
La normativa su Emission Trading CO2 : le analisi di refinery gas

Plenaria UniChim Milano 10 novembre 2010

Highlights

Normativa ETS , i registri delle quote , adempimenti

Monitoraggio : focus raffinerie di petrolio.



eni

refining & marketing

Schema di Emission Trading:

➤ Direttiva “madre” su Emission Trading Gas serra 2003/87/CE

modificata ed integrata dalle Direttive 2004/101/C (Direttiva link) e 2009/29/CE (Estensione al periodo 2013-2020)

➤ Recepimento Italiano : D.lvo 4 aprile 2006 n. 216 e 7 marzo 2008 n.51.

I Decreti in particolare stabiliscono ruolo e competenze del Comitato Nazionale ETS (Autorità Competente Nazionale)

Linee Guida sul Monitoraggio:

➤ Emanate con la Decisione 2007/589/CE che sostituisce la precedente Decisione 2004/156/CE

➤ Il Comitato Nazionale ETS con la delibera 14/2009 ha approvato le relative disposizioni nazionali di attuazione.



Cosa impone la Normativa su ETS

Il decreto legislativo, conformemente a quanto stabilito dalla direttiva prevede che dal 1 gennaio 2005 nessun impianto che ricade nel campo di applicazione della stessa, possa emettere CO2 , ossia possa continuare ad operare, in assenza di apposita autorizzazione

L'assegnazione delle quote di emissioni di CO2 ai gestori degli impianti regolati dalla direttiva è effettuata dall'Autorità Nazionale Competente sulla base della Decisione di assegnazione. La Decisione di assegnazione è elaborata per ciascuno dei periodi di riferimento previsti dal decreto legislativo 4 aprile 2006, n. 216: il primo periodo di riferimento ha riguardato il triennio 2005-2007 ed il secondo, il periodo 2008 – 2012

I gestori degli impianti che ricadono nel campo di applicazione della direttiva restituiscono annualmente all'Autorità Nazionale Competente un numero quote di emissione CO2 pari alle emissioni di CO2 effettivamente rilasciate in atmosfera

Le emissioni di CO2 devono essere monitorate secondo la metodologia di monitoraggio contenuta nel relativo piano di monitoraggio approvato dall'Autorità Nazionale Competente

Le emissioni di CO2 effettivamente rilasciate in atmosfera sono oggetto di verifica annuale da parte di un verificatore accreditato dall'Autorità Nazionale Competente secondo le disposizioni di cui al DEC/RAS/115/2006



eni

refining & marketing

Il Registro delle Quote di CO2

La direttiva 2003/87/CE prevede l'istituzione di registri nazionali gestiti dagli Stati Membri e coordinati a livello centrale dal CITL (Community Independent Transaction Log).

Il Registro CITL è operativo dal 2005 è gestito dalla Commissione Europea con la finalità di predisporre controlli automatici per garantire il rispetto dei termini della Direttiva.

Il Registro Italiano è basato sulla banca dati GRETA (Greenhouse Gas Registry for Emissions Trading Arrangements) nel quale vengono registrate:

- le quote di emissione che sono assegnate e mantenute nei conti dei singoli impianti
- tutte le transazioni dovute a trasferimenti di quote tra i conti
- le emissioni annuali dichiarate dagli operatori e convalidate dai verificatori
- la restituzione annuale delle quote a fronte delle emissioni verificate

L'Amministratore del Registro nazionale delle emissioni e delle quote di emissione dispone l'apertura di un "conto del gestore" per ogni impianto che ricade nell'ambito di applicazione della direttiva ET; successivamente rilascia su ciascun conto le quote assegnate in base al Piano di Allocazione Nazionale. Le quote possono essere trasferite tra i diversi conti, all'interno dello stesso Registro o tra Registri diversi.

