



versalis

CHEMISTRY BY PEOPLE FOR PEOPLE

Stabilimento di Mantova

**Relazione ai sensi del comma 7-bis dell'art. 271 del
D.L.vo 152/2006**

Aggiornamento 2024

1. Premessa

Lo stabilimento Versalis di Mantova rientra nell'ambito di applicazione dell'Autorizzazione Integrata Ambientale di competenza statale, rilasciata con Decreto n. 506 del 01/12/2021 di riesame del decreto dell'autorizzazione integrata ambientale (AIA), rilasciata con provvedimento n. DVA-DEC-2011-520 del 16 settembre 2011, alla società ex Polimeri Europa S.p.A., ora Versalis S.p.A., per l'esercizio dell'installazione situata nel Comune di Mantova (MN) e smi.

A seguito della modifica della classificazione del cumene, si rende necessario, in applicazione a quanto previsto dall'art. 271 comma 7 bis del D.Lgs 152/2006, l'aggiornamento del presente documento che riporta le informazioni sulle sostanze utilizzate nei cicli produttivi da cui si originano le emissioni classificate come segue:

- cancerogene o tossiche per la riproduzione o mutagene presentando le seguenti indicazioni di pericolo: H340, H350, H360;
- di tossicità e cumulabilità particolarmente elevata limitatamente alle sostanze individuate nella tabella A2 della parte II dell'allegato I alla parte quinta del D.Lgs. 152/06;
- estremamente preoccupanti dal Reg. (CE) 1907/2006 per effetto delle sostanze (SVHC).

2. Censimento sostanze

La struttura produttiva dello Stabilimento Versalis di Mantova si articola su tre cicli produttivi:

- produzione di stirene monomero;
- produzione di polimeri stirenici;
- produzione di intermedi (fenolo, acetone e idrogenati).

Lo stabilimento dispone, infine, di un Centro Ricerche per lo sviluppo di nuovi prodotti/processi e le attività di assistenza alla produzione e alla clientela. Nell'ambito di queste attività, il Centro dispone di laboratori chimici (analitici e di sintesi), di impianti pilota e di un rilevante parco di attrezzature per la caratterizzazione e lo studio del comportamento alla trasformazione dei materiali plastici.

Ai fini della presente relazione sono stati considerati gli impianti pilota presenti.

Le lavorazioni sono finalizzate alla produzione di stirene e polimeri a base stirenica, fenolo, acetone, cicloesanone, cicloesanolo.

Nessuna delle sostanze prodotte rientra nel campo di applicazione dell'art. 271 comma 7 bis del D. Lgs 152/2006.

Le principali materie prime utilizzate per tali produzioni sono: benzene, etilbenzene, stirene, acrilonitrile, pentano, gomme polibutadieniche, cumene, idrogeno.

Il censimento delle materie prime, ausiliari ed intermedi ha permesso di individuare le seguenti sostanze/miscele rientranti nel campo di applicazione dell'art. 271, comma 7 bis, come classificazione, per ognuno di esse si specifica se le stesse sono presenti nelle emissioni in atmosfera:

- **Benzene**, utilizzato nella sezione alchilazione per la produzione di etilbenzene negli impianti ST20 ed ST40.

Il benzene viene anche utilizzato all'impianto pilota di Alchilazione benzene su zeoliti. Tale sostanza è presente anche in miscela in intermedi di reazione e nell'etilbenzene tecnico, le cui emissioni sono monitorate come benzene che rappresenta la sostanza caratterizzante la miscela e considerata nell'ambito di applicazione di tale normativa.

Cumene, utilizzato per la produzione di fenolo e acetone nell'impianto PR7.

Tale sostanza è presente anche in miscela in intermedi di reazione, le cui emissioni sono monitorate come Cumene che rappresenta la sostanza caratterizzante la miscela e considerata nell'ambito di applicazione di tale normativa.

