



Università Politecnica delle Marche
Corso di laurea triennale in Ingegneria Civile e Ambientale

Speciazione dei composti organici volatili non metanici emessi
dalle raffinerie di petrolio.

Speciation of non-methane volatile organic compounds emitted
by oil refineries.

Relatore:

Prof. Ing. Giorgio Passerini

Studente:

Agata Marroffino

Correlatore:

Dr. Enrico Mancinelli

Anno accademico 2020/2021

Sommario

INTRODUZIONE	4
Inventario delle emissioni	4
1. SPECIAZIONE DEGLI IDROCARBURI NON METANICI	9
1.1 Composti Organici Volatili	9
1.1.1 Metano e Composti Organici Volatili Non Metanici	11
1.1.2 Petrolio e Composti Organici Volatili Non Metanici emessi dalle raffinerie di petrolio	12
1.1.2.1 Idrocarburi alifatici	16
1.1.2.2 Idrocarburi aromatici	16
1.1.2.3 Idrocarburi aromatici policiclici	17
1.1.2.4 Composti ossigenati	17
1.2 Speciazione	19
1.3 Inventario delle emissioni di inquinanti in atmosfera della regione Marche	20
2. EMISSIONI IN ATMOSFERA	22
2.1 Emissioni dovute ai processi produttivi (SNAP 040100)	22
2.2 Emissioni dovute alla distribuzione di prodotti petroliferi – Benzina (SNAP 050500) ...	24
3. METODOLOGIE	28
3.1 Metodi di stima delle emissioni	28
3.2 Fattori di emissione in Europa	30
3.2.1 Metodologia più semplice (Tier 1 e Tier 2)	30
3.2.2 Metodologia dettagliata (Tier 3)	35
3.3 Fattori di emissione di Composti Organici Volatili Non Metanici negli Stati Uniti d’America	38
3.3.1 Compendio dei fattori di emissione di inquinanti atmosferici	38
3.3.2 Archivio per i profili di speciazione delle emissioni atmosferiche	39
3.3.3 Metodologia dell’agenzia governativa ambientale statunitense	40
3.4 Profili di speciazione	46
3.5 Inventario delle sorgenti di emissione in atmosfera della regione Toscana	54
4. Conclusioni	58
Bibliografia e Sitografia	59

Indice delle Figure

Figura 1: Distillazione atmosferica (Topping) [11].....	14
Figura 2: Schema della raffineria di petrolio integrata [12].....	15
Figura 3: Schema di distribuzione della benzina [19].	25
Figura 4: Emissioni di Composti Organici Volatili Non Metanici in Toscana nel 2017 [28].	56

Indice delle Tabelle

Tabella 1. I Composti Organici Volatili più significativi, derivanti da attività umane	9
Tabella 2. Contributo alle emissioni totali dell'inventario (28 paesi) (CORINAIR 1990, citato da EMEP/CORINAIR [19]).	22
Tabella 3. Contributo alle emissioni totali dell'inventario (28 paesi) (CORINAIR 1990, citato da EMEP/CORINAIR [19]).	23
Tabella 4. Emissioni di Composti Organici Volatili Non Metanici dallo stoccaggio di prodotti petroliferi nelle raffinerie di petrolio in Canada (EMEP/CORINAIR [19])......	23
Tabella 5. Contributo alle emissioni totali di Composti Organici Volatili prodotte dall'uomo in Europa (CORINAIR 1990, citato da EMEP/CORINAIR [19])......	25
Tabella 6. Metodologia generale per la stima delle emissioni.	28
Tabella 7. Tier 2- Fattore di emissione (E-PRTR/ EUROSTAT 2010, citato da EMEP/EEA [22]).	30
Tabella 8. Tier 1- Fattore di emissione predefinito (E-PRTR 2010, citato da EMEP/EEA [22]).	31
Tabella 9. Perdite nello stoccaggio e nel trattamento in Canada e nel Regno Unito (EMEP/CORINAIR [19]).	31
Tabella 10. Fattori di emissione dei Composti Organici Volatili Non Metanici (Williams et al. 1998, citato da EMEP/CORINAIR [19])......	32
Tabella 11. Tier 1- Fattore di emissione predefinito (Richards et al. 1990, citato da EMEP/EEA [21])......	32
Tabella 12. Tier 2 Fattori di emissione (non monitorati) provenienti dagli impianti di caricamento dei prodotti petroliferi. Solo per il flusso di benzina (CONCAWE 2015, citato da EMEP/EEA [21]).	33
Tabella 13. Fattori di emissione dei Composti Organici Volatili Non Metanici medi fuggitivi, non controllati, delle raffinerie per componenti pressurizzati (CEN 2008, citato da EMEP/CORINAIR [19] e CONCAWE [20])......	35
Tabella 14. Numero medio delle componenti (CFA Code of Practice 2017, citato da CONCAWE [20])......	36
Tabella 15. Fattori di emissione di perdita/assenza di perdita in cui è utilizzato l'imaging dei gas ottici (OGI) per rilevare le perdite (Lev-On, M. et al. 2007, citato da CONCAWE [20]).	36
Tabella 16. Fattori di emissione di Composti Organici Volatili Non Metanici (incontrollati) per la stazione di spedizione delle raffinerie (050501) (CONCAWE 2006, citato da EMEP/CORINAIR [19]).	37
Tabella 17. Tassi di perdita per le componenti delle apparecchiature dell'industria petrolifera (raffinerie, terminali di commercializzazione e produzione di petrolio e gas) (U.S EPA 1995, citato da EPA [26])......	41
Tabella 18. Intervalli di screening dei Fattori di emissione dei Composti Organici Volatili Non Metanici (EPA [26])......	42

Tabella 19. Fattori di emissione medi dei Composti Organici Volatili Non Metanici delle raffinerie (U.S. EPA 1993, citato da EPA [26]).	43
Tabella 20. Fattori di emissione per lo stoccaggio e la gestione delle perdite (EPA, citato da EMEP/CORINAIR [19]).	44
Tabella 21. Fattori di emissione predefiniti per serbatoi di stoccaggio di liquidi petroliferi (lb/Mmbbl) (EPA [26]).	44
Tabella 22. Profilo di speciazione della raffineria di petrolio (CONCAWE report 2/86, citato da EMEP/CORINAIR [19]).	46
Tabella 23. Profilo di speciazione della raffineria di petrolio (U.S. EPA 1994, citato da EMEP/CORINAIR [19]).	47
Tabella 24. Emissioni fuggitive di raffineria - drenaggio coperto / Box di separazione (U.S. EPA 1994, citato da EMEP/CORINAIR [19]).	48
Tabella 25. Emissioni fuggitive di raffineria - Guarnizioni del compressore - Gas di raffineria (U.S. EPA 1994, citato da EMEP/CORINAIR [19]).	48
Tabella 26. Emissioni fuggitive di raffineria - Valvole di sicurezza -Gas di petrolio liquefatto (U.S. EPA 1994, citato da EMEP/CORINAIR [19]).	49
Tabella 27. Flange per tubi/ valvole (U.S. EPA 1994, citato da EMEP/CORINAIR [19]).	50
Tabella 28. Guarnizioni pompa (U.S. EPA 1994, citato da EMEP/CORINAIR [19]).	51
Tabella 29. Profili dei Composti Organici Volatili dei campioni di aria dei terminali di benzina (050502) (Edwards et al. 1986, citato da EMEP/CORINAIR [19]) e delle emissioni dell'industria petrolifera di vapori di benzina (050501) (Veldt et al. 1992, citato da EMEP/CORINAIR [19]).	52
Tabella 30. Calcolo del campione di peso molecolare medio e frazione di peso del vapore (EPA [26]).	52
Tabella 31. Dati trend Composti Organici Volatili Non Metanici (1995-2017) (ARPAT [27])...	54
Tabella 32. Emissioni regionali dei macroinquinanti (ARPAT [29]).	56

INTRODUZIONE

Inventario delle emissioni

Un inventario delle sorgenti emissive in atmosfera è un sistema informativo delle emissioni totali annue dei principali inquinanti atmosferici dovute da sorgenti naturali e/o attività antropiche, con la finalità di adempiere alle richieste politiche ambientali delle Convenzioni Internazionali ed Europee.

Le fasi di preparazione di un inventario sono:

- Pianificazione (attività da svolgere, risorse necessarie e tempi di realizzazione);
- Raccolta dei dati (censimento delle fonti di emissione);
- Elaborazione dei dati;
- Analisi critica dei risultati;
- Preparazione degli elaborati.

I valori delle emissioni sono disaggregate per:

- attività (es. produzione di energia elettrica, trasporti, allevamenti);
- unità territoriale (es. regione, provincia, comune);
- periodo di tempo (es. anno, mese, ora);
- combustibile utilizzato (es. benzina, gasolio, metano);
- tipo di inquinante (es. NO_x, CO);
- tipo di emissione (es. puntuali, diffuse, ecc.) [1].

Gli inventari delle sorgenti emissive sono uno strumento essenziale per la valutazione e la gestione della qualità dell'aria, in quanto riescono a:

- fornire una stima dettagliata degli inquinanti emessi in atmosfera identificando tutte le possibili fonti territoriali;
- quantificare l'influenza di ogni settore nelle emissioni totali;
- fornire linee guida per la valutazione di ogni settore;
- fornire i dati di input ai modelli matematici di dispersione e meteo per calcolare le concentrazioni al suolo di inquinanti in atmosfera;
- individuare i settori maggiormente sensibili su cui indirizzare le misure e gli interventi per la riduzione delle emissioni;
- realizzare una banca dati da cui attingere per definire piani d'azione contenenti le misure da attuare nel breve periodo, rientrando nei valori limite previsti;

La realizzazione di un inventario si basa su diverse metodologie di compilazione, i principali approcci sono:

- **top-down** (“dall’alto verso il basso”), si basa su dati a livello nazionale le quali attraverso specifiche variabili di disaggregazione spaziale (variabili proxy), discendendo a livelli locali (regioni, province, comuni);
- **bottom-up** (“dal basso verso l’alto”), si basa direttamente sul reperimento di dati a livello locale che vengono trasformati nei carichi emissivi attraverso i fattori di emissione [2].

I primi inventari a livello internazionale furono realizzati negli anni ‘70 dall’EPA (*Environment Protection Agency*, USA), mentre in Europa dall’EEA (*European Environment Agency*) attraverso il metodo elaborato dal progetto CORINAIR (*COoRdination Information AIR*, CE 1985).

L’inventario della regione Marche si basa sulla metodologia CORINAIR, identificando le diverse tipologie di sorgenti di emissione attraverso la classificazione e nomenclatura SNAP 97.

La classificazione SNAP attribuisce alle sorgenti responsabili delle emissioni inquinanti in atmosfera un codice formato da tre coppie di cifre:

- la prima coppia individua il macrosettore di appartenenza;
- la seconda coppia indica uno dei 75 settori;
- la terza coppia specifica l’attività;

Gli **11 macrosettori** individuati dalla nomenclatura SNAP, con la finalità primaria di verificare il perseguimento degli obiettivi di abbattimento delle emissioni, sono:

Macrosettore 1: Combustione - Energia e industria di trasformazione

Macrosettore 2: Combustione non industriale

Macrosettore 3: Combustione – Industria

Macrosettore 4: Processi Produttivi

Macrosettore 5: Estrazione, distribuzione combustibili fossili / geotermico

Macrosettore 6: Uso di solventi

Macrosettore 7: Trasporti Stradali

Macrosettore 8: Altre Sorgenti Mobili

Macrosettore 9: Trattamento e Smaltimento Rifiuti

Macrosettore 10: Agricoltura

Macrosettore 11: Altre sorgenti di Emissione ed Assorbimenti [3].

I criteri di classificazione delle sorgenti emissive sono tre:

1. la modalità di funzionamento;
2. la dislocazione spaziale sul territorio;
3. la loro forma per un trattamento a fini modellistici (la più utilizzata nella pratica);

In base al primo criterio le sorgenti si possono distinguere in:

- continue, caratterizzate da emissioni regolari, continue o periodiche;
- discontinue, caratterizzate da emissioni intermittenti e senza alcuna periodicità;

In base al secondo criterio le sorgenti si suddividono in:

- fisse, quando la loro posizione è costante nel tempo;
- mobili, quando la posizione varia nel tempo;

Il terzo criterio si basa sull'individuazione di opportuni valori di soglia delle emissioni che differenziano le fonti da considerare singolarmente, quando le emissioni superano la soglia stabilita, e le fonti da raggruppare per tipologia di inquinante e processo, in caso contrario.

Sulla base di questi criteri le **sorgenti emissive** vengono suddivise in diverse tipologie:

- **puntuali**: sorgenti costituite da singoli impianti che emettono quantità di inquinanti superiori a determinate soglie (es. camino industriale);
- **lineari**: sorgenti approssimabili ad una linea rettilinea, curva o spezzata e le emissioni vengono espresse in funzione della lunghezza di un tratto (es. le strade, a cui sono associate le emissioni degli autoveicoli);
- **areali o diffuse**: sorgenti che emettono inquinanti in misura inferiore alle soglie stabilite per la definizione di sorgente puntuale. Le emissioni da tali sorgenti non sono localizzabili ma distribuite sul territorio, e vanno stimate necessariamente sulla base del dato di attività riferito a tutta l'area considerata e del fattore di emissione (es. riscaldamento domestico, traffico urbano) [1].
- **fuggitive**: sorgenti che emettono inquinanti dovute alle perdite fisiologiche, ossia non accidentali, dagli organi di tenuta degli impianti (es. flange, valvole di sicurezza, compressori, pompe e valvole di regolazione).

L'approccio più comune per la stima delle emissioni è effettuato sulla combinazione di **indicatori di attività (A)** con coefficienti che quantificano le emissioni per unità di attività e per specifico inquinante, denominati **fattori di emissione (FE)**.

L'equazione di base è:

$$E_i = A \cdot FE_i \quad (1)$$

dove: E_i = emissione dell'inquinante i-esimo (g di inquinante/anno); A = indicatore di attività (kg di prodotto/anno); FE_i = fattore di emissione (g di inquinante/ kg di prodotto).

Esiste una metodologia a più livelli per la stima delle emissioni:

- livello 1, consiste in una semplice relazione lineare tra i dati di attività, ricavati da informazioni statistiche disponibili, e i fattori di emissione indipendenti dalla tecnologia;
- livello 2, utilizza gli stessi indicatori di attività o simili per il livello 1 ma applicano fattori di emissione specifici per paese;
- livello 3, possono includere l'utilizzo di dati a livello di struttura e/o modelli sofisticati.

Dove è possibile, è stata realizzata una stima dell'incertezza che può essere associata sia ai fattori di emissione e alle statistiche di attività citate [4].

