

STAZIONE SPERIMENTALE PER I COMBUSTIBILI

BILANCIO CONSUNTIVO DELL'ESERCIZIO FINANZIARIO 1996

C.d.A. 18.4.97

All. 4

ATTIVITÀ 1996

INTRODUZIONE

ATTIVITÀ DI ANALISI E SPERIMENTAZIONE CONTO TERZI

ATTIVITÀ DI NORMAZIONE

ATTIVITÀ DI RICERCA E SPERIMENTAZIONE

SCAMBI CULTURALI

ATTIVITÀ DIDATTICA

INCONTRI, CONVEGNI, SEMINARI E CORSI PRESSO LA SSC

PARTECIPAZIONE DEL PERSONALE SSC A CONVEGNI, CORSI, ECC.

PUBBLICAZIONI

COMUNICAZIONI A CONGRESSI

ATTIVITÀ 1996

INTRODUZIONE

L'attività del 1996 si è articolata principalmente nei seguenti settori:

1. analisi e sperimentazioni conto terzi (per istituzioni, contribuenti, ecc.)
2. assistenza e consulenza (normazione, circuiti di correlazione, gruppi di lavoro, ecc.)
3. sperimentazioni e ricerche (finanziate da SSC, da istituzioni, ecc.)
4. formazione (interna ed esterna)
5. qualità (preparazione del Manuale Qualità)

La ripartizione delle ore per singola attività è riassunta nella Tabella 1.

Per quanto riguarda l'attività di analisi e sperimentazioni conto terzi, sono stati emessi complessivamente 7754 rapporti di prova (6800 nel 1995). In particolare si segnalano le due importanti campagne di analisi per conto di Agip Petroli e IP (analisi di 2148 campioni di benzina senza piombo) e la verifica sulle analisi di laboratorio fornite dalle raffinerie per conto del MICA e del Ministero dell'Ambiente. In campo ambientali interventi di rilievo hanno riguardato il collaudo dell'inceneritore di Verbania e il controllo delle emissioni nelle centrali termoelettriche ENEL di Sermide e Ostiglia.

Quasi tutti i ricercatori sono stati impegnati nell'attività di normazione (GOMA, UNICHIM, CUNA, ecc.). E' stato completato il trattamento statistico dei dati relativo al circuito di correlazione bitumi modificati; è proseguita la gestione di quelli UNICHIM sui prodotti petroliferi e sulla determinazione del benzene nelle benzine mediante gascromatografia. Nell'ambito dell'attività di normazione si sono tenute, presso l'Istituto, una ventina di riunioni dei vari gruppi di lavoro. Si segnalano anche i più intensi contatti con i settori industriali interessati, attraverso una serie di incontri e riunioni su problemi vari: presso la SSC si sono tenute ben 11 manifestazioni (tra cui la tradizionale riunione di fine anno con i direttori di raffineria).

Non è stato possibile portare a termine tutte le ricerche previste. In alcuni casi si sono verificati inconvenienti nelle apparecchiature che hanno richiesto interventi tecnici per lunghi periodi (reparto motori); in altri casi non è arrivato il finanziamento previsto (CNR, ISPESL). Sono state comunque concluse tutte quelle finanziate. Per esempio è terminata la ricerca sulla valutazione della concentrazione dei microinquinanti organici nell'aria di Milano, finanziata dalla Fondazione Lombardia per l'Ambiente, istituita dalla Regione Lombardia. Particolarmente interessanti sono i risultati preliminari ottenuti dalla ricerca sul controllo del particolato dalla combustione di combustibili liquidi.

Per quanto riguarda l'attività di formazione, hanno frequentato l'Istituto sei borsisti, oltre a quattro laureandi che hanno svolto la loro tesi di laurea. Il personale SSC (ricercatori e tecnici) ha partecipato a oltre 40 convegni, corsi o seminari esterni, con la presentazione di 20 comunicazioni. Sono stati pubblicati, su La Rivista dei Combustibili o altre riviste internazionali, 11 lavori.

Tabella 1 - Ripartizione ore 1996 per attività (46 unità operative) - Consuntivo

	D. A. Norm.		D. An. Strum.			D. Ric. & Speriment.				totale
	LI	GA	SP	NM	AM	MO	CO	SI	CA	
Analisi										
Istituzioni	2180	1220	940		2000					6340
Laboratori interni	220	120								340
Contribuenti	4350	2450	1780	100	800	4000				13480
Altri	4140	2320	1880		1200		1000	6000	100	16640
Totale	10890	6110	4600	100	4000	4000	1000	6000	100	36800
%										53.9
Assistenza & Consulenza										
Normativa	150	50	400		300	400				1300
Circuiti di correlazione	150	50	600		100	1500				2400
Convegni, corsi	50	50	100					100		300
Consulenze	250	250	300		200	100	200	200	100	1600
Totale	600	400	1400		600	2000	200	300	100	5600
%										8.2
Sperimentazioni e Ric.										
Ricerche SSC, MICA			1290	300	820	425	600		4400	7835
Ricerche per istituzioni	650			740	800				1400	3590
Altri								1725		1725
Sviluppo metodi analitici		1750								1750
Controllo apparecchiature							1000			1000
Totale	650	1750	1290	1040	1620	425	1600	1725	5800	15900
%										23.4
Formazione Totale	1420	980	780	240	680	750	200	975	750	6775
%										9.9
Qualità Totale	700	500	390	120	340	375			750	3175
%										4.6
Totale Laboratori	14260	9740	8460	1500	7240	7550	3000	8000	7500	
Totale Divisioni*	24000		17200			26050				67250
<i>Tot. globale</i>						<i>(+1750)</i>				<i>69000</i>

* Nota: la Div. Sp.e Ric. detrae dal monte ore, per Funzioni speciali:
Mazzei: 750 h (Serv. Tecn.); Passaro 1000 h (Funz. Inform.)