- **Acrilonitrile**, utilizzato come copolimero per la produzione di SAN e ABS negli impianti ST16, ST17 ed ST18. Anche presso l'impianto pilota, l'acrilonitrile è utilizzato per la produzione di ABS e SAN.
- **1,3-butadiene**, utilizzato nell'impianto one-step dell'impianto pilota del Centro Ricerche.
- **Stirene di reject** contenente in miscela con range di concentrazione tra 2,5 – 5 % 1,3-butadiene, è un recupero di materia costituito prevalentemente da stirene proveniente dall'impianto di produzione del copolimero stirene – Butadiene (gomma SBR) situato nel sito Versalis di Ravenna. L'1,3 butadiene contenuto in concentrazioni massime del 5% nello stirene di reject confluisce negli sfiati di processo trattati ai forni che generano l'emissione E666.
Date le basse quantità del prodotto rilavorato e conseguentemente dell'1,3 butadiene in esso contenuto, rispetto allo stirene prodotto dall'impianto, le concentrazioni di quest'ultimo negli sfiati sono trascurabili e di difficile rilevazione.
- **Catalizzatore al Nichel** utilizzato per la produzione degli idrogenati del fenolo (cicloesanone e cicloesanol) nell'impianto PR11. La sostanza è un solido ed è utilizzata all'interno dei reattori a ciclo chiuso, ad essa non è quindi associata alcuna emissione né convogliata né diffusa.
- **MISCELA ALTOBOLLENTI STIROLICI** contenente il fenantrene (sostanza classificata SVHC) come impurezza con un range di concentrazione compreso tra 0,1 ed il 2,5 %. Gli altobollienti stirolici sono sottoprodotti ad elevato peso molecolare degli impianti di produzione di stirene ST20 ed ST40. Sono gestiti come rifiuti in linea con quanto autorizzato dall'attuale AIA. Il fenantrene ha un punto di fusione di circa 100°C ed una temperatura di ebollizione di 339 °C; la tensione di vapore è quindi tale da escluderne, nelle condizioni di processo adottate (T max 70°C), la presenza nelle emissioni.

- **Ritardanti di polimerizzazione:** denominati commercialmente EC3535B - Green Retarder, PRISM EC3328G e, che contengono in miscela con range di concentrazione tra lo 0-0,3 % il N,N-Dimethylacetamide (DMAC) (sostanza classificata SVHC).
Il prodotto è approvvigionato in contenitori porta-feed e trasferito a ciclo chiuso nei serbatoi di impianto. Considerate la bassa concentrazione e la modalità di gestione a ciclo chiuso ad essa non è quindi associata alcuna emissione né convogliata né diffusa.

- **NALCO® TRAC107 PLUS**, contenente in miscela con range di concentrazione tra lo 1-2.5 % il Tetraborato disodico (sostanza classificata SVHC). Il composto viene utilizzato come additivo per il Trattamento dei circuiti di raffreddamento del glicole a circuito chiuso.

La sostanza è utilizzata in ciclo chiuso, quale additivo per il circuito della miscela frigorifera impiegata negli impianti ST20 ed ST40; ad essa non è quindi associata alcuna emissione né convogliata né diffusa. Il consumo annuo è dovuto alla sua azione d'inibizione dei processi corrosivi dei materiali ed è integrato nel circuito sulla base dei rilievi analitici effettuati sulla miscela frigorifera. Il consumo nell'anno 2023 è stato di 500 Kg ca.

- **Therminol sp-i ed il THERMINOL 66**, contenente in miscela con range di concentrazione tra lo 1- 10 % il terfenile idrogenato (sostanza classificata SVHC).

I due composti, caratterizzata dalla presenza della stessa sostanza SVHC, vengono utilizzati come fluido termico. La sostanza risulta comunque utilizzata in ciclo chiuso, ad essa non è quindi associata alcuna emissione né convogliata né diffusa.

