



## Descrizione generale

L'insediamento industriale di Torviscosa nasce nel 1938 per iniziativa della società SNIA con la costruzione di un grande impianto per la produzione della cellulosa, necessaria alla produzione delle fibre artificiali di tipo viscosa.

Nel 1950 entra in funzione l'impianto di elettrolisi per la produzione di cloro, soda e derivati, materie ausiliare per la produzione della cellulosa e delle fibre artificiali di tipo viscosa.

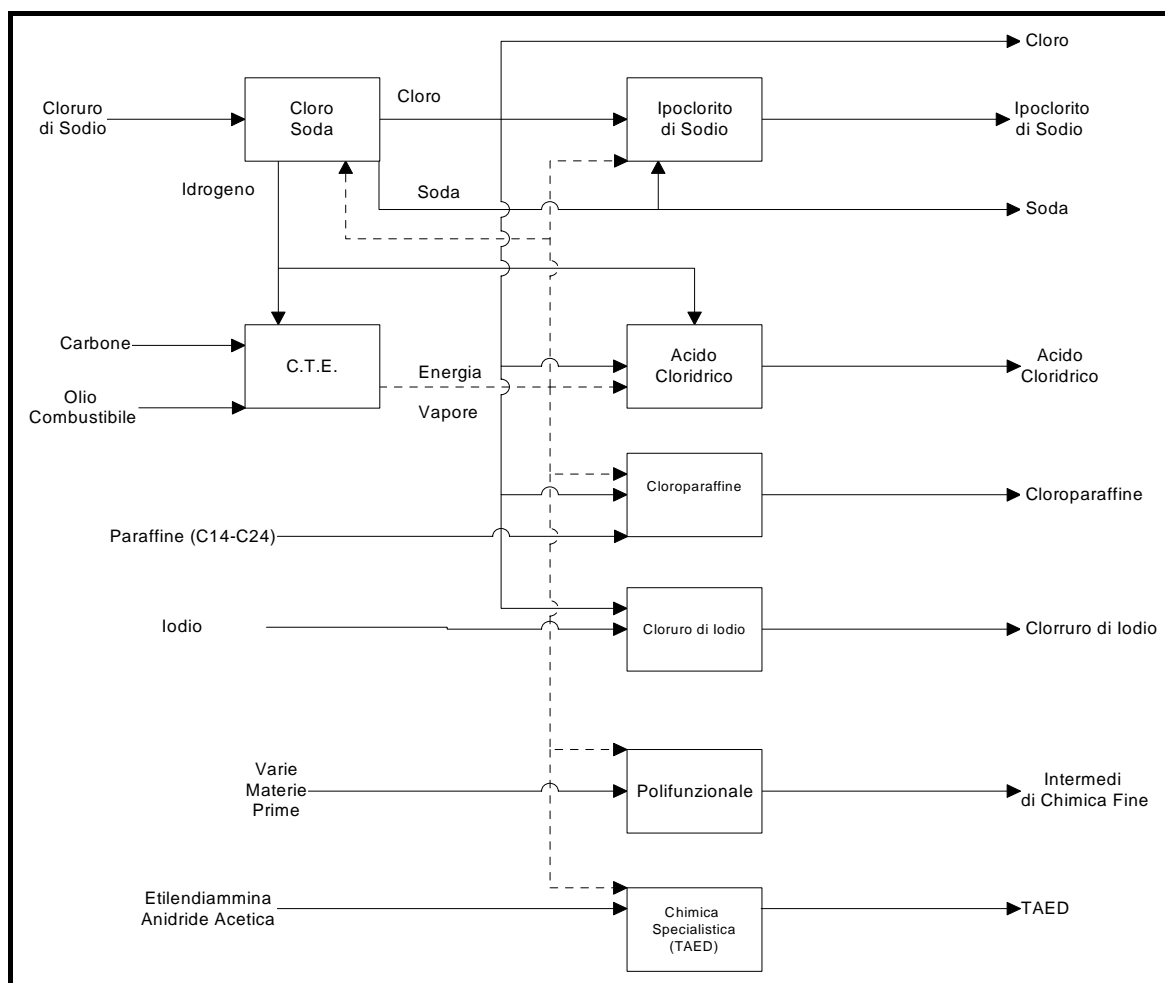
Nel 1962 entra in servizio l'impianto di produzione del caprolattame, materia prima del Nylon-6. Sempre in questi anni viene costruita la attuale centrale termoelettrica, che fornisce allo *Stabilimento* vapore ed energia elettrica.

Negli anni '80 si sviluppa un'attività produttiva connessa con la valorizzazione dell'acido benzoico e degli intermedi di ossidazione del toluolo necessari per la produzione di intermedi della chimica fine.

Infine negli anni '90, dopo la fermata dell'impianto di produzione della cellulosa, entrano in servizio l'impianto di fotoclorurazione per la produzione di cloroparaffine e, nel 1998, gli impianti dedicati alla produzione del TAED (tetracetilendiammina), dell'IPN (isofalonnitrile) e degli intermedi della chimica fine (impianto multifunzionale).

Nel 1999 è stata messa fuori servizio la produzione del caprolattame, lasciando in marcia solo la sezione iniziale, l'ossidazione del toluene, per la produzione di derivati toluenici. Nel 2001 è stata fermata la produzione di IPN ed è stata avviata la produzione di Cloruro di Iodio. È attualmente conclusa la fermata dell'impianto per i derivati toluenici.

Di seguito si riporta lo schema di funzionamento dello *Stabilimento*, dove si evidenziano le interazioni e le correlazioni tra i vari impianti.





## Descrizione attività

### Raggruppamento Cloro-Soda

#### PROCESSO CLORO SODA

codice attività IPPC 4.2(a), 4.2(b), 4.2(c), 4.2(d)

prodotti 1.1.1 ÷ 1.1.6

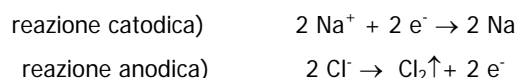
##### *Circuito salamoia ed elettrolisi*

Il processo di produzione cloro utilizza, come materia prima, il salgemma (NaCl) che viene sciolto in acqua nei saturatori (52-V-2A÷C) formando una soluzione satura (salamoia) che, dopo aver subito un trattamento di purificazione mediante condizionamento con aggiunta di additivi, decantazione e filtrazioni, è alimentata alla sezione di elettrolisi.

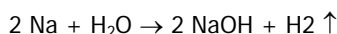
Le celle di elettrolisi, del tipo "De Nora" a catodo di mercurio ed anodo di titanio, sono 79 e sono posizionate all'interno di un fabbricato di dimensioni circa 75x45 m e di altezza 10÷12 m, suddiviso in due piani da una pavimentazione in grigliato di resina, dotato di finestre ed aperture al piano terra, al primo piano e sulla parte alta del soffitto, per assicurare la ventilazione dell'ambiente, asportando il calore sviluppato dall'elettrolisi, con una media di ca. 17 ricambi/ora (portata di ca 600.000 m<sup>3</sup>/h d'aria).

Il mercurio viene alimentato alle celle mediante una pompa per ciascuna cella e scorrendo sul fondo funge da catodo.

L'alimentazione elettrica in corrente continua (cc) a bassa tensione attraverso la cella consente la reazione elettrolitica del cloruro di sodio (NaCl) disciolto nella salamoia alimentata ad ogni cella in:



Il sodio forma un amalgama con il mercurio che viene scaricato da ciascuna cella in un disamalgamatore (55-C-1÷82 in acciaio al C riempito di grafite, di capacità ca 0,5 m<sup>3</sup>) dove in presenza di acqua avviene la reazione:



Il mercurio rifluisce in un contenitore (vaschetta 55-V-1÷82) dal quale va in aspirazione della pompa per essere riciclato nella cella.

La soda che si forma nel disamalgamatore (soluzione acquosa al 50% circa di idrossido di sodio) viene inviata alla purificazione ed allo stoccaggio, mentre l'idrogeno è convogliato alla sezione lavaggio e compressione H<sub>2</sub>.

La salamoia in uscita dalla cella va in due serbatoi (52-V-14A/B da 28 m<sup>3</sup>/cad.) dai quali viene inviata con pompa al dechloratore sotto vuoto 52-C-1 e quindi a 4 dechloratori ad aria (52-F4/A-D) dove si libera il cloro disciolto. Viene quindi rinviata alla saturazione con NaCl per poter essere riutilizzata. Il cloro recuperato nel dechloratore viene inviata alla produzione ipoclorito o alla liquefazione.

Il cloro gas che si produce dall'elettrolisi nella cella viene inviato all'essiccamento.

##### *Essiccamento e compressione cloro*

La corrente gassosa in uscita dalle celle è costituita da cloro contenente vapor d'acqua, presente per effetto della tensione di vapore della salamoia calda, che dev'essere eliminato dal cloro prima di inviare quest'ultimo alla liquefazione, che avviene ad una temperatura intorno ai -25°C e ad una pressione di 1,5-2 barg. Il flusso gassoso in uscita dalle celle viene prima raffreddato e lavato con acqua in controcorrente nella colonna 56-C-1, quindi passa attraverso un filtro e infine va alle 3 colonne di lavaggio con acido solforico concentrato. Le colonne (56-C-2 56-C-3 e 56-C-4) sono in serie una all'altra; l'acqua presente nel flusso viene assorbita dall'acido ed il flusso gassoso così ottenuto è costituito da cloro gas esente da acqua che viene compresso a circa 2 barg tramite 6 compressori ad anello liquido di acido solforico posti in parallelo (56-K/1,2,3,4,5,9). Quattro di questi sono in genere sempre in marcia mentre due rimangono di scorta. Il gas



viene poi filtrato in 56-F-2 (filtro Brink) ed inviato parte alla liquefazione e parte alla produzione HCl, a seconda delle esigenze.

Parte dell'acido solforico utilizzato per i compressori ad anello liquido viene inviato alla colonna di essiccamento 56-C-4 e sostituito con acido fresco.

#### *Liquefazione, stoccaggio, evaporazione e caricamento cloro*

Questa sezione è costituita da tre scambiatori posti in parallelo (liquefattori 58-E-1/3/4), che possono lavorare contemporaneamente o alternativamente a seconda delle esigenze di produzione e che sono raffreddati ognuno da un impianto frigorifero operante con R22, nei quali il cloro viene liquefatto alla temperatura di  $-25^{\circ}\text{C}$ .

