIO**

Parametro NOx

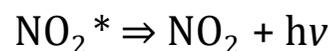
**RAPPORTO QAL2 CAMINO SO1 IMPIANTO DI RAFFINAZIONE GREGGIO**Parametro SO<sub>2</sub>



## CRITICITA' DETERMINAZIONE NO<sub>x</sub> CON CHEMILUMINESCENZA



*Analizzatore tipo a chemiluminescenza*

**Principio di misura**

Normalmente nelle emissioni da combustione di NO<sub>x</sub> il rapporto tra NO ed NO<sub>2</sub> è di 95% NO e 5% NO<sub>2</sub>; tuttavia può succedere ad esempio in impianti chimici o CTE turbogas con catalizzatore di Ossidazione CO sui fumi, che il valore di concentrazione di NO<sub>2</sub> cresca in maniera considerevole. In tal caso quando si utilizzano sistemi di misura di tipo estrattivo, durante la fase di condizionamento del campione da sottoporre ad analisi (raffreddamento per rimuovere il contenuto di acqua), a causa dell'alta solubilità di NO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O, soprattutto in presenza di consistenti quantità di vapore nei fumi, una certa quantità di NO<sub>2</sub> viene persa per effetto della solubilità in fase acquosa. Pertanto il sistema di raffreddamento dovrà essere progettato in maniera tale da minimizzare l'assorbimento di NO<sub>2</sub> in fase liquida.

**Convertitore catalitico ( NO<sub>2</sub> ⇒ NO)**

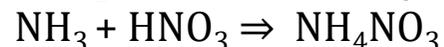
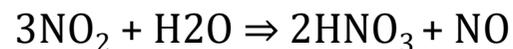
I convertitori catalitici devono essere in grado di convertire almeno il 95% di NO<sub>2</sub> ad NO. Per verificare tale performance si effettua la verifica dell'efficienza di conversione ad esempio secondo le modalità indicate nella norma UNI EN 14789 (ANNEX C). In sostanza si effettuano misure con concentrazioni note di NO<sub>2</sub> / NO iniettate all'ingresso dello strumento e si confrontano i risultati delle misure con le concentrazioni di riferimento.

Tipi di convertitori catalitici:

- Al quarzo riscaldato e mantenuto a 850 °C. L'efficienza di conversione è di norma > 96%;
- Al molibdeno (bassa temperatura) mantenuto a 300 °C-400 °C. La sostituzione viene effettuata sulla base delle specifiche del costruttore o sulla base dei risultati del test di efficienza, Base di carbonio vetroso rivestito di molibdeno;
- In acciaio inox ( A 316 L) mantenuto a 650 °C con una efficienza di conversione > 97%. Bisogna prestare attenzione se in presenza di NH<sub>3</sub> ( sistema De-NOX tipo SCR) in quanto si ha la ossidazione della stessa ad NO, con falsi alti valori di NO;

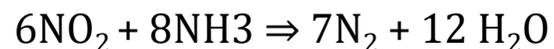
**Interferenze per presenza di ammoniaca nei fumi :**

Meccanismo di rimozione NO<sub>x</sub> per reazione con ammoniaca:



La linea di campionamento deve essere tenuta ad una temperatura superiore a 100 °C per impedire la formazione di NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>;

E' opportuno scegliere un convertitore che non promuova le reazioni di riduzione



Gli analizzatori a chemiluminescenza non forniscono misure accurate di NO<sub>x</sub> quando si è in presenza di determinate quantità di NH<sub>3</sub> nei fumi ( CTE termoelettriche con trattamento SCR dei fumi) ; pertanto sarebbe opportuno effettuare uno scrubber di NH<sub>3</sub> ( ad esempio con tecnologie a membrana tipo nafion ) prima di pervenire ad analisi di NO<sub>x</sub>.

### Principio di misura

I sistemi automatici utilizzati per la determinazione di SO<sub>2</sub> sono normalmente di tipo estrattivo e comprendono le seguenti parti:

- sonda di prelievo;
- filtro;
- linea di campionamento;
- sistema di condizionamento;
- strumento di misura ( assorbimento IR e UV, fluorescenza UV e celle elettrochimiche).