Legenda:

D. A. Norm.= Divisione Analisi normalizzate
D. An. Strum.= Divisione Analisi strumentali
D. Ric. & Speriment.= Divisione Ricerche e Sperimentazioni
LI= Laboratorio Grezzi, Bitumi, Liquidi e Solidi
GA= Laboratorio Gas
SP= Laboratorio AA, X, Plasma, UV, IR
NM= Laboratorio NMR
AM= Laboratorio Analisi Ambientali
MO= Laboratorio Motori
CO= Laboratorio Combustione
SI= Laboratorio Sicurezza
CA= Laboratorio Catalisi

ATTIVITÀ DI ANALISI E SPERIMENTAZIONE CONTO TERZI

L'Istituto ha continuato a svolgere, per il secondo anno consecutivo, due importanti campagne di analisi per conto dell'Agip Petroli e della IP. Sono stati analizzati, nel corso del 1996, 2148 campioni di benzina senza piombo. I campioni provenivano da distributori Agip e IP di Ancona, Bari, Bologna, Bolzano, Brescia, Cagliari, Catania, Cosenza, Firenze, Foggia, Genova, L'Aquila, La Spezia, Lecce, Mantova, Modena, Napoli, Padova, Palermo, Perugia, Pescara, Pistoia, Pordenone, Reggio Calabria, Reggio Emilia, Rimini, Roma, Siracusa, Taranto, Torino, Trento, Udine, Venezia, Verona. Nei campioni sono stati determinati il benzene e in 60 campioni IP, prelevati nelle dieci maggiori città ogni due mesi, gli aromatici e i composti ossigenati.

Le due compagnie hanno rinnovato analogo incarico anche per il 1997.

Nell'ambito del controllo della qualità delle miscele di benzina con composti ossigenati organici immesse al consumo (D.L. n. 280, 18 aprile 1994) è proseguita per conto del MICA e del Ministero dell'Ambiente l'attività di verifica sulle analisi di laboratorio fornite dalle raffinerie e dai depositi fiscali,

Per quanto riguarda l'attività routinaria, oltre alle analisi riguardanti benzine, gasoli, oli combustibili, bitumi, carboni, grezzo e altri (cherosene, lubrificanti, solventi, biomasse, RDF, ecc.), campioni gassosi di varia natura (GPL, miscele GPL-aria, gas da impianti, biogas), sono continuati i controlli mensili del gas naturale, così come - in base alla convenzione con Federgasacqua e Assogas - quelli della concentrazione di odorizzanti nei gas distribuiti da aziende municipalizzate.

In campo ambientale sono stati effettuati 14 interventi esterni, per un totale di circa 60 giorni di missione, principalmente dedicati alla caratterizzazione delle emissioni di impianti di combustione di vario tipo. In particolare sono state portate a termine le prove del collaudo funzionale dell'inceneritore di Verbania, che hanno comportato il monitoraggio degli effluenti gassosi lungo le due linee di combustione, la caratterizzazione delle alimentazioni dell'impianto RSU e la verifica dei sistemi di abbattimento dei prodotti acidi con un campionamento intermedio, a valle delle unità di trattamento.

Per conto di Società direttamente rappresentate nel Consiglio di Amministrazione della SSC si ricordano, sempre in campo ambientale, gli interventi seguenti:

- la verifica del contenuto di polveri, ossidi di zolfo e ossidi di azoto nelle emissioni di tre forni rotanti, adibiti alla produzione di cementi di vario tipo, presso il cementificio di Rezzato (BS), su richiesta dell'Italcementi;
- il controllo del contenuto di NO, NO₂, NO_x, CO, CO₂, e O₂ nei fumi di tre turbine a gas operanti presso la centrale di compressione SNAM di Istrana (TV);
- il completamento della campagna di controllo ambientale, iniziata nell'autunno del 1995, rivolta ad accertare il livello di esposizione al benzene degli addetti impiegati alla distribuzione del carburante nelle stazioni di servizio. Le indagini sono state eseguite presso alcuni distributori Shell e Tamoil, a Torino e a Legnano.

E' stato completato il controllo delle emissioni nelle centrali termoelettriche ENEL di Sermide e Ostiglia. Sono stati prelevati campioni di particolato, di nichel presente nelle emissioni solide e gassose, idrocarburi policiclici aromatici, oli combustibili. Nelle analisi di questi campioni sono stati coinvolti diversi laboratori.

Oltre agli interventi esterni sono state eseguite in laboratorio, su richiesta della Cementi Rossi (PC), prove comparative di dosaggio del contenuto di NO_x, campionati nelle emissioni di un forno per la produzione di cemento. I risultati ottenuti con il metodo UNI 9970 (determinazione con acido fenoldisolfonico), sono stati confrontati con quelli ricavati dosando lo ione nitrato mediante cromatografia ionica.

Nell'ambito delle verifiche imposte dalla legge 626, sono stati inoltre svolti i controlli ambientali interni per la determinazione di benzene e solventi organici presso i laboratori Analisi Liquidi, Gascromatografia, Sala Motori e presso i locali di deposito di solventi e carburanti; presso il laboratorio Infiammabilità; nel locale macinazione e in officina è stata controllata la quantità di polveri sospese, presenti durante fasi operative.