Il registro nazionale è gestito da ISPRA all'indirizzo <http://www.greta.sinanet.apat.it/>

Nel corso del 2008 è avvenuta l'interconnessione fra i due l'ITL ed il CITL permettendo ai Registri nazionali degli Stati Membri l'import dei crediti derivanti da progetti CDM/JI.



eni

refining & marketing

Come funziona lo Schema di Emission Trading - Il meccanismo di Cap and Trade. II fase 2008-2012

Assegnazioni



Assegnazione
feb 2008

Assegnazione
feb 2009

Assegnazione
feb 2010

Assegnazione
feb 2011

Assegnazione
feb 2012

Noi siamo qui

2008

2009

2010

2011

2012

2013

[Restituzione 2007 \(PNA1\)](#)

Restituzione
CO2 emessa
2008

Restituzione
CO2 emessa
2009

Restituzione
CO2 emessa
2010

Restituzione
CO2 emessa
2011

Restituzione
CO2 emessa
2012

Restituzioni



eni

refining & marketing

Il Monitoraggio della CO₂ : LG UE 2007/589/CE

Peculiarità delle raffinerie di petrolio



eni

refining & marketing

Attuare il Monitoraggio : raffinerie di petrolio

Le Raffinerie sono impianti intrinsecamente complessi . Ne derivano significative difficoltà di traguardare i requisiti richiesti dalle LG UE e formalizzati nel Piano di Monitoraggio.

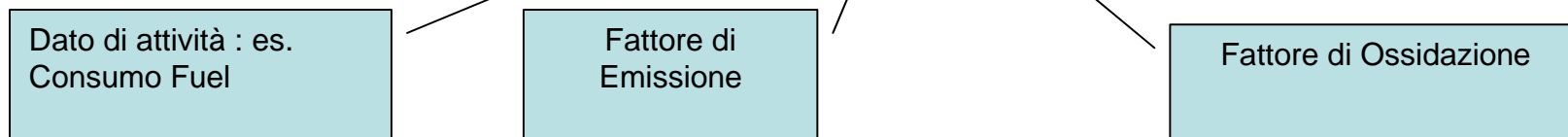
- Difficoltà di traguardare le incertezze sulla misura del gas di raffineria
- Variabilità della composizione del gas e difficoltà di campionamento
- Monitoraggio delle torce (impossibilità di campionamento)
- Emissioni da processo (FCC , Impianto H2)



eni

refining & marketing

$$\text{ton CO2} = [\text{Attività}] * \text{F.em} * \text{F.ox}$$



Il **dato di attività** ed il **fattore di emissione** devono essere espressi in u.m. congruenti :

Dato di Attività espresso in TJ/y ;	F.em. espresso in ton CO2 / TJ
Dato di Attività espresso in Nmc/y ;	F.em. espresso in ton CO2 / Nmc
Dato di Attività espresso in ton/y ;	F.em. espresso in ton CO2 / ton

Il **F.ox**. È un numero adimensionale [generalmente pari ad 1]



Requisiti sui livelli di approccio (gas di raffineria)

Le Linee Guida richiedono che la determinazione da calcolo sia eseguita conformemente a specifici “livelli di approccio”.

Dato di attività	Livello 4 - Incertezza max. 1,5%
Fattore di emissione	Livello 3 - Ricorso a laboratori accreditati EN ISO 17025:2005
Fattore di ossidazione	Livello 1 - F.ox = 1 (completa combustione)

Note

I livelli di approccio indicati si riferiscono ad impianti di categoria C (emissioni CO2 annue maggiori di 500 kt)

Le Linee Guida UE riportano al capitolo 13.5 riportano dettagliatamente le modalità di determinazione del F.em., F.ox



eni

refining & marketing

Attuare il Monitoraggio : raffinerie di petrolio

Criticità connesse con la determinazione del dato di attività (consumo) per il f. gas

Generalmente si usano flange a disco calibro o in alternativa misuratori ad ultrasuoni

Necessitano di compensazione in temperatura e densità per la corretta conversione da volume a massa (disco calibro)

In mancanza di dati attendibili di densità (frequente non conformità nei processi di verifica) occorre far riferimento alle composizioni determinate dai rapporti di prova.