Gli strumenti di misura maggiormente impiegati per la determinazione di SO<sub>2</sub> negli impianti soggetti ad AIA statale sfruttano il principio di misura di assorbimento NDIR.

Per quanto riguarda la determinazione degli SO<sub>2</sub> per via NDIR, c'è da dire che tale metodica non va bene per la determinazione di miscele gassose che contengono SO<sub>3</sub> perchè tale composto non viene visto dall'analizzatore NDIR . Quando pertanto nelle AIA viene dato il limite alle emissioni in termini di SO<sub>x</sub>, è fondamentale la taratura del CEMs con SRM (UNI EN 14791:2006).

**Linea di campionamento**

E' importante che tutte le parti del sistema di campionamento a monte dell'analizzatore siano fatti di materiale tale da non reagire e/o assorbire SO<sub>2</sub>. I componenti che vengono a contatto con SO<sub>2</sub> dovrebbero essere mantenuti a temperatura di almeno 160 °C.

Tale condizione è valida in particolare prima di pervenire al sistema di condizionamento che attua la condensazione previo raffreddamento.

**Sistema di condizionamento**

Quando vengono usati sistemi di condizionamento per rimuovere il vapor d'acqua per condensazione mediante raffreddamento è importante che il punto di rugiada sia  $\leq 4$  °C.

Durante l'esecuzione del campionamento è di fondamentale importanza impostare la refrigerazione in maniera tale da raccogliere tutto il condensabile, quindi gioca un ruolo fondamentale il punto di rugiada della miscela che è funzione della temperatura ed umidità relativa della stessa miscela. Bisognerebbe fare in modo che dato il punto di rugiada il frigo operasse in maniera tale da far trovare la miscela sottoposta al raffreddamento al di sotto di tale punto in maniera tale da essere sicuri che il 100 % del vapore sia condensato in maniera tale da non perdere SO<sub>x</sub> in eventuale vapore non condensato.

Quando nella corrente da condizionare vi è presenza di NH<sub>3</sub> nel campione da estrarre c'è il rischio di perdere parte della SO<sub>2</sub> in quanto si ha la formazione di sali di ammonio ( solfato di ammonio)

**Chimica della soluzioni acquose di SO<sub>2</sub> e relativa solubilità.**

La reattività e solubilità della SO<sub>2</sub> in soluzione acquosa è fortemente dipendente dal pH e temperatura.

In soluzione acquosa SO<sub>2</sub> è presente sia in forma disciolta che chimicamente legata sotto forma di H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Conseguentemente con aggiunta di un acido più forte ( ad esempio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) la solubilità di SO<sub>2</sub> può essere ridotta a livelli molto bassi.

In presenza di NH<sub>3</sub> nei fumi, l'equilibrio di solubilità a causa della presenza di H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> si sposta verso un maggiore assorbimento di SO<sub>2</sub> in soluzione acquosa ( per reazione di NH<sub>3</sub> con H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>). Avviene inoltre in condizioni ossidanti una reazione lenta con ossigeno dell'aria di SO<sub>2</sub> ad SO<sub>3</sub>.

SO<sub>3</sub> reagisce con acqua per formare acido solforico in maniera irreversibile. Tali fenomeni sono noti negli impianti che utilizzano tecnologie De-NO<sub>x</sub> e combustibili contenenti composti solforati, in quanto si generano fenomeni corrosivi nelle parti metalliche la cui temperatura si trova sotto il punto di rugiada dell'acido. Pertanto, in presenza di NH<sub>3</sub> i sistemi di misura che utilizzano il condizionamento dei fumi da sottoporre ad analisi sono a rischio di sotto-valutare la quantità di SO<sub>2</sub>. Per contro, tali perdite possono essere evitate per mezzo di addizione di un acido forte all'ingresso del sistema di condizionamento ( ad esempio 10 % di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ).