Si è registrato, come previsto, un incremento nella richiesta di analisi (circa 1000 determinazioni) su prodotti non convenzionali quali residui industriali (pneumatici, plastica e solventi) con particolare riguardo agli elementi indicati dalla Legge 915/82 e dal Decreto del Ministero Ambiente del 16.1.95. Ciò ha comportato lo sviluppo di nuove procedure di mineralizzazione per la preparazione del campione prima delle determinazioni spettrometriche. L'attività nel settore della spettrometria molecolare ha riguardato particolarmente il settore ambientale per la determinazione di idrocarburi in una cinquantina di campioni di suolo nell'ambito di un contratto stipulato con AGIP SpA APCR - (Crema).

Sono stati analizzati circa 80 campioni di gasolio finito secondo il metodo IP 391 e di distillati medi per la determinazione del contenuto di aromatici distinti per numero di anelli. Su 10 campioni inviati dall'API di Falconara, oltre all'applicazione del metodo IP 391, si è proceduto ad un frazionamento mediante HPLC semipreparativa per ottenere una frazione arricchita in Idrocarburi Aromatici Policiclici, che sono stati successivamente determinati per gascromatografia/spettrometria di massa. Per conto della ditta Nymco di Cormano sono state eseguite le analisi di composizione di 20 campioni di denaturante Oil Blue, a base di diisobutiltalato, 2-etilanthrachinone e colorante blu azoico e di 8 campioni di "miscela DICO", denaturante a base di diisobutiltalato e di colofonia.

Mediante NMR è stata effettuata la determinazione quantitativa del carbonio aromatico, naftenico e paraffinico in oli, e sono stati raccolti spettri di sostanze organiche secondo BPL (Buone Pratiche di Laboratorio).

Sono stati effettuati controlli delle emissioni secondo la procedura standard su autovetture a benzina e Diesel per valutare l'efficienza di dispositivi antinquinamento e l'effetto di additivi per combustibili. Prove di emissione sono state svolte secondo la direttiva CEE, in presenza di un Ispettore della Motorizzazione Civile per omologare un veicolo fuoriserie alimentato con benzina e nuovi dispositivi di regolazione della dosatura, equipaggiati su vettura di modello recente alimentata con GNC. Per conto

dell'ATM di Udine, è stato svolto un lavoro per la messa a punto di un motore Diesel HD trasformato a ciclo Otto per essere alimentato con gas naturale compresso. L'obiettivo era quello di minimizzare le emissioni per soddisfare la richiesta della direttiva 88/77/CEE e, quindi, omologare la nuova versione del propulsore, adibito al trasporto pubblico. L'omologazione è stata effettuata in presenza del Direttore del Centro Prove Autoveicoli del Ministero dei Trasporti. Per conto del Politecnico di Milano è stata condotta una serie di campagne di misura delle condizioni dinamiche di una vettura nel traffico in prossimità di incroci stradali nell'area urbana milanese. Per conto del CISE sono state svolte prove su autoveicoli a benzina e Diesel per campionare il particolato, con lo scopo di valutarne gli aspetti morfologici in funzione delle differenti condizioni di guida. Per conto di vari committenti e della CSAI (Commissione Sportiva Automobilistica Italiana) sono stati determinati nel corso dell'anno circa di 580 numeri di ottano e circa 200 numeri di cetano di combustibili per autotrazione. E' continuata anche l'assistenza tecnica alle raffinerie per la manutenzione ordinaria e straordinaria dei motori CFR fuori sede (10 interventi) e dei relativi cilindri (revisionate 22 unità). Nel corso dell'anno sono stati svolti 5 corsi di addestramento e perfezionamento, di cui uno fuori sede, per gli operatori dei motori CFR dell'industria.

Sono state effettuate misure di termografia infrarossa su stufe catalitiche per uso domestico e su pannelli catalitici, registrando e analizzando le mappe termiche delle superfici radianti e delle parti termicamente isolate. Per conto di un produttore di materiali per l'edilizia, sono state effettuate misure di area superficiale su una serie di prodotti commerciali.

Per le attività termotecniche sono stati emessi 80 certificati di collaudo di apparecchiature a gas di cui 66 (+70% rispetto al 95) per conto di IMQ.

Per quanto riguarda la sicurezza, sono state condotte analisi e sperimentazioni per aziende operanti in diversi settori relativamente allo studio della stabilità termica di singole sostanze e di miscele. Sono state anche evase richieste di determinazioni di calori specifici, temperature di fusione di solidi, temperature di transizione vetrosa, temperature di autoaccensione, calori di transizione nonché prove di controllo qualità su differenti lotti di produzione. E' proseguito lo studio di sicurezza di processi chimici: si tratta di sperimentazioni che riguardano processi in fase di sviluppo e quindi non ancora giunti alla fase produttiva, di cui i committenti richiedono una preventiva analisi di rischio e di ottimizzazione prima di operare lo scale-up. Tra le reazioni studiate in questo periodo, alcune nitrazioni di composti aromatici fluorurati, l'ossidazione di alcheni e diverse reazioni di condensazione.

Sono state determinate le caratteristiche di infiammabilità di circa 100 campioni di prodotti in polvere e di altrettanti campioni liquidi per aziende operanti in diversi settori. Per conto della Industria Siciliana Cementi S.p.A. di Ragusa sono state classificate secondo l'ADR (*Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route*) varie miscele costituite da carbon fossile e coke di petrolio al fine di determinarne la suscettibilità all'autocombustione.

