

STABILIMENTO POLIMERI EUROPA DI SARROCH

EMISSIONE E16

IMPIANTO DI CONDENSAZIONE CRIOGENICO

RELAZIONE TECNICA

Sarroch - maggio 2008

STABILIMENTO POLIMERI EUROPA DI SARROCH

EMISSIONE E16

IMPIANTO DI CONDENSAZIONE CRIOGENICO

RELAZIONE TECNICA

INDICE

1.0 INTRODUZIONE	3
2.0 DATI IDENTIFICATIVI DELLO STABILIMENTO	4
3.0 DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO COMPLESSIVO	5
4.0 IMPIANTO DI CONDENSAZIONE CRIOGENICA	8
4.1 Caratteristiche dell'emissione E16	11

## 1.0 INTRODUZIONE

Il presente documento contiene le informazioni di supporto all'istanza ex comma 8 dell'art. 269, D. Lgs. 152/2006, ai fini dell'aggiornamento dell'autorizzazione alle emissioni per la realizzazione di un impianto di condensazione criogenica per il recupero di vapori organici dello Stabilimento POLIMERI EUROPA S.p.A. di Sarroch.

## 2.0 DATI IDENTIFICATIVI DELLO STABILIMENTO

Lo Stabilimento POLIMERI EUROPA S.p.A. di Sarroch è ubicato all'interno di un'area di 1.350.000 m<sup>2</sup> nella zona industriale di Sarroch, a circa 20 km da Cagliari.

L'attività dello stabilimento POLIMERI EUROPA è finalizzata alla produzione di idrocarburi aromatici.

Lo stabilimento, attualmente autorizzato con Decreto M.I.C.A n.16761 del 28/06/2000,, ha presentato istanza di Autorizzazione Integrata Ambientale, ai sensi del D. Lgs. 59/2005, al Ministero dell'Ambiente e della tutela del Territorio e del Mare, in data 30 marzo 2007.

In data 19 giugno 2007 lo stesso Ministero ha avviato il procedimento amministrativo per il rilascio dell'autorizzazione.

L'indirizzo dello Stabilimento POLIMERI EUROPA è il seguente:

POLIMERI EUROPA S.p.A.  
S.S. 195 Sulcitana Km 18,800  
09013 Sarroch (CA)  
Tel. 070-90901

### 3.0 DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO COMPLESSIVO

L'attività dello stabilimento di Sarroch consiste principalmente nella produzione di idrocarburi aromatici pregiati a partire da benzina di prima distillazione (*virgin nafta*) proveniente dall'esterno.

La linea di produzione è costituita dai seguenti impianti:

- Reforming
- BTX
- Formex
- Xiloli
- Cumene / Splitter
- Pseudocumene.

#### Reforming

La materia prima (*virgin nafta*) arriva in stabilimento via mare o via tubo dalla adiacente SARAS Raffinerie Sarde S.p.A.; viene trasformata nell'impianto Reforming in una benzina al 70-75% di idrocarburi aromatici, detta *benzina riformata*.

#### BTX

La *benzina riformata* è inviata all'impianto BTX, dove subisce un frazionamento in *riformata leggera* (ricca in benzene), *toluene*, *xileni misti*, ed *aromatici superiori*.

#### Formex

La *riformata leggera* insieme agli *xileni metadepleti* provenienti dall'impianto Xiloli, viene alimentata all'impianto Formex, dove mediante estrazione con solvente (formilmorfolina) si separano gli idrocarburi aromatici (*benzene* e *xileni*) dagli idrocarburi paraffinici (*raffinato*).

Il *benzene* e gli *xileni* sono separati per distillazione.

#### Pseudocumene

Gli *aromatici superiori* costituiscono la carica all'impianto Pseudocumene.

Per distillazione viene separato lo *pseudocumene (1-2-4-Trimetilbenzene)* dalle frazioni leggera e pesante che vengono destinate al *blending benzine*.

#### Xiloli

Gli *xileni misti* sono alimentati alla prima sezione di estrazione dove, con acido fluoridrico e trifluoruro di boro, si separa il *metaxilene* dagli altri isomeri producendo un *primo raffinato* costituito da *etilbenzene, paraxilene e ortoxilene*.

Il *primo raffinato*, costituito dagli *xileni metadepleti*, viene alimentato all'impianto Formex, dove viene separata la frazione idrocarburica paraffinica.

Una parte del *metaxilene* viene isomerizzato utilizzando acido fluoridrico e trifluoruro di boro a 100°C come catalizzatore; con una ulteriore estrazione acida si produce un *secondo raffinato* costituito da *paraxilene ed ortoxilene*

Il *metaxilene* estratto viene purificato per distillazione; dal frazionamento delle code pesanti si produce il *mesitilene (1-3-5-Trimetilbenzene)*.