Se il pH del condensato è mantenuto sufficientemente basso ( circa 4) si minimizza la quantità di SO<sub>2</sub> che reagisce con SO<sub>3</sub>.

**Metodo di riferimento per SO<sub>2</sub>**

Il metodo di riferimento (SRM) per SO<sub>2</sub> prescritto nei decreti AIA per la taratura del CEMs è UNI EN 14791:2006, che è di tipo manuale. Assorbimento in soluzione di acqua con perossido di idrogeno H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con conversione di SO<sub>x</sub> in solfati, successivamente avviene la loro determinazione in laboratorio prevalentemente per via cromatografica ionica o per titolazione (Thorin).

Lo standard Europeo è stato validato a 0,3 % di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> per concentrazioni di SO<sub>2</sub> fino a 1000 mg/m<sup>3</sup> o al 3% di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> per concentrazioni di SO<sub>2</sub> fino a 2000 mg/m<sup>3</sup> per periodi di campionamento di 30 minuti.

**Descrizione sintetica processo Claus-SCOT**

I processi Claus-SCOT ed FCC ( rigenerazione) generano emissioni in cui la presenza di SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> sono in rapporto variabile nel tempo. Tale variabilità rende opinabile il fatto che la retta di calibrazione risultante dal procedimento QAL2 per SO<sub>2</sub> il cui metodo di riferimento (SRM) è UNI EN 14791:2006, sia idonea per rappresentare il profilo emissivo di SO<sub>x</sub>. Tale monitoraggio è richiesto dalla BAT 4 contenuta nella sulle migliori tecniche disponibili (BATC) concernenti la raffinazione di petrolio e di gas, ai sensi della direttiva 2010/75/Ue sulle emissioni industriali;

**Descrizione sintetica processo Claus-SCOT**

Trattamento dei gas di raffineria

Rimozione di H<sub>2</sub>S dai gas tramite un mezzo di assorbimento in fase liquida;

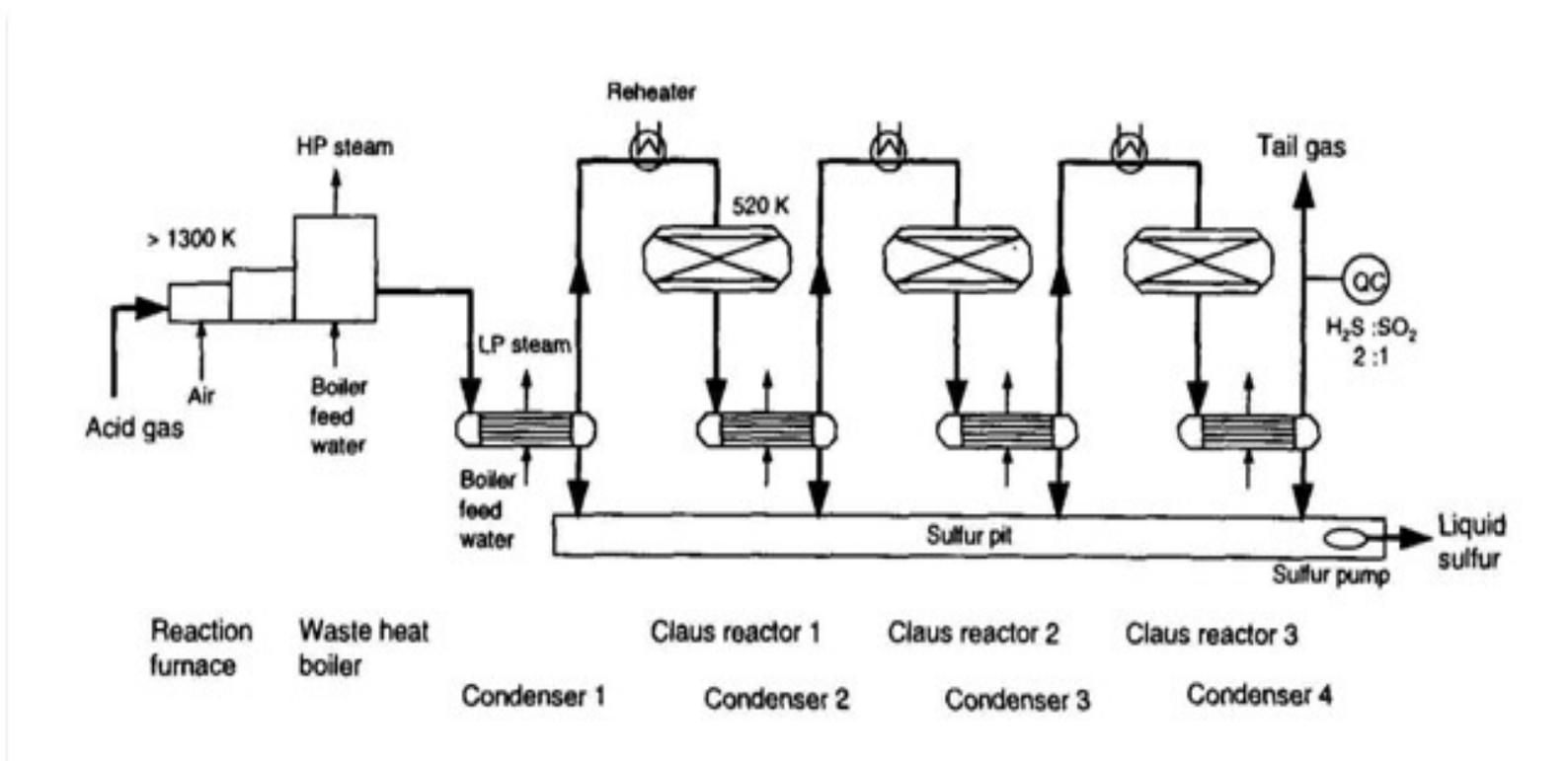
Correnti di H<sub>2</sub>S concentrate sono quindi convertite a zolfo elementare per mezzo del Processo Claus che arriva ad una conversione del 95-97 %;