I liquefattori sono apparecchiature in acciaio al carbonio a resilienza (temperatura di progetto  $-40\div+50^{\circ}\text{C}$ , pressione di progetto 18,5 barg), soggetti a controllo di legge in quanto apparecchiature a pressione, eserciti a 2 barg, situati all'interno di un fabbricato in muratura che ospita anche l'imbombolamento del cloro ed i bunker dove vengono caricate le ferrocisterne.

Gli sfiati dei liquefattori, costituiti da inerti ed una piccola frazione di idrogeno e di cloro, sono inviati alla sezione di produzione HCl o alla sezione ipoclorito. Il tenore di idrogeno è tenuto sotto controllo mediante un analizzatore di processo continuo dotato di allarme e controlli analitici ogni ora.

Il cloro liquefatto viene inviato nei serbatoi di stoccaggio situati all'esterno del fabbricato di liquefazione e imbombolamento cloro.

Le linee preposte a questo scopo sono state sostituite recentemente: nella parte esterna al fabbricato sono anche state incamiciate con tubo della stessa classe di linea di quello interno. L'intercapedine è pressurizzata con azoto e dotata di allarmi di alta e bassa pressione. Apposite procedure sono state predisposte nel caso in cui si verificano le situazioni di allarme. Sono effettuate, a frequenza stabilita, periodiche verifiche tramite controlli non distruttivi.

Sono presenti 9 serbatoi cilindrici orizzontali in acciaio al carbonio a resilienza (58-V-1/A÷I) con le caratteristiche di seguito riportate:

capacità serbatoi	pressione (barg)		temperatura $^{\circ}\text{C}$	
	progetto	esercizio	progetto	esercizio
80 m <sup>3</sup> /cad.	20	2÷10	-40+50	da-25 a +35

I serbatoi sono soggetti a controllo periodico di legge e sono posizionati entro bacini di contenimento in cemento armato di capacità 85 m<sup>3</sup>/cad (ogni serbatoio ha un bacino dedicato) e dotati di pozzetto isolato rispetto il sistema fognario con sistema di svuotamento delle acque piovane.

Ai quattro angoli dello stoccaggio sono posizionati quattro rilevatori di cloro, con allarme acustico e visivo, sia in sala controllo centrale che in sala controllo compressione cloro, con soglia a 1 ppm. Nel caso in cui due di essi segnalino la presenza del gas in concentrazione superiore a 4,9 ppm le linee di trasferimento di cloro liquido non incamiciate (carico ferrocisterne, confezionamento bombole e trasferimento cloro da un serbatoio all'altro) vengono intercettate e poste in collegamento con il serbatoio di scorta vuoto.

Il cloro dalla liquefazione viene inviato in 5 serbatoi coibentati dai quali può essere successivamente travasato in altri 3 serbatoi. Un ulteriore serbatoio viene sempre tenuto vuoto come scorta di emergenza per eventuale trasferimento a montaliquidi con azoto.

Dai serbatoi il cloro viene successivamente inviato all'utenza o ai punti di carico ferrocisterne o bombole.

L'utenza è costituita dal raggruppamento *Clorurazioni*, al quale il cloro viene inviato in fase gas tramite tubazione fissa dopo essere stato evaporato nello scambiatore E104 (a fascio tubiero verticale, in acciaio a resilienza, pressione di progetto 20 barg, capacità geometrica 1,4 m<sup>3</sup>) esercito a circa 8 barg e  $80^{\circ}\text{C}$  e dotato di separatore di condensa (V120).



Le tubazioni di adduzione del cloro liquido alla sezione di evaporazione sono state sostituite di recente. Per la parte esterna ai fabbricati sono state anche incamiciate con tubo della stessa classe di quello interno. L'intercapedine è pressurizzata con azoto e dotata di allarmi di alta e bassa pressione. Apposite procedure sono state predisposte nel caso in cui si verificano le situazioni di allarme.

Sulla linea cloro gas che collega l'evaporazione alla clorurazione è stato installato un sensore di pressione differenziale che misura la differenza di pressione tra il punto iniziale e il punto finale della tubazione. Nel caso in cui la differenza superi il valore di 1,6 bar viene dato un segnale di allarme acustico e visivo in sala quadri. Per valori superiori a 2 bar, che indicano un flusso eccessivo e dunque la possibilità che vi sia una perdita importante verso l'esterno, la linea viene intercettata da valvole automatiche poste presso il reparto CS e presso il reparto ricevente. Successivamente le procedure predisposte prevedono il degasaggio e l'ispezione della tubazione.

A fianco della linea gas di cui sopra, dal lato Nord e quindi verso la zona abitata e commerciale di Castion delle Mura, sono stati posti 7 sensori di cloro, con soglie di allarme (riportati in sala quadri) a 1 e 4,9 ppm. Nel caso in cui due dei sette sensori segnalino la presenza di gas a livelli superiori alla seconda soglia di allarme, la linea viene automaticamente intercettata e si procede al degasaggio della linea e alla sua ispezione.

Il cloro in alimentazione alla sezione di produzione HCl viene prelevato dalla fase gas a monte della liquefazione o dagli sfiati dei liquefattori.

Il carico di ferrocisterne viene effettuato all'interno di 2 box ricavati in una parte del fabbricato che ospita anche la liquefazione e l'imbombolamento; ciascun box può contenere una ferrocisterna che viene spinta all'interno mediante locomotore. Viene quindi chiuso l'accesso mediante apposito portone e si provvede poi ai controlli, collegamenti e manovre atte a caricare il cloro nella ferrocisterna.

Ogni box è dotato di aspirazione convogliata all'abbattimento e di gas detector con allarme per la rilevazione di cloro nell'ambiente, con segnalazione in loco ed in sala controllo. Sul sistema di aspirazione convogliata, altri sensori avviano automaticamente il riciclo di soda concentrata nella colonna di abbattimento. Sulle tubazioni flessibili (tubi sagomati in acciaio a resilienza) usate per il collegamento sono installate valvole a chiusura rapida azionabili anche a distanza su segnale del gas detector. Ogni 6 mesi i flessibili sono sottoposti a controllo ad ultrasuoni e gammagrafia.

L'imbombolamento del cloro avviene in un box situato a piano terra del fabbricato, che ospita la sezione liquefazione, e viene effettuato tramite flessibili in rame ricotto che sono controllati visivamente con frequenza quindicinale e sostituiti con frequenza mensile a cura del servizio manutenzione.

Anche questo box è dotato di gas detector con allarme e di aspirazione convogliata all'abbattimento; sulla linea di alimentazione cloro è installata una valvola a chiusura rapida con comando a distanza.

Nell'area adiacente all'imbombolamento, a pianoterra del fabbricato, vengono anche effettuati lo stoccaggio e la movimentazione (carico su automezzi) dei recipienti mobili (bombole e bomboloni).

#### *Produzione ipoclorito ed abbattimento cloro*

Gli sfiati delle apparecchiature contenenti cloro sono inviati ad un impianto di assorbimento con produzione di ipoclorito di sodio costituito da 5 colonne funzionanti in parallelo (53-C-1÷5), nelle quali viene fatta riciclare in continuo una soluzione acquosa di NaOH.

L'alimentazione a queste colonne consiste in un flusso di inerti (aria, azoto, vapor d'acqua, ecc.) contenenti mediamente il 15% volume di cloro.

L'impianto viene esercito in modo che la soluzione di soda fresca sia alimentata in funzione dell'arricchimento in ipoclorito nelle varie colonne al fine di assicurare la massima efficienza di assorbimento.

Le 5 colonne di produzione IPO sono tenute in aspirazione da un ventilatore (53-K-1A) dotato di scorta installata (53-K-1A), che invia gli sfiati alla colonna di abbattimento di emergenza (53-C-101).



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

L'abbattimento per emergenza è costituito dalla colonna di abbattimento C101, a soda, alla quale sono convogliati gli sfiati di emergenza e le uscite delle colonne di assorbimento cloro e produzione ipoclorito, la valvola di sicurezza dell'evaporatore E104 e le aspirazioni di emergenza dei locali di imbombolamento e di caricamento ferrocisterne.

La colonna C101, a due strati di riempimento in anelli di PVC tenuta in aspirazione da un ventilatore da 20000 m<sup>3</sup>/h che scarica gli inerti all'atmosfera a quota 22 m ed è dotato di scorta installata ad avviamento manuale.

L'abbattimento viene realizzato con ricircolo continuo di soluzione di soda al 4% peso mediante elettropompa dotata di scorta installata, con dimensionamento per una portata di cloro pari a 3,5 kg/s. Il sistema è dotato di analizzatore cloro sulla linea in entrata alla colonna collegato all'apertura automatica della valvola di alimentazione soda al 22% e di allarmi di alta temperatura, analizzatore redox sulla soda in uscita con allarme.

#### *Lavaggio e compressione idrogeno*

L'idrogeno prodotto nei disamalgamatori viene raffreddato negli scambiatori 56-E-1÷82, quindi lavato con acqua in tre colonne a riempimento che funzionano in parallelo (56-C-5A÷C) e compresso da una soffiante a lobi (56K-8 con scorta 56-K-7A/B) a 0,2 barg per essere poi inviato alla demercurizzazione e quindi alla produzione HCl ed agli utilizzatori di stabilimento (tramite tubazione in acciaio al carbonio DN 100 PN16 lunga circa 1200 m).

#### *Produzione acido cloridrico*

La produzione di HCl viene realizzata in 3 unità simili per tecnologie ed assetto, costituite ognuna da un reattore (57-R-1÷3) in cui si realizza la combustione del cloro e dell'idrogeno, con produzione di HCl gassoso che viene successivamente raffreddato e assorbito in acqua demineralizzata mediante una colonna a riempimento per la produzione di acido cloridrico soluzione a concentrazioni varie.

L'idrogeno ed il cloro provengono dalle unità di compressione del raggruppamento cloro-soda, e le rispettive linee, prima di congiungersi con l'unità di sintesi, sono dotate di sistemi rompifiamma che, in caso di anomalia, impediscono alle fiamme di risalire lungo le tubazioni.

Le apparecchiature di sintesi o reattori sono sistemi costituiti da più parti, nelle quali avviene la reazione tra Cl<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> (nella parte dove c'è la camera di combustione), un iniziale assorbimento e raffreddamento dei gas mediante immissione di HCl soluzione diluita, un successivo raffreddamento ed assorbimento con acqua ed infine la separazione tra soluzione concentrata di HCl e gas inerti o non assorbiti, che vengono inviati alle colonne di guardia ad acqua (57C1, 57C2, 57C5 e 57C6) per l'assorbimento totale dei vapori acidi.