Gli *xileni metadepleti* purificati all'impianto Formex, insieme al *secondo raffinato* della zona acida, sono alimentati alle colonne di superfrazionamento dell'impianto: per distillazione si produce l'*etilbenzene* e l'*ortoxilene*.

Il *paraxilene* viene purificato mediante processo di cristallizzazione.

#### Cumene / Splitter

Il benzene può essere alimentato all'impianto Cumene, per la produzione di *cumene*, od essere spedito via mare ad altri siti produttivi.

Lo Splitter propano propilene consente la produzione di *propilene* ad alta purezza.

All'interno dello Stabilimento sono ubicati un parco Serbatoi liquidi , un Parco serbatoi GPL ed un pontile per il ricevimento delle materie prime e la spedizione delle sostanze prodotte nei vari impianti.

Le principali produzioni dello stabilimento POLIMERI EUROPA sono quindi le seguenti:

- benzene
- etilbenzene
- orto, meta, e para-xilene
- mesitilene
- pseudocumene
- cumene
- propilene ad alta purezza
- benzina.

All'interno dello stabilimento è coinesediata la Società SASOL ITALY S.p.A. che ha attivi due impianti di produzione di n-paraffine e PIO (poly internal olefines). POLIMERI EUROPA fornisce a SASOL servizi e utilities.

#### 4.0 IMPIANTO DI CONDENSAZIONE CRIOGENICA

##### *Processo di abbattimento mediante condensazione criogenica*

Il processo di rimozione degli HC contenuti nella miscela di azoto + HC si basa sul raffreddamento spinto della stessa miscela per ottenere la condensazione/solidificazione totale degli idrocarburi contenuti.

I flussi gassosi da trattare sono prodotti:

- con continuità, dalle apparecchiature dell'impianto di trattamento delle acque di scarico,
- in maniera discontinua, con portate notevolmente superiori, dalle piattaforme presso il pontile, durante il caricamento delle navi di raffinato formex e benzene.

Il sistema di condensazione deve essere quindi in grado di "depurare" i suddetti flussi, aventi diversi regimi di portata e di composizione, adattandosi automaticamente alle diverse condizioni di marcia. Per la condensazione dei vapori organici il sistema utilizza azoto liquido che, una volta gassificato, è riutilizzato nella rete di stabilimento..

I flussi provenienti dall'impianto TAS derivano dalla copertura (di nuova realizzazione) delle vasche API (n°3) e dall'ispessitore fanghi. I flussi sono costituiti da una miscela gassosa di idrocarburi con azoto di polmonazione in presenza di umidità a saturazione. La portata è in pratica costante nel corso dell'anno.

I flussi provenienti dal pontile, discontinui, derivano dal caricamento di raffinato formex o benzene sulle navi; per essere trasferiti al sistema di condensazione criogenica sono preventivamente inertizzati con azoto.

I suddetti flussi sono trattati in un unico sistema, a basso regime (flussi da impianto TAS) e a massimo regime (quando vi affluiscono anche i flussi provenienti dal pontile). Gli inquinanti contenuti sono costituiti da composti organici, in particolare idrocarburi aromatici e paraffinici che solidificano alle basse temperature di processo. E' sempre presente umidità e questo determina la predisposizione della sezione criogenica su due unità di trattamento poste in parallelo: la prima operativa, la seconda in sbrinamento, per rimuovere il ghiaccio e i prodotti solidificati che si depositano progressivamente sulle superfici di scambio.

In relazione alla presenza di vapori di benzene, per il quale sono prescritti limiti molto restrittivi nelle emissioni finali depurate, la temperatura di processo per il trattamento criogenico dovrà essere regolata nel campo tra -140 °C e -150 °C. Il benzene inoltre costituisce la sostanza di riferimento progettuale per il dimensionamento del sistema, anche in relazione al suo elevato punto di solidificazione. A tal fine, a monte del sistema, è prevista una sezione di "condizionamento" o "pre trattamento" (a -10 °C), che porta in contatto l'effluente con etilbenzene refrigerato per ridurre in modo significativo la concentrazione di benzene nell'effluente da avviare alla sezione di trattamento criogenico con azoto liquido, e nel contempo per creare una miscela di vapori che, in fase di ulteriore raffreddamento e condensazione, abbassi significativamente il punto di solidificazione del benzene. Con tale scelta la sezione criogenica a valle risulta di dimensioni più contenute e la frequenza dello sbrinamento ridotta.