Macrosettore 4: Processi produttivi

Questo macrosettore comprende le emissioni dovute ai processi industriali di produzione, quali:

040100 Processi nell'industria petrolifera

040101 Lavorazione di prodotti petroliferi

040102 Cracking catalitico a letto fluido (FCC) – caldaia (CO)

040103 Impianti di recupero zolfo

040104 Immagazzinamento e trasporto di prodotti nelle raffinerie

040105 Altro

040200 Processi nelle industrie del ferro e dell'acciaio e nelle miniere di carbone

040300 Processi nelle industrie di metalli non ferrosi

040400 Processi nelle industrie chimiche inorganiche

040500 Processi nelle industrie chimiche organiche

040600 Processi nell'industria del legno, pasta per la carta, alimenti, bevande e altro

040800 Produzione di idrocarburi alogenati ed esafluoruro di zolfo

Per questo elaborato si fa riferimento ai processi di raffinazione del greggio nell'industria petrolifera e al stoccaggio e trasporto di prodotti petroliferi in raffineria.

Gli indicatori di attività di riferimento sono la quantità annua di greggio trattato e la quantità di prodotti petroliferi lavorata, quali: benzina, gasolio, oli combustibili e bitumi.

Macrosettore 5: Estrazione e distribuzione di combustibili fossili/ geotermia

050100 Estrazione, 1° trattamento di combustibili fossili solidi

050200 Estrazione, 1° trattamento e caricamento di combustibili liquidi

050300 Estrazione, 1° trattamento e caricamento di combustibili gassosi

050400 Distribuzione di combustibili liquidi (eccetto benzine)

050500 Distribuzione benzine

050501 Stazione di distribuzione delle raffinerie

050502 Trasporto e deposito (eccetto 050503)

050503 Stazioni di servizio (incluse rifornimento veicoli)

050600 Reti di distribuzione di gas

050700 Estrazione di energia geotermica

In questo elaborato si fa riferimento alla quantità di benzina movimentata nelle stazioni di distribuzione delle raffinerie ed al suo trasporto e deposito nelle raffinerie.

Gli indicatori di attività sono la quantità di benzina movimentata nell'anno di riferimento per le emissioni diffuse della raffineria e la quantità di prodotto trasportata e depositata nelle raffinerie [1].

Per la regione Marche si fa riferimento alla raffineria API di Falconara Marittima.

Per l'applicazione di modelli di dispersione di inquinanti in atmosfera le emissioni inventariate vengono trattate attraverso tre **livelli di processamento**:

- **disaggregazione spaziale**: prevede una spazializzazione delle emissioni inventariate sulla griglia di calcolo della simulazione.

Nel caso di ripartizione delle emissioni areali su un grigliato, per fornire dati di input ad un modello fotochimico o di dispersione, si assegna la stima del valore di un'opportuna variabile proxy, associata ad ogni attività, su ogni maglia del reticolo. Tipiche variabili da utilizzare per la disaggregazione su reticolo sono le superfici delle diverse tipologie di uso del suolo (ad es. la cartografia vettoriale CORINE Land Cover, che classifica tutto il territorio italiano in diversi tipi di uso del suolo, o cartografia tematica regionale [1];

- **disaggregazione temporale**: prevede una ripartizione delle emissioni annuali in emissioni mensili, giornalieri e orarie mediante l'uso di specifici profili temporali (proxy) previsti per ogni categoria emissiva (macrosettore) e per ogni singola sorgente;
- **speciazione chimica**: consiste in una ripartizione chimica delle emissioni dei composti organici volatili non metanici (COVNM) e in una distribuzione granulometrica del particolato (PM) [5].

1. SPECIAZIONE DEGLI IDROCARBURI NON METANICI

1.1 Composti Organici Volatili

Gli idrocarburi appartengono alla classe dei Composti Organici Volatili (COV), ossia composti organici prodotti dalle attività umane o naturali, che si trovano allo stato di gas alle condizioni di temperatura e pressione esistenti a livello troposferico, cioè ad una temperatura di 20 °C e una pressione di vapore \geq di 0,01 kPa.

Un composto organico è un qualsiasi composto contenente l'elemento di carbonio (C) e uno o più elementi tra cui idrogeno (H), ossigeno (O), fluoro (F), cloro (Cl), bromo (Br), iodio (I), zolfo (S), fosforo (P), silicio (Si) o azoto (N), ad eccezione degli ossidi di carbonio e dei carbonati e bicarbonati inorganici [6].

Gli idrocarburi derivano principalmente da processi di combustione incompleti per trasporto in atmosfera di prodotti presenti in origine, o derivanti da frammentazioni molecolari, o da parziale ossidazioni. In genere, vengono determinati come miscela totale a causa delle ridotte concentrazioni delle singole innumerevoli specie presenti.

I COV possono essere semplici idrocarburi saturi o insaturi a molecola lineare e non, composti esclusivamente da carbonio e idrogeno, o molecole più complesse [7].

In base alla loro origine possono essere suddivisi in due categorie:

- biogenici, se i composti sono emessi da fonti naturali (ad es. dai vegetali);
- antropogenici, se i composti sono emessi da attività umane. Possono provenire dalle emissioni di industrie o di veicoli (sorgenti outdoor), ma anche da prodotti e materiali presenti o utilizzati in edifici pubblici e privati (sorgenti indoor).

Sono di maggiore interesse tra le emissioni naturali a causa del loro importante ruolo nella formazione di specie ossidanti, l'isoprene e i monoterpeni, composti reattivi appartenenti alla classe degli alcheni.

Tra i COV derivanti da processi umani si possono annoverare gli idrocarburi alifatici, gli aromatici e clorurati, gli alcheni, le aldeidi, i chetoni, gli alcoli e gli esteri (**tabella 1**).

Tabella 1. I Composti Organici Volatili più significativi, derivanti da attività umane

Classi di composti	Principali sostanze	Principale fonte
Idrocarburi alifatici saturi – Alcani	<ul style="list-style-type: none">• Metano• Propano• Butano• Etano	Sono specie chimiche contenenti carbonio e idrogeno, caratterizzati da legami singoli. Costituiscono

		un'importante frazione del petrolio e vengono utilizzati massicciamente nel campo dei combustibili.
Idrocarburi alifatici insaturi – Alcheni	<ul style="list-style-type: none"> • Etilene • Propilene 	Sono delle specie idrocarburiche contenenti doppi legami. Derivano da processi produttivi dell'industria petrolchimica.
Idrocarburi aromatici	<ul style="list-style-type: none"> • Benzene • Toluene • Xilene 	Sono delle molecole molto stabili, si possono trovare nelle vernici, pitture, colle, lacche, nei detergenti e nei carburanti.
Aldeidi	<ul style="list-style-type: none"> • Formaldeide • Acetaldeide 	Sono delle molecole parzialmente ossidate, presenti soprattutto nel settore chimico e nell'industria agraria.
Chetoni	<ul style="list-style-type: none"> • Acetone 	Utilizzati per la produzione di materie plastiche, medicinali, profumi e solventi.
Alcoli	<ul style="list-style-type: none"> • Etanolo • Metanolo 	Utilizzati come solventi o come intermedi in processi chimici.
Eteri	<ul style="list-style-type: none"> • Tetraidrofurano (THF) • Metil-tertbutil-etere (MTBE) 	<ul style="list-style-type: none"> • Solvente industriale • Antidetonante nelle benzine verdi
Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)	<ul style="list-style-type: none"> • Benzo(a)pirene • Benzo(a)antracene • Benzo(b)fluorante 	Derivati dalla lavorazione e la combustione del carbone e dei prodotti petroliferi, dagli impianti di produzione

	<ul style="list-style-type: none"> • Indeno(1,2,3)pirene • Dibenzo(a,h)antracene 	di alluminio, ferro e acciaio, da impianti di riscaldamento e dal traffico veicolare
Idrocarburi alogenati o clorurati	<ul style="list-style-type: none"> • Cloroformio • Clorofluorocarburi (CFC) • Pentaclorofenolo (PCP) 	Utilizzati come solventi, pesticidi e fluidi refrigeranti.
Idrocarburi azotati	<ul style="list-style-type: none"> • Ammine • Ammidi • Nitrili 	Utilizzati nella produzione di coloranti, nella chimica farmaceutica, nella fotografia e nella produzione di gomme e di polimeri.

A causa della loro tossicità e cancerogenicità, molte di queste sostanze sono nocive per la salute umana, degli animali e dell'ambiente. Tra questi sono da considerare:

- Gli IPA
- I composti alogenati

Tra quelli classificati dalla IARC (*International Agency for Research on Cancer*) come cancerogeni, si annoverano:

- Il Benzene
- La Formaldeide

1.1.1 Metano e Composti Organici Volatili Non Metanici

I COV sono anche precursori dell'ozono troposferico (*smog fotochimico*) attraverso reazioni chimiche, catalizzate dalla radiazione solare, degli idrocarburi non metanici con gli ossidi di azoto (NO_x) e con l'ossigeno.

Il metano è l'idrocarburo alcano più piccolo e leggero, con formula chimica CH_4 . È il costituente principale del gas naturale, prodotto per fermentazione anaerobica di materiale organico ed è presente come combustibile fossile in giacimenti, da solo o in associazione al carbone e al petrolio.

Il metano è presente in natura sia sotto terra che sotto il fondo marino; a temperatura e pressione ambientale si presenta come un gas infiammabile, inodore e incolore.

Il metano è uno dei gas responsabili dell'effetto serra dovuto alle attività umane come l'agricoltura, in seguito alla fermentazione di materiali organici nelle paludi; l'allevamento di bovini e ovini, che producono metano nei processi digestivi ad opera dei batteri presenti nello stomaco; produzione e distribuzione di petrolio e gas naturale; combustione della biomassa e la messa in discarica dei rifiuti urbani [8].

Il metano, al contrario degli altri idrocarburi, non è considerato come tracciante per l'inquinamento atmosferico essendo una sostanza atossica e fotochimicamente inerte alle reazioni chimiche responsabili della formazione dello *smog fotochimico*. Per tale motivo sono definiti **Composti Organici Volatili Non Metanici** "tutti i composti organici, diversi dal metano, che possono produrre ossidanti fotochimici per reazione con gli ossidi di azoto in presenza di radiazioni solari" [9].

I COVNM sono una classe che comprende composti chimici differenti in grado di reagire nella troposfera originando composti inquinanti secondari.

1.1.2 Petrolio e Composti Organici Volatili Non Metanici emessi dalle raffinerie di petrolio

Il petrolio è un liquido viscoso, oleoso, infiammabile, di colore variabile dal giallastro al nero, derivato dalla decomposizione di sostanze organiche in milioni di anni ed è costituito da una miscela di idrocarburi solidi, liquidi e gassosi e da piccole quantità di impurità.

Gli idrocarburi presenti nel petrolio possono appartenere alla classe degli alcani (o paraffinici), alla classe degli aromatici e raramente alla classe degli alcheni.

Il petrolio greggio viene estratto dai giacimenti, sottoposto al processo di decantazione e successivamente inviato, tramite oleodotti, alle raffinerie più vicine o spedito tramite petroliere (navi) ad altri paesi consumatori.

Il ciclo produttivo di una raffineria di petrolio consiste nella trasformazione del petrolio grezzo in prodotti finiti quali *GPL, benzina, gasolio, olio combustibile, kerosene, lubrificanti, bitumi ed altri prodotti*, inviati allo stoccaggio intermedio o alla distribuzione.

Lo stoccaggio delle materie prime, dei prodotti intermedi e finiti avviene in appositi serbatoi atmosferici e in serbatoi a pressione, utilizzati per stoccare gas liquidi ad alta pressione (ad es. il GPL).

La distribuzione dei prodotti intermedi e finiti all'esterno della raffineria avviene attraverso oleodotti, per mare con navi cisterne, via terra mediante autocisterne o ferrovia.

I processi in una raffineria di petrolio sono: *processi di separazione, processi di conversione, trattamento dei processi e miscelazione*.

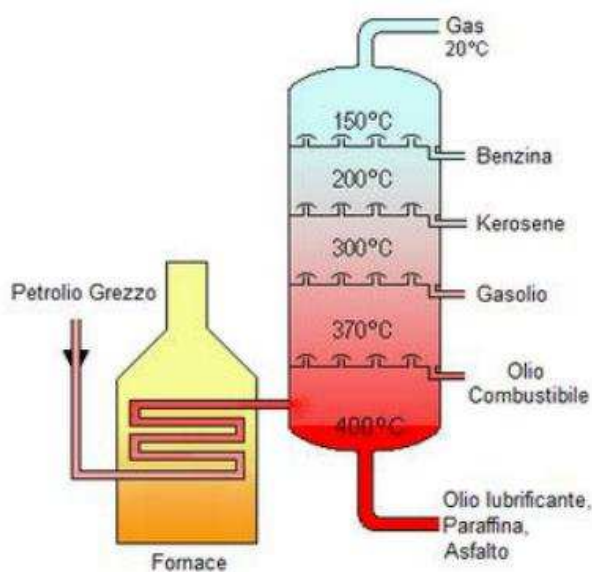
La prima operazione condotta dalla raffineria è quella di dissalazione (*desalting*), consiste nel separare completamente l'acqua e i sali minerali contenuti nel petrolio che potrebbero corrodere le unità successive della raffineria.

L'unità successiva alla dissalazione, nonché la prima fase nell'operazione di raffinazione del petrolio, è la separazione del petrolio greggio in frazioni di punti di ebollizione comune attraverso processi di separazione del petrolio (*distillazione atmosferica, distillazione sottovuoto e trattamento dei gas*): distillazione primaria o atmosferica (*topping*), dove il petrolio grezzo viene separato nei suoi componenti, detti tagli, attraverso il riscaldamento del greggio in un forno a serpentino e il convogliamento dei vapori in una torre di frazionamento. I prodotti ottenuti da questo processo sono, partendo dalla cima della torre dove si depositano gli idrocarburi più leggeri: i gas di raffineria (metano, etano, propano, butano e isobutano), la benzina (alcani, cicloalcani e aromatici), il cherosene, i gasoli, gli oli pesanti e il residuo.

I prodotti ottenuti spesso subiscono successive lavorazioni, processi di conversione, per essere utilizzati come prodotti finiti. I tagli petroliferi più pesanti possono essere alleggeriti mediante un'operazione di rottura (*cracking, coking e visbreaking*) delle molecole più complesse in tagli più leggeri e di più alta qualità commerciale, per via termica, catalitica o per idrogenazione. I processi di *polimerizzazione* e *alchilazione* riorganizzano la struttura delle molecole di petrolio in molecole più grandi. Processi di *isomerizzazione* e *reforming* riorganizzano la struttura delle molecole di petrolio per produrre molecole di valore superiore di dimensioni simili.

Nelle raffinerie esistono una serie di processi indispensabili per il loro funzionamento ma non direttamente dedicati alla produzione di componenti idrocarburici come: la *centrale termica, il recupero zolfo, i sistemi di trattamento acque e gas, i sistemi di raffreddamento ad acqua, i sistemi di torcia, gli stoccaggi sia di materie prime che di prodotti finiti, ecc.* [10].

Gli idrocarburi presenti nell'atmosfera derivano principalmente dal petrolio e dai suoi processi di lavorazione.



Giunto in raffineria il petrolio subisce:
 La distillazione (topping):
 Il petrolio grezzo viene portato ad una temperatura di circa 100° ed immesso nella torre di frazionamento che contiene un certo numero di piatti, sui quali si condensano i diversi idrocarburi secondo il rispettivo punto di ebollizione.

Figura 1: Distillazione atmosferica (Topping) [11].

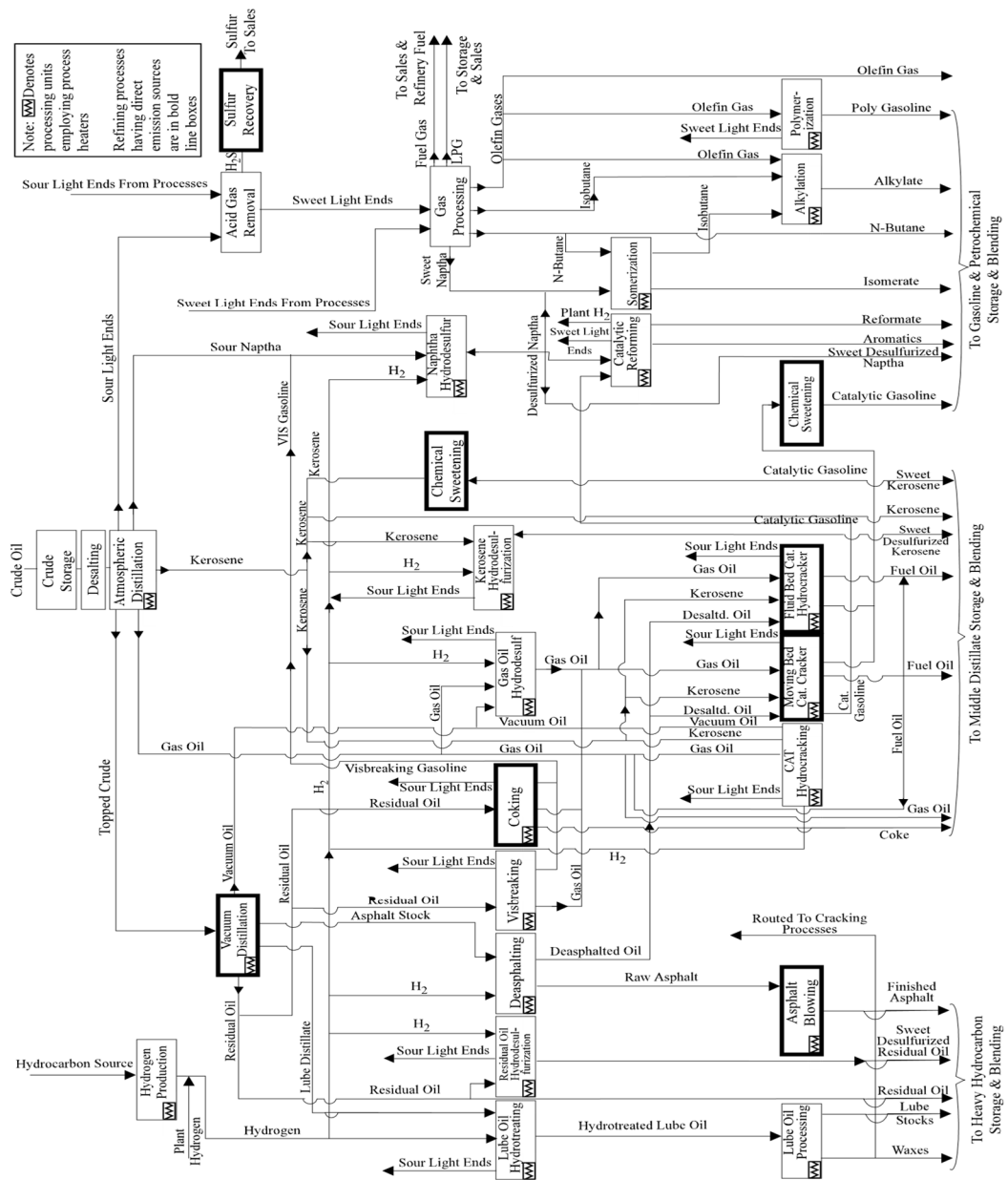


Figura 2: Schema della raffineria di petrolio integrata [12].

1.1.2.1 Idrocarburi alifatici

Gli idrocarburi alifatici sono composti organici costituiti solamente da atomi di carbonio ed idrogeno, possono essere a catena aperta (aciclici) o a catena chiusa (ciclici).

Gli idrocarburi aciclici sono gli **alcani saturi** (*etano, propano, butano, pentano, esano, ecc.*) e gli **alcheni e alchini insaturi** (*etilene, propilene, butene, isobutene, butadiene*), utili per la sintesi di altri composti e per la produzione di materie plastiche e gomme. Tra gli idrocarburi ciclici rientra il *cicloesano*, prodotto dal petrolio e usato come solvente.

L'**n-esano** è un costituente naturale del petrolio greggio. Le fonti di emissioni in atmosfera sono dovute da raffinerie di petrolio, da industrie di prodotti in gomma e materie plastiche, da impianti chimici, da produzione di benzina, vernici e adesivi.

L'esano si presenta come un liquido incolore con odore simile alla benzina e a causa della sua elevata volatilità e bassa solubilità in acqua, evapora molto rapidamente nell'atmosfera contribuendo allo smog fotochimico. L'esposizione ad esso può causare tossicità nei nervi periferici, perdita muscolare e atrofia [13].

1.1.2.2 Idrocarburi aromatici

Gli idrocarburi aromatici si ottengono dalla lavorazione del petrolio, appartengono a questa classe il *benzene, il toluene, il xilene, stirene, l'etilbenzene e cumene (o isopropilbenzene)*.

Il **benzene** è il composto aromatico più semplice, composto da un unico anello a sei atomi di carbonio. È presente nell'ambiente in fase vapore, caratterizzato da un odore che risulta piacevole a basse concentrazioni e sgradevole ad elevate concentrazioni.

Il benzene è aggiunto nelle benzine, in particolare in quelle verdi, per conferire proprietà antidetonanti. La sua presenza in atmosfera è legata soprattutto al traffico veicolare. Il benzene è ricavato dal carbone, petrolio e gas naturale ed è utilizzato come solvente e intermedio nella produzione di composti chimici, delle plastiche, dei pesticidi e delle vernici. Il benzene essendo una molecola stabile in atmosfera, può essere utilizzato come tracciante dell'andamento temporale degli inquinanti primari a livello del suolo. Data la sua stabilità è relativamente inerte nell'atmosfera, non contribuendo ai processi di inquinamento secondario.

La IARC (*International Agency for Research on Cancer*) ha classificato il benzene come Gruppo 1 per il suo potere cancerogeno. Il benzene può essere assorbito per inalazione, contatto cutaneo, ingestione e può attraversare la placenta; in base al tempo di esposizione possono differire gli effetti sanitari, un'esposizione acuta può comportare effetti sul sistema nervoso mentre per concentrazioni moderate si possono avere sintomi come: stordimento, pallore,

debolezza, mal di testa, respiro affannoso, senso di costrizione al torace, sensazione di morte imminente [7].

1.1.2.3 Idrocarburi aromatici policiclici

Gli IPA sono idrocarburi con struttura caratterizzata dalla fusione di due o più anelli aromatici (benzene).

Gli idrocarburi più comuni appartenenti a questa classe, sono: *antracene*, *benz(a)antracene*, *benzo(a)pirene*, *benzo(b)fluorantene*, *benzo(ghi)perilene*, *benzo(k)fluorantene*, *crisene*, *dibenz(a,h)antracene*, *fluorantene*, *fluorene*, *fenantrone*, *indeno(1,2,3 cd)pirene*, *naftalene*, *pirene*.

Gli IPA non hanno fonti di inquinamento primario ma solo secondario; sono inquinanti ambientali immersi in atmosfera in seguito a processi di combustione incompleta di materiale organico e si trovano per lo più adsorbiti sul particolato.

Questi idrocarburi presentano una struttura stabile, da risultare piuttosto inerti e la proporzione dei vari IPA dipende dalla sorgente di emissione.

Le principali fonti di emissione di origine antropica, in atmosfera, sono dovute dalla combustione incompleta dei combustibili fossili, dalle raffinerie di petrolio, dagli impianti di produzione di alluminio, ferro e acciaio, dagli impianti di riscaldamento, dagli impianti di produzione di bitumi e asfalto, dal traffico autoveicolare, dagli inceneritori di rifiuti e dal fumo di tabacco. Altre fonti possono essere di origine naturale (alghe, microrganismi, piante, incendi delle foreste).

Gli IPA sono molto nocivi all'ambiente, alla salute umana e animale.

La IARC ha classificato alcuni IPA, tra cui il **Benzo(a)pirene** (BaP) come "probabilmente" cancerogeni per l'uomo (categoria 2A) e altri come "possibili" cancerogeni (2B). Il polmone è l'organo più colpito, ma sono stati osservati anche tumori della pelle e della vescica [7] [14].

1.1.2.4 Composti ossigenati

Alcoli o Alcol metilico

Gli alcoli si possono formare in atmosfera dalla reazione dei COV con OH^- e O_2 .

Gli alcoli sintetizzati industrialmente sono rappresentati dal metanolo ed etanolo (alcol etilico).

Il **metanolo** è presente nei carburanti come additivo per la benzina. È utilizzato come solvente industriale e nella produzione della formaldeide, acido acetico, materie plastiche e nella composizione di carburanti. Si presenta come liquido limpido e incolore con un odore caratteristico. È altamente infiammabile. Viene utilizzato per sciogliere altre sostanze chimiche e si mescola facilmente con acqua e molti liquidi organici.

Il metanolo evapora quando esposto all'aria, dove rimane per 18 giorni, per poi scomporsi in altre sostanze e si dissolve completamente quando mescolato con acqua.

Il metanolo è dannoso per ingestione, inalazione o assorbimento cutaneo.

Può colpire animali, uccelli e pesci, portando alla loro morte. L'esposizione può anche causare un basso tasso di crescita nelle piante. Gli effetti sulla salute dell'uomo sono cecità temporanea o permanente quando viene inalato, ingerito o assorbito attraverso la pelle.

L'esposizione ad alte concentrazioni può causare coma o morte [15].

Fenoli

Il **fenolo** appartiene alla classe dei fenoli, che raggruppa i composti che presentano uno o più ossidrilici legati ad un anello aromatico. Si produce dal petrolio (dal cumene con acetone). È utilizzato nella produzione di colorante, di farmaci, di polimeri e fertilizzanti.

Il fenolo è un liquido incolore con un odore caratteristico di catrame. È altamente solubile in acqua. Molto solubile in alcool, cloroformio, etere, glicerolo, disolfuro di carbonio, petrolato, oli volatili e fissi, idrossidi alcali acquosi. Quasi insolubile nell'etere petrolifero.

È rilasciato come vapore da fonti naturali o di origine umana contaminate o contenenti fenolo.

Il fenolo è un componente comune dei rifiuti di raffineria di petrolio. Esso è inoltre prodotto nella conversione del carbone in combustibili gassosi o liquidi e nella produzione di coke metallurgico dal carbone. Viene emesso dagli scarichi delle raffinerie di petrolio, dagli impianti di conversione del carbone, dagli scarichi degli impianti di trattamento dei rifiuti urbani o dalle fuoriuscite.

Il fenolo provoca effetti tossici locali e sistemici, penetra nel corpo attraverso l'ingestione, l'assorbimento cutaneo (di qualsiasi fase) o l'inalazione [16].

Chetoni

I chetoni sono composti organici caratterizzati dalla presenza di un gruppo carbonile è legato direttamente da due gruppi R idrocarburici. Appartengono a questa classe l'acetone e il metiletilchetone (o butanone).

Il chetone più semplice è l'**acetone**, le sorgenti antropiche di emissione sono le industrie di produzione di composti organici e farmaceutici, adesivi, esplosivi, film fotografici; inoltre impiegato come solvente nella preparazione di acetato di cellulosa, nitrocellulosa, grassi, oli, resine e plastiche. La fonte di assorbimento è per lo più per via inalatoria e modesto è l'assorbimento cutaneo [14].

Eteri

Gli eteri sono composti in cui due gruppi alchilici (R) sono legati allo stesso atomo di ossigeno.

Il metil-terz-butilene (MTBE) e l'etil-terz-butilene (ETBE) sono additivi delle benzine verdi (senza piombo), utilizzati per aumentare le prestazioni del motore, in sostituzione dei composti organici del piombo.

Gli eteri sono generalmente composti con bassa reattività e vengono utilizzati come solventi in molte reazioni organiche. Si ossidano facilmente all'aria per dare idroperossidi altamente esplosivi.

Aldeidi

Sono composti organici la cui molecola contiene il gruppo funzionale formile (-CHO) unito ad un radicale alchilico. Appartengono a questa classe la formaldeide e l'acetaldeide.

La **formaldeide** si sintetizza per ossidazione dal metanolo. È utilizzato nella produzione di resine e materie plastiche. Le principali fonti di emissioni sono dovute agli impianti di produzione, alla combustione di carburante nelle case, allo scarico dei veicoli, all'industria mineraria, della plastica, del legno e della carta. Può formarsi anche a seguito di incendi boschivi.

L'**acetaldeide** si produce a partire dall'etilene, etanolo, o dall'acetilene. È utilizzata nell'industria e può essere rilasciata nell'aria o nelle acque reflue durante la produzione, l'uso, il trasporto e lo stoccaggio. Viene emessa anche dalla combustione agricola, da caminetti residenziali e stufe a legna.

Evapora rapidamente ed è sensibile all'aria e all'umidità. Porta alla formazione di perossidi instabili dopo lo stoccaggio prolungato. Può reagire vigorosamente con anidridi acide, alcoli, chetoni, fenoli, ammoniaca, acido cianidrico, idrogeno solforato, alogeni, ammine fosforo, isocianati, alcali forti e acidi forti ed è incompatibile con agenti ossidanti e riducenti. È miscibile con benzina, nafta, xilene, trementina, etere, benzene e alcol.

La principale fonte di acetaldeide e formaldeide nell'atmosfera è l'ossidazione fotochimica di altri composti. L'acetaldeide si degrada in poche ore a causa di ossidazione fotochimica e reazione con radicali ossidrilici, mentre la formaldeide si decompone entro le 24 ore per formare acido formico e monossido di carbonio. Sono sostanze considerate cancerogene e il loro assorbimento tramite inalazione causa danni al sistema respiratorio [17] [18].

1.2 Speciazione

Ciascuna componente presenta una tossicità e quindi una pericolosità per l'uomo e l'ambiente molto diversa, motivo per cui - nel caso di analisi di rischio - si rende necessario identificare e quantificare la presenza delle singole componenti della miscela idrocarburica.

L'identificazione delle varie componenti prende il nome di speciazione chimica dei Composti Organici Volatili Non Metanici.

Le diverse frazioni di idrocarburi verranno poi inserite in un processo di calcolo (modello matematico di simulazione) che permetterà di stimare la concentrazione massima accettabile all'interno delle potenziali aree di danno e procedere con monitoraggio nel tempo al fine di assicurarsi che la situazione non peggiori. Esistono diversi software di calcolo.

La speciazione chimica dei COVNM si privilegia a valle del processo di calcolo delle emissioni tramite tabelle che riportano le percentuali sul peso totale di ciascun composto chimico o gruppo di composti affini [1].

Il risultato finale di queste operazioni è la realizzazione di un inventario completo che fornisce le emissioni speciate su grigliato o su un'altra unità territoriale.

Le informazioni e i dati di emissione dei COVNM, suddivise per specie, è sempre più impellente per lo studio dell'inquinamento secondario.

Le fonti principali a cui poter fare ricorso sono le Linee guida EMEP/CORINAIR ed il programma SPECIATE o AP-42 proposto dall'EPA.

1.3 Inventario delle emissioni di inquinanti in atmosfera della regione Marche

L'INEMAR (INventario Emissioni Aria) è un database progettato e utilizzato per realizzare l'inventario delle emissioni di inquinanti in atmosfera, che permette di stimare le emissioni a livello comunale per diversi inquinanti, per ogni attività della classificazione CORINAIR e tipo di combustibile, in otto regioni italiane: Lombardia, Piemonte, Trentino-Alto-Adige, Friuli-Venezia Giulia, Veneto, Emilia-Romagna, Marche e Puglia.

Le informazioni raccolte in questo sistema informatico sono variabili necessarie per effettuare la stima delle emissioni:

- dati ottenuti da misure dirette;
- indicatori di attività (parametro che traccia l'attività di emissione);
- fattori di emissione (quantità in massa di inquinante emesso per unità di prodotto o di consumo);
- dati statistici necessari per la disaggregazione spaziale e temporale delle emissioni (variabili proxy come la popolazione residente, il numero di addetti per una specifica attività produttiva, ecc.);
- algoritmi e procedure di calcolo definite nelle diverse metodologie per stimare le emissioni;

- valori di emissioni stimati (dati di output).

Il sistema presenta diversi moduli:

- I moduli Puntuali, Diffuse, Traffico, Biogeniche, Discariche, Serbatoi, Aeroporti, Porti, Agricoltura, Polveri fini, Emissioni aggregate, Distribuzioni temporali, Emissioni per arco, agiscono ognuno tramite particolari algoritmi per produrre come output le emissioni delle sorgenti corrispondenti.
- Il modulo Riscaldamento produce invece come output i fabbisogni termici comunali per tipologia di edificio abitativo e di combustibile, dati che poi vengono utilizzati come variabili proxy per la disaggregazione delle emissioni provinciali [3].

INEMAR fornisce la stima delle emissioni puntuali, lineari e diffuse.

Il modo migliore per effettuare una stima delle emissioni è attraverso una relazione lineare tra l'attività della sorgente e l'emissione: (vedere l'equazione 1).

Oltre ad acquisire fattori di emissione precisi, l'unità di misura del denominatore utilizzato deve essere la stessa dell'indicatore di attività.

Esistono molteplici fonti dei fattori di emissione, le più utilizzate sono il Guidebook EMEP/CORINAIR (o EEA), CONCAWE, US-EPA e IPPC.

2. EMISSIONI IN ATMOSFERA

2.1 Emissioni dovute ai processi produttivi (SNAP 040100)

La raffinazione del petrolio greggio avviene in stabilimenti industriali detti “raffinerie”, dove il processo di raffinazione inizia con la ricezione del greggio destinato allo stoccaggio presso la raffineria, sottoposto ad operazioni di trasformazione, e termina con lo stoccaggio preparatorio alla spedizione dei prodotti raffinati dalla raffineria.

I principali processi di una raffineria di petrolio sono: *processi di separazione, processi di conversione, trattamento dei processi e miscelazione.*

Le principali fonti dirette di emissione COVNM sono:

- distillazione sottovuoto (vacuum distillation);
- cokefazione (coking);
- dolcificazione chimica (chemical sweetening);
- soffiaggio dell’asfalto (asphalt blowing);

Tutti questi processi sono attualmente indicati con il codice **SNAP 040101**, ad eccezione delle FCC con caldaia a CO.

In uno studio canadese (CPPI and Environment Canada 1991) è stato rilevato un contributo delle fonti di processo/fuga del 51,5% (fonti di processo 4,7% (stimato solo FCCU) e processi fuggitivi per il 46,8%) alle emissioni totali di COV di 29 raffinerie esaminate. Non valutando separatamente le perdite da miscelazione. Le fonti di processo/fuga rappresentano circa il 2,6% delle emissioni antropogeniche totali [19].

La **tabella 2, 3 e 4** riassumono le emissioni derivanti dai processi di raffinazione del petrolio nell'inventario CORINAIR90.

Tabella 2. Contributo alle emissioni totali dell'inventario (28 paesi) (CORINAIR 1990, citato da EMEP/CORINAIR [19]).		
Fonte-attività	SNAP-code	Contributo alle emissioni totali (%)
		COVNM
Trasformazione dei prodotti petroliferi.	040101	0,7

Le emissioni di COVNM derivanti dallo stoccaggio e dalla manipolazione di prodotti e prodotti intermedi volatili sono indicati con il codice **SNAP 040104**.

Le emissioni derivanti dallo stoccaggio e dalla manipolazione di prodotti e prodotti intermedi contribuiscono in genere a una percentuale compresa tra l'1% e il 6% delle emissioni totali di COVNM di un paese provenienti da fonti antropiche [19].

Tabella 3. Contributo alle emissioni totali dell'inventario (28 paesi) (CORINAIR 1990, citato da EMEP/CORINAIR [19]).		
Fonte-attività	SNAP-code	Contributo alle emissioni totali (%)
		COVNM
Stoccaggio e movimentazione dei prodotti in raffineria	040104	0,4

Tabella 4. Emissioni di Composti Organici Volatili Non Metanici dallo stoccaggio di prodotti petroliferi nelle raffinerie di petrolio in Canada (EMEP/CORINAIR [19]).		
Paese	COVNM	
	Emissioni (Mg)	% Totale Antropogenico
Canada(1988)	25280	5,16

Le emissioni diffuse sono definite come fonti di COVNM sparse in tutta la raffineria e non associate ad un specifico processo, monitorate solo esternamente alla fonte. Le emissioni derivano dall'evaporazione dai *serbatoi di stoccaggio, dallo spostamento dei vapori durante le variazioni di volume, dal carico e dallo scarico e dallo spandimento*. Le emissioni totali di COVNM proveniente dai serbatoi di stoccaggio è il risultato di due tipi di emissioni:

- emissioni di esercizio, dovute dallo spostamento dei vapori del serbatoio che si verificano durante il riempimento, sopra il prodotto immagazzinato, o durante lo svuotamento, evaporazione del prodotto sulle pareti interne del serbatoio (*clingage*);
- emissioni stazionarie, dovute al rilascio dei vapori in testa in *serbatoi a tetto fisso (orizzontali e verticali)* a causa di variazioni di temperatura e pressione del vapore, senza alcuna modifica apprezzabile del livello del liquido del serbatoio, e perdite dovute ad apparecchiature vecchie (es. guarnizioni) montate su *serbatoi a tetto galleggiante (esterno "EFR" e interno "IFR")* [20].

I serbatoi di stoccaggio sono utilizzati nelle raffinerie per immagazzinare e distribuire i liquidi di petrolio (o liquidi organici) utilizzati nel processo di raffinazione, che sono una miscela di idrocarburi, come la benzina e il petrolio greggio. Essi possono emettere livelli significativi di

COV e HAP (inquinanti atmosferici pericolosi) durante il funzionamento tipico, lo sfiato e il riempimento o l'erogazione del serbatoio; a seconda della progettazione e della costruzione specifica del serbatoio e delle caratteristiche dei liquidi petroliferi.

Le emissioni fuggitive di processo sono un sottoinsieme delle emissioni diffuse, sono dovute a causa di fughe da componenti pressurizzati e le cui fonti comprendono *valvole di ogni tipo, flange, guarnizioni di pompe e compressori, dispositivi di sovrappressione, linee o valvole aperte, sistemi di campionamento e scarichi di processo.*

Le emissioni fuggitive di processo sono considerate la principale fonte di COVNM in una raffineria di petrolio. Per queste fonti esiste una correlazione tra i tassi di emissione massici e il tipo di servizio di flusso in cui le fonti sono utilizzate:

- per i compressori, i gas di passaggio sono classificati come servizio a idrogeno o a idrocarburi;
- per tutte le altre fonti, i flussi sono classificati in uno dei tre gruppi di flusso: flussi di gas/vapore, flussi di liquidi leggeri/a due fasi, e flussi di cherosene e liquidi più pesanti.

Le valvole rappresentano il tipo di fonte principale di COVNM, ciò è dovuto al loro numero ed al tasso relativamente alto di perdita.

2.2 Emissioni dovute alla distribuzione di prodotti petroliferi – Benzina (SNAP 050500)

In una raffineria di petrolio la distribuzione di benzina avviene presso la stazione di spedizione della raffineria (**050501**) o presso la stazione di spedizione del terminale di frontiera (**050502**) da dove è caricata in vagoni ferroviari, chiatte, petroliere costiere, condutture per la consegna ai depositi di commercializzazione (**050502**) oppure in veicoli stradali (autocisterne) per la consegna alle stazioni di servizio (050503) o in piccoli depositi di commercializzazione (**050502**). Dai depositi di commercializzazione (o direttamente dai terminali di frontiera), la benzina viene consegnata alle stazioni di servizio attraverso veicoli stradali per poi essere trasferita in serbatoi sotterranei di stoccaggio e successivamente erogata in serbatoi di carburante per automobili.

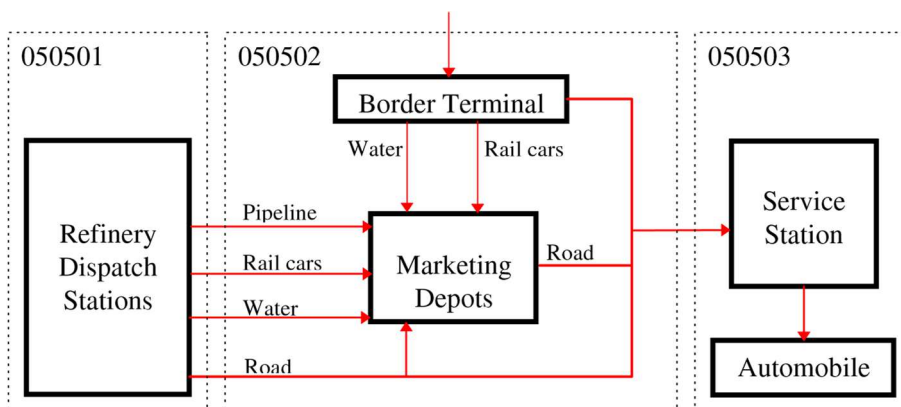


Figura 3: Schema di distribuzione della benzina [19].

Le emissioni appartenenti al codice **SNAP 050501** comprendono le emissioni provenienti dal riempimento delle attrezzature di trasporto (ad es. carri cisterna) che hanno luogo nella zona di raffineria.

Le emissioni appartenenti al codice **SNAP 050502** comprendono le emissioni derivanti dalle attrezzature di trasporto e dai serbatoi di stoccaggio situate all'esterno della raffineria. Inoltre, sono considerate sotto questo codice SNAP le emissioni provenienti dalle stazioni di spedizione dei terminali di frontiera poiché in alcuni paesi la benzina non è prodotta solo nel rispettivo paese, ma anche importata da oleodotti, navi, chiatte e autocisterne.

La tabella 5 rappresenta il contributo del settore della distribuzione della benzina al totale delle emissioni di COVNM prodotte dall'uomo, riportate nell'inventario delle emissioni di CORINAIR 90. In media il settore (050500) contribuisce per circa il 3,5%, di cui circa 2/3 sono emissioni dalle stazioni di servizio. Il contributo in diversi paesi varia da meno del 2%, ad es. in Bulgaria e Polonia fino al 7% in Slovenia.

Le emissioni di questo settore sono state comunicate da quasi tutti i 28 paesi partecipanti all'inventario CORINAIR'90, compresi 10 paesi che hanno comunicato le emissioni del settore 050501, 21 del settore 050502 e 24 del settore 050503.

Tabella 5. Contributo alle emissioni totali di Composti Organici Volatili prodotte dall'uomo in Europa (CORINAIR 1990, citato da EMEP/CORINAIR [19]).		
Fonte-attività	codice SNAP	Contributo (escluse le emissioni dalla natura) [%]
		COVNM

Stazione di spedizione della raffineria	050501	0,2
Trasporti e Depositi	050502	0,9
Stazioni di servizio	050503	2,3

La maggior parte delle emissioni di COVNM nella distribuzione di prodotti petroliferi si verifica durante il suo stoccaggio e la manipolazione della benzina, a causa della sua maggiore volatilità rispetto ad altri carburanti.

Le emissioni appartenenti al codice **SNAP 050501** e **050502** sono classificate come:

1. *Emissioni da serbatoi di stoccaggio alla rinfusa*. Esistono due tipi di serbatoi di stoccaggio alla rinfusa:
 - *Serbatoi con tetti galleggianti esterni e serbatoi con tetti fissi con coperture galleggianti interne*, da cui vi sono tre fonti di emissioni associate allo stoccaggio di prodotti volatili:
 - emissioni dovuti allo stoccaggio permanente, sono la principale fonte di emissioni e sono causati principalmente da evaporazione di prodotto liquido attraverso imperfezioni nelle tenute periferiche flessibili. Le emissioni variano anche in base del materiale delle coperture di superficie;
 - emissioni in uscita, avvengono dopo il ritiro del prodotto liquido e sono dovuti all'evaporazione del film di prodotto che aderisce alla superficie delle pareti del serbatoio, la cui condizione influisce sull'entità di queste emissioni;
 - emissioni dovuti al riempimento del serbatoio, dovuti in seguito alle riparazioni o svuotamento completo quando il tetto galleggiante si trova sui suoi supporti provocando ulteriori emissioni.
 - *Serbatoi fissi con tetti senza coperture interne flottanti*, dai quali provengono:
 - emissioni di dislocamento, sono causati dallo spostamento della miscela di aria e vapore idrocarburico dal prodotto in entrata;
 - emissioni in uscita, si verificano dopo l'aspirazione di aria attraverso le valvole di sicurezza a pressione;
 - emissioni di esercizio, sono definiti come la somma delle emissioni di dislocamento e di ritiro causate da movimenti di benzina;

- emissioni stazionarie, sono dovute da variazioni di temperatura e variazione di pressione, causando espansione e contrazione sia del liquido che del vapore all'interno del serbatoio.
- 2. *Emissioni fuggitive*, causate da infiltrazioni di liquido di benzina attraverso parti di attrezzature di movimentazione come guarnizioni di tubazioni e guarnizioni di tenuta e valvola. Le condutture sono sistemi chiusi e quindi esenti da emissioni, sono però soggette ad alcune perdite fuggitive nelle stazioni di pompaggio;
- 3. *Emissioni di zavorramento di navi e chiatte*, si verificano quando un compartimento, che ha precedentemente contenuto petrolio greggio, benzina o altri prodotti altamente volatili, viene caricato con acqua di zavorra;
- 4. *Emissioni dei veicoli di trasporto durante il viaggio*, spesso trascurabili;
- 5. *Emissioni per versamento e perdita*, possono essere dovute da qualsiasi attività che comporti il trasferimento di benzina da una forma di contenitore ad un altro. Le perdite sono dovute, oltre alle valvole e flange, anche dalle attrezzature di stoccaggio e movimentazione [21].

Tali emissioni, escluse quelle da serbatoi di stoccaggio alla rinfusa, rappresentano un contributo minimo al totale che si verifica nel settore della distribuzione della benzina, purché gli impianti siano ben progettati e gestiti in modo efficiente.

3. METODOLOGIE

3.1 Metodi di stima delle emissioni

La realizzazione di un inventario delle sorgenti emissive in atmosfera necessita di una stima delle emissioni. L'approccio più comune consiste nel combinare l'indicatore di attività (A) con i fattori di emissione (FE), ossia coefficienti che quantificano le emissioni per unità di attività e per specifico inquinante: (vedere l'equazione 1).

In generale, esistono due metodologie di inventario per la stima delle emissioni:

- metodologia più semplice, la più semplice da utilizzare se sono disponibili informazioni molto limitate;
- metodologia più dettagliata, consiste nel considerare il tipo di processo e i relativi controlli presso la raffineria, nonché di tenere conto dei programmi di ispezione e manutenzione delle emissioni tipici della regione e/o di quella particolare raffineria.

È raccomandato di utilizzare la metodologia dettagliata per le raffinerie di petrolio ma è preferibile quella più semplice (**tabella 6**).

Tabella 6. Metodologia generale per la stima delle emissioni.

Metodologia	codice SNAP/settore	Descrizione
Metodologia più semplice	040101	Consiste nel combinare il flusso di petrolio greggio con un singolo fattore di emissione o due fattori di emissione (uno per le emissioni di processo e uno per le emissioni di processo fuggitivo) per ciascuna raffineria.
	040104	Consiste nel combinare la produzione di petrolio greggio di ciascuna raffineria con un fattore di emissione. Il fattore di emissione utilizzato dipenderà dal tipo di serbatoi utilizzati per immagazzinare materiali volatili.
	050500	Si basa su fattori di emissione medi aggregati combinati con informazioni sul volume pompato di benzina nel paese. Questo approccio è stato applicato da CONCAWE.

Metodologia dettagliata	040101	Valuta le emissioni di processo per ciascun processo di ogni raffineria attraverso informazioni dettagliate sulla produttività e fattori di emissione specifici al sito. La stima delle emissioni di processo fuggitivo consiste nell'utilizzare fattori di emissione o algoritmi. Le emissioni fuggitive di processo sono inventariate utilizzando fattori di emissione per ogni tipo di apparecchiatura e flusso, in base al numero di fonti e alla caratterizzazione del contenuto di NMVOC del flusso in questione. L'U.S. EPA ha pubblicato un protocollo dettagliato per le stime delle emissioni di perdite di apparecchiature (U.S.EPA 1993, citato da EMEP/CORINAR [19]). Nel metodo del <u>fattore di emissione medio</u> sono richiesti dati specifici per unità.
	040104	L'emissione da ciascun serbatoio di ogni raffineria viene calcolata secondo tecniche sviluppate dall'American Petroleum Institute (API 2002 e API 2003, citato da EMEP/CORINAIR [19]).La metodologia consente di riportare variazioni tipiche diurne e mensili. L'EPA statunitense ha pubblicato una sezione per AP-42 che descrive tutti i metodi per stimare le emissioni derivanti dallo stoccaggio di liquidi organici (Sezione 7), più accessibile rispetto ai rapporti API.
	050500	Richiede la conoscenza di parametri specifici del sistema di distribuzione della benzina. Inoltre, dovrebbero essere noti i parametri fisici e chimici di base della benzina distribuita.

La metodologia per la stima delle emissioni è distinta in 3 livelli (Tier):

- livello 1, consiste in una semplice relazione lineare tra la produzione totale di petrolio raffinato o flusso di petrolio greggio (dati di attività), ricavata da informazioni statistiche della produzione disponibili, e i fattori di emissione indipendenti dalla tecnologia. I fattori di emissione di livello 1 presuppongono una tecnologia media o tipica;
- livello 2, utilizza gli stessi indicatori di attività o simili per il livello 1 ma fattori di emissione specifici per i diversi processi nella raffineria. Le emissioni totali sono determinate sommando tutti i fattori di emissione specifici al processo;
- livello 3, possono includere l'utilizzo di dati a livello di struttura e/o modelli di processo sofisticati.

3.2 Fattori di emissione in Europa

3.2.1 Metodologia più semplice (Tier 1 e Tier 2)

Settore 040101

Un fattore di emissione diffuso globale conservativo suggerito da CONCAWE è di 0,30 kg COVNM/tonnellate metriche di prodotto di raffineria.

Il fattore di emissione della **tabella 7** permette di stimare le emissioni diffuse di COVNM, comprese quelle derivanti dalle fonti fuggitive di processo, dallo stoccaggio e dalla manipolazione di prodotti volatili e dai sistemi di drenaggio/trattamento dell'acqua, combinando tale fattore con il flusso di petrolio greggio di ciascuna raffineria.

Tabella 7. Tier 2- Fattore di emissione (E-PRTR/ EUROSTAT 2010, citato da EMEP/EEA [22]).		
	code	nome
NFR Source Category	1.B.2.a.iv	Fugitive emissions oil: Refining / storage
SNAP	04.01	Processi nelle industrie petrolifere
Tecnologie/Pratiche	Emissioni Diffuse	
COVNM	0,2 kg/Mg di produzione di petrolio greggio	

L'uso di fattori di emissione di COV derivati da CONCAWE sono basati su un'ipotetica raffineria da 5 Mt/anno e utilizzati come metodo predefinito per il progetto CORINAIR 1990 (CEC 1991, citato da EMEP/CORINAIR [19]). Il fattore di emissione per le emissioni di processo fuggitivo è di 0,25 kg/t di greggio (0,21 kg/m³ di greggio assumendo una gravità specifica di 0,85 (BP 86)).

Il 60% di queste emissioni proviene da valvole. CONCAWE indica inoltre che le emissioni fuggitive medie nella stessa raffineria con un programma di manutenzione e monitoraggio sono pari allo 0,01% in peso (0,085 kg/m³) della produzione di raffineria (CONCAWE 87/52 1987, citato da EMEP/CORINAIR [19]).

La **tabella 8** presenta il fattore di emissione predefinito dei COVNM.

Tabella 8. Tier 1- Fattore di emissione predefinito (E-PRTR 2010, citato da EMEP/EEA [22]).		
	Code	nome
NFR Source Category	1.B.2.a.iv	Fugitive emissions oil: Refining / storage
Non applicabile	BC, Benzo(a)pirene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Indeno(1,2,3-cd)pirene, HCB,PCB	
COVNM	0,2	kg/Mg di olio grezzo in entrata

Settore 040104

I fattori di emissione per lo stoccaggio e la manipolazione dei materiali sono ottenuti combinando i dati CORINAIR con le informazioni ottenute dal Canada e dal Regno Unito sulla percentuale di perdite dovute allo stoccaggio e alla manipolazione, come si evince dalla **tabella 9**.

In CORINAIR 1990 *Default Emission Factor Handbook* sono proposti fattori di emissione predefiniti di 0,25 g/kg di petrolio greggio per una raffineria moderna e 1,00 g/kg per una vecchia raffineria (CEC 1992, citato da EMEP/CORINAIR [19]).

Tabella 9. Perdite nello stoccaggio e nel trattamento in Canada e nel Regno Unito (EMEP/CORINAIR [19]).	
Tipo di raffineria	Fattore di emissione % di materia prima
Moderna (Corinair)	0,03
Tipica	0,05
Vecchia (Corinair)	0,12

Settore 050501 e 050502

I fattori di emissione di idrocarburi per le tecniche non controllate riportati nella **tabella 10** sono estrapolati da uno studio passato di CONCAWE, per cui sono dichiarati obsoleti e sono mantenuti solo a fini di documentazione. Per stimare le emissioni si suggerisce di utilizzare la

metodologia dettagliata basata sul nuovo studio CONCAWE (CONCAWE 2006, citato da EMEP/CORINAIR [19]).

Tabella 10. Fattori di emissione dei Composti Organici Volatili Non Metanici (Williams et al. 1998, citato da EMEP/CORINAIR [19]).	
Categoria	Fattore di emissione (g COVNM/Mg di benzina totale)
Stazione di spedizione della raffineria (050501)	310
Trasporti e depositi (050502)	740
Stazione di servizio (050503)	2880
Distribuzione di benzina (0505)	3930

I fattori di emissione medi ricavati dalla banca dati di CORINAIR'90 variano da 200 a 500 g/Mg per **050501**, da circa 600 a 3120 g/Mg (in Germania) per **050502** [19].

Il fattore di emissione presente nella **tabella 11** riguarda la rete di distribuzione della benzina con controlli delle emissioni montati su serbatoi di stoccaggio, carico di container mobili e scarico camion cisterna presso stazioni di servizio, ma senza controlli delle emissioni per il rifornimento automobilistico.

Tabella 11. Tier 1- Fattore di emissione predefinito (Richards et al. 1990, citato da EMEP/EEA [21]).		
	code	nome
NFR Source Category	1.B.2.a.v	Distribution of oil products
Non applicabile	NOx, CO, NH3, PM2.5, PM10, BC, Pb, Cd, Hg, As, Cr, Cu, Ni, Se, Zn, Benzo(a)pirene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Indeno(1,2,3-cd)pirene, HCB,PCB.	
COVNM	2	kg/Mg di benzina trattata

Nella **tabella 12** fornisce i fattori di emissione di livello 2 per le emissioni di COVNM provenienti dalle stazioni e terminali di spedizione delle raffinerie, in particolare dagli impianti di caricamento dei prodotti petroliferi, solo per il flusso di benzina. Inoltre non sono applicabili a NOx, CO, NH3, PM2.5, PM10, BC, Pb, Cd, Hg, As, Cr, Cu, Ni, Se, Zn, PCB, Benzo(a)pyrene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene, HCB.

Le emissioni variano da serbatoio a serbatoio a seconda, della tensione di vapore reale (TVP) della benzina immagazzinata e del tipo e del numero di raccordi. Il fattore di emissione (Tier 2) fornito non viene utilizzato per stimare le emissioni sito per sito. A tal fine si utilizzano gli algoritmi (Tier 3) forniti dall'EPA statunitense (2006), Cap.7, per ottenere una stima delle emissioni più accurata.

La definizione del TVP è la seguente:

$$\text{TVP} = \text{RVP} \times 10^{(A+B)} \quad (2)$$

dove

$$A = 0.000007047 \times \text{RVP} + 0.0132 \quad (3)$$

$$B = 0.0002311 \times \text{RVP} - 0.5236 \quad (4)$$

T è la temperatura in (°C);

La densità presunta di benzina liquida è di 730 kg/m³ e la densità di vapore condensato è di 600 kg/m³.

Tabella 12. Tier 2 Fattori di emissione (non monitorati) provenienti dagli impianti di caricamento dei prodotti petroliferi. Solo per il flusso di benzina (CONCAWE 2015, citato da EMEP/EEA [21]).							
NFR source category		SNAP		Tecnologie	Inquinante	Valore	Unità
codice	nome	codice	nome	modalità di caricamento			g COVNM/m ³ benzina prodotta
1.B.2.a.	Distribuzione di prodotti petroliferi	050501	Stazione di spedizione e della raffineria	Autocisterna, carico sul fondo Nessun bilanciamento dei vapori durante il precedente scarico	COVNM	9	g/m ³ di produzione/kPa TVP

				Autocisterna , carico dall'alto Nessun bilanciament o dei vapori durante il precedente scarico		9	g/m ³ di produzion e/ kPa TVP
				Autocisterna , carico dal basso o dall'alto. Bilanciament o dei vapori (fase IB) durante precedenti operazioni di scarico		23	g/m ³ di produzion e/ kPa TVP
				Cisterna ferroviaria		11	g/m ³ di produzion e/ kPa TVP
				Petroliera Condizione tipica della cisterna di carico		4	g/m ³ di produzion e/ kPa TVP
				Chiatta Condizione tipica della cisterna di carico		7	g/m ³ di produzion e/ kPa TVP

1.B.2.a. v	Distributio n of oil products	050502	Trasporti e depositi (eccetto 050503)	carico di container mobili nei depositi	COVNM	stessi valori applicati alle <i>stazioni di spedizione delle raffinerie 050501</i>	
				Serbatoi di stoccaggio della benzina Serbatoi con tetto galleggiante	COVNM	0,06	kg/mg di benzina trattata

3.2.2 Metodologia dettagliata (Tier 3)

Settore 040101

I fattori di emissione di processo fuggitivo previsti nella metodologia dettagliata sono basati sul numero di apparecchiature, espressi in perdite per unità di apparecchiatura al giorno.

I fattori di emissioni presentati da CONCAWE rappresentano la migliore stima (**tabella 13 e 14**).

Tabella 13. Fattori di emissione dei Composti Organici Volatili Non Metanici medi fuggitivi, non controllati, delle raffinerie per componenti pressurizzati (CEN 2008, citato da EMEP/CORINAIR [19] e CONCAWE [20]).		
Tipo di apparecchiatura	Servizio	Fattore di emissione della raffineria(d) (kg/h/sorgente)
Valvole	Gas	0,0268
	Liquido leggero	0,0109
Guarnizioni di pompa (e)	Liquido leggero	0,114
Guarnizioni del compressore	Gas	0,636
Valvole di sovrappressione	Gas	0,160
Flange e connettori non flangiati	Tutti	0,00025
Linee aperte	Tutti	0,0023
Connessioni di campionamento	Tutti	0,015

Nel caso in cui non sia disponibile il numero delle componenti, si può fare riferimento alla **tabella 14**.

Tabella 14. Numero medio delle componenti (CFA Code of Practice 2017, citato da CONCAWE [20]).		
Componente della fonte di emissione	Gas	Liquido
Valvole per pompa o compressore	133	41
Flange per valvola	4,1	4,1
Guarnizioni miscelatore per miscelatore		1
Guarnizioni della pompa per pompa		1,35
Guarnizioni del compressore per compressore	2	

Un altro metodo di stima delle emissioni fuggitive da componenti pressurizzati è il rilevamento di perdite mediante l'imaging gas ottico (OGI) (**tabella 15**).

Tabella 15. Fattori di emissione di perdita/assenza di perdita in cui è utilizzato l'imaging dei gas ottici (OGI) per rilevare le perdite (Lev-On, M. et al. 2007, citato da CONCAWE [20]).					
Tipo di attrezzatura	Tipo di fattore	Fattore di emissione per la perdita OGI specificata. Definizione per diverse impostazioni di sensibilità della videocamera kg/hr/source			
		3 g/h	6 g/hr	30 g/hr	60 g/hr
Valvole	leak	5,50E-02	7,30E-02	1,40E-01	2,00E-01
	no leak	1,90E-05	4,30E-05	1,70E-04	2,70E-05
Pompe	leak	1,40E-01	1,60E-01	3,10E-01	3,50E-01
	no leak	9,60E-05	1,30E-04	5,90E-04	7,50E-04
Flange	leak	2,90E-02	4,50E-02	8,80E-02	1,20E-01
	no leak	2,60E-06	4,10E-06	1,00E-05	1,40E-05
altri dispositivi	leak	5,60E-02	7,50E-02	1,50E-01	2,10E-01

	no leak	7,00E-06	1,40E-05	5,10E-05	8,10E-05
--	---------	----------	----------	----------	----------

Settore 040104

I fattori di emissione presenti nel rapporto CONCAWE riguardano le emissioni incontrollate, e sono associati agli algoritmi di stima delle emissioni di inquinanti atmosferici.

Il rapporto CONCAWE suggerisce l'utilizzo dell'ultima edizione dei documenti API per i serbatoi a tetto mobile (API 2003, citato da EMEP/CORINAIR [19]) e per i serbatoi a tetto fisso verticale (API 2002, citato da EMEP/CORINAIR [19]).

Settore 050501

Nella metodologia dettagliata le emissioni provenienti dai serbatoi di stoccaggio sono indicate al punto 040104 e si tiene conto solo delle emissioni derivanti dal carico di container mobili nelle raffinerie.

Le emissioni incontrollate (in g) si ottengono moltiplicando il volume del prodotto caricato (in m³) per il fattore di emissione standard della **tabella 16**, corretto per la pressione di vapore reale (TVP) del prodotto alla temperatura di carico (in kPa).

Tabella 16. Fattori di emissione di Composti Organici Volatili Non Metanici (incontrollati) per la stazione di spedizione delle raffinerie (050501) (CONCAWE 2006, citato da EMEP/CORINAIR [19]).	
Modalità di caricamento	Fattore di emissione (g COVNM/ m ³ di flusso di benzina)
Autocisterna, carico a fondo Nessun bilanciamento del vapore durante il precedente scarico	8,6
Autocisterna, Caricamento dall'alto Nessun bilanciamento del vapore durante il precedente scarico	9,4
Cisterna stradale, caricamento inferiore o superiore Bilanciamento del vapore durante il precedente scarico	22,8
Rail Tanker	10,8
Nave cisterna - stato cisterna tipico	6,1

Chiatta - tipico stato della cisterna	11,7
---------------------------------------	------

Settore 050502

Per le emissioni dei serbatoi di stoccaggio il rapporto CONCAWE suggerisce l'utilizzo dell'ultima edizione dei documenti API per i serbatoi a tetto mobile (API 2003, citato da EMEP/CORINAIR [19]) e i serbatoi a tetto fisso verticale (API 2002, citato da EMEP/CORINAIR [19]).

Le emissioni derivanti dal carico di container mobili possono essere calcolate con i fattori di emissione presenti nella **tabella 16**.

3.3 Fattori di emissione di Composti Organici Volatili Non Metanici negli Stati Uniti d'America

3.3.1 Compendio dei fattori di emissione di inquinanti atmosferici

L'AP-42, *Compilazione dei fattori di emissione di inquinanti atmosferici*, è una raccolta delle informazioni sui fattori di emissione sull'inquinamento atmosferico dell'EPA (Agenzia per la protezione ambientale degli Stati Uniti), pubblicata per la prima volta nel 1968.

Nel 1995 è stata pubblicata la quinta edizione in cui è stato aggiornato il volume I composto da 15 capitoli ed include i fattori di emissione delle sorgenti puntiformi e ad area stazionarie, mentre il volume II include i fattori di emissione delle sorgenti mobili, quali veicoli stradali e non stradali, e delle apparecchiature mobili.

I 15 capitoli presenti nel volume I sono:

Capitolo 1. Fonti di combustione esterne;

Capitolo 2. Smaltimento dei rifiuti solidi;

Capitolo 3. Fonti di combustione interne fisse;

Capitolo 4. Fonti di perdita per evaporare

Capitolo 5. Industria petrolifera;

Capitolo 6. Industria dei processi chimici organici;

Capitolo 7. Serbatoi di stoccaggio liquidi;

Capitolo 8. Industria chimica inorganica;

Capitolo 9. Industrie agroalimentari;

Capitolo 10. Industria dei prodotti in legno;

Capitolo 11. Industria dei prodotti minerali;

Capitolo 12. Industria metallurgica;

Capitolo 13. Fonti varie;

Capitolo 14. Fonti biogene di gas serra;

Capitolo 15. Detonazione degli ordigni.

Un fattore di emissione è un valore rappresentativo, espresso come il peso dell'inquinante diviso per unità di peso o volume, che mette in relazione la quantità di una sostanza inquinante rilasciata in atmosfera con un'attività associata al rilascio di tale sostanza. Tali fattori, spesso, sono medie di tutti i dati disponibili rappresentativi delle medie a lungo termine per tutte le strutture della categoria di origine.

I valori nominali dei fattori di emissione presenti in AP-42 forniscono indicazioni sull'idoneità di tali fattori per la stima delle emissioni medie per un'attività. In alcuni casi, come per la stima delle emissioni dai serbatoi di stoccaggio del petrolio sono indicati formule empiriche (o modelli di emissione) che mettono in relazione le emissioni con variabili come il diametro del serbatoio, la temperatura del liquido e la velocità del vento, ottenendo stime più realistiche dei fattori di emissione.

I fattori di emissione contenuti in AP-42 sono disponibili nel *Factor Information Retrieval System* (FIRE). Inoltre, è stato sviluppato un software per modelli di emissione come *TANKS*, *WATER7*, il *Surface Impoundment Modeling System* (SIMS) e modelli di polvere fuggitiva.

I COV sono stati definiti dall'EPA (40 Code of Federal Regulations 51.100, 3 febbraio 1992, citato da AP-42 [23]) come "qualsiasi composto di carbonio, escluso monossido di carbonio, anidride carbonica, acido carbonico, carburi metallici o carbonati, e carbonato di ammonio, che partecipa alle reazioni chimiche atmosferiche". Ci sono composti che sono esenti dalla definizione di COV per la loro trascurabile reattività fotochimica, questi composti sono: metano, etano, cloruro di metilene, cloroformio di metile, molti clorofluorocarburi.

Con il termine TOC "composti organici totali" presente in AP-42 si indicano tutti i COV, compresi metano, etano, clorofluorocarburi, sostanze tossiche e HAP, aldeidi e composti semivolatili [24].

3.3.2 Archivio per i profili di speciazione delle emissioni atmosferiche

SPECIATE rappresenta un archivio dell'EPA per i profili di speciazione delle emissioni specifiche per le fonti di inquinamento in esame. I profili contengono frazioni ponderali di specie chimiche di COV e PM, che servono per prevedere le concentrazioni di ozono nell'atmosfera. La fonte di origine dei dati utilizzati in ciascun profilo è documentata nel database SPECIATE, la cui versione elettronica è stata resa disponibile per la prima volta nel 1993 attraverso il sito web CHIEF.

Attualmente EPA ha aggiornato il database SPECIATE alla versione SPECIATE 5.1 che include 6.746 profili totali, tra cui il profilo di gas e del petrolio, scaricabile al sito web dell'*EPA Air Emissions Modeling*. Per l'ispezione dei dati presenti nel database, sono disponibili "queries" che collegano le tabelle, ad esempio *View GAS Profiles*, *View PM Profiles* e *View Other Profiles*, fornendo informazioni semplificate e complesse del profilo/specie/ percentuale in peso con diversi livelli di metadati consentendo all'utente di visualizzare i dati con campi di metadati appropriati [25].

3.3.3 Metodologia dell'agenzia governativa ambientale statunitense

Negli Stati Uniti le valutazioni ambientali sono condotte dall' EPA (*Environment Protection Agency*).

L'U.S. EPA presenta un documento sul protocollo sulle emissioni delle raffinerie con gli aggiornamenti dei fattori di emissione in AP-42.

I vari metodi di misurazione o stima delle emissioni specifici per ogni fonte di emissione si distinguono in:

- gradi di metodologia 1 o 2 (Rank 1 o 2), basati su misurazioni in continuo delle emissioni;
- gradi di metodologia 3 e 4 (Rank 3 e 4), basati su misurazioni periodiche, specifiche al sito;
- grado di metodologia 5 (Rank 5), fornisce fattori di emissione predefiniti. Quando non sono disponibili dati di misurazione o di prova specifici per il sito.

Perdite da apparecchiature

Le perdite di apparecchiature sono piccole fonti di emissione che si verificano in tutta l'area di processo della raffineria da vari componenti di apparecchiature e connessioni (emissioni fuggitive di processo) sviluppando perdite che permettono ai fluidi di processo di fuoriuscire nell'atmosfera. Tali perdite sono identificate utilizzando il metodo EPA 21, tramite un analizzatore di vapore organico (OVA) o utilizzando tecniche di imaging delle perdite ottiche (OGI);

I tassi di emissione di perdite delle apparecchiature sono ricavati preferibilmente con il grado di metodologia **Rank 2** (equazione di correlazione), utilizzando i valori di screening nella colonna destra della **tabella 17** per ogni singolo componente. Le emissioni di TOC (composti organici totali) si stimano utilizzando il valore di default pari a zero nella seconda colonna della tabella. Nel caso di misure di concentrazioni fino a 10.000 parti per milione in volume (ppmv) o 100.000 ppmv, i valori applicabili per i tassi di emissione fissati, presenti, nella tabella sono

utilizzati per stimare le emissioni. Le correlazioni dei valori di screening per l'industria petrolifera sono applicabili per le operazioni di raffinazione del petrolio, i terminali di commercializzazione e la produzione di petrolio e gas.

Tabella 17. Tassi di perdita per le componenti delle apparecchiature dell'industria petrolifera (raffinerie, terminali di commercializzazione e produzione di petrolio e gas) (U.S EPA 1995, citato da EPA [26]).				
Tipo di apparecchiatura (tutti i servizi)	Tasso di emissione zero predefinito (kg/hr/fonte)	Tassi di emissione fissati (kg/h/fonte)		Equazione di correlazione (kg/hr/source)
		10,000 ppmv	100,000 ppmv	
Valvola	7,80E-06	0,064	0,14	$2.29E-06 \times SV^{0.746}$
Pompa	2,40E-05	0,074	0,16	$5.03E-05 \times SV^{0.610}$
Altro	4,00E-06	0,073	0,11	$1.36E-05 \times SV^{0.589}$
Connettore	7,50E-06	0,028	0,03	$1.53E-06 \times SV^{0.735}$
Flangia	3,10E-07	0,085	0,084	$4.61E-06 \times SV^{0.703}$
Linea aperta	2,00E-06	0,03	0,079	$2.20E-06 \times SV^{0.704}$

- kg/hr/fonte = chilogrammi TOC per ora per fonte;
- SV è il valore di screening (SV, ppmv) misurato dal dispositivo di monitoraggio.

La stima delle emissioni di perdite specifiche delle apparecchiature è ricavata utilizzando la composizione del flusso di processo a contatto con l'apparecchiatura. Quando sono disponibili i dati sulla composizione di ogni flusso di processo, ogni componente dell'apparecchiatura associato a tale flusso di processo deve essere etichettato con la composizione media di tale flusso di processo (Livello di metodologia 2a per le perdite di apparecchiature).

Esempio [26]: la composizione misurata del flusso di processo associato a una delle valvole (Methodology Rank 2a) con un valore di screening di 7.000 ppmv è:

Esano 10 wt%

Toluene 8 wt%

Benzene 2wt%

Altri composti organici volatili (COV) 60 wt%

Metano ed etano 4 wt%

Azoto 10 wt%

Acqua 5 wt%

Idrogeno 1 wt%

La frazione di peso dei TOC è calcolata come la somma di tutti i composti organici. La frazione di peso dei COV è la somma di tutti i composti organici, eccetto metano ed etano:

$$WF_{COV} = (\%Esano + \%Toluene + \%Benzene + \%Altri\ COV) / 100\% \quad (5)$$

Considerando il tasso di emissione di COV della valvola di 0,81 grammi all'ora (g/h).

L'equazione:

$$E_{COV} \text{ (kg/yr)} = E_{TOC} * (WF_{COV} / WF_{TOC}) \quad (6)$$

è usata per attribuire queste emissioni a singoli componenti:

$$E_{Esano} = 0,81 (0,1/0,8) = 0,10 \text{ g/h}$$

$$E_{Toluene} = 0,81 (0,08/0,8) = 0,08 \text{ g/h}$$

$$E_{Benzene} = 0,81 (0,02/0,8) = 0,02 \text{ g/h}$$

$$E_{AltriCOV} = 0,81 (0,60/0,8) = 0,61 \text{ g/h}$$

La metodologia **Rank 3** stima il tasso di emissione utilizzando come dati il numero di componenti di ogni tipo presso l'impianto e il numero di componenti di ogni tipo trovati con valori di TOC inferiori o superiore a 10.000 ppmv, e gli intervalli di screening dei fattori di emissione in AP-42 (**Tabella 18**).

Tabella 18. Intervalli di screening dei Fattori di emissione dei Composti Organici Volatili Non Metanici (EPA [26]).			
Tipo di apparecchiatura	Servizio	Fattori di raffineria	
		≥10,000 ppmv di fattore di emissione (kg/ora/fonte)	<10,000ppmv di fattore di emissione (kg/ora/fonte)
Valvole	Gas	0,2626	0,0006
	Liquido leggero	0,0852	0,0017
	Liquido pesante	0,00023	0,00023
Guarnizione della pompa e dell'agitatore	Liquido leggero	0,437	0,012
	Liquido pesante	0,3885	0,0135
Guarnizioni del compressore	Tutti	1,608	0,0894
Valvole di sovrappressione	Tutti	1,691	0,0447
Connettori	Tutti	0,0375	0,00006

Linee aperte	Tutti	0,01195	0,0015
--------------	-------	---------	--------

Per confronto si fa riferimento ai fattori di emissione COVNM U.S. EPA per componenti pressurizzati, presenti nella **tabella 19**. Tali fattori di emissione, nella maggior parte dei casi, sopravvalutano le emissioni di COVNM provenienti da impianti più moderni. Utilizzando questi fattori, l'U.S. EPA permette una riduzione del 75% delle emissioni stimate se un programma I e M approvato viene condotto presso l'impianto di raffinazione stesso.

I fattori di emissione presenti nella **tabella 19** sono utilizzati con i gradi di metodologia **Rank 4**, quando le componenti specifici dell'impianto o del processo sono dati disponibili e **Rank 5**, quando il numero delle componenti è predefinito e dipende dalla dimensione della raffineria e dalle unità di processo presenti.

Tabella 19. Fattori di emissione medi dei Composti Organici Volatili Non Metanici delle raffinerie (U.S. EPA 1993, citato da EPA [26]).		
Tipo di apparecchiatura	Servizio	Fattore di emissione della raffineria (kg/h/sorgente)
Valvole	Gas	0,0268
	Liquido leggero	0,0109
	Liquido pesante	0,00023
Guarnizioni di pompa	Liquido leggero	0,114
	Liquido pesante	0,021
Guarnizioni del compressore	Gas	0,636
Valvole di sovrappressione	Gas	0,16
Connettori	Tutti	0,00025
Linee aperte	Tutti	0,0023
Connessioni di campionamento	Tutti	0,015

Perdite dai serbatoi di stoccaggio

Come già detto in precedenza, in base alla progettazione e della costruzione specifica del serbatoio e delle caratteristiche dei liquidi petroliferi, i serbatoi di stoccaggio possono emettere livelli significativi di COV e HAP (inquinanti atmosferici pericolosi) durante il funzionamento tipico, lo sfiato e il riempimento o l'erogazione del serbatoio.

I fattori di emissione della **tabella 20** sono stati elaborati dall'U.S. EPA e tengono conto delle perdite per evaporazione durante lo stoccaggio e perdite di dislocamento dovute al carico e

allo scarico delle cisterne di stoccaggio.

Tuttavia, essendo obsoleti presentano un'elevata incertezza.

Tabella 20. Fattori di emissione per lo stoccaggio e la gestione delle perdite (EPA, citato da EMEP/CORINAIR [19]).	
Fattori di emissioni	Condizione
0,17 g/kg	in cui la maggior parte dei prodotti volatili è immagazzinata in serbatoi a tetto galleggiante con guarnizioni secondarie.
0,67 g/kg	in cui la maggior parte dei prodotti volatili è immagazzinata in serbatoi a tetto galleggiante con solo guarnizioni primarie
4,9 g/kg	in cui la maggior parte dei prodotti volatili è immagazzinata in serbatoi a tetto fisso

I fattori di emissioni indicati nella **tabella 21** si basano principalmente sul modello di serbatoi galleggianti esterni. Tali dati vengono utilizzati come fattori di emissione predefiniti per stimare le emissioni, quando sono disponibili dati sulla produzione specifica dell'impianto.

Tabella 21. Fattori di emissione predefiniti per serbatoi di stoccaggio di liquidi petroliferi (lb/Mmbbl) (EPA [26]).						
Numero CAS	Nome chimico	Petrolio greggio	Benzina e altri distillati leggeri	Carburante Diesel e altri distillati medi	Asfalto, oli lubrificanti e distillati pesanti	Aromatici
71432	Benzene	10	70	54	40	a
108883	Toluene	7,5	180	100	29	a
1330207	Xilene	6,2	140	70	26	a
100414	Etilbenzene	1,6	31	18	5,3	
100425	Stirene	0	66	0		

98828	Cumene	0,5	15	10	0,4	
95636	1,2,4- Trimetilbenzene	0,7	0	0	5,9	
1634044	Metil terziario butil etere	0	310	0	0	
106990	1,3 Butadiene	0	1,8	0	0	
110543	Esano	84	420	480	13	
540841	2,2,4- Trimetillpentano	3,4	140	22	0	
78933	Metiletilchetone		0,3	0,33	0	
108101	Metilisobutil chetone		320	320	0	
67561	Metanolo		3,8	3,8	0	
108952	Fenolo	0,9	0,9	0,67	0	
1319773	Cresol	0,6	13	0,19	0	
91203	Naftalene	0,6	7,6	4	5,77	
91576	2-metil naftalene		3,5	3,5	0	
92524	Bifenile	0,2	0,17	0	0,7	
POM	Materia organica policiclica/ aromatici polinucleari/IPA		0	0	17	
120127	Antracene		0,24	0,24	0	
218019	Chrysene		0,21	0,21	0	
86737	Fluorene		0,36	0,36	0	
85018	Fenantrene		1,5	1,5	0	
129000	Pirene		0,39	0,39	0	
	Somma VOC	1.350	8.800	5.300	120	15.000

- lb/Mmbbl = libbre per milione barili; a: Utilizzare il fattore di emissione "SommaVOC" e applicarlo alla produzione di ogni prodotto aromatico.

3.4 Profili di speciazione

I profili di speciazione dei Composti Organici Volatili Non Metanici, sia in Europa che in America, sono pubblicati in seguito a misurazioni o valutazioni ingegneristiche. Ogni raffineria dovrebbe disporre di un profilo specifico generico.

La speciazione dei COVNM deve tener conto di varie influenze: effetti metereologici e climatici, variabilità delle materie prime, variabilità di processo, manutenzione e regolamentazione delle apparecchiature [19].

Settore 040101

Si fa riferimento ad una speciazione semplificata dei COV, utilizzando un unico profilo delle specie per caratterizzare le emissioni ai fini di modellizzazione, quando non si hanno dettagli sul processo oppure quando le raffinerie sono raggruppate come un'unica fonte di emissione. Tale profilo di raffineria è ottenuto combinando i profili di specie specifici al processo analizzandoli in funzione del loro contributo relativo alle emissioni totali delle raffinerie. CONCAWE presenta un profilo generale di speciazione per la raffineria di petrolio per frazione di massa (wt%), ottenuto dalla revisione di diversi profili globali di specie di raffineria (**Tabella 22**).

Tabella 22. Profilo di speciazione della raffineria di petrolio (CONCAWE report 2/86, citato da EMEP/CORINAIR [19]).	
Specie	Wt.%
Metano	0
Etano	5
Propano	20
n-Butano	15
i-Butano	5
Pentano	20
Esano	10
Eptano	5
>Eptano	5
Etene	1
Propene	1
Butene	0,5
Benzene	2

Toluene	3
o-Xylene	0,7
M,p-Xilene	1,3
Etilbenzene	0,5
Totali	100

Il profilo generale delle specie di raffineria proposto dall'EPA è rappresentato nella **tabella 23**.

Tabella 23. Profilo di speciazione della raffineria di petrolio (U.S. EPA 1994, citato da EMEP/CORINAIR [19]).		
Species	CAS Number	Wt. %
Methane	74-82-8	13
Ethane	74-84-0	6,05
Propane	74-98-6	19,7
n-Butane	106-97-8	7,99
i-Butane	75-28-5	2,89
Pentanes	109-66-0	21,4
Hexanes	110-54-3	8,02
Heptanes	142-82-5	1,87
Octanes	111-65-9	2,13
Nonanes	111-84-2	1,01
Decanes	124-18-5	1,01
Cyclo-hexane	110-82-7	0,08
Cyclo-heptanes		2,27
Cyclo-octanes		0,66
Cyclo-nonanes		0,11
Propene	115-07-01	1,75
Butene	106-98-9	0,15
Benzene	71-43-2	0,38
Toluene	108-88-3	0,44
Xylenes	1330-20-7	0,19
Formaldehyde	50-00-0	8,88
Totale		100

I valori effettivi delle emissioni dipendono dalla natura dei processi di raffinazione installati. I profili delle specie delle raffinerie di petrolio U.S. EPA applicabili alle emissioni di processi fuggitivi sono presentati nelle **tabelle 24, 25, 26, 27, 28 e 29**, e sono basati su dati degli Stati Uniti e dalla California.

Tabella 24. Emissioni fuggitive di raffineria - drenaggio coperto / Box di separazione (U.S. EPA 1994, citato da EMEP/CORINAIR [19]).		
Numero CAS	Nome	Wt.%
	Isomeri di Esano	12,2
	C-7 cicloparaffine	16,9
	C-8 cicloparaffine	5,2
	Isomeri di pentano	10,1
74-82-8	Metano	2,9
74-84-0	Etano	1,7
74-98-6	Propano	5,9
106-97-8	n-Butano	14,3
75-28-5	Iso-Butano	4,5
109-66-0	n-Pentano	12
110-54-3	Esano	11,9
71-43-2	Benzene	2,4
TOTAL		100

Utilizzato per: Emissioni di idrocarburi fuggitivi - scarichi - tutti i flussi.

Tabella 25. Emissioni fuggitive di raffineria - Guarnizioni del compressore - Gas di raffineria (U.S. EPA 1994, citato da EMEP/CORINAIR [19]).		
Numero CAS	Nome	Wt.%
	Isomeri di Esano	1
	Isomeri di Etano	0,1
	Isomeri di pentano	8,6
	Metano	13,3
74-82-8	Etano	5,6
74-98-6	Propano	16

115-07-01	Propene	8,8
106-97-8	n-Butano	23,2
106-98-9	Butene	1,2
75-28-5	Iso-Butene	10
109-66-0	n-Pentano	7,6
110-54-3	Esano	4,6
Totale		100

Utilizzato per:

- Guarnizione compressore - flussi di gas;
- Tenuta del compressore - flussi di liquidi pesanti.

Tabella 26. Emissioni fuggitive di raffineria - Valvole di sicurezza -Gas di petrolio liquefatto (U.S. EPA 1994, citato da EMEP/CORINAIR [19]).		
Numero CAS	Nome	Wt.%
74-84-0	Etano	4,1
74-98-6	Propano	90,4
115-07-01	Propene	5,1
75-28-5	Iso-Butano	0,4
Totale		100

Utilizzato per:

- Valvole di sicurezza per serbatoi;
- Valvole per condotte - flussi di gas;
- Valvole per condutture - litri/flussi di gas;
- Valvole per condutture - flussi di liquidi pesanti;
- Valvole per condotte - flussi di idrogeno;
- Valvole aperte - tutti i flussi;
- Flange - tutti i flussi;
- Valvole di sicurezza dei serbatoi - tutti i flussi.

Tabella 27. Flange per tubi/ valvole (U.S. EPA 1994, citato da EMEP/CORINAIR [19]).		
Numero CAS	Nome	Wt. %
	C-7 cicloparaffine	0,2
	C-9 cicloparaffine	0,1
	Isomeri di pentano	7,8
74-82-8	Metano	28,6
74-84-0	Etano	5,8
74-98-6	Propano	11,5
115-7-01	Propene	0,1
106-97-8	n-Butano	18,3
75-28-5	Iso-Butano	7,4
109-66-0	n-Pentano	7,7
(10-54-3)	Esani	5
(42-82-5)	Eptani	2,2
(11-65-9)	Octani	2,2
(11-84-2)	Nonani	1,1
(24-18-5)	Decani	1,1
110-82-7	Cicloesano	0,1
1330-20-7	Isomeri di Xilene	0,2
71-43-2	Benzene	0,1
108-88-3	Toluene	0,5
Totale		100

Utilizzato per: Tubazioni - valvole / flange.

Tabella 28. Guarnizioni pompa (U.S. EPA 1994, citato da EMEP/CORINAIR [19]).		
Numero CAS	Nome	Wt.%
	C-7 cicloparaffine	1,1
	C-8 cicloparaffine	0,1
	C-9 cicloparaffine	0,8
74-82-8	Metano	3,3
74-84-0	Etano	1,2
74-98-6	Propano	3,7
106-97-8	N-Butano	8,1
75-28-5	Iso-Butano	0,8
(109-66-0)	Pentani	17,7
(110-54-3)	Esani	16,5
(142-82-5)	Eptani	12,6
(111-65-9)	Ottano	14,8
(111-84-2)	Nonani	7
(124-18-5)	Decani	7
110-82-7	Cicloesano	0,5
1330-20-7	Isomeri di Xilene	1,3
71-43-2	Benzene	0,5
108-88-3	Toluene	3
Totale		100

Utilizzato per:

- Guarnizioni pompa - con/senza comandi;
- Guarnizioni delle pompe - flussi di gas/liquidi leggeri;
- Guarnizioni delle pompe - flussi di liquidi pesanti;
- Campionamento/spurgo.

Settore 050501 e 050502

Tabella 29. Profili dei Composti Organici Volatili dei campioni di aria dei terminali di benzina (050502) (Edwards et al. 1986, citato da EMEP/CORINAIR [19]) e delle emissioni dell'industria petrolifera di vapori di benzina (050501) (Veldt et al. 1992, citato da EMEP/CORINAIR [19]).			
Sostanza	Sfiato serbatoio (wt.%)	Sottovento (wt.%)	Industria petrolifera (wt.%)
Alcani			
Etano			
Propano		2	1 (0,2-2)
Alcheni			
C ⁺ ₄	89,2	89,1	85,0 (>45)
Etene			
C ⁺ ₃	6,9	6,5	11 (>5,5)
Aromatici			
Benzene	1,1	1,5	1 (0,5-2)
Toluene	2,2	0,9	1,5 (0,5-3)
Xilene	0,8		0,5 (0,1-1)
TOTALE	100	100	100

La **tabella 30** descrive i passaggi per calcolare la frazione di peso del vapore di benzina, utilizzando la legge di Raoult.