Sono state eseguite idonee prove su circa 20 prodotti solidi della Saes Getters di Milano per la loro classificazione - per quanto riguarda il trasporto - come sostanze pericolose; i risultati sono stati accettati in pieno dal personale tecnico dello IATA degli Stati Uniti.

Si è determinata l'area superficiale secondo il metodo dell'adsorbimento di vapori e la temperatura di accensione secondo il metodo ASTM D 3466 di cinque campioni di carbone attivo per la società Novaceta S.p.A. di Magenta. Le prove sono state utilizzate dal Committente per un contenzioso sorto con il fornitore sulle caratteristiche di una partita di carbone attivo che aveva dato luogo ad un incendio in un assorbitore.

ATTIVITÀ DI NORMAZIONE

1. CEN TC 19. Bitumi modificati.

E' proseguito ed è stato completato nel corso dell'anno il trattamento statistico dei dati relativi al circuito di correlazione bitumi modificati (CEN TC19 SC1 WG4). La relazione finale verrà preparata entro maggio 1997 a causa della mole di risultati da tabulare ed elaborare.

2. Unichim Circuito di Correlazione Prodotti Petroliferi.

E' proseguita la gestione dei dati del circuito di correlazione Unichim e l'organizzazione dell'assemblea plenaria dei partecipanti. La gestione dati non ha subito sostanziali modifiche rispetto a quella del circuito precedente. Sono stati distribuiti 24 prodotti suddivisi in sei correlazioni. L'Istituto ha partecipato al circuito stesso effettuando determinazioni sui prodotti distribuiti nel corso delle sei correlazioni. Nella riunione plenaria dei partecipanti al Circuito, sono stati dibattuti argomenti sia da parte degli sperimentatori della SSC coinvolti nel circuito, sia da parte di tecnici provenienti dai laboratori partecipanti. Questo ha permesso una discussione ampia e serrata su alcune metodologie analitiche che mostrano problemi di riproducibilità.

3. Unichim. Metodo 1135.

E' stato condotto il circuito di correlazione per definire la precisione del metodo "Determinazione del benzene in benzina mediante gascromatografia". La nuova versione della norma include i dati di precisione calcolati dal circuito, cui hanno partecipato 24 laboratori del settore analizzando 5 campioni di benzina. La precisione del metodo risulta proporzionale al contenuto di benzene nella benzina. Il metodo Unichim 1135 è stato riscritto e la nuova versione comprende i valori di precisione ottenuti dal circuito di correlazione.

4. Unichim. Determinazione degli aromatici in benzina.

Unichim ha incaricato la SSC di condurre una analisi statistica intesa ad individuare l'origine della dispersione dei dati degli aromatici totali determinati con il metodo ISO 3837 che è stata riscontrata sui campioni di benzine che sono stati analizzati nell'ambito dei controlli eseguiti dall'Osservatorio ministeriale.

I risultati preliminari sono stati forniti ad Unichim. Questa attività si concluderà nel primo semestre 1997.

5. Unichim. Determinazione del contenuto di benzene nelle benzine.

Il CEN/TC 19 ha messo a punto una nuova procedura pr EN 12177 per la determinazione di basse concentrazioni di benzene (intorno all'1% vol) che prevede l'impiego della gascromatografia capillare multidimensionale.

La SSC è stata richiesta di contattare i Costruttori di questo tipo di strumentazione allo scopo di ottenere in comodato una apparecchiatura a scopo addestrativo.

A causa di problemi tecnici che i Costruttori hanno incontrato nella messa a punto non si è potuto disporre dell'apparecchiatura in tempo utile.

Questa attività è rimandata al 1997.

6. Unichim. Metodo ISO 4259.

Nell'ambito dell'attività del G.O.M.A. è stato deciso di preparare un documento esplicativo della ISO 4259 per quanto attiene i margini da applicare ai dati analitici in rapporto ai limiti di specifica ed al livello di confidenza.

Questo manuale che verrà pubblicato da UNICHIM è stato preparato da un gruppo di esperti con la collaborazione della SSC.

7. Specifica merceologica biodiesel.

La specifica CUNA include tra le altre caratteristiche anche la distillazione atmosferica. Poichè il metodo ISO 3405 utilizzato per i prodotti petroliferi è risultato essere inadeguato allo scopo, la SSC è stata incaricata di coordinare il GdL per la stesura del nuovo metodo e per condurre il RRT per definire i dati di precisione.

8. CUNA - Commissione Combustibili, Lubrificanti e Affini

a) GdL 1 "Coordinamento Motori CFR"

E' continuata l'attività riguardante lo svolgimento dei circuiti bimestrali di correlazione dei numeri di ottano e di cetano. Ai circuiti partecipano più di 30 laboratori dell'industria con oltre 50 unità CFR per il numero di ottano e 18 laboratori con altrettanti motori CFR per il numero di cetano. Nel corso dell'anno sono stati distribuiti più di 1100 campioni di benzina e di gasolio. Per valutare l'impatto dei nuovi valori nominali di MON dei Combustibili di Standardizzazione al

Toluene, definiti alla conclusione del ASTM-TCD93 e di prossima adozione nei metodi ISO 5163 e 5164, sono stati svolti alcuni RRT sugli stessi campioni distribuiti nei circuiti di correlazione bimestrali del numero di ottano Motor.