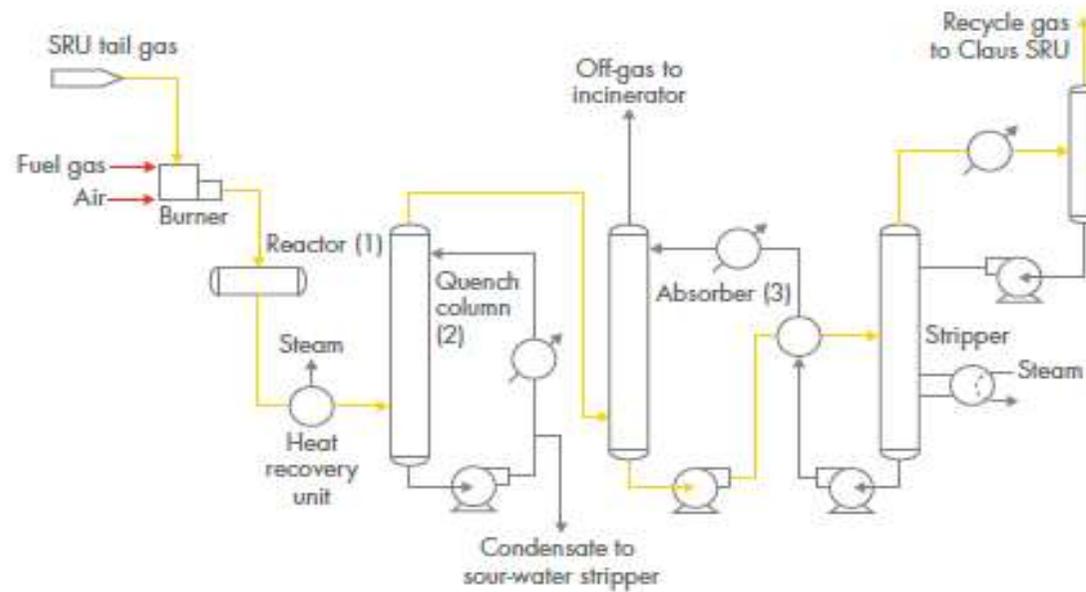
I composti solforati residui dalla sezione Claus vengono convertiti ad H<sub>2</sub>S nella sezione SCOT (Shell Claus off gas treating) e con utilizzo di soluzione amminica dove H<sub>2</sub>S viene riassorbito e riprocessato alla sezione Claus per ottenere zolfo liquido. Nella sezione SCOT a valle del Claus i rendimenti di conversione di H<sub>2</sub>S ottenuti possono arrivare fino anche fino al 99,8 %. A valle della Sezione SCOT può esservi la presenza di inceneritore catalitico con la funzione di ossidare i residui di composti solforati rimasti nella corrente gassosa prima dell'invio al camino;