L'acido in soluzione viene accumulato in serbatoi di reparto, quindi inviato allo stoccaggio in attesa di spedizione.

A servizio delle unità di produzione HCl è utilizzata 1 bombola di GPL da 10 kg per l'accensione della fiamma dei bruciatori, prima di iniziare l'alimentazione di idrogeno e cloro.

Il reparto cloro-soda è inoltre costituito da stoccaggi per fluidi di servizio (acqua, soluzioni e imballi di additivi non pericolosi) e di prodotti (soda, ipoclorito, acido cloridrico soluzione 37% max), nonché da un impianto di trattamento delle acque mercuriche.

#### *Deposito temporaneo ferrocisterne cloro*

Nell'area adiacente al magazzino sale del reparto CS vengono localizzate ferrocisterne di cloro in arrivo o in partenza, per l'attesa determinata dai tempi tecnici necessari ad inviarle allo scarico o a formare il treno per la spedizione.

Le ferrocisterne (da 25 o da 50 t) sono di tipo omologato per il trasporto, a due e quattro assi, con cisterna costruita e collaudata conformemente alla normativa per recipienti a pressione adatti al trasporto, dotate di duomo di copertura delle valvole e degli attacchi posti sul cielo che in caso di ribaltamento proteggono tali attrezzature da urti evitando rotture o danneggiamenti. Sull'attacco della fase liquida e gas sono anche installate valvole a clapet interno di sicurezza che in caso di rottura si chiudono automaticamente fermando istantaneamente il flusso.



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

All'interno dello Stabilimento vengono applicate le indicazioni dell'allegato n° 7 al regolamento per il trasporto ferroviario di merci pericolose «Condizioni e tariffe per i trasporti delle cose sulle Ferrovie dello Stato» e, per quanto riguarda il cloro, le raccomandazioni Eurochlor.

Le ferrocisterne vengono ispezionate visivamente dal personale interno che effettua le operazioni di movimentazione. Vengono inoltre effettuate sulle ferrocisterne di proprietà della società Caffaro S.r.l. per il trasporto del cloro le prove e le verifiche sulla idoneità dei serbatoi per i gas liquefatti, con la periodicità richiesta dalle normative vigenti.

## Raggruppamento Clorurazioni

### PROCESSO CLOROPARAFFINE E CLOROSOLFOPARAFFINE

codice attività IPPC 4.1(f), 4.2(b), 4.2(d)

#### prodotti 2.1.1÷2.1.4

Il processo si svolge attraverso reazioni di fotoclorurazione, fotoclorosolfonazione e clorurazione catalitica che vengono condotte in nove reattori (R101A÷D e R201A÷E), mantenuti in temperatura mediante circolazione esterna su scambiatore, nei quali si alimentano le materie prime (paraffine C10-C14, C14-C18, C18-C20, C20-C28, miscele di idrocarburi superiori, normali e isoparaffinici) da serbatoi di stoccaggio, e i reagenti (cloro e anidride solforosa) da tubazioni fisse. I prodotti finiti vengono additivati e infine stoccati per poi essere infustati o spediti tramite autobotti. I gas di reazione (HCl e Cl<sub>2</sub>, quest'ultimo in piccole quantità) vengono assorbiti mediante assorbitori e colonne di abbattimento per la produzione di acido cloridrico in soluzione 33% e ipoclorito di sodio soluzione 15%.

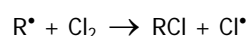
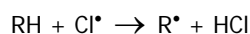
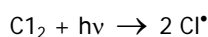
La produzione di cloruro di iodio avviene in tre reattori (R401, R402, R403) in acciaio inox, vetrificati. Il prodotto finito viene scaricato in cisternette e inviato alla ditta SPIN, insediata all'interno dell'area di stabilimento.

Il processo è descritto con maggior dettaglio nel seguito.

#### *Cloroparaffine*

Il processo per ottenere le cloroparaffine consiste in una clorurazione fotochimica di paraffine lineari (miscele di prodotti con catene variabili da 10 a 28 atomi di carbonio), condotta in batch fino al raggiungimento di un titolo in cloro variabile a seconda del tipo di prodotto che si vuole ottenere. Il prodotto viene poi degasato e additivato di stabilizzanti.

L'inizio della reazione è identificabile nell'attivazione delle molecole del cloro ad opera dell'energia di radiazioni ultraviolette, con scissione in atomi. Successivamente gli atomi di cloro staccano un atomo di idrogeno dalle molecole di paraffina, con formazione di radicali alchilici e di acido cloridrico. A loro volta i radicali alchilici reagiscono con le molecole di cloro per formare una molecola di cloro-paraffina e un atomo di cloro, il quale dà inizio ad una nuova reazione a catena. La reazione può essere così schematizzata:



Il meccanismo di reazione a catena continua finché non intervengono reazioni secondarie (ricombinazione di atomi di cloro, reazione tra radicale alchilico e atomo di cloro, e soprattutto reazione tra radicale alchilico e ossigeno, che è un potente inibitore della reazione).

La reazione di clorurazione degli idrocarburi saturi è globalmente esotermica; l'entalpia di reazione varia da 105 kJ/mole a 85 kJ/mole circa.

La reazione viene determinata o influenzata dai seguenti fattori:



- Lunghezza d'onda della radiazione catalizzante: deve essere inferiore a 500 nm per avere energia sufficiente a produrre la dissociazione della molecola di cloro; inoltre occorre che corrisponda il più possibile allo spettro di assorbimento del cloro, che è compreso tra 250 e 450 nm, con un massimo a 330 nm;
- Sfruttamento dell'energia della radiazione: la "resa quantica" della reazione, cioè il rapporto molecole trasformate/fotoni assorbiti, è molto alta ( $4 \cdot 10^4$  per le fotoclorurazioni di idrocarburi a catena lunga); però il rendimento pratico dell'energia irradiata dipende dall'effettiva possibilità che la radiazione raggiunga i reattivi prima di essere assorbita dal liquido; questa dipende dalla geometria del reattore, dalla miscelazione, dalla colorazione del liquido, dalla concentrazione del cloro nel liquido;
- Temperatura: l'innalzamento della temperatura favorisce l'instaurarsi di una reazione termochimica accanto a quella fotochimica; ciò comporta la formazione di sottoprodotti colorati dovuti a pirolisi o a reazioni di *re-arrangement*. In pratica però non è possibile condurre tutta la reazione a basse temperature perché l'innalzamento della viscosità in funzione del titolo in cloro provocherebbe difficoltà di contatto gas/liquido e forte schiumosità del liquido.
- Impurezze: la presenza di ossigeno, o di altre sostanze che possono bloccare la reazione a catena, influisce fortemente sull'andamento della reazione fino a bloccarla completamente. Per questo è necessario degasare con azoto la paraffina prima dell'inizio della clorurazione.

Quando si interrompe l'invio del cloro in base al titolo raggiunto (valutato dalla densità del liquido), il liquido di reazione è saturo di acido cloridrico e contiene sciolte anche piccole quantità di cloro non reagito. E' necessario perciò allontanare questi gas prima di procedere all'aggiunta di stabilizzanti. Il degasamento può essere fatto con gas inerte o con aria: normalmente si utilizza azoto per circa 1 ora e aria per altre 3 ore.

Le cloroparaffine sono soggette a processi di decomposizione, accelerati dal calore e dalla luce solare.

Esse vengono perciò sempre addizionate di sostanze (normalmente molecole con gruppi epossidici) che garantiscono l'assorbimento di piccole quantità di acido cloridrico liberato per decomposizione. Inoltre alcuni tipi destinati ad usi particolari vengono addizionati con altre sostanze ad azione acido-assorbente più energica o con effetto anti-UV.

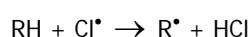
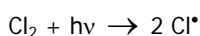
Ogni molecola di cloro che reagisce in sostituzione dell'idrogeno sulla catena idrocarburica produce una molecola di acido cloridrico; durante la reazione si ha quindi la necessità di smaltire una portata molare di HCl gassoso pari alla portata di cloro alimentato. Tale corrente gassosa deve essere anzitutto raffreddata (con acqua frigo) in uscita dal cloruratore per ridurre al minimo il trascinamento di vapori di paraffina per tensione di vapore. L'operazione è condotta con condensatori a ricedere, uno per ciascun reattore. Eventuali ulteriori trascinamenti liquidi sono fermati mediante cicloni. Successivamente l'HCl viene recuperato per assorbimento con acqua per produrre acido cloridrico in soluzione al 33%. Infine eventuali residui di cloro nei gas vengono abbattuti in una colonna a soda, con produzione di ipoclorito in soluzione.

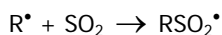
#### *Clorosolfoparaffine*

Il processo per ottenere le clorosolfoparaffine consiste in una clorosolfonazione fotochimica di paraffine lineari (o sostanze quali Rohparaffin e Gepafin, miscele di idrocarburi superiori) condotta in batch fino al raggiungimento del titolo in cloro e zolfo prestabilito, variabile a seconda del prodotto che si vuole ottenere. Il prodotto, a fine reazione, viene degasato con azoto e/o aria e non richiede trattamento di stabilizzazione.

La clorosolfonazione viene effettuata introducendo nel substrato l'SO<sub>2</sub> gassosa contemporaneamente al cloro gassoso, dopo che è avvenuto l'innesco della clorurazione.

La reazione può essere così schematizzata:





Il meccanismo di reazione a catena continua finché non intervengono reazioni secondarie (ricombinazioni di atomi di cloro, reazioni di atomi di cloro con radicali alchilici solfonati e di radicali alchilici con SO<sub>2</sub> e Cl<sub>2</sub>).

La reazione è globalmente esotermica (calore svolto 163 kJ/mole), indipendentemente dalla reazione di innesco.

La reazione conduce principalmente a miscele di prodotti monoclorosolfonati ed, in presenza di radiazione U.V., è due o tre volte più rapida della clorurazione.

Anidride solforosa e cloro sono in competizione per quanto riguarda la reazione col radicale alchilico in rapporto alle costanti cinetiche delle rispettive reazioni. Il rendimento della clorosolfonazione può però essere inficiato oltre che dalla clorurazione semplice, da parecchie reazioni secondarie fra cui la decomposizione termica e quella foto-chimica, in presenza di Cl<sub>2</sub>, del derivato clorosolfonato. La presenza di ramificazioni nella paraffina favorisce la reazione di clorurazione, per cui solo la clorosolfonazione di paraffine lineari ha interesse pratico.