b) GdL 3 "Caratteristiche Combustibili"

La partecipazione dell'Istituto era limitata alla presentazione dei risultati dei RRT sul numero di ottano Motor, svolti nell'ambito del GdL1, alla preparazione di un documento da inviare al CEN/TC19 WG21 per indicare la posizione assunta dall'Europa in merito alla richiesta di variazione dei limiti di specifica delle caratteristiche ottaniche della benzina senza piombo nella prossima edizione della norma EN 228.

c) GdL 6 "Caratteristiche lubrificanti del gasolio"

Sono stati discussi i limiti di usura HFRR in funzione dei dati sperimentali ottenuti in un RRT nazionale e sulla base dei dati di correlazione con le valutazioni di usura delle pompe di iniezione ottenute su campo in altri RRT svolti nell'ambito del CEC/EFTC/PF006. Non è stato ancora definito un limite HFRR di specifica da proporre per la discussione al CEN TC19, per essere introdotto nella nuova versione della EN590 del 2000.

9. CUNA - Commissione Motori per Veicoli Stradali e Macchine mobili in genere

GdL 3 "Correlazione emissioni e consumo"

E' continuata la partecipazione ai circuiti di correlazione per la taratura degli strumenti di analisi gas con bombolette a concentrazione incognita. Il laboratorio ha partecipato allo svolgimento dei circuiti di correlazione annuale sulle emissioni di un'autovettura a benzina e di un'autovettura Diesel, istituiti nuovamente dopo un lungo periodo di sospensione. Dieci sono i laboratori coinvolti, la maggior parte dei quali appartenenti all'industria automobilistica nazionale. Quattro laboratori (tra cui la SSC) hanno svolto parallelamente anche un circuito sulle emissioni non regolamentate (aldeidi, BTX). All'Istituto sono stati affidati la raccolta, il trattamento statistico dei dati e la diffusione dei risultati ai partecipanti ai circuiti di correlazione.

10. Coordinating European Council (CEC)

EFTC/PF006 "Diesel fuel lubricity"

E' stato svolto un RRT europeo i cui risultati sono stati discussi in relazione anche con i dati di usura delle pompe ottenuti in prove al banco. Un nuovo RRT è stato programmato per il 1997 tra i laboratori accreditati secondo le norme EN45000 per valutare gli effetti degli additivi. Il metodo CEC F-06-T94 (HFRR) ha ricevuto la status "A" (approved), ed è ritenuto attualmente il migliore metodo esistente per valutare in laboratorio le caratteristiche lubrificanti dei gasoli a basso tenore di zolfo.

11. Commissione Ministeriale Combustibili e Carburanti.

La nomina dei membri della Commissione Ministeriale Combustibili e Carburanti è slittata al gennaio 1997. Di conseguenza l'attività prevista verrà avviata nel corso del 1997.

12. Varie.

Tra le attività più salienti svolte nell'ambito Unichim va segnalata l'organizzazione di una giornata di studio sull'analisi delle benzine. Sono state presentate relazioni da parte di ricercatori dell'Istituto ed esperti esterni su temi analitici più salienti.

Sempre nel settore dei combustibili per autotrazione sono stati esaminati, presso il laboratorio di spettrometria molecolare, alcuni strumenti commerciali portatili per la determinazione del benzene (e di altri parametri analitici) nelle benzine: Sono stati esaminati lo spettrometro FT-IR IROX, prodotto dalla Grabner Instruments (commercializzato dalla NTS New Technology) e l'analizzatore Petrospek 500 GS (commercializzato dalla European Technology). Nello stesso ambito è stato effettuato un confronto critico tra i metodi EN 238 *Determination of the benzene content by infrared*, incluso nella norma europea EN 228 *Requisiti e metodi di prova per la benzina senza piombo* e Unichim 1135 *Determinazione del benzene in benzine mediante gascromatografia*.

13. Missione interministeriale per il collaudo degli impianti petroliferi e petrolchimici

Sono stati effettuati interventi presso le Società: IES, AGIP Raffinazione di Sannazzaro e di Venezia, SARPOM, SARAS.

14. Commissioni e Gruppi di lavoro CIG

Gruppo di lavoro D1/GL4: Revisione norma UNI-CIG 9463/90 - Odorizzazione e odorizzanti per gas combustibili impiegati in usi domestici o simili. Impianti di odorizzazione. Progettazione, costruzione ed esercizio.

15. UNICHIM - Gruppo di lavoro linee guida per la taratura di analizzatori automatici di fumi di combustione.

E' stata redatta una bozza di linee guida per la taratura di analizzatori infrarossi non dispersivi (NDIR)

ATTIVITÀ DI RICERCA E SPERIMENTAZIONE***A. Ricerche con finanziamento SSC*****Trattamento dei fumi da sistemi di combustione e da inceneritori**

Lo svolgimento di questa ricerca era vincolato al coinvolgimento di una azienda che opera nel settore della produzione di materiali refrattari. Tale società ha purtroppo ridimensionato il finanziamento, per cui l'accordo è sfumato. L'azienda ha comunque coinvolto il laboratorio nelle misure sperimentali durante le prove dell'impianto pilota a latte di calce realizzato presso il suo stabilimento.