H<sub>2</sub>S è spesso rimosso con solventi che possono essere rigenerati, alcanolammine.

I processi suddetti sono dinamici, ovvero determinano una certa variabilità nel tempo in termini di composizione degli effluenti gassosi diretti al punto di emissione in atmosfera, anche per effetto della variabilità delle cariche processate nel processo di raffinazione; tale variabilità rende il processo di monitoraggio di SO<sub>2</sub> in continuo alle emissioni alquanto difficoltoso, soprattutto in regime di applicazione della norma UNI EN 14181, anche per la presenza variabile di interferenti.

## Schema tipico del processo Claus



**Schema tipico del processo SCOT**

**Descrizione sintetica processo FCC.**

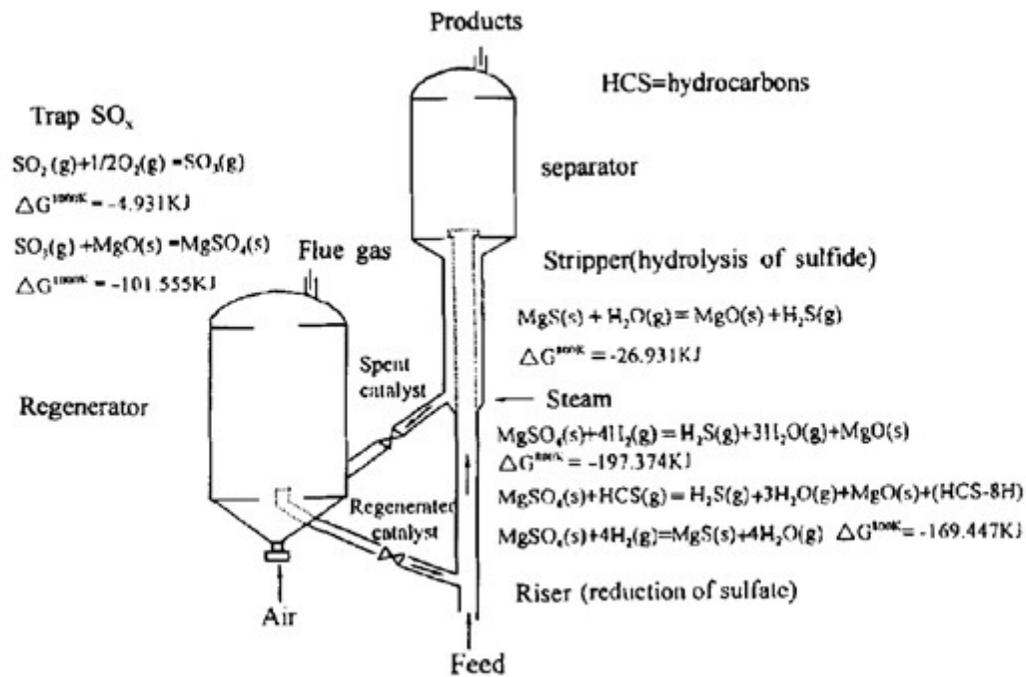
L'Unità FCC ( Cracking catalitico a letto fluido) è la principale unità di processo preposta per la produzione di benzine all'interno di una moderna raffineria.

Il processo FCC è suddiviso principalmente in due parti, reattore e rigeneratore.