I fattori che influenzano la reazione sono i seguenti:

- Lunghezza d'onda della radiazione catalizzante: vale quanto detto per la clorurazione.
- Sfruttamento dell'energia della radiazione: la "resa quantica" della reazione può raggiungere il valore di 4·10<sup>4</sup>, ma nelle reazioni in fase industriale essa scende di un ordine di grandezza, causa la minor purezza dei prodotti di partenza.
- Temperatura: è il fattore da controllare con maggior cura e da mantenere ad un livello più basso rispetto alla sola clorurazione. Più elevata è la temperatura, più elevata è la partecipazione della clorurazione alla reazione globale (a 100°C diventa preponderante)
- Impurezze: vale quanto detto per la clorurazione.

#### *Carico e preparazione del reattore*

Le operazioni di processo variano leggermente a seconda della n-paraffina che viene utilizzata per la reazione. Di seguito si riportano le descrizioni relative all'utilizzo del n-decano, più pericoloso dal punto di vista dell'infiammabilità.

La materia prima, stoccata nel serbatoio T107 a temperatura ambiente, viene caricata nel reattore per mezzo della pompa P120 passando da:

- F106: filtro a cartucce;
- E114: scambiatore ad acqua calda (termostata a 67°C) che regola la temperatura del n-decano a 35°C;
- FITOT-154: contaltri a predeterminazione che chiude la linea di carico al volume stabilito (mediante la valvola FV154) e ferma la pompa.

Durante il caricamento per allontanare l'aria eventualmente presente nella massa liquida viene inviato fatto gorgogliare azoto nel n-decano tramite la valvola MVF166 e il rotometro FI151. Contemporaneamente si manda azoto anche sul cielo del cloruratore tramite il rotometro FIS180, per creare un'atmosfera inerte. I gas vengono sfiati sulla linea di degasaggio verso C104.

#### *Fase di reazione*

Nota: le portate indicate si riferiscono all'utilizzo dei reattori da 12 m<sup>3</sup> di capacità (R101A/B/C/D ed R201A ed E). Quando vengono utilizzati reattori di minore capacità (R201B e C) le portate sono ridotte, in proporzione alla capacità stessa. Per il n-decano si impiegano esclusivamente R101A e R101C.

Completata la carica, si accendono le lampade a raggi U.V., si devia l'uscita dei gas sulla linea verso l'assorbimento HCl, si chiude l'azoto al pescante (resta aperto quello sul cielo) e si apre il cloro ad una portata di 40 m<sup>3</sup>/h. Il riciclo è fermo e l'acqua in camicia chiusa.





Si controlla attraverso l'aumento della temperatura l'innescò della reazione. Se necessario si può effettuare anche una verifica visiva: in un primo tempo vi può essere accumulo di cloro nel liquido, con comparsa di colorazione gialla, ma nel giro di 10-15 minuti deve iniziare lo sviluppo di bolle fini con formazione di schiuma, il liquido deve scolorirsi e si deve cominciare a notare un aumento della sua temperatura.

Se invece la temperatura non sale, il colore del liquido continua ad aumentare e gorgogliano bolle grosse, significa che l'innescò non si sta verificando; in questo caso, dopo un massimo di 20 minuti, occorre chiudere il cloro e riaprire l'azoto a 50 m<sup>3</sup>/h per 15 minuti; solo dopo questa operazione si riprovare a inviare il cloro. In caso di innescò difficoltoso si può comunque inviare insieme al cloro una pari portata di azoto per migliorare la distribuzione del gas ed evitare comunque un accumulo eccessivo di cloro. L'azoto in eccesso verrà tolto a reinnesco avvenuto.

Una volta innescata la reazione, si aumenta la portata del cloro fino a 60 m<sup>3</sup>/h; quando la temperatura all'interno del cloruratore ha raggiunto i 40°C, si apre l'acqua di raffreddamento allo scambiatore e si mette in marcia il riciclo.

Si prosegue la prima fase di clorurazione mantenendo la temperatura al di sotto dei 45°C per garantire condizioni di non infiammabilità della fase gas anche in caso di disinnesco della reazione e si mantiene l'invio di azoto sul cielo del reattore. La portata del cloro viene gradualmente aumentata fino al massimo compatibile con questo limite di temperatura. La prima fase di clorurazione dura fino a quando la densità del liquido non ha raggiunto un valore di 0,870 a 20°C, corrispondente ad un titolo in cloro del 20% circa.

Nel caso di processi di clorosolfonazione, (N.B. il n-decano non viene utilizzato in questi processi) una volta raggiunta la temperatura adatta (circa 50-55°C), si apre l'acqua di raffreddamento e si mette in marcia il riciclo. Quindi si inizia l'erogazione di SO<sub>2</sub> nei quantitativi previsti.

Superato il limite di densità previsto, il punto di infiammabilità dell'eventuale miscela cloro/vapori paraffina aumenta rapidamente, perciò si può far aumentare gradualmente la temperatura e quindi la portata del cloro secondo le tabelle di marcia, fino ad un massimo di 115°C. Si chiude l'azoto di inertizzazione sul ciclo del cloruratore.

Dopo un numero di ore prefissato, si comincia a campionare il liquido e a misurarne la densità. Raggiunta la densità di consegna, si chiude il cloro e si passa alla fase di degasaggio.

Nel caso di processi di clorosolfonazione, si cessa l'erogazione dell'SO<sub>2</sub> misurandone il consumo sulla base del totalizzato sul singolo cloruratore. Il prodotto viene portato quindi alla densità voluta solo con il cloro e mantenendo la temperatura sui valori previsti dalle tabelle di marcia (si effettua la misura della densità secondo tabelle di marcia, termostatando a 25°C).

Nella fase finale della clorurazione si può verificare la formazione di uno strato di schiuma, che può aumentare fino a raggiungere il tubo di uscita dei gas. In questi casi è necessario ridurre la portata del cloro per far diminuire la formazione di schiuma; è anche possibile far aumentare la temperatura per ridurre la viscosità del liquido senza superare i 115 °C.

#### *Fase di degasamento (esclusi i prodotti solfonati)*

Prima di chiudere il cloro per raggiunta densità finale, si apre l'azoto al pescante con portata di 50 m<sup>3</sup>/h, operazione che va fatta sempre, per evitare il rischio di un risucchio di liquido nella linea del cloro). Si spengono le lampade, si chiude l'eventuale acqua di raffreddamento alla camicia, per evitare eccessivo raffreddamento, lasciando in marcia il riciclo. Si continua l'invio di azoto per 1 ora o comunque fino a che la temperatura all'interno è discesa sotto i 100°C (se il raffreddamento prodotto dalla corrente di azoto non fosse sufficiente, si utilizza lo scambiatore).

Una volta chiuso l'azoto, si effettua la deviazione dei gas verso la colonna C104 e si invia al pescante aria con una portata di 100 m<sup>3</sup>/h fino ad un totale di 4 ore di degasamento. L'efficacia del degasamento viene provata tramite analisi della cloroparaffina.



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

#### *Fase di stabilizzazione e scarico (tranne prodotti solfonati)*

Il trattamento standard di stabilizzazione del prodotto finito consiste nell'aggiunta di olio di soia epossidato in misura variabile da prodotto a prodotto.

L'operazione viene eseguita prelevando lo stabilizzante dal serbatoio T105 mediante la pompa P111 e inviandolo nel cloruratore, misurandone la quantità con il contatore a predeterminazione FITOT158. Durante l'aggiunta viene lasciata aperta l'aria di degasamento e in marcia il riciclo, per garantire la miscelazione; per un risultato ottimale la miscelazione deve durare 1 ora. Infine il prodotto stabilizzato viene inviato mediante la stessa pompa di riciclo ad uno degli stoccaggi, avendo cura di svuotare anche il circuito di riciclo. Le paraffine clorosolfonate non vanno stabilizzate.

#### *Stoccaggio ed evaporazione anidride solforosa*

Il deposito bombole piene di anidride solforosa (necessaria per la produzione delle clorosolfoparaffina) è costituito da un locale a piano terra di superficie ca. 30 m<sup>2</sup>, in muratura di calcestruzzo, dotato di un accesso pedonale e carrabile, il cui accesso è consentito secondo una procedura di controllo solo al personale addetto. All'interno del locale è installato un rilevatore di temperatura (soglia: 50°C) che comanda l'apertura di un impianto di raffreddamento a sprinkler.

Il locale evaporazione contiene due bombole di SO<sub>2</sub> per un quantitativo di ca 1800 kg, collegate a tubazione fissa dotata di regolazioni per l'alimentazione alla sezione. In questo locale e nel magazzino bombole piene sono installati rilevatori di SO<sub>2</sub> connessi al sistema di allarme e blocco e un impianto di aspirazione collegato ad abbattimento con ventilatore sempre in marcia. Il locale è dotato di una cortina d'acqua posizionata all'entrata e comandata manualmente.

La zona di immagazzinamento delle bombole vuote di SO<sub>2</sub> è situata all'esterno del magazzino bombole piene ed è costituita da un ambiente aperto su tre lati, dotato di tetto in materiale leggero non combustibile (dello stesso materiale è costituita la parete di sostegno della tettoia).

#### *Abbattimento sfiati*

I gas che fuoriescono dal cloruratore durante la reazione sono costituiti da più del 99% di acido cloridrico (per la maggior parte della durata della reazione).

Nel caso di Clorurazioni spinte ad alto titolo in cloro, o con prodotti ad alta viscosità, si può verificare nella fase finale della clorurazione una presenza non trascurabile di cloro non reagito insieme all'HCl.

In entrambi i casi, i gas vengono aspirati dai ventilatori K101A/B passando attraverso due successivi sistemi di trattamento, uno con acqua per assorbire l'HCl e uno con soda caustica per abbattere il cloro.

Insieme ai gas di reazione vengono convogliati ai sistemi di abbattimento anche i gas della prima fase di degasaggio e alcuni sfiati.