Controllo del particolato dalla combustione di combustibili liquidi

Si è progettato e realizzato un reattore a lamina elettroriscaldato che permette di sottoporre i combustibili liquidi a riscaldamenti rapidissimi ($1000 \div 10000$ °C/s) in atmosfere controllata e simili a quelli che si ottengono in fiamme di diffusione turbolenta. La nuova metodica permette di ottenere un residuo carbonioso correlabile al contenuto di asfalteni; successivi studi mediante DSC sulla reattività dei residui carboniosi ottenuti hanno permesso di verificare l'effetto dei metalli presenti nell'olio o aggiunti come promotori di combustione. Si continuerà l'attività nel 1997 per ottenere dati statisticamente più significativi (ricerca n. 2.3.6.)

B. Ricerche finanziate dalla CEE**Development from cyclodextrin derivatives to polymeric materials for selective transport, separation and detection of active substances.**

Lo scopo fondamentale del progetto, triennale, consiste nel trovare nuove possibili applicazioni per le ciclodestrine, prodotto di scarto dell'agricoltura. L'obiettivo del gruppo italiano (Istituto G. Ronzoni e SSC) nell'ambito del progetto è quello di caratterizzare e provare l'efficienza di nuovi filtri e resine contenenti ciclodestrine sintetizzati dal gruppo francese di Lille. Durante il primo anno, utilizzando prodotti precedentemente sintetizzati, sono state messe a punto metodiche che consentono di raggiungere l'obiettivo prefissato. Mediante NMR allo stato solido sono quindi stati caratterizzati polimeri a diverso contenuto di ciclodestrine, alcune resine e filtri con supporto di polipropilene. Per verificare la capacità di questi materiali a trattenere potenziali inquinanti delle acque sono state condotte prove, sia in batch che in colonna, con fenolo, paranitrofenolo, naftoli e clorofenoli. Mediante NMR sono state evidenziate nei materiali parti a diversa mobilità molecolare che interagiscono in modo differente con l'acqua. Con i test di complessazione, oltre a determinare la diversa affinità per i vari inquinanti, si è constatato che la capacità assorbente, più che dalla quantità, è determinata dall'accessibilità della ciclodestrine.

C. Ricerche finanziate da enti pubblici

Valutazione della concentrazione dei microinquinanti organici nell'aria di Milano.

E' stata completata la seconda fase del programma (prelievo di inquinanti gassosi nell'area di Cologno Monzese durante la primavera). Finanziata dalla Fondazione Lombardia per l'Ambiente, istituita dalla Regione Lombardia, questa ricerca si proponeva lo scopo di approfondire le conoscenze relative alla qualità dell'aria in una postazione dell' hinterland milanese nelle strette vicinanze di una strada ad alto traffico autoveicolare.

In particolare sono stati determinati microinquinanti organici volatili particolarmente tossici, inquinanti "tradizionali" e condizioni meteorologiche in due distinti periodi (estate 1995 e primavera 1996). I dati sono poi stati confrontati con i flussi di traffico lungo la Tangenziale Est di Milano nel punto dove erano posizionati gli strumenti per i rilevamenti. formaldeide ed acetaldeide.

La ricerca ha evidenziato valori di benzene, toluene, xileni, etilbenzene, formaldeide ed acetaldeide simili nei due periodi dei rilevamenti. Le concentrazioni di queste sostanze appaiono decisamente inferiori ai valori che normalmente si rilevano in aree urbane a minor traffico; questo è giustificato dalla circostanza che il traffico scorrevole (di tipo autostradale) provoca minore inquinamento del traffico in città.

I valori di benzene, formaldeide, etilbenzene e acetaldeide sono molto simili tra loro: poiché il benzene e la formaldeide sono emessi dagli autoveicoli in quantità pressoché identica, mentre l'acetaldeide e l'etilbenzene vengono emessi in quantità minore, si può ipotizzare che parte del contributo di queste due ultime sostanze sia dovuto a sorgenti non autoveicolari e/o a trasformazioni da altri composti organici presenti nell'aria.

D. Ricerche sottoposte a finanziamento MICA

Applicazione di tecniche strumentali per lo studio e l'analisi di bitumi modificati

E' continuato il lavoro sulla determinazione quali e quantitativa di polimeri in miscele bituminose mediante GPC ed NMR. Un semplice spettro NMR dei protoni in pochi minuti, e sul campione tal quale, rivela la presenza ed identifica il tipo di modificante in bitumi additivati con diverse quantità di SBS, SIS, EVA ed EMA anche nel caso di due o più polimeri. Analizzando mediante ^{13}C -NMR la frazione insolubile in pentano, ricca di polimero tipo SBS o SIS, si possono determinare i rapporti fra i due copolimeri.

Sviluppo di nuovi tubi di grafite per l'analisi di tracce mediante spettrometria di assorbimento atomico senza fiamma

La ricerca è stata condotta in collaborazione con il Technikon di Pretoria, Dipartimento di Chimica e Fisica. Presso il Technikon è stato installato uno spettrometro UV multicanale, impiegato per l'esame di fenomeni in fase vapore che si verificano negli atomizzatori elettrotermici, analogo a quello già in funzione presso l'Istituto. Sono state esaminate le proprietà di tubi di grafite con filtro nell'analisi di elementi refrattari quali Fe, Cr, Co, V. Questi tubi possono essere disegnati in maniera da provocare un riscaldamento uniforme del filtro consentendo l'atomizzazione e quindi l'analisi di

elementi altobollenti. Sono state inoltre esaminate le modificazioni indotte nella fase vapore mediante l'aggiunta di palladio, generalmente impiegato per migliorare la determinazione di elementi in traccia bassobollenti (Pb, Cd, Zn, As, ecc). Si è osservato che i vari costituenti delle matrici esaminate (ceneri, particolato, sedimenti) si comportano in maniera diversa indipendentemente dalla quantità di palladio aggiunta.