Il sistema di condensazione è stato progettato per una capacità di trattamento di 2500 m<sup>3</sup>/h di effluente gassoso complessivo da trattare ed in una portata ponderale di 725 kg/h di benzene da trattare.

### *Descrizione del processo di condensazione criogenica*

#### Trattamento dell'effluente proveniente dall'impianto TAS

L'effluente, aspirato dal ventilatore V-03 entra nella sezione criogenica vera e propria, dove sono presenti due linee di abbattimento, disposte in serie-parallelo, ognuna costituita da un preraffreddatore (E-01A o E-01B) che recupera energia dall'effluente finale trattato, e da un condensatore criogenico (E-02A o E-02B) che effettua l'ultima fase di raffreddamento per scambio indiretto in controcorrente con azoto liquido evaporante in pressione, che, evaporato, viene immesso e recuperato in rete azoto.

Le due linee sono dimensionate tenendo conto che, nel corso del processo di abbattimento, una delle due si intaserà progressivamente e dovrà essere sbrinata, mentre l'altra, pulita, sarà in grado di condensare tutto il carico inquinante.

L'effluente depurato viene scaricato nell'ambiente previo passaggio attraverso un adsorbitore di guardia a carboni attivi (punto di emissione E16).

Per recuperare energia criogenica, l'effluente attraversa prima la linea in rigenerazione, contribuendo allo scioglimento delle sostanze solide depositate, e successivamente viene trattato definitivamente nella linea in fase di abbattimento, alla quale viene alimentato azoto liquido. Tuttavia, poiché la temperatura dell'effluente entrante all'impianto è compresa nel campo -10 - 0°C, l'effetto di sbrinamento prodotto dallo stesso effluente potrebbe risultare insufficiente in periodi relativamente brevi. Pertanto, è previsto un circuito di rigenerazione rapido, comprendente un ventilatore V-02 ed un riscaldatore a vapore E-03, che ricicla l'effluente sulla linea in fase di rigenerazione per accelerare tale fase. Lo scongelamento accelerato ed il successivo riscaldamento fino a temperatura idonea durano complessivamente 5 ore circa.

Tale fase, nel caso di trattamento del solo effluente dall'impianto TAS, avrà una frequenza minore. I prodotti condensati in tutte le fasi del processo sono raccolti in T-02 e da qui periodicamente inviati ad un serbatoio per il riutilizzo nel ciclo produttivo.

#### Trattamento dell'effluente proveniente dall'impianto TAS e dal Pontile

E' questo il processo dimensionante del sistema.

L'effluente proveniente dall'impianto TAS, aspirato dal ventilatore V-03 e l'effluente dal pontile, aspirato dal ventilatore V-01, sono avviati alla sezione di condizionamento costituita dalla colonna C-01 e dal serbatoio T-01 che contiene in origine solo etilbenzene e dalle apparecchiature collegate. L'effluente alimentato è, in

questo caso, di circa 2500 m<sup>3</sup>/h. Il regime di funzionamento con l'effluente del pontile comporta poche operazioni preliminari di apertura valvole e di reset dei parametri di controllo del processo.

In particolare sarà preventivamente verificata la presenza di etilbenzene in T01 in quantità adeguata e sarà scaricata l'acqua presente nel fondo del T01. Eventuali fenomeni di intasamento del circuito saranno controllati dal sistema di controllo che attuerà le azioni descritte precedentemente. Gli effluenti pre trattati entrano quindi nella sezione criogenica analogamente a quanto descritto precedentemente.

#### Unità di guardia a carboni attivi

In uscita del sistema di condensazione criogenico è installata una sezione di "guardia" che utilizza il processo di adsorbimento su carboni attivi per filtrare l'eventuale presenza residua di idrocarburi. In relazione al ridottissimo contenuto di idrocarburi a seguito della condensazione criogenica a -140°C, si prevede una durata di funzionamento operativo della "guardia" molto lunga, non inferiore a 5-6 anni.

A valle dell'unità di "guardia" si ha l'emissione in atmosfera (denominata E16) dell'effluente depurato dal sistema descritto.

Il periodo previsto intercorrente tra la messa in esercizio e la messa a regime dell'impianto è di sei mesi.

#### 4.1 Caratteristiche dell'emissione E16

Altezza punto di emissione: 14000 mm

Diametro: 200 mm

Materiale: AISI 304

Posizionamento e caratteristiche principali della presa isocinetica: la presa è posizionata sul piano di calpestio quota 12000 mm, ha un diametro di 50 mm ed è chiusa da una valvola a sfera flangiata (altezza dal piano di calpestio 1050 mm), esiste una seconda presa con diametro di 25 mm con valvola filettata posizionata a 500 mm al di sopra dell'altra.

Stima della qualità e quantità dei flussi che interessano l'impianto criogenico

##### Regime di minima portata: con gas effluenti provenienti dal TAS

La condizione di minima portata è data dalla corrente gassosa di azoto e idrocarburi proveniente dalle vasche API e dall'ispessitore del TAS. Gli idrocarburi presenti nell'effluente che alimenta l'impianto criogenico sono dovuti agli scarichi provenienti dai diversi reparti dello Stabilimento e comprendono:

- Benzene                      Sostanze cancerogene Classe III (D. Lgs. N.152/06: All. I, parte II, tab. A1)
- Etilbenzene                      Composti organici Classe III (D. Lgs. N.152/06: All. I, parte II, tab. D)
- Toluene                      Composti organici Classe IV (D. Lgs. N.152/06: All. I, parte II, tab. D)
- Xileni                      Composti organici Classe IV (D. Lgs. N.152/06: All. I, parte II, tab. D)
- Aromatici C4 – C9                      Composti organici Classe III (D. Lgs. N.152/06: All. I, parte II, tab. D)
- Paraffine                      Composti organici Classe III (D. Lgs. N.152/06: All. I, parte II, tab. D)

Le diverse concentrazioni di idrocarburi presenti nei vari scarichi e le portate variabili con cui i reparti scaricano nella rete fognaria determinano delle concentrazioni di idrocarburi molto variabili e non consentono di definire una composizione media attendibile dell'effluente che alimenta il criogenico. Complessivamente la portata di alimento in condizioni di minimo regime può raggiungere il valore di 80 kg/h suddivise come indicato in tabella:

	Gas effluenti in ingresso [kg/h]		
	Azoto	HC	Totale
Regime di minima portata: con gas effluenti provenienti dal TAS	50	30	80

A seguito dell'azione criogenica l'effluente in ingresso viene depurato dagli idrocarburi e immesso in atmosfera attraverso il punto di emissione E16. La corrente in uscita dal criogenico sarà costituita prevalentemente dall'azoto di inertizzazione in ingresso all'impianto e le concentrazioni degli idrocarburi residui saranno inferiori ai limiti imposti dal D.Lgs. n. 152/06 in funzione della classificazione dei singoli componenti sopra elencati.

Regime di massima portata: con gas effluenti provenienti dal TAS e dal Pontile

La condizione di massima portata è data dalla somma della miscela di azoto e idrocarburi proveniente dal TAS e dalla miscela di azoto, ossigeno e idrocarburi proveniente dal Pontile.

Gli idrocarburi presenti nella miscela, dovuti all'effluente proveniente dal pontile, dipendono dalla composizione dei prodotti caricati nelle navi, che mediamente sono costituiti dai seguenti elementi con indicata la classificazione secondo il D. Lgs. N. 152/06:

- Benzene                                      Sostanze cancerogene Classe III (D. Lgs. N.152/06: All. I, parte II, tab. A1)
- Etilbenzene                                Composti organici Classe III (D. Lgs. N.152/06: All. I, parte II, tab. D)
- Toluene                                      Composti organici Classe IV (D. Lgs. N.152/06: All. I, parte II, tab. D)
- Aromatici C4 – C9                        Composti organici Classe III (D. Lgs. N.152/06: All. I, parte II, tab. D)
- Paraffine                                    Composti organici Classe III (D. Lgs. N.152/06: All. I, parte II, tab. D)
- Naffeni                                        Composti organici Classe V (D. Lgs. N.152/06: All. I, parte II, tab. D)

Complessivamente la portata di alimento in condizioni di massimo regime può raggiungere il valore di 3500 kg/h suddivise come indicato in tabella:

	Gas effluenti in ingresso [kg/h]			
	Azoto	Ossigeno	HC	Totale
Regime di massima portata: con gas effluenti provenienti dal TAS e dal pontile	2575	200	725	3500

A seguito dell'azione criogenica l'effluente in ingresso viene depurato dagli idrocarburi e immesso in atmosfera attraverso il punto di emissione E16. La corrente in uscita dal criogenico sarà costituita prevalentemente dall'azoto di inertizzazione e dall'ossigeno inizialmente presente nella corrente in ingresso all'impianto; le concentrazioni degli idrocarburi residui saranno inferiori ai limiti imposti dal D.Lgs. n. 152/06 in funzione della classificazione dei singoli componenti sopra elencati.