L'alimentazione viene iniettata nella sezione riser del reattore dove si miscela con catalizzatore ( a base di ossidi di alluminio) dove avviene il cosiddetto processo di cracking. Nel frattempo il catalizzatore viene disattivato dalla deposizione di coke e metalli. Dopo strippaggio con vapore il catalizzatore sporco di depositi di coke viene diretto al rigeneratore, dove per mezzo di insufflazione di aria il coke viene decomposto. Lo zolfo e l'azoto presenti nel coke e provenienti dalla carica in alimentazione vengono rispettivamente trasformati a SO<sub>x</sub> ( circa 90 % di SO<sub>2</sub> e 10 % di SO<sub>3</sub> ) ed NO<sub>x</sub> ( circa 90 % di NO e 10 % di NO<sub>2</sub> ).

# CRITICITA' DETERMINAZIONE SO<sub>x</sub> CON SISTEMI AUTOMATICI DI MISURAZIONE

Rappresentazione schematica del processo FCC.



# CRITICITA' DETERMINAZIONE SO<sub>x</sub> CON SISTEMI AUTOMATICI DI MISURAZIONE

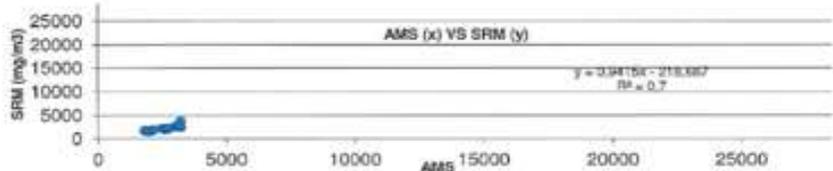
## Esempio di rette QAL2 ( SO<sub>2</sub>) per punti di emissioni a valle di Claus-SCOT

n. prova	Sistema di riferimento (SRM)						Sistema Monitoraggio Emissioni (AMS)						Scostamento			
	y <sub>i</sub>	T	P	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	y <sub>i,corr</sub>	x <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	T	P	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	S <sub>i,corr</sub>	D <sub>i</sub>	(D <sub>i</sub> - D <sub>med</sub> ) <sup>2</sup>	
	mg/Nmc	°C	atm	% (v/v)	% (v/v)	mg/Nmc	mg/Nmc	mg/Nmc	°C	atm	% (v/v)	% (v/v)	mg/Nmc	mg/Nmc	mg/Nmc	
1	1606,67				10,31	2705,64	1829,77	1504,00					10,33	2536,13	169,51	31888,28
2	1795,51				10,44	3059,25	1922,95	1497,58					10,47	2559,81	499,44	258576,75
3	2090,03				10,13	3461,94	2565,37	2196,55					10,16	2647,56	-185,62	31172,89
4	3694,50				9,94	6010,87	3207,69	2801,28					9,97	4570,31	1440,56	2101411,79
5	2172,37				10,03	3563,30	2679,89	2304,37					10,09	3800,84	-237,74	52294,10
6	2191,49				10,43	3732,65	2497,08	2132,26					10,48	3649,53	83,12	8497,40
7	1585,25				10,19	2639,70	2058,19	1719,03					10,19	2862,85	-223,15	45831,71
8	1723,23				10,31	2902,29	3021,55	1684,56					10,32	2839,70	62,59	5134,30
9	1518,46				10,33	2560,92	1968,29	1634,42					10,35	2762,39	-201,47	37010,80
10	2172,09				10,18	3613,60	2499,56	2134,97					10,21	3561,43	52,18	3750,15
11	2537,44				10,18	4220,40	3974,47	2581,72					10,22	4312,70	-92,30	6929,32
12	1898,87				10,28	3189,87	2158,14	1813,16					10,34	3080,39	120,48	16192,73
13	1924,88				10,08	3172,95	2601,67	2230,73					10,10	2684,62	-511,68	252624,30
14	2081,02				9,90	3373,34	2735,00	2356,26					9,92	3820,08	-455,34	199140,93
15	2496,26				9,90	3902,39	3214,56	2807,75					9,94	4367,90	-665,31	436663,48
<b>Somma:</b>	<b>31398,6556</b>						<b>36834,58</b>									
<b>Media:</b>	<b>2093,24</b>						<b>2455,64</b>								<b>-9,06</b>	