Impiego di matrici porose metallo-ceramiche nella combustione

Per questa attività è stata eseguita la simulazione a freddo di un modello di bruciatore per caldaia a gas da 30 kW; la simulazione aveva come obiettivo l'ottimizzazione del mescolamento aria/gas e del flusso della miscela al bruciatore.

Studio della distribuzione termica e delle fasi nell'idrogenazione catalitica

E' stata svolta una intensa attività sperimentale nello studio degli effetti termici e dinamici nelle reazioni catalitiche, utilizzando la termografia infrarossa.

Sono stati studiati sia catalizzatori di idrogenazione preparati in laboratorio che prodotti commerciali. Sono stati osservati e analizzati, all'interno del reattore catalitico, fenomeni dinamici mai descritti precedentemente. Attraverso misure di adsorbimento e prove cinetiche, sono stati anche elaborati meccanismi di reazione che interpretano i fenomeni transitori osservati.

La sperimentazione è stata limitata a pressioni vicine a quella atmosferica, poiché la fornitura del materiale speciale per alta pressione, di cui si conosce una sola azienda produttrice al mondo, ha subito un ritardo di alcuni mesi.

E. Ricerche in collaborazione con l'Università e con il Politecnico di Milano

Idrogenazione catalitica del CO

Sono state effettuate prove in impianto pilota nell'ambito della ricerca sullo sviluppo di catalizzatori Iridio-Ferro preparati da cluster molecolari a metallo misto.

Le prove di attività catalitica ad alta pressione, combinate a studi cinetici e a misure di reattività superficiale, hanno consentito di chiarire la natura dell'effetto promotore del ferro in sistemi Ferro-Iridio supportati. E' stata anche dimostrata la superiore attività dei catalizzatori preparati da cluster bimetallici, rispetto a quelli ottenuti con metodi tradizionali da sali inorganici.

La rilevanza dei risultati conseguiti è documentata nel rapporto finale del progetto Finalizzato Chimica Fine, pubblicato nel 1996. In esso il Coordinatore del Sottoprogetto "Nuove Sintesi" ha messo in rilievo l'attività di caratterizzazione e di valutazione di cluster bimetallici supportati, concludendo che gli studi condotti presso la SSC hanno portato ad individuare nuovi, interessanti e selettivi sistemi per la sintesi di metanolo e alcoli superiori.

Idrocarbonilazione del metanolo in fase eterogenea

Sono state condotte prove catalitiche nell'impianto automatizzato ad alta pressione, utilizzando catalizzatori innovativi costituiti da rodio ancorato su matrici

polimeriche. E' stata effettuata l'ottimizzazione delle condizioni operative, relativamente a temperatura, velocità spaziale, composizione dell'alimentazione. E' stata anche valutata la stabilità del rodio supportato, parametro questo di fondamentale importanza per lo sviluppo del processo in fase eterogenea. La parte riguardante la preparazione e caratterizzazione di questi catalizzatori era stata svolta presso l'Università di St. Andrews (Scozia).

F. Ricerche finanziate dall'industria

E' stata condotta una ricerca per il Laboratorio Ricerca & Sviluppo della Caffaro S.p.A. di Brescia per comparare, dal punto di vista della sicurezza, diverse soluzioni di clorato di sodio usate come diserbante; il lavoro ha evidenziato l'inutilità di aggiunte di additivo per migliorare secondo il Committente le proprietà della soluzione erbicida.

Impiegando l'apparecchiatura mobile per la determinazione delle caratteristiche di infiammabilità di correnti gassose nel mese di dicembre è stata svolta la prima parte della ricerca per la Borregaard Italia S.p.A. per determinare, presso lo stabilimento di Madone(BG), l' infiammabilità della corrente gassosa al collettore sfiati prima di essere inviata al combustore nonché il relativo ossigeno minimo per la propagazione di fiamma in diverse condizioni operative delle varie unità dell'impianto. Il contributo di ogni unità al carico totale combustibile può variare nel tempo sia come portata gassosa che come concentrazione delle specie presenti.

SCAMBI CULTURALI

Il dott. P. Tittarelli è stato invitato a soggiornare per un mese (febbraio) presso il Technikon di Pretoria, nell'ambito della cooperazione esistente tra i due Istituti. In particolare è stato messo a punto un sistema spettrometrico simile a quello installato presso la SSC, impiegato per studi della fase vapore in atomizzatori elettrotermici. Nel corso del 1995 infatti, il prof. Kastov del Technikon aveva soggiornato presso la SSC per impiegare il sistema spettrometrico in dotazione al laboratorio assorbimento atomico e studiare il comportamento di tubi di grafite porosa. Nell'ambito di questa collaborazione è stata assegnata alla dott.ssa G. Daminelli, borsista dell'Istituto, una borsa di perfezionamento di un anno, da parte del Techikon, da usufruire presso il laboratorio del prof. D. Katskov.

Il dott. Tittarelli è stato invitato a partecipare al Fourth Rio Symposium on Atomic Spectrometry che si è tenuto a Buenos Aires dal 24 al 30 novembre 1996, e a presentare una relazione sull'analisi di combustibili liquidi "Analysis of fuel oils and petrochemical products".

ATTIVITÀ DIDATTICA

Il 25 gennaio, il dott. G. Pinelli ha tenuto un seminario nell'ambito del Corso "Controllori della combustione", organizzato dal Centro Italiano Riscaldamento.