eni

refining & marketing

Approccio alternativo per i laboratori non accreditati EN ISO 17025:2005

Nel caso un laboratorio non disponga di tale requisito le LG prevedono, che il gestore dimostri l'equivalenza mediante:

- Dimostrazione di possedere i requisiti previsti dalla EN ISO 9001/2000
- Convalida iniziale del metodo analitico ad opera di un Lab . EN ISO 17025:2005
- Intercalibrazione con laboratorio conforme alla EN ISO 17025:2005



Guida IMPEL

**Proposals for future development of the EU ETS
Scheme – Phase II & beyond
Annex 5 : technical guidance notes**



eni

refining & marketing



Metodi analitici per la valutazione dei gas di raffineria

A. Bonini

eni

Gas di raffineria

Gas non condensabili ottenuti nel corso della distillazione del petrolio greggio o di lavorazione dei prodotti petroliferi (ad esempio, cracking) nelle raffinerie. Essi sono costituiti essenzialmente da H_2 , CO , CO_2 , N_2 , idrocarburi da C1 a C5.

La composizione dei gas di raffineria varia, a seconda della composizione del greggio da cui proviene e dei processi ai quali è stato sottoposto. Esso comprende i gas che costituiscono i ritorni dell'industria petrolchimica.



Perché l'analisi composizionale dei gas di raffineria?

Le gascromatografie sono utilizzate dai funzionari di raffineria per valutare l'andamento di un processo. I cromatogrammi possono essere utilizzati anche per creare profili di riferimento che aiutano gli operatori a tenere sotto controllo la qualità e la composizione dei vari oli greggi che utilizzano.

Alcuni prodotti utilizzati come combustibili in raffineria/polo produttivo sono soggetti a controlli a seguito di programmi che sono progettati per affrontare i cambiamenti climatici (Emission Trading).



Campionamento dei gas di raffineria

Campionamento in tedlar bag



Le tedlar bag standard non sono idonee al campionamento di gas a basso peso molecolare (idrogeno, CO, metano, ecc...) e/o contenenti composti solforati: necessarie tedlar bags speciali.

La garanzia di stabilità è 5 giorni massimo: OK per controlli rapidi all' interno del sito, inadatte per altri usi (es. spedizione ad un laboratorio terzo).

Campionamento in bombole

Opportuno il rivestimento antiaderente con teflon.

Necessaria la certificazione TPED in caso di trasporto.



Metodo UOP 539-97

Refinery gas analysis by gas chromatography

- Scopo: Gas incondensabili, H₂S, singoli idrocarburi da C1 a C4, singole paraffine C5, olefine totali C5 e somma C6+, Ossigeno unito a argon.
- Campo di applicazione: 0,1-99,9% mole per singolo componente o composito, ad eccezione di H₂S (0,1-25%mol)
- Temperatura: analisi isoterma

Specifiche per idrogeno ed elio

Carrier gas: azoto

Colonna: 13x

Rivelatore: TCD

Specifiche per altri componenti

Carrier gas: idrogeno

Colonna: 4 colonne

Rivelatore: TCD

Alcuni GC usano il rivelatore FID per determinare gli idrocarburi



Metodo UOP 539-97

Table 1
Calibration Blend Nominal Concentrations, mol-%

Component	Blend 1	Blend 2	Blend 3
Hydrogen	50.0	---	20.0
Nitrogen	15.0	15.0	45.0
Argon	5.0	---	5.0
Methane	5.0	10.0	---
Ethane	5.0	10.0	---
Ethylene	---	5.0	---
Propane	12.0	12.0	---
Propylene	---	6.0	---
Propadiene	---	1.0	---
<i>n</i> -Butane	3.0	10.0	---
Isobutane	3.0	10.0	---
1-Butene	---	5.0	---
Isobutylene	---	5.0	---
<i>trans</i> -2-Butene	---	5.0	---
<i>cis</i> -2-Butene	---	5.0	---
1,3-Butadiene	---	1.0	---
<i>n</i> -Pentane	1.0	---	---
Isopentane	1.0	---	---
Carbon Dioxide	---	---	5.0
Carbon Monoxide	---	---	10.0
Helium	---	---	10.0
Hydrogen Sulfide	---	---	5.0

- Taratura: utilizzo di 3 blends

Analizzare ogni miscela 3 volte con dati ripetibili entro il 3% relativo. Calcolare il fattore di risposta relativo (3 cifre significative) con riferimento all' azoto. Fattore C6 estrapolato da fattori relativi di propano, n-butano e n-pentano; usarlo per olefine C5 e/o C6+.



Metodo UOP 539-97

Dati di precisione

Ripetibilità: Presenti dati di 2 differenti analisti che eseguono ciascuno 2 test in 2 differenti giorni.

Riproducibilità: Non disponibile

I dati di precisione sono sui componenti. Nessuna informazione su potere calorifico e/o il contenuto di carbonio.



Metodo ASTM D 1946–90 (2006)

Standard Practice for Analysis of Reformed Gas by Gas Chromatography

- Scopo: Idrogeno, ossigeno, azoto, ossido e biossido di carbonio, metano, etano ed etilene
- Campo di applicazione: non specificate particolari concentrazioni
- Temperatura: nessun vincolo se analisi isoterma o con programmata di temperatura
- Rivelatore: TCD per tutti i componenti
- Carrier gas: non specificato. Elio da non usare in gas con idrogeno a concentrazioni >1%

Taratura

Uso di materiali di riferimento certificati tutti in fase gas. La frazione di un componente in un materiale non deve essere inferiore alla metà, o non differire di più del 10%, della frazione del componente nel campione.



Metodo ASTM D 1946–90 (2006)

Calcoli

I risultati possono essere normalizzati quando la somma di tutte le frazioni molari dei componenti non è inferiore al 99% oppure superiore al 101%.

Dati di precisione

Component, mol %	Repeatability	Reproducibility
0 to 1	0.05	0.1
1 to 5	0.1	0.2
5 to 25	0.3	0.5
Over 25	0.5	1.0



Metodo DIN 51666:2007

Testing of petroleum products –

Determination of composition for calculation of carbon content and calorific value of heating gas from refineries –

Gas chromatography method

- Scopo: Gas incondensabili, H₂S, singoli idrocarburi da C1 a C4, iso e n-pentano, somma C5+ esclusi iso e n-pentano, Ossigeno unito a argon. Possibilità di determinare anche idrocarburi con numero di atomi di carbonio superiore
- Campo di applicazione: concentrazioni tipiche riscontrabili in raffineria
- Temperatura: nessun vincolo se analisi isoterma o con programmata di temperatura



Metodo DIN 51666:2007

Specifiche per idrogeno

Carrier gas: azoto

Colonna: 2 colonne a setacci molecolari

Rivelatore: TCD

Specifiche per O₂/Ar, N₂, CH₄, CO, CO₂, idrocarburi con due atomi di carbonio e H₂S

Carrier gas: elio

Colonna: 3 colonne a setacci molecolari

Rivelatore: TCD

Specifiche per altri idrocarburi

Carrier gas: elio o idrogeno

Colonna: 2 colonne

Rivelatore: FID



Metodo DIN 51666:2007

Taratura

- Controllo preliminare della linearità dei rivelatori
- Per ogni sistema di analisi deve essere tarato almeno un componente, indicato come il componente di riferimento (es. idrogeno, azoto, propano): calcolo dei fattori di risposta assoluti
- Per tutti gli altri componenti, si possono utilizzare i fattori di risposta relativi in luogo di quelli assoluti



Metodo DIN 51666:2007

I risultati possono essere normalizzati quando la somma di tutte le frazioni molari dei componenti non è inferiore al 98% oppure superiore al 102%.

Dati di precisione

I dati di precisione sono su potere calorifico e il contenuto di carbonio. Nessuna informazione sui componenti.

Ripetibilità

Potere calorifico inferiore: 0,4% della media

Contenuto di carbonio: 1,0% della media

Riproducibilità

Potere calorifico inferiore: 2,2% della media

Contenuto di carbonio: 2,2% della media



Metodo prEN 15984:2009

Petroleum industry and products-Determination of composition of refinery heating gas and calculation of carbon content and calorific value - Gas chromatography method

Allo stato attuale il metodo ricalca fedelmente il metodo DIN 51666

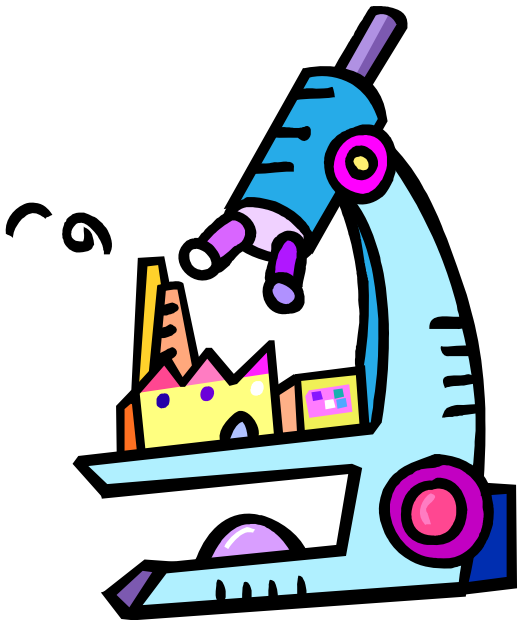
Modifiche

5.1.3 Columns *It shall be ascertained that a quantitative separation of all the components that need to be determined is possible and that the summed total of C5+ is quantitative.*

8 Expression of results *Report the carbon content in (g/100 g gas), to the nearest 0,01. Report the calorific value in (kJ/100 g gas), to the nearest 0,01 Report of the compositional analysis of the fuel gas in mol/100 ml, to the nearest 0,01.*



Suggerimenti



- ❖ *Ad ogni collegamento e/o cambio bombola lavare la linea di campionamento 3 volte facendo passare il gas da analizzare*
- ❖ *Nelle verifiche di taratura scartare la prima iniezione ed utilizzare i dati della seconda iniezione*
- ❖ *E' opportuno che i materiali di riferimento utilizzati contengano almeno un componente idrocarburico per famiglia chimica (C1, C2, C3, C3-, C4, C4-, C5, C5-, C6, H2, N2, CO, CO2, H2S, O2)*
- ❖ *Assicurarsi sulla purezza dei materiali di riferimento*
- ❖ *Garantire un'adeguata conservazione dei materiali di riferimento*



I ipotesi di circuito di correlazione

Alcuni aspetti da tenere in considerazione nell' istituire un circuito di correlazione sui gas di raffineria:

- contenitori da adottare per il circuito
- campione omogeneo e costante in tutte le bombole
- componenti da monitorare (quali) e/o potere calorifico-contenuto di carbonio?



I ipotesi di circuito di correlazione

Campione reale (prelevato in raffineria)

- Rappresentativo anche se variabile da sito a sito



- Possibili disomogeneità (componenti in fase liquida?)
- Composizione non costante in tutte le bombole



I ipotesi di circuito di correlazione

Campione artificiale (da fornitori di materiale di riferimento)



- Campione omogeneo
- Composizione costante in tutte le bombole

- Non completamente rappresentativo



- Più costoso

Per concludere.....

- E' di interesse la costituzione di un circuito di correlazione sui gas di raffineria?
- Con quale metodo analizzare i prodotti?
- Quali controlli da eseguire preliminarmente per garantire la stabilità e la costanza del campione?



Possibile protocollo di garanzia per stabilità e costanza del campione

- Analisi da parte di un laboratorio specializzato di ogni bombola n volte
- Calcolo della deviazione standard
- Calcolo di ripetibilità
- Confronto della ripetibilità ottenuta con quella del metodo di riferimento
- Confronto della ripetibilità ottenuta con R metodo di riferimento moltiplicata per 0,3





Grazie per l' attenzione !



eni