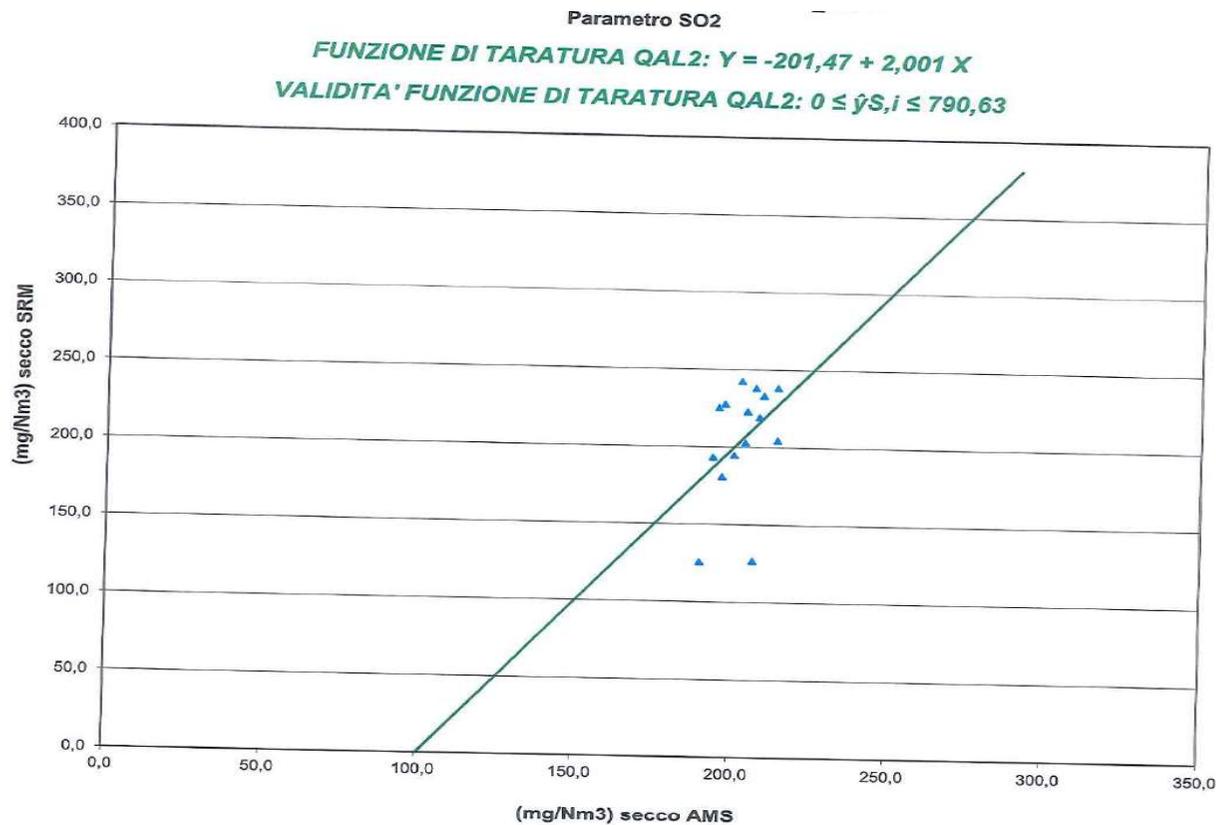
  

Test di variabilità	Equazione della Funzione di Calibrazione	Range di Validità (mg/Nmc)
$S_y =$ = 498,88 $k_x =$ = 0,976 $O_2 =$ = 1257,143 Validazione = <b>POSITIVA</b>	$\hat{y}_i = 0,9415 \cdot x_i - 218,687$ $R^2 = 0,7$	Da: <b>0,000</b> a <b>5027,34</b>