Nel mese di febbraio è stato tenuto, su richiesta della Fina, uno stage di 3 giorni a due laureati su: *Raffinazione e Processi di conversione - Principali prodotti del petrolio*

Il 27 settembre il dott. P. Cardillo ha tenuto un seminario organizzato dal Politecnico di Milano in convenzione con CISAP e in collaborazione con ISPELS nell'ambito di un corso "Tecnico per la sicurezza, prevenzione e igiene industriale", finanziato dalla Regione Lombardia su: *Prove sperimentali per la determinazione di parametri significativi di reattività*.

Il 27 settembre il dott. P. Cardillo ha tenuto un seminario presso ISFOP nell'ambito del Master Antincendio - Diploma Europeo CFPA su: *Concetti di base sulla combustione*

Hanno usufruito di Borse di studio

- dott. Massimo Barbieri
- dott.ssa Grazia Daminelli
- dott.ssa Emanuela Di Gennaro
- sig.na Nicoletta Cerioli
- sig.na Barbara Sottocorona
- sig.na Ilaria Tadi
- sig. Alessandro Gorla

Hanno svolto la tesi di laurea:

Daniel Pérez Lamon, dell'Istituto Chimico del Sarrià di Barcellona (Rischi di esplosione di polvere nel processo di micronizzazione di intermedi chimici)

Matteo Vasconi, Chimica Industriale, Università di Milano (Catalizzatori bimetallici Fe-Ir/MgO per la produzione di metanolo da gas di sintesi)

Nicola De Blase, Ingegneria Chimica, Politecnico di Milano (Carbonilazione del metanolo in fase eterogenea su rodio supportato su matrici polimeriche)

Maurizio Facheris, Chimica Industriale, Università di Milano (Studio calorimetrico e di ottimizzazione di una reazione di epossidazione)

INCONTRI, CONVEGNI, SEMINARI E CORSI PRESSO LA SSC

12 gennaio: Seminario ing. S. Cavazza "Fluidodinamica computazionale"

18 gennaio: Riunione UNICHIM "Margini di tolleranza ISO 4259"

23 gennaio: Gruppo di Lavoro "Benzene, aromatici e ossigenati nelle benzine"

26 gennaio: Riunione UNICHIM Gruppo Operativo "Metodologie analitiche"

21 febbraio: Gruppo di lavoro circuito di correlazione GOMA

- 5 marzo: Presentazione sui servizi del sistema informatico in Istituto (dott. B. Passaro)
- 11, 14, 20, 28 marzo: Presentazione del LIMS e delle sue applicazioni (dott. G. Pinelli)
- 19 marzo: Giornata di informazione "La calorimetria di reazione e la tecnica FTIR per il monitoraggio on-line di reazioni chimiche" organizzato dalla Mettler Toledo
- 25 marzo: Seminario sulla sicurezza nell'impiego di bombole di gas compresso organizzato dalla Sio Alphagaz nell'ambito della riunione CUNA G.d.L. 3 "Prove di correlazione di emissioni e consumo combustibile"
- 26 marzo: Riunione UNICHIM G.d.L. ristretto GOMA
- 27 marzo: Riunione UNICHIM G.d.L. GOMA
- 10 aprile: Riunione UNICHIM G.d.L. GOMA
- 13 giugno: Seminario dr.ssa P. Comotti "La termografia infrarossa applicata allo studio di reazioni di idrogenazione e di combustione catalitica.
- 4 luglio: Riunione CEN TC19WG4 "Bitumi modificati"
- 10 luglio: Riunione UNICHIM G.d.L. GOMA"
- 30 luglio: Riunione UNICHIM "Circuito di correlazione"
- 20 settembre: Riunione UNICHIM "Preparazione relazione Circuito di correlazione 95-96"
- 9 ottobre: Seminario dr.ssa G. Daminelli "Studio in fase vapore di modificatori di matrice impiegati in spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica"
- 10 ottobre: GdL UNICHIM "Preparazione della assemblea plenaria dell'11.10.96"
- 11 ottobre: Incontri SSC "Circuito di correlazione prodotti petroliferi" relaz. annuale 1995/96
- 15 ottobre: Convegno "Nitrazioni sicure in laboratorio e in impianto industriale" organizzato da SSC in collaborazione con Società Chimica Italiana e con il Patrocinio della Finchimica
- 30 ottobre: Riunione CEN TC19 SC1 WG4 "Bitumi modificati"
- 8 novembre: Riunione CEN TC19 SC1 WG4 "Bitumi modificati"
- 11 novembre: Riunione CUNA Gruppo di Lavoro Motori CFR
- 12 novembre: Incontri SSC "Giornata di studio sulle benzine" organizzata in collaborazione con Unichim con presentazione delle seguenti relazioni:
- *Evoluzione dei metodi di analisi gascromatografici* (dott.ssa A. Casalini)
 - *La spettrometria IR per l'analisi delle benzine* (dott.ssa T. Zerlia)
 - *Esame critico dei metodi di analisi "convenzionali"* (dott. G. Pinelli)
 - *Misure ottaniche: a) Automazione delle apparecchiature di prova - b) Risultati dei circuiti di correlazione CUNA e confronto con quelli del Circuito di correlazione Unichim* (ing. F. Avella)
- 13 novembre: Gruppo Operativo "Metodologie Analitiche" Unichim
- 6 dicembre: Riunione con Direttori di Raffineria con presentazione delle relazioni: