



**Carrara S.p.A.**

Report di ispezione LDAR  
Alma Petroli Ravenna  
Ispezione LDAR Dicembre 2023

## **INDICE GENERALE**

1. Oggetto d'attività	Pag 3
2. Descrizione dell'attività eseguita	Pag 5
3. Metodologie di classificazione, di monitoraggio e di calcolo	Pag 7
4. Elaborazione dei dati statistici dell'inventario monitorato	Pag 12
5. Calcolo della stima emissiva di COV	Pag 14
6. Conclusione	Pag 16

## 1. Oggetto d'attività

Alma Petroli stabilimento di Ravenna, di seguito nominata il Gestore, ha commissionato a Carrara SpA Divisione FERP, di seguito nominata FERP, l'implementazione della routine di monitoraggio denominata LDAR – Leak Detection And Repair – presso gli Impianti dello Stabilimento.

FERP ha provveduto al parziale censimento e classificazione delle sorgenti per la redazione del database nel mese di Novembre 2011. Sempre nel mese di Novembre 2011 è stata eseguita una parziale ispezione FID dell'inventario.

Ulteriori integrazioni all'inventario sono accorse durante le campagne ispettive effettuate dal 2012 al 2019.

Le campagne ispettive eseguite nell'anno 2023 sono di seguito riassunte:

- Campagna Febbraio 2023 = monitoraggio di tutte le componenti interessate da stream H350 + monitoraggio con tecnologia OGI per le sorgenti non monitorabili con EPA Method-21;
- Campagna Maggio 2023 = monitoraggio di tutte le componenti non interessate da stream H350 + monitoraggio delle componenti caratterizzate come Pompe e Valvole di sicurezza ed interessate da stream H350;
- Campagna Settembre 2023 = monitoraggio delle componenti caratterizzate come Pompe e Valvole di sicurezza ed interessate da stream H350;
- Campagna Dicembre 2023 = monitoraggio delle componenti caratterizzate come Pompe e Valvole di sicurezza ed interessate da stream H350.

La finalità dell'attività è quella di rintracciare le sorgenti in divergenza emissiva rispetto alle Leak Definition di 10.000 ppmv e di 500 ppmv (sorgenti caratterizzate H350) perché il Gestore possa conseguire una riduzione dei COV emessi in seguito alla loro riparazione, mantenendo traccia delle attività svolte in conformità alle prescrizioni AIA rilasciata ed alle procedure del Gestore.

La stima emissiva è stata ottenuta attraverso l'implementazione del protocollo EN15446:2008, derivante da EPA 453/95, utilizzando il modello delle "equazioni di correlazione" Petroleum Industries.

La stima emissiva calcolata è relativa ai componenti effettivamente monitorati ed a quelli inventariati e non monitorati perché non raggiungibili ed è espressa in kg/h e tonnellate (Mg)/anno (8.760 h).

Il presente report è stato redatto in conformità alla sezione 8. Report della EN15446:2008 che prescrive:

- 1. Scope of the report (facility, type and size of equipment measured, streams, purpose, reporting period);*
- 2. Results expressed in mass per year (indicating how the mass is specified; as reference compound equivalent, carbon equivalent, actual composition of emission);*
- 3. Characteristic of instrument used;*
- 4. Response factor that have been used. In case are provided per concentration strata by the manufacturer, these values should be provided. Source of information for response factors, substances for which response factor is unknown shall be indicated;*
- 5. Value of threshold concentration;*
- 6. Which correlation is used;*
- 7. Which pegged value is used;*
- 8. Max. ppmv used in correlations;*
- 9. Number of components measured during the reporting period;*
- 10. Number of components measured during the previous period;*
- 11. Number of components never measured;*
- 12. Handling of equipment not measured;*
- 13. Grouping of equipment in case average leak rates are derived from plant data.*

## 2. Descrizione dell'attività eseguita

L'attività è consistita nell'implementare la procedura LDAR presso l'impianto al fine di:

- inventariare e classificare le sorgenti per configurare il database di riferimento (eventuali modifiche/integrazioni);
- accumulare per ogni sorgente raggiungibile una lettura secondo tecnica EPA Method-21;
- segnalare le sorgenti divergenti rispetto alle Leak Definitions di 10.000 ppmv e di 500 ppmv (sorgenti caratterizzate H350) perché il Gestore possa avviare su questi un'azione correttiva;
- contabilizzare le emissioni COV secondo le procedure EN15446:2008 sia in riferimento all'inventario monitorato che a quello censito e non monitorato.