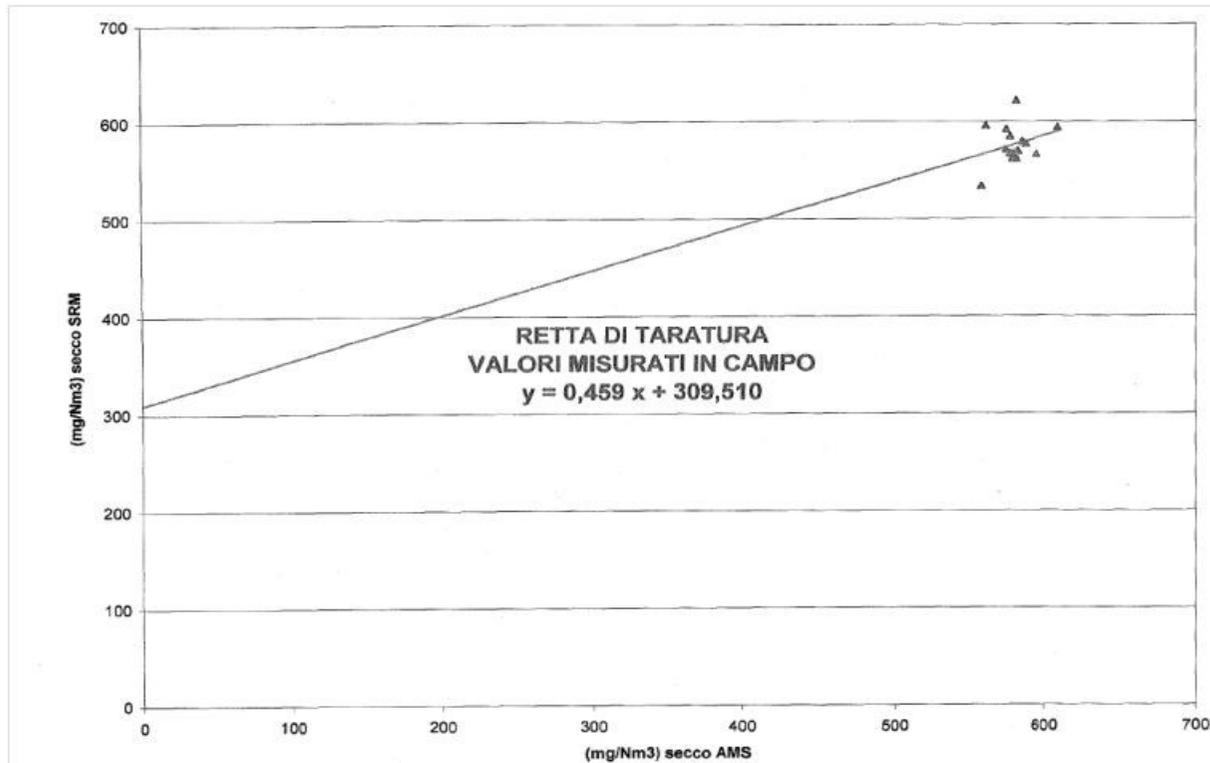
  

Fiss. - X <sub>max</sub> = 3450,0 mg/Nmc Valore Limite Emissione = 13000 mg/Nmc Limite Intervallo confidenza di D.Lgs 152 = 2600 mg/Nmc Limite Intervallo confidenza sperimentale = 977,8 mg/Nmc Ossigeno di Riferimento = 3,0 % (v/v)	
--	--

Esempio di rette QAL2 (SO<sub>2</sub>) per punti di emissioni a valle di Claus-SCOT



Esempio di rette QAL2 (SO<sub>2</sub>) per punti di emissioni a valle di FCC



**Commento/ Conclusioni:**

**In taluni punti di emissione monitorati con sistemi di monitoraggio automatici, i cui effluenti sono associati a processi dell'industria della raffinazione greggio e/o chimici variabili nel tempo, la QAL 2 potrebbe essere vista come semplice test di verifica del sistema automatico di misura senza apportare fattori correttivi. Ma questa è una considerazione personale.**