Il consumo annuo è dovuto ai rabbocchi effettuati in occasione delle manutenzioni delle linee di impianto. Per le sue caratteristiche fisiche di volatilità, 0,0174 Pa a 20°C, la sostanza inoltre non si qualifica quale COV. Ne consegue che per esse non sono individuabili emissioni fuggitive correlate ed il consumo annuo è dovuto ai rabbocchi effettuati in occasione delle manutenzioni delle linee di impianto

Therminol sp-i è presente nell'hold-up del circuito di riscaldamento della sezione Distillazione Etilbenzene di ST20, in quanto fluido originariamente impiegato; da ormai diversi anni non è più integrato in quanto sostituito dal prodotto omologo Therminol 66, da sempre impiegato nel circuito della distillazione etilbenzene dell'impianto ST40, maggiormente stabile e performante. Ne consegue che anche l'hold-up presente ad ST20 sia sempre più ricca di Therminol 66, mentre Therminol sp-i sia presente in quantitativi sempre più ridotti. Quantitativi di Therminol 66 impiegati ad ST20 nell'anno 2023 = 5 T (hol-up = 90 T); impiegati ad ST40 = 1,7 T (hol-up = 45 T).

Nella tabella di seguito sono riportate oltre alle caratteristiche di tali sostanze/miscela anche la tipologia di emissione presente in sito, come da attuale autorizzazione AIA: fuggitive, diffuse e puntuali. Di quest'ultime viene indicato il relativo camino e sono comprese anche le emissioni di riserva.

Sostanza /miscela	Quantitativo annuo utilizzato anno 2023 (kg)	Classificazione pericolo	Rientrante nell'elenco (SVHC)– specificare motivo (es. PBT, ecc.)	Codice CAS sostanza	Sostanza presente in emissione	Sigla emissione/i associata
Benzene	252.735.090	H225 H315 H319 H340 H350 H372 H304 H412	-	71-43-2	Benzene	Emissioni diffuse da serbatoi a tetto galleggiante, emissioni fuggitive, camini E666, E1101, E1103, E1696, E2009, E2011, E90, E2001, E2003, E146, E367, E382, E 564, E2017, E2015, E2016, E2022 (E2002)
Cumene	215.317.600	H226 H335 H350 H304 H411	-	98-82-8	Cumene	Emissioni diffuse da serbatoi a tetto galleggiante, emissioni fuggitive, camini E91 (come COT) e l'emissione occasionale E2003, utilizzata in caso di indisponibilità del sistema di ossidazione termica rigenerativa (camino E91).
Acrilonitrile	12.216.175	H225 H350 H301 H311 H331 H318 H315 H335 H317 H411	-	107-13-1	Acrilonitrile	Emissioni fuggitive, camini E2000, E602, E563, E1062, E382, E2015, E2016, E717, E2022 (E2002)
1,3-butadiene	600	H340 H350 H280	-	106-99-0	1,3-butadiene	Emissioni fuggitive, camini E2022 (E2002)

Sostanza /miscela	Quantitativo annuo utilizzato anno 2023 (kg)	Classificazione pericolo	Rientrante nell'elenco (SVHC)– specificare motivo (es. PBT, ecc.)	Codice CAS sostanza	Sostanza presente in emissione	Sigla associata emissione/i
		H220				
Stirene di reject	945.420	H226 H332 H315 H319 H340 H350 H335 H372 H304 H412	-	106-99-0	1,3-butadiene	Emissioni fuggitive, camino E666
Catalizzatore al Nichel	815	H252 H317 H372 H412 H251 H315 H317 H318 H350i	-	-	Nessuna	Nessuna
Miscela di altobollenti stirolici	10.820.460	H315 H319 H361d H372 H304 H412	Presenza di impurezze di fenantrene, sostanza PBT/vPvB	0000085-01-8	Nessuna	Nessuna
Ritardanti di polimerizzazione	1.187	H226 H317 H373 H304 H411	Presenza nella miscela di N,N-Dimethylacetamide (DMAC) sostanza classificata Tossica per la riproduzione	0000127-19-5	Nessuna	Nessuna
NALCO® TRAC107 PLUS	500	H290 H314 H318	Presenza nella miscela di Tetraborato disodico sostanza classificata Tossica per la riproduzione	0012179-04-3	Nessuna	Nessuna
Therminol sp-i /	6.700	H312 H304	Presenza nella miscela di	006178	Nessuna	Nessuna

Sostanza /miscela	Quantitativo annuo utilizzato anno 2023 (kg)	Classificazione azione pericolo	Rientrante nell'elenco (SVHC)– specificare motivo (es. PBT, ecc.)	Codice CAS sostanza	Sostanza presente in emissione	Sigla associata emissione/i
THERMINOL 66		H441	terfenile idrogenato sostanza PBT/vPvB	8-32-7		

3. Analisi delle alternative

Le sostanze/miscele attualmente utilizzate fanno parte del know-how tecnologico dell'attività industriale e pertanto risultano inapplicabili soluzioni alternative in quanto tali sostanze sono univocamente correlate alla tecnologia applicata nel ciclo produttivo.