L'assorbimento dell'HCl viene effettuato in due stadi: il gas passa dapprima nello scambiatore a film raffreddato E207, in equicorrente con un acido diluito di riciclo, formando acido cloridrico in soluzione concentrata, che viene raccolta nel serbatoio V109, dechlorata inviandola alla colonna C ed al serbatoio V209 e poi inviato agli stoccaggi intermedi HCl T301-302-303-304 tramite la pompa P206 (da qui l'acido viene ripreso dalle P301A/caricato su ATB). Successivamente il gas passa attraverso un secondo assorbitore di guardia (E107) e quindi nella colonna a riempimento C102, in controcorrente con acido diluito, addizionato della portata di acqua necessaria a compensare lo spillamento di acido concentrato; l'acido diluito che scarica da C102 viene raccolto nel serbatoio V111 e da qui riciclato su C102 e su E107 e inviato all'assorbitore E207 dopo raffreddamento nello scambiatore E106. La densità dell'acido concentrato viene misurata dal densimetro in continuo DIC159 e regolata automaticamente agendo sulla portata di alimentazione a E207 (valvola DV159). Lo scambiatore E107 può essere usato, in caso di necessità, come scorta di E207.

I gas di degasaggio nella seconda fase (con aria) non vengono inviati al sistema di trattamento dei gas di reazione, per evitare eccessive perdite di carico e formazione di carbonato nell'ipoclorito per azione dell'anidride carbonica contenuta nell'aria.



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

Per tali gas (oltre che per alcuni sfiati) l'abbattimento è fatto in una apposita colonna C104 (o 104bis), tenuta in aspirazione dal ventilatore K102, e su cui si fa riciclare soda al 20% dal serbatoio V114 (alimentato da V115) tramite la pompa P112. Poiché nei gas in questione il cloro è presente in misura molto ridotta, mentre sono presenti in misura maggiore HCl e CO<sub>2</sub>, la soda non riesce a trasformarsi in ipoclorito; si ottiene in pratica una soluzione di cloruro di sodio e carbonato di sodio, con tracce di ipoclorito, che viene scaricata nella vasca acida da cui viene inviata all'impianto di trattamento dello stabilimento.

#### *Abbattimento cloro*

Il sistema è costituito essenzialmente da:

- C101: colonna a riempimento di anelli, in cui il gas di reazione entra dal fondo ed esce in testa aspirato dai ventilatori K101A/B, dopo lavaggio in controcorrente con soda al 20%;
- V112A/B: serbatoi da 7 m<sup>3</sup> ciascuno che si alternano come alimentazione del riciclo di soda su C-101;
- E-112: scambiatore a piastre che smaltisce il calore di reazione.

In condizioni di marcia normale il sistema tratta in C101 un gas costituito da azoto ed aria di degasaggio e da cloro in piccole quantità, proveniente da reazione incompleta. La soda riciclata su C101 da uno dei serbatoi V112, tramite una delle pompe P109 e il refrigerante E112, si trasforma in ipoclorito lentamente: quando si raggiunge un contenuto in soda residua del 3,5% in peso (che è ritenuto il minimo necessario per garantire l'abbattimento in caso di emergenza), si mette in riciclo su C101 l'altro serbatoio V112 (pronto con soda fresca). Il liquido del primo serbatoio viene quindi trasferito da P108 allo stoccaggio T106 e il serbatoio V112 viene riempito con soda fresca.

### **PROCESSO CLORURO DI IODIO**

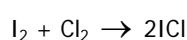
#### **codice attività IPPC 4.2(d)**

#### **prodotto 2.2.1**

#### *Cloruro di iodio soluzione*

#### Produzione di cloruro di iodio da iodio metallico

La produzione di ICl avviene per clorurazione dello iodio in soluzione di acido cloridrico secondo la reazione descritta di seguito:



La reazione (leggermente esotermica,  $\Delta H_{\text{reaz}}$  pari a 8,08 kcal/mole di ICl) avviene in un reattore in acciaio al carbonio smaltato vetro, del volume utile di 2,5m<sup>3</sup>, R401, alla temperatura di ca. 30°C ed ad alla pressione atmosferica. La durata complessiva di tale reazione è di circa 13 ore.

La modalità della reazione è per step successivi: prima viene inserito lo iodio (contenuto in fusti, tramite macchina ribalta-fusti) in un piede di acido cloridrico soluzione, poi viene iniettato il cloro fino a conversione di tutto lo iodio. Il prodotto viene quindi scaricato in un serbatoio (V401A/B) dove viene analizzato e verificato ai fini della qualità, e quindi trasferito ad un serbatoio di stoccaggio (V412). Da qui la soluzione viene caricata in cisternette in polietilene da ca 1m<sup>3</sup>, con pareti a doppia camera, per essere trasferiti alla ditta Spin, ubicata all'interno del sito produttivo di Torviscosa. I serbatoi svuotati verranno riportati in impianto per essere riutilizzati.

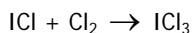
#### Produzione di cloruro di iodio da iodio soluzione

Lo iodio arriva al reparto, oltre che sotto forma solida, anche in soluzione. Lo iodio, sotto forma di ioduro e iodato, viene alimentato ad un reattore (R403) dove viene portato in forma solida mediante acidificazione e clorurazione. Lo iodio viene quindi raccolto in un filtro in titanio (F401).

Per la produzione dello ICl da iodio soluzione si utilizza un'altra reazione che passa attraverso la produzione di ICl<sub>3</sub> (tricloruro di iodio), secondo la seguente stechiometria:



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

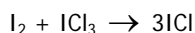


La reazione (esotermia  $\Delta H_{\text{reaz}}$  pari a 11,6 kcal/mole di  $\text{ICI}_3$ ) è favorita dal fatto che il cloro è molto solubile nello ICI, fino ad una concentrazione molare di 1 a 1.

Questa reazione avviene in un reattore (R402) avente caratteristiche uguali a quello adibito alla produzione dell'ICI, pertanto i due reattori sono sostituibili uno con l'altro.

Il controllo delle reazioni viene effettuato mediante misurazione del potenziale redox, mantenendo un certo valore del quale, si è certi del bilanciamento dei reagenti.

L'  $\text{ICI}_3$  viene fatto incontrare con lo iodio precedentemente raccolto nel filtro, dove avviene la reazione di recupero dello iodio con la seguente stechiometria:



Questa reazione è debolmente esotermica ( $\Delta H_{\text{reaz}}$  4,5 kcal/mole di  $\text{ICI}_3$ ) e avviene all'interno del filtro dove è stato raccolto lo iodio.

Nella soluzione che si ottiene dal recupero nel filtro il rapporto tra iodio e cloro non è bilanciato, per cui si deve effettuare un ribilanciamento in un reattore (R402) per avere il rapporto molare quanto più prossimo a 1.

Le acque madri (inviata a T406) contenenti una concentrazione pari alla solubilità dello iodio, vengono trattate per ridurre lo ione iodato a ioduro, infine neutralizzate con soda.

#### *Abbattimento sfiati*

La sezione è servita da una colonna di abbattimento a soda, C401, in polipropilene, di altezza 6 m e diametro 750 mm. Essa è dotata di un serbatoio contenente 3 m<sup>3</sup> di soda soluzione (che consente l'abbattimento di circa 300 kg/h di cloro per un tempo di un'ora) alimentata alla colonna tramite due pompe (P410A/B) poste sotto alimentazione di un gruppo di continuità.

Il consumo annuo di cloro è di circa 310 t/anno, ad una portata compresa fra i 50 e i 350 kg/h e pressione di 2,5 barg: la produzione annua di cloruro di iodio soluzione è intorno alle 2100 t/anno.

#### *Stoccaggio liquidi*

A servizio del raggruppamento Clorurazioni esiste un'area dedicata a stoccaggi in serbatoi (parco serbatoi) e un fabbricato adibiti a deposito o magazzini; il parco serbatoi comprende anche le aree di carico/scarico di autobotti.

L'elenco dei serbatoi è riportato di seguito:

sigla	serbatoio n° e tipo	sostanza contenuta	capacità m3/cad.
T107	1 cilindrici verticali	n-Decano	80
T105	1 cilindrico verticale	olio di soia epossidato	30
T202	1 cilindrico verticale	Paraffina C10-C14	70
T101A-T101B-T201	3 cilindrici verticali	Paraffine C14 - C14-17	100 (300 tot)
T208	1 cilindrico verticale	Paraffina C18-C20	70
T209	1 cilindrico verticale	Paraffina C20-C24 – Rohparaffin	50
T103A/B/C/D	4 cilindrici verticali	cloroparaffine	50 (200 tot)
T104A-F	6 cilindrici verticali	cloroparaffine	30 (180 tot)
T203A/B/C/D/E/F	6 cilindrici verticali	cloroparaffine	30 (180 tot)
T204A/B/C/D	4 cilindrici verticali	cloroparaffine	50 (200 tot)
T211A/B/C/D/E	5 cilindrici verticali	cloroparaffine	1 da 50, 4 da 40 (170 tot)
T106	1 cilindrico verticale	ipoclorito 15%	30
T301/2/3/4	4 cilindrici verticali	acido cloridrico in soluzione	150 (600 tot)
T305/306	2 cilindrico verticale	acido cloridrico in soluzione	150 (300 tot)



### Magazzini

Cloroparaffine e Clorosolfoparaffine, prima dell'invio al magazzino centrale (si veda Installazione e servizi comuni), vengono anche depositate in un magazzino provvisorio posto a Sud della zona di confezionamento delle cloroparaffine, realizzato con materiali non combustibili (carpenteria metallica coperta da un telo impermeabile), avente una superficie di 200 m<sup>2</sup> ed altezza 2,5 m, il tutto posato su una platea in c.a. dotata di idonee pendenze e cordinata per evitare lo spandimenti di eventuale materiale sul terreno.

Il magazzino principale dello iodio solido in fustini è ubicato in un locale posto nelle vicinanze del raggruppamento Cloro-Soda.

Lo iodio solido è contenuto in doppio sacchetto di polietilene a loro volta contenuti in fustini di cartone il cui coperchio è fissato da reggette metalliche. Ciascuna confezione contiene 50 kg di materiale. Le confezioni sono poste su bancali in numero di 18 o 24, su due o tre strati sovrapposti. L'insieme è completato da un avvolgimento di film in polietilene avente lo scopo di irrigidire l'insieme e di proteggere gli imballi da eventuali manifestazioni meteoriche.

La sostanza giunge in fabbrica su autocarri furgonati o telonati, non aperti. Essi si posizionano sul piazzale a Nord del magazzino; qui i pallets vengono scaricati mediante un sollevatore e immediatamente portati all'interno del magazzino, dove vengono ordinatamente disposti al massimo su 3 file accessibili mediante corridoi di larghezza di 1 metro, sovrapponendo al massimo 3 bancali.

Questo è un locale a pianta quadrata di lato circa pari a 15 m e superficie circa pari a 320 m<sup>2</sup>, con tetto a volta (altezza ai lati Nord/Sud circa pari a 8 m, altezza al colmo circa pari a 10 m).

L'ambiente è separato dai locali adiacenti (nei quali sono stoccati materiali non combustibili: apparecchiature e attrezzature di ricambio) da una parete in muratura continua, senza aperture, realizzata in laterizio pieno intonacato dello spessore totale di 28 cm.

Il locale è interamente realizzato in colonne di cemento armato con tamponature perimetrali esterne pure in laterizi pieni intonacate internamente. La pavimentazione risulta avere una pendenza verso il centro, ove è ubicato un pozzetto cieco del volume di circa 1 m<sup>3</sup>. Due aperture, di altezza circa pari a 4 metri e luce pari a circa 2,7 m sul lato Nord e pari a circa 3,4 m sul lato Est assicurano una buona accessibilità al locale mediante apposite rampe carrabili. Il locale è dotato sui lati Nord e Est di ampie finestre normalmente chiuse, che assicurano un buona illuminazione durante il giorno. Gli infissi sono realizzati in legno.

All'interno del locale non sarà contenuto alcun impianto tecnologico (non è presente neanche l'impianto di illuminazione). Infatti le operazioni di carico e scarico avvengono esclusivamente durante le ore diurne.

Il magazzino di reparto dello iodio è costituito da una zona pavimentata e cordolata, coperta da una tettoia parzialmente tamponata sui lati. In esso è conservato lo iodio necessario per l'esercizio del raggruppamento.

Il deposito di prodotti vari quali additivi in polvere e liquidi è costituito da un fabbricato in cemento armato di circa 300 m<sup>2</sup> di superficie, con accesso dotato di due portoni scorrevoli (altezza circa 5 m, larghezza circa 4 m). All'interno di questo locale è presente un impianto di infustamento cloroparaffine e un impianto pilota per prove di produzione, non in uso dalla sezione cloroparaffine.

reparto / denominazione	Raggruppam.	sostanze / materiali in deposito
deposito iodio	Clorurazioni	iodio solido
deposito temporaneo in tenda	Clorurazioni	Cloroparaffine
magazzino iodio di reparto	Clorurazioni	iodio solido
deposito additivi di reparto	Clorurazioni	additivi solidi e liquidi



## Raggruppamento Chimica fine

### SEZIONE MULTIFUNZIONALE 1 E MULTIFUNZIONALE 2

La sezione Multifunzionale è suddivisa in ZONA 1 e in ZONA 2. La prima è situata ad una distanza di ca 70 m dalla seconda ed hanno in comune i servizi (azoto, aria, vapore, ecc.). Si tratta di fabbricati in carpenteria metallica in parte coperti e tamponati.

L'attività svolta presso la sezione Multifunzionale è a campagne e le lavorazioni condotte possono essere a batch, semibatch o continue.

Le sostanze prodotte nella sezione Multifunzionale sono elencate di seguito:

Multifunzionale 1	Multifunzionale 2
3.1.1 ciclopentanone grezzo 40%	3.2.1 biodiesel
3.1.2 isobutirrofene	3.2.1.1 glicerina
3.1.3 propiofenone	3.2.2 dietilchetone
3.1.4 pethoxamid (TKC94)	3.2.3 esteri benzoici (freeflex)
3.1.5 4-metil-acetofenone (4-MAF)	3.2.4 acido cicloesandiacetico monoammide
3.1.6 4-metil-propiofenone (4-MPF)	3.2.5 6-metil nicotinato di calcio
3.1.7 ciclopropilmetilchetone (CPMK)	3.2.6 4-cloro-4'-idrossi-benzofenone
3.1.8 esaidrobenzoi cloruro (EBCI)	3.2.7 dibenzilchetone (1,3-difenilacetone)
3.1.9 p-metilmercaptobenzilcloruro (pMMBC)	
3.1.10 benzidrolo	
3.1.11 isoserinolo	

La corrispondenza fra zona e sostanza prodotta è indicativa, infatti le produzioni eseguite presso la zona 1 possono essere condotte anche in zona 2 e viceversa.

In particolare la Zona 2 è costituita da una serie di unità di processo progettate per effettuare la maggior parte delle operazioni previste dalla chimica organica industriale, quali, ad esempio:

- reazioni (alchilazione, idrolisi, ecc.)
- distillazioni (sottovuoto e in pressione)
- cristallizzazioni (in acqua o in solvente)
- elettrolisi
- filtrazioni e centrifugazioni (in acqua o in solvente)
- estrazioni liquido-liquido
- essiccamento di solidi
- scagliettatura
- insaccamento e infustamento

Altre sezioni sono dedicate ai servizi ed alle operazioni di supporto, quali:

- circuito frigorifero
- circuito riscaldamento con olio diatermico (il cui forno viene gestito dalla sezione TAED)
- blow down e sistema di abbattimento
- stoccaggi (parco serbatoi liquidi, magazzino prodotti finiti)
- raccolta acque reflue (il cui trattamento è parzialmente effettuato dalla sezione TAED)

Le varie unità di processo sono concepite e realizzate in modo da costituire singolarmente delle sezioni autonome; sono provviste dei servizi necessari e vanno collegate di volta in volta con le altre unità di processo o con gli stoccaggi a mezzo di sistemi di tubazioni rimovibili. In questo modo è possibile predisporre, a partire dalle unità elementari, assetti



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

diversi in grado di realizzare operazioni unitarie in sequenza e quindi di rendere possibili processi che richiedono vari passaggi anche in condizioni (temperatura, pressioni, ecc.) differenti.

Eccezione fatta per i sistemi di abbattimento ed i servizi, le apparecchiature citate nella descrizione che segue sono relative ad uno dei possibili assetti poiché la caratteristica principale di questa sezione è la flessibilità. È possibile, pertanto, che uno stesso prodotto venga sinterizzato in apparecchiature diverse come sigla e posizione da quelle usate per la campagna precedente.

## **PROCESSO CICLOPENTANONE**

### **codice attività IPPC 4.1(b)**

#### **prodotto 3.1.1**

Questo prodotto viene sintetizzato in entrambe le aree produttive (zona 1 e zona 2), anche se in zona 1 il processo termina dopo la produzione del chetone grezzo ed il suo invio al serbatoio T106 della zona 2. In questa sede viene descritta la produzione evidenziando quelle parti di processo che differiscono nelle due zone.

Il processo di chetonizzazione dell'acido adipico si basa sulla reazione di ciclizzazione decarbossilativa dello stesso, in fase liquida e in continuo, in presenza di sali di manganese a una temperatura di 290-300°C e a pressione atmosferica.

Il riscaldamento si effettua con olio diatermico nella camicia a semitubo esterna al reattore.

La massa catalitica è costituita da sali di manganese dispersi in una base composta da paraffine. Dopo il caricamento della massa nel reattore 68R103 (o 67R101) la temperatura del sistema viene aumentata sino a 300°C, mantenendo il reattore sotto agitazione e sotto inertizzazione con azoto.

La miscela di reazione viene preparata nel dissolutore 67V106 mediante aggiunta di acido adipico in acqua a 90°C, quindi inviata al serbatoio di alimentazione (67V101) e da qui alimentata al reattore di chetonizzazione.

Con la conversione dell'acido adipico oltre al ciclopentanone si formano sottoprodotti leggeri acidi e sottoprodotti pesanti. I gas prodotti dalla reazione si allontanano dal reattore e passano attraverso la colonna di rettifica 68C103 posta sul cielo del reattore stesso.

Nella zona 1 la testa della colonna di rettifica 67E104 è provvista di uno scambiatore a fascio tubiero che raffredda la miscela di reazione a 150°C.

Gli incondensabili (sottoprodotti leggeri e anidride carbonica) vengono separati dalla miscela di reazione. L'acqua, il ciclopentanone, i sottoprodotti pesanti e tutte le paraffine che hanno saturato i precedenti vengono condensati e inviati nel serbatoio intermedio T106 e quindi alla distillazione discontinua. Anche il ciclopentanone grezzo della zona 1 viene inviato al serbatoio T106.

Nel corso del processo si sviluppano sottoprodotti acidi leggeri e anidride carbonica, che vengono inviati ad uno scrubber ad acqua alcalina per idrossido di sodio, si tratta della colonna 67C106 per la zona 1 e 68C102 per la zona 2. Lo scarico della colonna di lavaggio è inviato nella zona 2 a degli assorbitori a carbone.

Il ciclopentanone grezzo contenente anche acqua, paraffine e sottoprodotti di reazione, viene inviato in zona reparto TAED dove viene purificato.



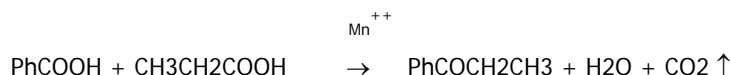
CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

## PROCESSI ISOBUTIRROFENONE E PROPIOFENONE

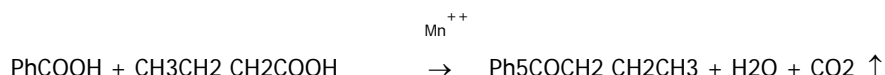
codice attività IPPC 4.1(b)

prodotti 3.1.2 e 3.1.3

Il propiofenone si ottiene per reazione ad alta temperatura tra acido benzoico (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH) e acido propionico (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH) in presenza di composti del manganese bivalente disperso in una fase liquida:



Con identico processo, ma utilizzando acido isobutirrico anziché acido propionico, si produce isobutirrofeneone:



La massa catalitica viene ottenuta caricando in un reattore agitato (67R101) acido benzoico e composti di manganese bivalente alla temperatura di 230÷240°C con formazione di benzoato di manganese e liberazione di acqua e anidride carbonica, che vengono allontanate dal reattore.

Terminata la distillazione di acqua dalla massa di reazione, la temperatura del reattore viene portata a 290÷300°C mediante circolazione di olio diatermico nel semitubo esterno del reattore e viene alimentata una miscela equimolecolare di acido benzoico e di acido propionico preparata in precedenza in 67V101.

Durante questa fase, si ha la formazione di propiofenone che viene distillato mediante la colonna 67C101 posta in testa al reattore, e raccolto in un serbatoio dedicato per essere poi destinato alla vendita o ad utilizzi interni.

Dalla reazione si sviluppano vapor d'acqua e anidride carbonica. L'acqua viene condensata e poi separata per decantazione dalla fase organica, mentre la CO<sub>2</sub> viene inviata ad un apposito scrubber con soda (67C102), per lavare eventuali trascinalenti di acidi organici prima dell'immissione in atmosfera.

Il chetone ottenuto dalla sezione di sintesi ha un titolo del 95% circa; se richiesto è possibile purificare il prodotto mediante distillazione discontinua sotto vuoto nella colonna a riempimento strutturato 67C1.

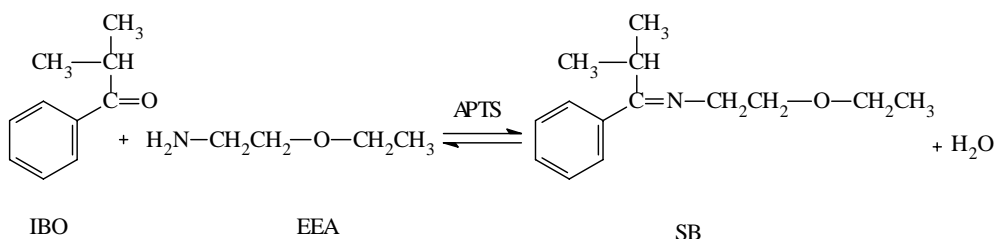
## PROCESSO TKC94 (pethoxamid)

codice attività IPPC 4.1(b)

prodotto 3.1.4

La produzione di TKC94 (2-cloro-N-(2-etossietil)-N-(2-metil-1-fenil-1-propenil)-acetamide) viene condotta nella Zona 1, mentre la distillazione finale del solvente avviene nella Zona 2.

La prima fase della reazione consiste nella preparazione della base di Schiff (SB) ottenuta per reazione tra l'isobutirrofeneone (IBO) e l'etossietilammina (EEA):



La reazione è catalizzata dall'acido p-toluensolfonico (APTS).

Nella caldaia 67E103 si carica un piede di EEA e di IBO freschi prelevati rispettivamente dal serbatoio 54S701 e dall'isotank di stoccaggio e pochi chili di catalizzatore APTS. Ad operazione ultimata viene aggiunta la frazione di riciclo dell'IBO ed EEA di recupero dalla fase di disidratazione, prelevata dal serbatoio 67T3. La conversione all'equilibrio è molto bassa e per ottenere conversioni accettabili da un punto di vista economico è necessario sottrarre l'acqua che si

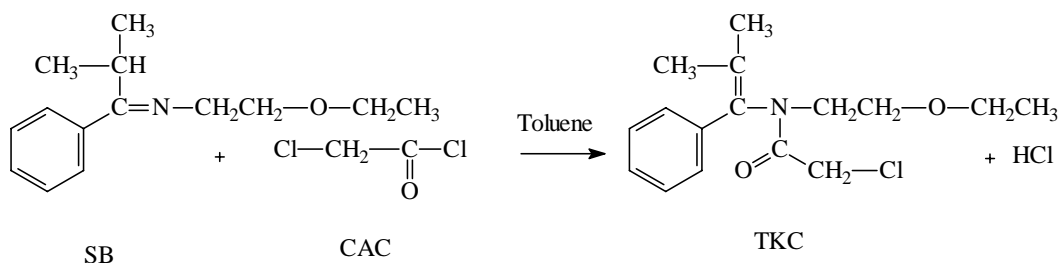


forma dalla reazione in modo da spostare l'equilibrio chimico verso destra. Questo viene realizzato mediante evaporando la massa di reazione e distillandola in modalità semi-batch con la colonna 67C1 a livelli decrescenti di pressione.

Flussando la caldaia con azoto, si aumenta la temperatura fino a 120°C. Quando la massa è giunta all'ebollizione il sistema viene stabilizzato mettendo la colonna 67C1 a riflusso totale attraverso il condensatore 67E6 e l'accumulatore 67V27. Dopodichè, mantenendo un rapporto di riflusso unitario, si preleva il distillato composto dall'azeotropo acqua/etossietilammina, che viene convogliato nel serbatoio 67V9. Avviata la raccolta dell'azeotropo si alimenta al reattore l'EEA di recupero.

Quando la temperatura di 67E103 raggiunge il valore di 150°C, si interrompe il riscaldamento della caldaia e, mediante il gruppo da vuoto 67J1, si diminuisce lentamente la pressione fino a raggiungere 60 mmHg in testa colonna. A questo grado di vuoto si riprende il riscaldamento fino ad ottenere i seguenti una temperatura di caldaia 70°C e una temperatura di testa colonna di 50÷55°C. Raggiunte queste condizioni si preleva nuovamente il distillato mantenendo un rapporto di riflusso unitario fino a che la temperatura di caldaia non sale a 140 °C. A questo punto si mette il sistema a riflusso totale. Si interrompe il riscaldamento al reattore e si diminuisce lentamente la pressione fino a raggiungere 40 mmHg in testa colonna. A questo grado di vuoto si riprende il riscaldamento fino ad ottenere una temperatura di caldaia di 130°C e una temperatura di testa colonna di 35°C. Si riprende a distillare l'EEA (e l'H2O) residua con riflusso unitario finché la temperatura di caldaia non raggiunge i 140°C. Raggiunta questa condizione si mette il sistema a riflusso totale. Ad una depressione più spinta (10 mmHg) e una temperatura di testa colonna di 77°C si recupera l'IBO non reagito contenente anche un 28% peso di SB. Questo taglio, riciclato al batch successivo, è raccolto nel serbatoio 67V24. L'ultima frazione è costituita da base di Schiff che viene raccolta in 67V10, dopo evaporazione a circa 5 mmHg e condensazione in 67E6.

La seconda fase consiste nell'ottenimento di TKC94 per cloroacetilazione della SB mediante il cloroacetilcloruro (CAC) in presenza di toluene come solvente secondo la reazione seguente:



A differenza della prima sintesi, questa reazione è quantitativa e si ha una conversione quasi completa della SB a TKC94. Nel reattore 67R2 si carica la SB, prelevata dallo stoccaggio 67V10, e toluene (di recupero dal serbatoio 67V4 o fresco dal serbatoio di stoccaggio 67T2). Ad operazione ultimata il sistema viene messo in agitazione ed è polmonato con azoto. L'alimentazione del CAC avviene inizialmente alla temperatura di 30°C. In corrispondenza del 50% del carico, la reazione si porta ad una condizione di equilibrio in cui l'HCl che si sviluppa non si allontana del tutto dal sistema, ma si lega alla SB ancora libera per formare un sale non più reattivo verso il CAC. Per far avanzare la reazione la massa viene scaldata a circa 70°C, dopo aver depressurizzato il sistema a 300 torr. A tali condizioni di esercizio, la massa è in ebollizione. I vapori, condensati nello scambiatore a grafite 67E9, ricadono nel reattore; l'HCl, liberato dalla massa di reazione è inviato al sistema di abbattimento sfati acidi 67C2. La fine della reazione viene valutata analiticamente. Quando la reazione è terminata si evapora parzialmente il toluene che viene convogliato nello stoccaggio 67V4. Il TKC94 in toluene viene scaricato dal reattore 67R2 in isotank, portato presso la sezione MFZ2 e caricato nella caldaia 68E130. L'evaporazione del toluene avviene alla temperatura di 70°C e alla pressione di 300 mmHg, i vapori vengono condensati in 68E109 e raccolti in 68V118. Alla fase finale di evaporazione viene fatta seguire una fase di stripping con azoto,



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

insufflato nella massa di prodotto presente nel reattore. La concentrazione residua del toluene nel prodotto finito è seguita analiticamente mediante analisi HPLC. Raggiunto il valore desiderato, il reattore è raffreddato a 40°C, la pressione è ripristinata mediante l'immissione di azoto ed il prodotto è inviato alla fase di infustamento.

Il processo si completa con il recupero della EEA contenuta nell'azeotropo EEA/H<sub>2</sub>O ottenuto come primo taglio nella reazione-distillazione per la produzione della base di Schiff e raccolto nel serbatoio 67V9. La miscela viene trattata nel reattore 67V6 mediante aggiunta di EEA all'8% in peso di acqua e di soda solida. Dopo un sufficiente periodo di agitazione, il sistema viene lasciato decantare e smiscelare: la fase acquosa sodica viene inviata nel serbatoio di stoccaggio 67T102; la fase organica viene trasferita al serbatoio di stoccaggio 67T3, dal quale viene riciclata al ciclo di sintesi in 67E103.

#### *Modalità di stoccaggio*

L'EEA impiegata nella campagna di sintesi, viene fornita all'azienda in fusti che vengono svuotati nel serbatoio 54S701 da 23 m<sup>3</sup> mediante impiego di manichetta di travaso.

Il CAC è fornito all'azienda in fusti. Viene alimentato al reattore di sintesi mediante manichetta di travaso e pompa dosatrice avente una portata massima pari a 250 L/ora e per ogni batch vengono dosati nel reattore due fusti.

Le operazioni di infustamento del prodotto e di travaso del CAC vengono eseguite collocando i fusti all'interno di un sistema chiuso dotato di sistema di aspirazione con invio ad abbattitore ad acqua e soda.

Il toluene, stoccato in un preesistente serbatoio di stoccaggio (67T2), viene inviato mediante tubazione fissa al reattore di sintesi 67R2, mentre il toluene evaporato, che costituisce un prodotto di scarto, viene travasato in fusti mediante manichetta flessibile e destinato allo smaltimento.

#### *Polmonazione e sfiati*

Tutte le apparecchiature sono polmonate con azoto in modo da mantenere l'atmosfera inerte.

Gli sfiati dei reattori e dei serbatoi sono convogliati agli scrubber 67C2, 67C3 e 67C4. Lo sfiato della colonna 67C4 è convogliato all'unità di filtri a carbone attivo per trattamento gas 67F5 A e B, per un abbattimento quantitativo degli inquinanti presenti.

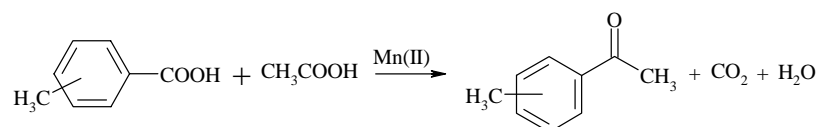
Tutte le acque di condensa o di abbattimento sono raccolte nel serbatoio di stoccaggio 67T102 dove vengono caratterizzate per essere successivamente inviate a smaltimento presso ditte autorizzate.