Tabella 30. Calcolo del campione di peso molecolare medio e frazione di peso del vapore (EPA [26]).										
CAS num ero	composto	A	B	Step 1	Step 2	Step 3	Step 4	Step 5	Step 6	Step 7
				C	D = C/A	E=D/(ΣD)	F=E*B	G=F/(ΣF)	H=G*A	G=H/(ΣH)* 100%

		Mol Wt	Pva p at 77° F (psi a)	Gasoline Liqui d (wt%)	Gasoline Liqui d (wt%)	Gasoline Liqui d (mole fracti on)	Gasoline Partia l Press ure (psia)	Gasoline Vapo r (mole fracti on)	Contrib ution Gasolin e Vapor (g/mol)	Gasoline Vapor (wt%)
71- 43-2	Benzene	78,1 1	1,8 4	0,8	1,02 E-04	9,36E -03	1,72E -02	3,61E -03	2,82E- 01	0,42
110- 54-3	Esano	86,1 8	2,9 28	1,36	1.58 E-04	1,44E -02	4,22E -02	8,85E -03	7,63E- 01	1,13
108- 88-3	Toluene	92,1 4	0,5 5	7	7,60 E-04	6,94E -02	3,82E -02	8,01E -03	7,38E- 01	1,09
1330 -20- 7	Xilene	106, 14	0,1 69	7,31	6,89 E-04	6,30E -02	1,07E -02	2,23E -03	2,37E- 01	0,35
100- 41-1	Etilbenzen e	106, 17	0,1 84	1,26	1,19 E-04	1,08E -02	1,99E -03	4,18E -04	4,44E- 02	0,07
540- 84-1	2,2,4- Trimentilp entano	114, 23	0,9 54	1,09 8	9,61 E-05	8,79E -03	8,38E -03	1,76E -03	2,01E- 01	0,3
98- 82-8	Cumene	120, 19	0,0 89	0,19	1,58 E-05	1,44E -03	1,28E -04	2,68E -05	3,23E- 03	0,005
91- 20-3	Naftalene	128, 17	0,0 05	0,21	1,64 E-05	1,50E -03	7,63E -06	1,60E -06	2,05E- 04	0,000 3
106- 97-8	n-Butano	58,1 2	35, 22	4,7	8,09 E-04	7,39E -02	2,60E +00	5,46E -01	3,17E+0 1	46,99
72- 28-5	Isobutano	58,1 2	13, 294	1,7	2,92 E-04	2,67E -02	3,55E -01	7,45E -02	4,33E+0 0	6,42
109- 66-0	Pentano	72,1 5	10, 285	3,9	5,41 E-04	4,94E -02	5,08E -01	1,07E +01	7,69E+0 0	11,39
78- 78-4	Isopentan o	72,1 5	3,6 7	7,9	1,09 E-03	1,00E -01	3,67E -01	7,70E -02	5,56E+0 0	8,23

	C6	86,1 8	4,0 94	10,0 8	1,17 E-03	1,07E -01	4,38E -01	9,18E -02	7,91E+0 0	11,72
	C7	100, 2	1,2 74	7,21	7,20 E-04	6,58E -02	8,38E -02	1,76E -02	1,76E+0 0	2,61
	C8	114, 23	0,5 22	3,21	2,81 E-04	2,57E -02	1,34E -02	2,81E -03	3,21E- 01	0,48
	C9	120, 19	0,0 39	7,29	6,07 E-04	5,54E -02	2,18E -01	4,57E -04	5,49E- 02	0,08
	altri VOC	100, 2	0,8 84	34,7 8	3,47 E-03	3,17E -01	2,80E -01	5,88E -02	5,89E+0 0	8,73
					n totali		Ptotal eVP		Mwvap	
	totale			100	0,01 09	1,00E +00	4,77	1,00E +00	67,49	100

3.5 Inventario delle sorgenti di emissione in atmosfera della regione Toscana

L'inventario regionale delle sorgenti di emissione (I.R.S.E.) è un esempio di un documento conoscitivo preliminare e fondamentale, per la valutazione e per la qualità dell'aria, a livello provinciale e comunale.

L'aggiornamento dell'inventario regionale della Toscana per l'anno 2017, gestito da ARPAT (Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana), ha compreso l'aggiornamento dei dati relativi agli anni 1995, 2000, 2003, 2005, 2007 e 2010.

La stima delle emissioni presenti nell'inventario è stata effettuata secondo la metodologia proposta dal progetto CORINAIR.

Dalle emissioni dei principali inquinanti in Toscana (1995-2017) si nota una riduzione delle emissioni di COVNM totali dal 1995 al 2017, passando da 168.629 a 83.979 t/anno.

In particolare una riduzione di COVNM del macrosettore *processi senza combustione* (SNAP 04) da 7.869 a 2.240 t/anno e del macrosettore *estrazione e distribuzione combustibili fossili* (SNAP 05) da 2.002 a 1.415 (tabella 31).

Tabella 31. Dati trend Composti Organici Volatili Non Metanici (1995-2017) (ARPAT [27]).	
Macr osett ore	COVNM (t/anno)

	1995	2000	2003	2005	2007	2010	2013	2015	2017
01	302	302	286	274	276	334	372	395	475
02	10.937	11.665	12.087	13.820	12.076	12.543	11.871	11.399	12.210
03	308	197	190	259	303	201	188	192	355
04	7.869	8.588	6.549	10.190	4.000	3.577	3.014	3.286	2.240
05	2.002	2.326	1.849	2.017	1.685	1.959	1.286	1.181	1.415
06	50.081	49.581	50.496	51.330	49.408	38.961	33.380	32.444	33.016
07	75.548	58.533	51.885	35.822	23.423	19.872	9.771	9.547	7.900
08	971	706	771	768	755	542	607	489	481
09	642	902	951	808	903	894	811	909	770
10	3.144	3.256	1.811	2.003	2.084	1.905	1.463	1.693	1.583
11	16.825	19.058	25.103	18.426	17.565	21.322	23.113	23.138	23.532
TOT.	168.62	155.11	151.97	135.71	109.47	102.10	85.875	84.674	83.979
REGI ONA LE	9	5	7	7	9	9			

Note: in grigio sono evidenziati i macrosettori di interesse per la presente tesi.

Le emissioni regionali dei COVNM totali relative all'anno 2017, sono principalmente dovute:

- all'uso di solventi (39%);
- agl'impianti di combustione non industriale (15%);
- ai trasporti stradali (9%);
- altre sorgenti/natura (28%).

Si osserva come le emissioni COVNM appartenenti al macrosettore SNAP 04 rappresentino solo il 2,7% del totale regionale.

Emissioni di Composti organici volatili non metanici (COVNM) in Toscana nel 2017

tonnellate / anno

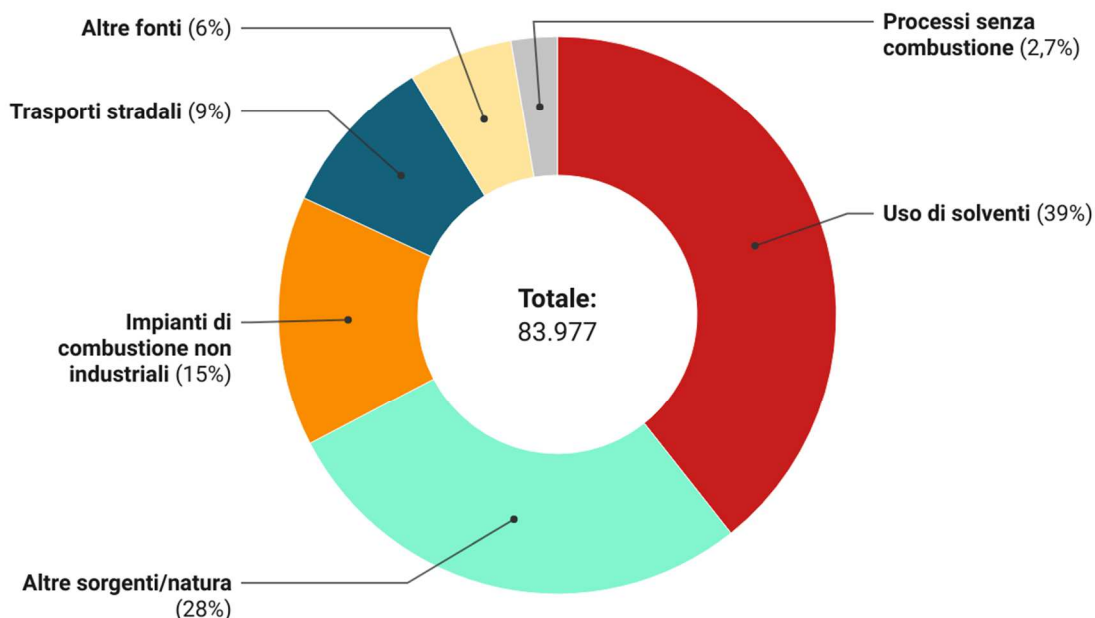


Grafico: Ambientenonsolo • Fonte: ARPAT - Irse • Creato con Datawrapper

Figura 4: Emissioni di Composti Organici Volatili Non Metanici in Toscana nel 2017 [28].

I livelli emissivi regionali dei macroinquinanti presentati per ciascun macrosettore, relativi all'anno 2017, sono rappresentati nella **tabella 32**.

Tabella 32. Emissioni regionali dei macroinquinanti (ARPAT [29]).					
Macrosettori	emissioni regionali 2017 (t/anno)				
	COVNM	NOX	NH3	PM10	SOX
01	475	2.572	4	190	788
02	12.210	4.025	1.528	16.327	474
03	355	6.850	68	98	802
04	2.240	309	44	1.276	1.262
05	1.415	0	3.291	0	0
06	33.016	0	38	15	0
07	7.900	28.419	278	2.053	16
08	481	5.485	1	209	541
09	770	347	637	160	10
10	1.583	1	6.114	1.140	0
11	23.532	230	108	999	77

EMISSIONI TOTALI	86.979	48.239	12.110	22.468	3.968
---------------------	--------	--------	--------	--------	-------

Note: in grigio sono evidenziati i macrosettori di interesse per la presente tesi.

In riferimento all'aggiornamento anno 2010 dell'IRSE si evince un decremento dei COVNM nel periodo 1995-2010 del 37%.

La stima delle emissioni dei microinquinanti IPA, PCDD/F e Benzene è effettuato sulla base dell'IRSE disaggregato a livello provinciale, aggiornato al 2010. Si registra una stima delle emissioni per IPA e PCDD/F rivolti al settore *trasformazione dei combustibili fossili (Raffinerie di petrolio)* rispettivamente dell'8% e del 4%.

Le emissioni degli IPA e Benzene sono principalmente dovute al settore *Impianti di combustione non industriali*.

In particolare:

- le emissioni di Benzo(a)pirene (BAP) sono pari a circa 2.885 kg;
- le emissioni di Benzo(b)fluorantene (BBF) sono pari a circa 2.678 kg;
- le emissioni di Benzo(k)fluorantene (BKF) sono pari a circa 1.037 kg;
- le emissioni di Indeno[123cd]pirene (INP) sono pari a circa 1.687 kg;
- le emissioni di benzene (C6H6) sono pari a circa 2.025.663 kg [30].

4. Conclusioni

La presente tesi ha lo scopo di trattare la speciazione dei Composti Organici Volatili Non Metanici, nell'ambito del macrosettore attinente al trattamento degli idrocarburi, emessi dalle raffinerie di petrolio. In particolare è effettuata una speciazione chimica per le emissioni diffuse e fuggitive.

In Europa, CONCAWE è l'ente principale che tratta il settore delle raffinerie di petrolio. Invece in America l'ente che si occupa di tale settore è l'Agenzia statunitense per la protezione dell'ambiente (U.S. EPA), il quale si avvale di un database dei profili di speciazione dei gas organici per le fonti di inquinamento atmosferico chiamato SPECIATE.

I profili di speciazione delle sorgenti di emissione vengono utilizzati per elaborare un compendio delle emissioni per il rilascio incontrollato di inquinanti atmosferici; in particolare dei COVNM che, attraverso reazioni chimiche, sono precursori dell'ozono troposferico (*smog fotochimico*).

La realizzazione di un inventario delle emissioni regionale, sul quale si basa la realizzazione dell'inventario delle emissioni nazionale, serve per prevenire e ridurre l'inquinamento secondario per la gestione della qualità dell'aria.

Bibliografia e Sitografia

- [1] ANPA, Linee Guida agli inventari locali di emissioni in atmosfera, RTI CTN-ACE 3/2001.
- [2] Metodologia Top-Down e Bottom-Up, <http://www.inemar.eu/xwiki/bin/view/InemarDatiWeb/Top-Down+e+Bottom-Up>, -.
- [3] Piano di Risanamento e Mantenimento della Qualità dell'Aria Ambiente- Allegato 1, Inventario emissioni in atmosfera, 2009.
- [4] EMEP/EEA, Air pollutant emission inventory guidebook, 2019.
- [5] LA MODELLIZZAZIONE DELLE EMISSIONI, <http://www.arpa.piemonte.it>, -.
- [6] VOC (o COV): TUTTO QUELLO CHE BISOGNA SAPERE, <http://www.hdg.it/it-IT/blog/Approfondimenti/voc-o-cov-tutto-quello-che-bisogna-sapere.aspx>, -.
- [7] Composti Organici Volatili (COV) e Idrocarburi, http://www.dsa.unipr.it/trezzo/uni_parma/capitoli/inquinanti/cov_e_idrocarburi.htm, -.
- [8] METANO, http://www.treccani.it/enciclopedia/metano_%28Enciclopedia-dei-ragazzi%29/, -.
- [9] GAZZETTA UFFICIALE DELL'UNIONE EUROPEA L344/1, Direttiva UE 2016/2284 del Parlamento Europeo e del Consiglio, 17 dicembre 2016.
- [10] LINEE GUIDA PER L'IDENTIFICAZIONE DELLE MIGLIORI TECNICHE DISPONIBILI PER LE RAFFINERIE, 6 Ottobre 2005.
- [11] Topping petrolio, <https://image2.slideserve.com/5219990/slide9-l.jpg>.
- [12] 5.1 Petroleum Refining - U.S. EPA, -.
- [13] n-HEXANE - National Pollutant Inventory, <http://npi.gov.au/resource/n-hexane-sources-emissions>, -.
- [14] GLI IDROCARBURI NELL'AMBIENTE, <http://www.docenti.unina.it/webdocenti-be/allegati/materiale-didattico/549309>, -.
- [15] METHANOL - National Pollutant Inventory, <http://www.npi.gov.au/resource/methanol>, -.
- [16] PHENOL - National Pollutant Inventory, <http://www.npi.gov.au/resource/phenol>, -.
- [17] FORMALDEHYDE - National Pollutant Inventory, <http://www.npi.gov.au/resource/formaldehyde-methyl-aldehyde>, -.
- [18] ACETALDEHYDE - National Pollutant Inventory, <http://www.npi.gov.au/resource/acetaldehyde>, -.

- [19] EMEP/CORINAIR Emission Inventory Guidebook, Dicembre 2006.
- [20] CONCAWE report no. 4/19, Air Pollutant emission estimation methods for E-PRTR reporting by refineries, 2019.
- [21] EMEP/EEA Air pollutant emission inventory guidebook, 1.B.2.a.v Distribution of oil products, 2019.
- [22] EMEP/EEA Air pollutant emission inventory guidebook, 1.B.2.a.iv Fugitive emissions oil: refining / storage, 2019.
- [23] AP-42 Vol. I Introduction, Gennaio 1995.
- [24] AP-42: Compilation of Air Emissions Factors, <https://www.epa.gov/air-emissions-factors-and-quantification/ap-42-compilation-air-emissions-factors>.
- [25] SPECIATE Version 5.1 Database Development Documentation, Giugno 2020.
- [26] Emissions Estimation Protocol for Petroleum Refineries (EPA), Aprile 2015.
- [27] dati-trend-composti-organici, <http://www.arpat.toscana.it/notizie/arpatnews/2021/191-21/dati-trend-composti-organici.png>, 2021.
- [28] Le emissioni inquinanti in Toscana (1995-2017), <https://ambientenonsolo.com/le-emissioni-inquinanti-in-toscana-1995-2017/>, 2021.
- [29] Livelli emissivi regionali, <http://www.arpat.toscana.it/notizie/arpatnews/2021/191-21/livelli-emissivi-regionali.jpg>, 2021.
- [30] INVENTARIO REGIONALE DELLE SORGENTI DI EMISSIONE IN ARIA AMBIENTE – IRSET, Rapporto aggiornamento anno 2010, 2010.