Di seguito per ciascuna sostanza o miscela vengono riportate le tecnologie che prevedono l'utilizzo esclusivo e le motivazioni al loro utilizzo.

- Benzene:

il benzene è la materia prima a capo della filiera di produzione dello stirene. Le attuali tecnologie disponibili consentono di ottenere stirene mediante deidrogenazione dell'etilbenzene; l'etilbenzene è a sua volta ottenuto per alchilazione del benzene con etilene, mediante reazione di Friedel Crafts, utilizzando catalizzatori zeolitici o a base di tricloruro di alluminio. Lo stirene è quindi di per sé un composto aromatico che ha come capostipite il benzene. Allo stato attuale è allo studio, in vari paesi, lo sviluppo di nuovi processi che partano da materie prime derivanti da fonti rinnovabili oppure da toluene e metanolo. In entrambi i casi il benzene è sempre protagonista, sia esso proveniente da fonti rinnovabili sia come materia prima per l'ottenimento di toluene. Al momento non sono note sostanze alternative in grado di sostituire il benzene nella produzione di etilbenzene e stirene. Per approfondimenti si rimanda a dossier specifici quali ad es. Nexant TECH 2018-6.

- Cumene:

il cumene è la materia prima a capo della filiera di produzione del fenolo. Il processo più comunemente applicato a livello mondiale, e che è predominante in Europa, per la produzione del fenolo consiste nell'ossidazione del cumene e questo è l'unico processo

descritto in dettaglio nel BREF di riferimento (LVOC2017). Il processo implica l'ossidazione del cumene a cumene idroperossido (CHP), che viene poi scisso per produrre fenolo. L'acetone è un coprodotto della reazione di scissione e anche l' α -metilstirene (AMS) e/o l'acetofenone possono essere isolati come coprodotti desiderabili da questo processo. Il cumene a sua volta è ottenuto per alchilazione del benzene con propilene utilizzando catalizzatori zeolitici o a base acida. Allo stato attuale è allo studio, in vari paesi, lo sviluppo di nuovi processi per la produzione di fenolo direttamente da benzene o da altre materie prime. In tutti i casi il benzene (anch'esso H350) è sempre materia prima a capo della filiera. Per approfondimenti si rimanda a dossier specifici quali ad es. Nexant TECH 2020-4 Phenol/Acetone/Cumene.

- Acrilonitrile e 1,3 butadiene

L'acrilonitrile è la materia prima fondamentale per ottenere le resine ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene). Senza di essa non è possibile produrre questi materiali plastici dotati di elevate prestazioni. Altro polimero per il quale è indispensabile l'impiego dell'acrilonitrile è il SAN (stirene-acrilonitrile). Le tecnologie di produzione, di questi polimeri, si dividono in: emulsione, massa ed ibrido massa-emulsione. La differenza principale è nell'assetto impiantistico utilizzato e nella presenza di acqua per il processo di emulsione. Lo stabilimento Versalis di Mantova utilizza il processo in massa continua. In tutti i casi è sempre presente l'acrilonitrile in quanto "mattone" indispensabile per la "costruzione" del polimero. Al momento non sono note sostanze alternative in grado di sostituire l'acrilonitrile nella produzione di ABS e SAN.

Altra materia prima fondamentale per l'ottenimento della resina ABS è l'1,3 butadiene. L'1,3 butadiene può essere utilizzato sia nella sua forma polimerizzata, ovvero come elastomero, oppure tal quale, come accade in alcune tecnologie di emulsione e nella tecnologia proprietaria di Versalis denominata ONE STEP. Nello specifico, l'integrazione del processo ONE STEP con il processo di polimerizzazione in massa continua consente di ottenere la resina ABS a partire da 1,3 butadiene, stirene ed acrilonitrile eliminando un'operazione unitaria legata al trattamento dell'elastomero e non ricorrendo al processo di emulsione.

Anche per i processi che utilizzano l'elastomero per la produzione di ABS, l'utilizzo dell'1,3 butadiene è irrinunciabile essendo questi il componente principale, se non in alcuni casi il solo, dell'elastomero.

Al momento non sono note sostanze alternative in grado di sostituire l'1,3 butadiene nella produzione di resine ABS. Per approfondimenti si rimanda a dossier specifici quali ad es. Nexant TECH 2020-8.

- Stirene di reject

L'1,3 butadiene è materia prima fondamentale per la produzione il copolimero stirene-butadiene (gomma SBR) che si realizza nello stabilimento Versalis di Ravenna.

Lo stirene di reject costituisce un recupero di materia che in ottica dei principi di economia circolare e sostenibilità ambientale è riutilizzato nell'impianto di produzione Stirene ST20 dello Stabilimento di Mantova.

- Catalizzatore Nichel

I catalizzatori a base di Nichel sono ampiamente utilizzati in reazioni di idrogenazione di composti organici. Le caratteristiche del Nichel in catalisi lo rendono tale da poter essere impiegato in specifiche reazioni di riduzione (con ottime selettività e rese) dove altri metalli come ad es. Palladio, Platino, Rutenio o Rame, non sono ugualmente efficaci. Allo stato attuale delle conoscenze, per la reazione considerata nel processo produttivo di Mantova, il Nichel non ha un analogo sostituto con profilo inferiore di pericolosità, come risulta da letteratura scientifica specifica.

- Altobollenti stirolici

Per quanto riguarda gli altobollenti stirolici la presenza di fenantrene è legata al processo tecnologico di produzione dello stirene. Infatti, la sua formazione è dovuta alla condensazione di sottoprodotti dello stirene (es. stilbene).

- Ritardanti di polimerizzazione

I ritardanti di polimerizzazione utilizzati presso ST20/ST40 riducono la natura tendenza dello stirene a polimerizzare con il conseguente sporcamento delle apparecchiature di impianto.

Ad oggi rappresentano la migliore soluzione tecnica disponibile sul mercato.

- NALCO® TRAC107 PLUS

Il prodotto ha la funzione di correggere il pH della soluzione di glicole monoetilenico, che con il tempo tende ad acidificarsi, diventando aggressiva nei confronti dell'acciaio al

carbonio, materiale di costruzione della maggior parte degli scambiatori di calore e delle linee del circuito chiuso di raffreddamento. Il TRAC107 PLUS contiene anche inibitori di corrosione ed anti-fouling, che assicurano la pulizia delle superfici di scambio termico.

Ad oggi rappresentano la migliore soluzione tecnica disponibile sul mercato.

- PLUSTherminol sp-i o THERMINOL 66

IL Terfenile, grazie alla grande stabilità della molecola, consente al fluido di scambio termico di operare ad alta temperatura (fino a 350°C) ed a pressione poco superiore all'atmosferica senza degradare. Questa caratteristica è indispensabile per i fluidi di scambio termico che possono funzionare correttamente soltanto con la suddetta combinazione di parametri (alta temperatura e bassa pressione operativa). Tutte le molecole contenute nei fluidi di scambio termico adatti a funzionare in tali condizioni operative sono caratterizzate da grande stabilità e persistenza nel tempo e pertanto presentano gli stessi rischi di carattere ambientale in caso di dispersione.

Ad oggi rappresentano la migliore soluzione tecnica disponibile sul mercato.

4. Conclusioni

Come evidenziato nell'analisi descritta al paragrafo 3, si conclude che le sostanze/miscele attualmente utilizzate, rientranti nel campo di applicazione dell'art. 271 comma 7 bis del D. Lgs 152/2006, fanno parte del know-how tecnologico dell'attività industriale, e pertanto risultano inapplicabili soluzioni alternative in quanto tali sostanze/miscele sono univocamente correlate alla tecnologia applicata nel ciclo produttivo.