Il censimento e la catalogazione hanno coinvolto tutti i componenti delle linee di processo che sono stati aggregati nei gruppi principali indicati dalla EN15446:2008 - 1) Agitatori, 2) Compressori, 3) Pompe; 4) Valvole; 5) Valvole di sicurezza; 6) Flange; 7) Fine linea e nei sottogruppi GAS o LIQUID (LL) a seconda della fase dello stream.

Le flange indistintamente aggregano flange di linea (piping), flange di apparecchiature (es. scambiatori di calore) o Bonnet Flange delle valvole.

### Inventario in stato di effettivo servizio durante le attività ispettive

Zona	AGT	END	FLG	PMP	PSV	VLV	Non monitorabili	Monitorabili	Totale
AREA LOGISTICA	3	249	2.195	20	32	797	352	2.944	3.296
IMPIANTO DI DISTILLAZIONE		508	3.409	30	16	1.310	874	4.399	5.273
<b>Totale</b>	<b>3</b>	<b>757</b>	<b>5.604</b>	<b>50</b>	<b>48</b>	<b>2.107</b>	<b>1.226</b>	<b>7.343</b>	<b>8.569</b>

AGT: Agitatori; END: Fine linea; FLG: Flange; PMP: Pompe; PSV: Valvole di Sicurezza; VLV: Valvole.

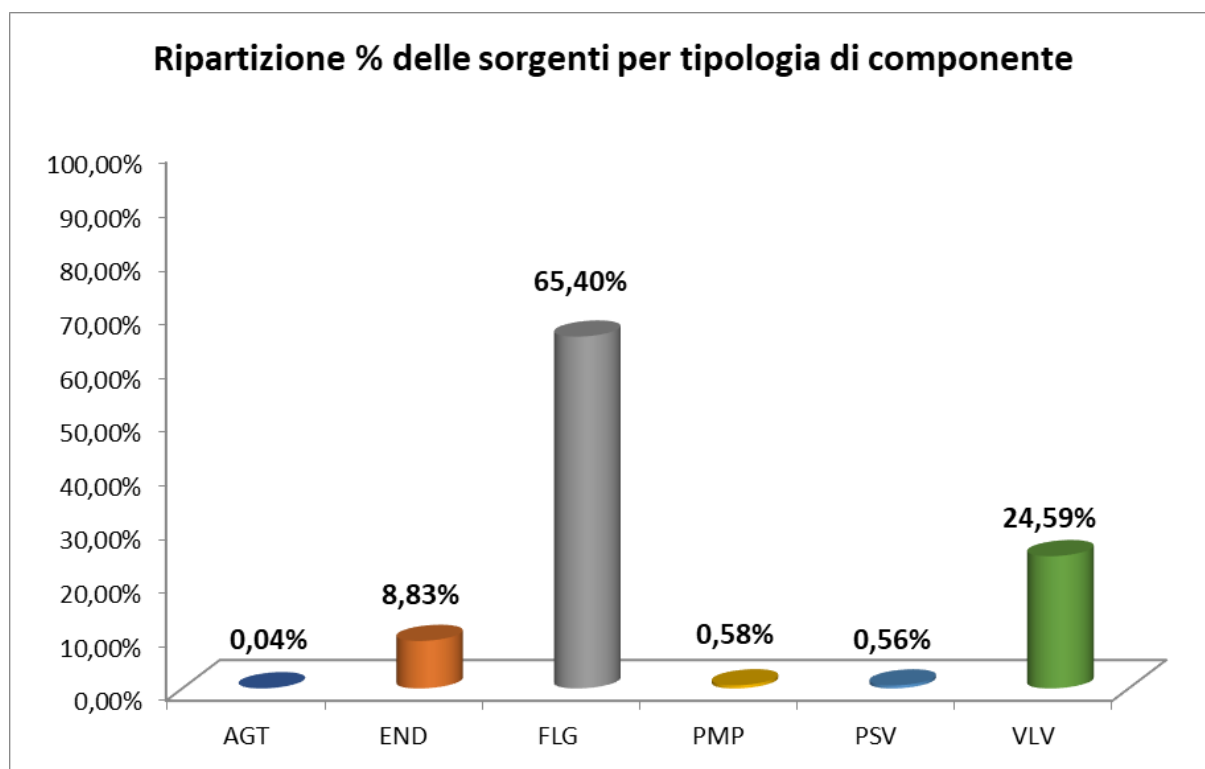
A Dicembre 2023, risultano monitorabili 7.343 sorgenti pari al 85,69% del totale inventariato (8.569) in stato di effettivo servizio.

Alle restanti 1.226 sorgenti, isolate o non monitorabili perché non raggiungibili, è stato attribuito, in accordo con la EN15446:2008, il fattore emissivo medio calcolato sulla base delle letture disponibili: ad ogni tipo di componente è stato assegnato il fattore medio calcolato sui medesimi componenti e con la medesima fase dello stream.

Dall'inventario emissivo sono state stornate 2.849 componenti fuori servizio o rimosse dal database ispettivo.

Zona	Fuori servizio	Rimosse	Totale
AREA LOGISTICA	131	672	803
IMPIANTO DI DISTILLAZIONE	6	2.040	2.046
<b>Totale</b>	<b>137</b>	<b>2.712</b>	<b>2.849</b>

Di seguito sono osservabili le distribuzioni percentuali delle sorgenti in effettivo servizio per tipologia di componente.



AGT: Agitatori; END: Fine linea; FLG: Flange; PMP: Pompe; PSV: Valvole di Sicurezza; VLV: Valvole.

### 3. Metodologie di classificazione, di monitoraggio e di calcolo

Il metodo impiegato poggia sull'implementazione rigorosa della procedura descritta nel protocollo EPA 453/95, a cui si rimanda per i dettagli, che prevede, dapprima, la compilazione di un inventario (database) dei componenti, classificandoli per tipo, per fase del fluido, per tipo di fluido, localizzandoli all'interno di un'identificabile linea di processo o di un P&I di modo che ogni componente venga univocamente determinato con un TAG ID.

Successivamente i componenti vengono aggregati in gruppi per costituire degli itinerari di monitoraggio.

Un itinerario aggrega componenti che per vicinanza fisica od omogeneità tecnica all'interno del processo rappresentano di fatto un assieme. In ogni caso l'itinerario esprime l'insieme e determina la sequenza obbligatoria di monitoraggio od “acquisizione puntuale di dato” per il settore in esame. Tale rigorosa routine è stata adottata per impedire un trattamento manuale dei dati acquisiti o discrezionalità da parte dell'operatore che fisicamente esegue il monitoraggio. I dati acquisiti all'interno di un itinerario vengono accumulati nella ROM del COV Analyzer e solo al termine trasferiti al database che provvede ad allocarli ai componenti di riferimento.

Quando tutti i dati sono allocati essi vengono elaborati per calcolare la stima emissiva.

Le sorgenti divergenti rispetto alla Leak Definition vengono segnalate per iscritto al Gestore al termine di ogni turno giornaliero di monitoraggio.

Tutti i componenti sono univocamente identificati. Pertanto ad ogni successivo monitoraggio relativo all'i-esimo componente si accumulerà un dato che sarà confrontabile con il precedente.

L'intento della procedura testé descritta è completamente volto a garantire tanto la correttezza tanto la preservazione nel tempo dei dati raccolti. La rigorosa tecnica di gestione e trattamento dei dati è assolutamente fondamentale per garantire una veridicità della stima emessa al termine delle campagne di ispezione. Le emissioni fuggitive sono state misurate in accordo con tecnica EPA Metodo-21 (Environmental Protection Agency M.21) titolato “Determinazione delle perdite dei composti organici volatili”.

L'operatore ha compiuto giornalmente le seguenti attività:

- caricamento dell'itinerario di misurazione nella ROM dell'analizzatore;
- misurazione del “rumore di fondo” in ciascuna sezione dell'impianto da sottrarsi al valore rilevato sul componente; la lettura che appare sul display è già depurata.
- misurazioni in loco e raccolta delle concentrazioni dei COV in ppmv per ciascun punto emissivo, in accordo con EPA Metodo-21;
- trasferimento dei dati dallo strumento di acquisizione dati al computer centrale.

Le misurazioni dell'emissioni sono state realizzate con un analizzatore a “ionizzazione di fiamma” portatile Thermo ENV. TVA 1000B, equipaggiato con computer di bordo. L'intervallo globale delle misurazioni appartiene al range da 0,00 ppmv a 100.000 ppmv, consentendo pertanto che i livelli di emissione vengano caratterizzati in modo accurato e che le perdite siano identificate.

Le misurazioni sono state rilevate al netto del “rumore di fondo” (valore in ppmv misurato dallo strumento nei camminamenti nell'intorno delle linee di processo) che si è attestato invariabilmente nel range 1,05 ÷ 1,73 ppmv.

Con gli RFm (fattori di risposta) basati sulla Leak Definition 500 e 10.000 di ciascuno stream, come indicato dal manuale dello strumento Thermo ENV, sono stati calcolati i fattori A e B della curva di risposta del FID Thermo ENV. TVA 1000 B.



La curva di risposta restituisce il fattore di risposta della macchina allo stream con continuità all'interno di tutto il range di lettura 0,00 ÷ 100.000:

### *Response Curve*

Response factors can change as concentration changes. The response factor for a compound determined at 500 ppm may not be the same as the response factor determined at 10,000 ppm. By using a *response curve*, you can characterize a compounds response over a broader range of concentrations. If the actual concentration is plotted as *Y* vs. *X* (measured concentration), the resulting curve can be represented by the rational equation

$$Y = \frac{AX}{\left(1 + \frac{BX}{10000\text{ppm}}\right)}$$

Per le sostanze singole non appartenenti alla lista del manuale Thermo ENV, è stato utilizzato il valore RF500 = 1 e RF10.000 = 1 come previsto dalla EN15446:2008.

#### **6.4.1 Response factor**

- 1) Response factors should be used whenever possible to correct the screening value indicated by the instrument for differences in response between the vapour being measured and the gas used for calibration. These may be provided by equipment manufacturers either as single values or per strata of concentration.
  - 2) For pure chemicals, response factors corresponding to the measured concentration strata provided by the instrument manufacturer shall be used. If not available, response factors shall be determined by measurement of samples of the vapour to be screened having a known composition. Alternatively, response factors can be approximated by analogy with similar chemical species.
  - 3) For chemical mixtures, a theoretical calculation of the response factor of the mix can be used as an alternative to direct measurement. This calculation shall be based on a reasonable approximation of the stream composition and on the response factors provided by the equipment manufacturer (or determined by the user) for each individual component. The calculation method is provided in Annex B.
  - 4) Depending on the instrument, the response factors of streams present in most refinery or petrochemical units will usually be in the range of 0,5 to 1,3. In this case the use of response factors is optional<sup>4)</sup>.
- <sup>4)</sup> In refineries and some petrochemical installations, the chemical composition of many streams is not known precisely because it depends on the feedstock quality and on the operating parameters.

Estratto da UNI EN 15446: 2008

Per ciascuno stream è stata definita la curva di correzione (SVA Screened Value Adjusted) ove  $X_i$  è la lettura bruta accumulata con il FID.

$$SVA = ((A * X_i) / (1 + (B * X_i / 10.000)))$$

La curva rilascia il valore “aggiustato” SVA lungo tutto il range 0,00 ÷ 100.000 ppmv.

Le letture accumulate complessivamente durante le campagne ispettive 2023 sono state le seguenti; 95 sorgenti sono risultate in stato di manutenzione al momento dell'ispezione 2023; ad esse verrà attribuito l'ultimo dato disponibile.

Data	Nr. Operatori	Nr. letture
06/02/2023	2	907
07/02/2023	2	2.331
08/02/2023	2	1.697
29/05/2023	2	500
30/05/2023	2	1.008
31/05/2023	2	863
01/09/2023	2	56
04/12/2023	2	24
07/12/2023	2	31

Le letture sono state raccolte in condizioni meteo idonee all'ispezione EPA Method-21.

Data	Temperatura °C	Umidità %	Vento km/h	Pioggia
06/02/2023	4	59	7	Assente
07/02/2023	4,5	70	2,5	Assente
08/02/2023	1	76	6	Assente
29/05/2023	20	70	4	Assente
30/05/2023	20	70	5	Assente
31/05/2023	21	72	6	Assente
01/09/2023	23	63	11	Assente
04/12/2023	3	88	11	Assente
07/12/2023	4	84	8	Assente

In relazione alla modalità contabile, sono state utilizzate le equazioni di correlazione della EN15446:2008 che sono riportate di seguito.

Le letture, corrette con il fattore di risposta, sono state elaborate con le equazioni di correlazione:

$$\text{kg/h} = A \times (\text{SVA})^B$$

ove i fattori A e B sono acquisiti dalla tabella:

**Table C.2 – US EPA Petroleum Industry correlation parameters and factors**

Source	Service	A	B	Pegged value at 10.000 ppm (kg/h)	Pegged value at 100.000 ppm (kg/h)	Average factor (kg/h)	Average factor for Marketing Terminal Equipment (kg/h)
Valve	Gas	$2,29 \times 10^{-6}$	0,746	0,064	0,140	0,0268	0,000013
Valve	Light liquid	$2,29 \times 10^{-6}$	0,746	0,064	0,140	0,0109	0,000043
Pump seal	All	$5,03 \times 10^{-5}$	0,610	0,074	0,160	0,114	0,00054
Connector	All	$1,53 \times 10^{-6}$	0,735	0,028	0,030	0,00025	0,000042
Flange	All	$4,61 \times 10^{-6}$	0,703	0,085	0,084	0,00025	0,000042
Open end	All	$2,20 \times 10^{-6}$	0,704	0,030	0,079	0,0023	0,00013
Other <sup>7)</sup>	All	$1,36 \times 10^{-5}$	0,589	0,073	0,110	see below	0,00013

Additional average emission factors are available for the following components:

compressor seals (gas service): 0,636 kg/h

relief valves (gas service): 0,160 kg/h

sampling connections (all services): 0,015 kg/h

The correlations between screening values and emission rates referred to as per article 1 in 6.4.2 are in the form:

$$ER = A (SV)^B \quad (C.1)$$

where:

ER is the emission rate, in kg/h;

SV is the screening value, in ppm.

#### 4. Elaborazione dei dati statistici dell'inventario monitorato

**LEAK DEFINITION 10.000 ppmv e 500 ppmv** – Viene riportato in questa sezione il punteggio maturato (Leak Frequency) presso ciascun gruppo di sorgenti rispetto alla soglia di attenzione (Leak Definition) di 10.000 ppmv e di 500 ppmv per le sorgenti interessate da stream H350. Si intende per punteggio il quoziente tra il numero di sorgenti divergenti ed il totale delle sorgenti ispezionabili.

A seguito delle campagne ispettive 2023, si rileva che l'indice di divergenza (Leak Frequency) per le sorgenti di COV monitorabili, grazie all'attività manutentiva messa in atto dal Gestore, si è attestato allo 0,01% (1 divergenza vs 7.343 monitorabili). In particolare, tale dato è comprensivo anche delle sorgenti relative a stream H350: la sorgente trovata al di sopra della soglia emissiva di 500 ppmv è caratterizzata da stream H350

Di seguito il riepilogo delle divergenze riscontrate per tipologia di componente:

Componente	0	1	Totale	Divergenza %
AGT	3		3	0,00%
END	725		725	0,00%
FLG	4.478		4.478	0,00%
PMP	44		44	0,00%
PSV	41	1	42	2,38%
VLV	2.051		2.051	0,00%
<b>Totale</b>	<b>7.342</b>	<b>1</b>	<b>7.343</b>	<b>0,01%</b>

AGT: Agitatori; END: Fine linea; FLG: Flange; PMP: Pompe; PSV: Valvole di Sicurezza; VLV: Valvole.

Status 0: No leak; Status 1: leak.

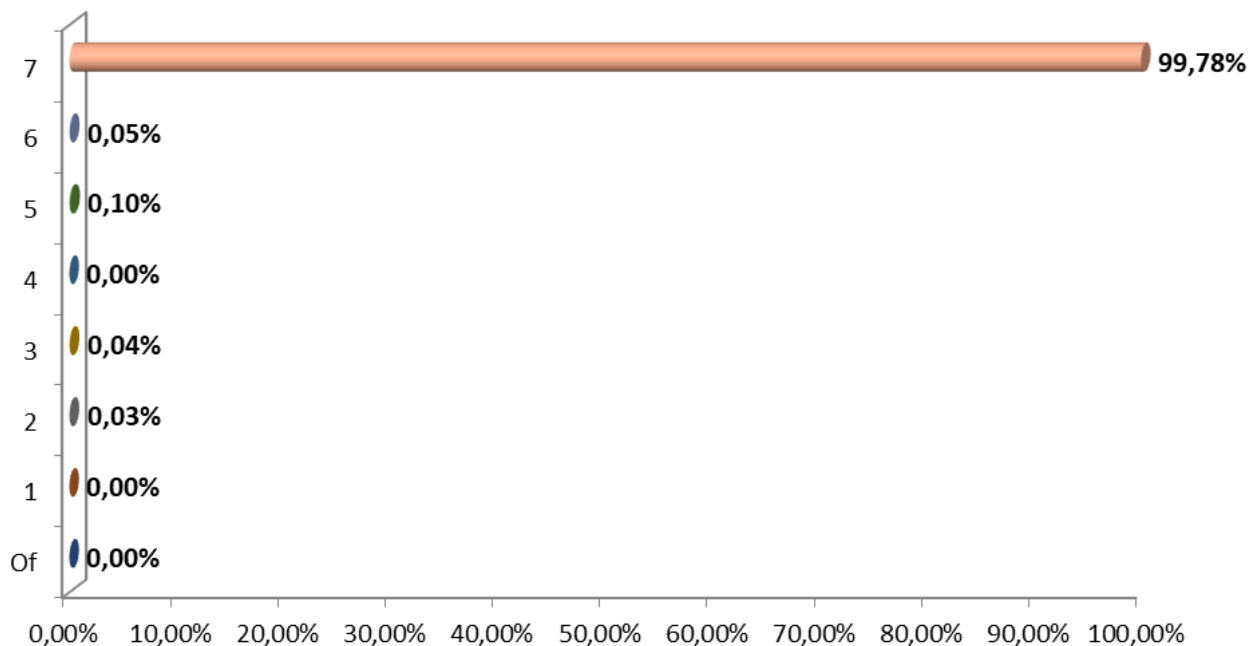
Nelle tabelle successive è possibile verificare la dinamica del comportamento dei componenti monitorati, interessati da COV, in modo più dettagliato. I ranges emissivi sono stati classificati in 8 gruppi, da ppmv > 100.000 a 0,00 secondo la seguente legenda:

Status	Component ppmv range
Of	Overflow ppmv > 100.000
1	10.000 < ppmv < 99.999
2	5.000 < ppmv < 9.999
3	1.000 < ppmv < 4.999
4	500 < ppmv < 999
5	100 < ppmv < 499
6	10 < ppmv < 99
7	ppmv < 10

Componente	Of	1	2	3	4	5	6	7	Totale
AGT								3	3
END			1					724	725
FLG				3		5	4	4.466	4.478
PMP								44	44
PSV			1			1		40	42
VLV						1		2.050	2.051
<b>Totale</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>0</b>	<b>7</b>	<b>4</b>	<b>7.327</b>	<b>7.343</b>

AGT: Agitatori; END: Fine linea; FLG: Flange; PMP: Pompe; PSV: Valvole di Sicurezza; VLV: Valvole.

### Distribuzione % delle sorgenti monitorabili per status emissivo



Osservando le distribuzioni emissive emerge che nessuna sorgente è stata rilevata in stato di Overflow strumentale (ppmv>100.000).

Inoltre si rileva che 7.327 sorgenti, pari al 99,78% dei componenti monitorabili è stato rilevato in Status 7 ovvero con un'emissione inferiore a 10 ppmv.

## 5. Calcolo della stima emissiva di COV

In relazione alla contabilità emissiva si riepiloga brevemente la modalità contabile utilizzata.

Sono state utilizzate le equazioni di correlazione di cui all'allegato C della EN 15446:2008, Tabella C2 – US EPA Petroleum Industries correlation parameters and factors. Il valore di Overflow utilizzato è riferito a 100.000 ppmv (lo strumento di rilevazione Thermo ENV. TVA 1000B copre il range 0,00 ÷ 100.000 ppmv). Per letture pari a 0,00 ppmv sono stati attribuiti i valori di default secondo la seguente tabella EPA 453/95:

TABLE 2-12. DEFAULT-ZERO VALUES: PETROLEUM INDUSTRY

Equipment type/service	Default-zero emission rates <sup>a,b</sup> (kg/hr/source)
Valves/all	7.8E-06
Pump seals/all	2.4E-05
Others <sup>c</sup> /all	4.0E-06
Connectors/all	7.5E-06
Flanges/all	3.1E-07
Open-ended lines/all	2.0E-06

I fattori medi calcolati presso l'inventario monitorato e successivamente attribuiti ai componenti non monitorabili perché fisicamente non raggiungibili sono stati i seguenti:

Componente/Fase	kg/h COV per componente
END Gas	9,5526E-06
END LL	2,4484E-06
FLG Gas	1,1069E-05
FLG LL	4,7243E-06
PMP LL	4,3586E-05
PSV Gas	1,4951E-05
VLV Gas	7,8000E-06
VLV LL	7,8514E-06

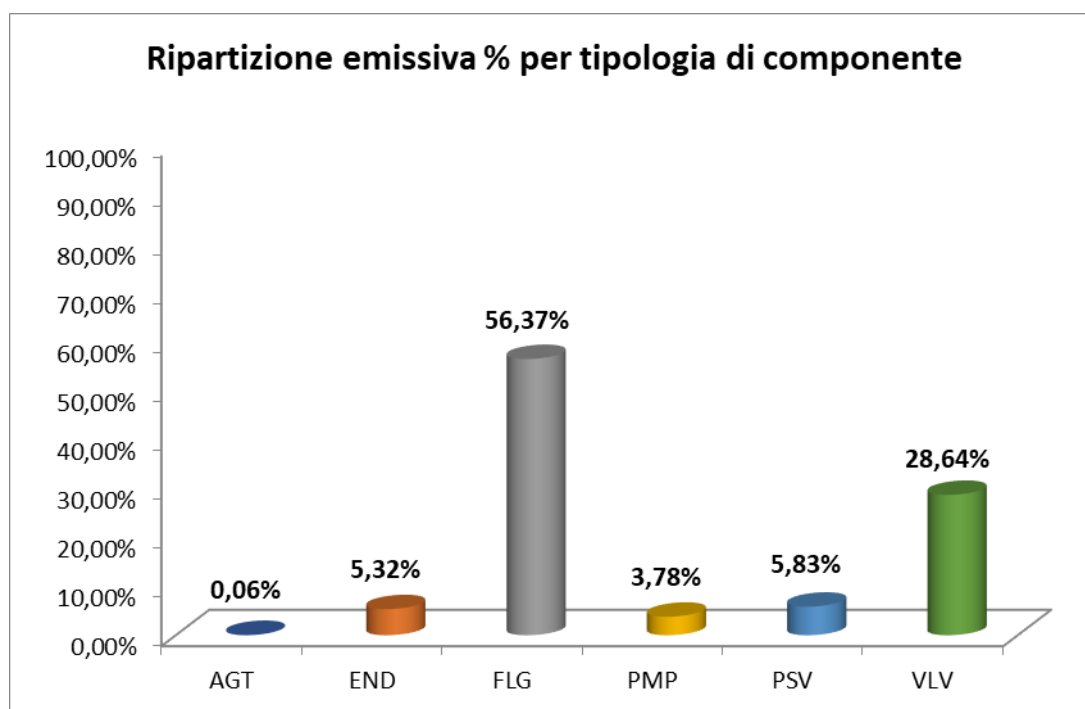
END: Fine linea; FLG: Flange; PMP: Pompe; PSV: Valvole sicurezza; VLV: Valvole.

Gas: Fase gas; LL: Fase liquida.

L'emissione oraria di COV attribuita all'intero inventario, ripartita per tipologia di componente, è stata la seguente:

Componente	Nro componenti	kg/h COV
AGT	3	3,47E-05
END	757	0,0031
FLG	5.604	0,0325
PMP	50	0,0022
PSV	48	0,0034
VLV	2.107	0,0165
<b>Totale</b>	<b>8.569</b>	<b>0,0577</b>

AGT: Agitatori; END: Fine linea; FLG: Flange; PMP: Pompe; PSV: Valvole di Sicurezza; VLV: Valvole.



AGT: Agitatori; END: Fine linea; FLG: Flange; PMP: Pompe; PSV: Valvole di Sicurezza; VLV: Valvole.



## 6. Conclusione

L'ispezione, condotta presso l'inventario monitorabile, ha rilasciato, rispetto alle 7.343 componenti monitorabili, pari al 85,69% dell'inventario censito in 8.569 sorgenti in stato di effettivo servizio, un punteggio di Leak Frequency alla fine dell'anno 2023, rispetto alla Leak Definition di 10.000 ppmv di 500 ppmv, pari allo 0,01% (1 divergenza vs 7.343 sorgenti monitorabili).

In relazione alla distribuzione dei componenti nei diversi ranges emissivi si rileva che 7.327 sorgenti, pari al 99,78% dei monitorabili è stato rilevato in Status 7 ovvero con un'emissione inferiore a 10 ppmv.

In relazione al periodo di 8.760 h (condizione convenzionale equivalente ad un anno di servizio continuo) l'emissione di COV computata, come indicato nella norma europea EN15446:2008 (Par. 6.5), deve essere intesa come media tra la prima e l'ultima ispezione dell'anno ("Reporting period"). Si prendono in considerazione quindi l'ispezione di Febbraio e di Dicembre 2023.

L'emissione oraria media di periodo (8.760 ore di servizio) si è pertanto attestata ad un valore di:

$$[(0,1742+0,0577) / 2] = 0,116 \text{ kg/h}$$

Per un totale di 1,0157 tonnellate (Mg)/anno di VOC.

Restando a disposizione per ogni ragguaglio od integrazione, cogliamo l'occasione per porgere cordiali saluti.

Adro 15-12-2023

Cordialmente  
Carrara SpA  
Ing. F. Apuzzo

  
CARRARA S.p.A.  
Via Provinciale, 1/E  
25030 ADRO (Brescia)