### **PROCESSI 4-METIL-ACETOFENONE E 4-METIL-PROPIOFENONE**

#### **codice attività IPPC 4.1(b)**

#### **prodotti 3.1.5 e 3.1.6**

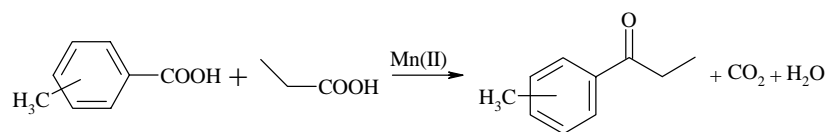
Il processo di produzione del 4-metil-acetofenone si basa sulla reazione di decarbossilazione, con sviluppo di acqua, tra acido acetico (CH<sub>3</sub>COOH) e acido p-toluico (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH), in presenza di carbonato di manganese (catalizzatore) disperso in miscela di paraffine. La reazione viene condotta in continuo, in fase liquida, alla temperatura di 320°C ed a pressione atmosferica, secondo la reazione:



Con identico processo, ma utilizzando acido propionico anziché acido acetico, si produce 4-metil-propiofenone secondo la reazione:



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa



La miscela reagente viene preparata utilizzando un eccesso di acido acetico che forma anche acetone, il quale costituisce il principale sottoprodotto della sintesi.

Dopo il carico dei reagenti nel reattore si porta la temperatura a circa 260°C, iniziando l'attivazione del catalizzatore.

Ad attivazione ultimata, dopo un tempo di sosta di maturazione, la temperatura del sistema viene aumentata fino al valore di reazione di ca. 320°C. Durante l'attivazione si sviluppano vapori di acqua ed acetone che, dopo condensazione e recupero, vengono inviati a smaltimento. Gli incondensabili prodotti, essenzialmente anidride carbonica, sono inviati ad abbattimento.

La corrente di alimentazione è costituita da una miscela di acido acetico ed acido p-toluico in rapporto 2:1 molare, preparata in discontinuo in un idoneo serbatoio ed alimentata in continuo al reattore di sintesi, mediante pompa. L'acido p-toluico, viene caricato nel serbatoio in sacchi mediante apposito sistema di carico; l'acido acetico viene prelevato dal serbatoio di stoccaggio mediante pompa. Il serbatoio è riscaldato con vapore a 110÷115°C per permettere la dissoluzione dell'acido.

Ultimata la fase di attivazione del catalizzatore si avvia la produzione del 4-MAF alimentando, da pescante, la miscela degli acidi alla temperatura di circa 125°C.

I prodotti di reazione, in fase vapore, passano attraverso un condensatore a ricadere dove viene separata e recuperata l'eventuale paraffina trascinata ed arrivano ad un condensatore dove avviene il recupero del 4-MAF grezzo che viene stoccato in un apposito serbatoio per essere poi inviato alla sezione di purificazione. L'acqua prodotta dalla reazione, decantata dalla fase organica, viene inviata a smaltimento.

I vapori prodotti dalla reazione si allontanano dal reattore e passano attraverso una colonna di rettifica posta sul cielo del reattore stesso. La testa della colonna è provvista di uno scambiatore a fascio tubiero, raffreddato con acqua termostata, dove avviene la separazione della paraffina che, condensata, ritorna al reattore. I vapori vengono condensati in un successivo scambiatore a fascio tubiero dove si separano gli incondensabili, costituiti essenzialmente da anidride carbonica, e tracce di acetone ed acido acetico. Sulla linea degli sfiati a valle di questa apparecchiatura è allocato un post-condensatore per garantire una migliore separazione dei prodotti dall'anidride carbonica che viene inviata ad abbattimento in uno scrubber ad acqua alcalina per idrossido di sodio. Lo scarico acquoso del sistema di abbattimento è inviato a trattamento. I prodotti recuperati nella sezione di post-condensazione, unitamente al condensato grezzo vengono inviati a stoccaggio.

Il condensato, costituito da 4-MAF grezzo (ca. 70% p di 4-MAF), viene raccolto in un serbatoio e, previa decantazione dell'acqua di reazione, inviato a purificazione.

Il chetone grezzo, contenuto nel serbatoio di stoccaggio, viene purificato mediante distillazione batch a circa 10 mmHg ed il prodotto purificato viene raccolto come frazione intermedia dopo la separazione dalla rimanente acqua nel grezzo, dall'acetone ed acido acetico. Le teste di distillazione vengono recuperate in sintesi; le code di distillazione, costituite dai sottoprodotti pesanti e da paraffine, vengono scaricate alla fine del batch di distillazione ed inviate a smaltimento.

## PROCESSO CICLOPROPILMETILCHETONE

codice attività IPPC 4.1(b)

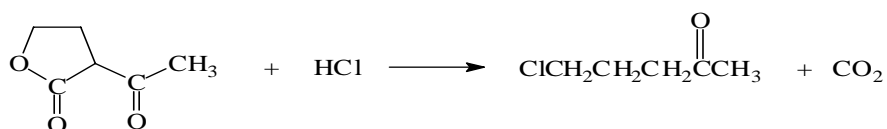
### prodotto 3.1.7

Il processo di produzione del ciclopropilmetilchetone (CPMK) viene condotto a partire da  $\alpha$ -acetil- $\gamma$ -butirrolattone (ABL) secondo le seguenti fasi:

- sintesi del 5-cloro-2-pentanone
- sintesi del ciclopropilmetilchetone
- purificazione del prodotto
- pretrattamento acque

#### Sintesi del 5-cloro-2-pentanone (CP)

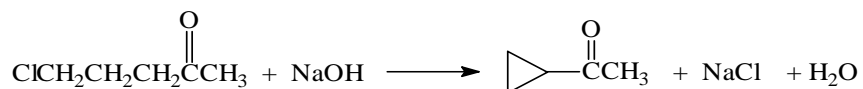
Per la sintesi del 5-cloro-2-pentanone è utilizzato il reattore 67R2. La reazione è effettuata in continuo, alimentando acido cloridrico al 31% in peso (stoccato nei serbatoi mobili 68V186A/B), in rapporto equimolecolare rispetto all'acetilbutirrolattone (stoccato nel serbatoio di stoccaggio 54S701), su un piede di HCl diluito, secondo il seguente schema:



La reazione è condotta a pressione atmosferica e alla temperatura di 105°C che viene raggiunta mediante circolazione di vapore nel semitubo esterno al reattore. I vapori di reazione passano attraverso la colonna di rettifica 67C5 che distilla l'azeotropo CP-acqua e dopo condensazione a 30°C in 67E9, giungono al decantatore 67V15. In 67E9 avviene anche la separazione della CO<sub>2</sub> prodotta che è successivamente abbattuta nella colonna a soda 67C2. La fase organica da 67V15, giunge allo stoccaggio 67T1; la fase acquosa arriva al polmone 67V4 e viene in parte reflussata in testa colonna 67C5, mentre il flusso rimanente è inviato a 67V3 per il trattamento di neutralizzazione.

#### Sintesi del ciclopropilmetilchetone

Il CPMK viene prodotto in discontinuo per reazione tra CP e soda diluita secondo il seguente schema:



Per la sintesi del CPMK si utilizza il reattore 67V6 (AISI 316L, volume = 5 m<sup>3</sup>). Dopo avere preparato un piede di soda in soluzione acquosa al 25%, il reattore viene messo in agitazione e la temperatura viene aumentata fino a 40°C, mediante immissione di vapore nel semitubo esterno. A condizioni raggiunte, l'alimentazione del CP viene effettuata in circa un'ora portando contemporaneamente il reattore alla temperatura di reazione di 90°C. In queste condizioni, i vapori dell'azeotropo CPMK-H<sub>2</sub>O, che distillano da 67V6, sono condensati nello scambiatore di testa 67E1, raffreddato con acqua di torre, e reflussati nel sistema di reazione. Terminata la maturazione della massa, il reattore è raffreddato a 30°C per permettere una migliore separazione delle fasi.

La fase acquosa, con l'1% in peso di CPMK, è trasferita al serbatoio delle acque di processo 67T102; la fase organica, con il 95% in peso di CPMK, è inviata al serbatoio di stoccaggio 67T3.

#### Purificazione del prodotto

La purificazione del CPMK grezzo viene effettuata in discontinuo ed a pressione atmosferica nel distillatore 67E103-67C1.



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

Il CPMK e l'acqua formano, in fase vapore, un azeotropo di minima di composizione (CPMK = 68% peso e acqua = 32% peso) che bolle alla temperatura di 88,5°C e che, dopo condensazione, smiscela in due fasi, contenenti entrambe il chetone. Poiché il CPMK nella caldaia di distillazione iniziale ha una concentrazione, rispetto all'acqua, superiore alla concentrazione azeotropica, dalla distillazione, in ordine di volatilità, si ottengono le seguenti frazioni:

1a frazione – azeotropo, che viene riciclata al reattore 67V6;

2a frazione – frazione intermedia, che viene stoccata in 67V24 per essere recuperata nel successivo batch di distillazione;

3a frazione – CPMK puro che viene stoccato nel serbatoio del prodotto finito 67T101.

Per recuperare completamente il CPMK presente nella carica iniziale, essendo le code di distillazione, contenenti le impurezze pesanti, ricche di prodotto, viene alimentata acqua demineralizzata alla caldaia in modo da recuperare ancora CPMK in fase azeotropica. La distillazione riprende nuovamente con recupero delle seguenti frazioni:

4a frazione – azeotropo che viene inviata a riciclo in un successivo batch di distillazione;

5a frazione – acqua contenente piccole quantità di CPMK che viene inviata a stoccaggio nel serbatoio delle acque di processo.

Quando il campionamento conferma l'assenza nel distillato del CPMK la distillazione si interrompe.

Le code di distillazione, prive di CPMK, e contenenti essenzialmente acqua e prodotti altobollenti, originati per parziale decomposizione termica del CPMK stesso, sono raccolte in isotank per essere inviate a smaltimento. Il prodotto finito dal serbatoio 67V10 è inviato al serbatoio di stoccaggio 67T101 e quindi venduto sfuso in isotank da 20 m3.

#### *Pretrattamento acque*

La fase acquosa ottenuta dalla sintesi del CP e contenente piccole quantità di HCl, viene stoccata nel serbatoio polmone 67V20 e deve essere neutralizzata con soda diluita. La neutralizzazione sarà effettuata in discontinuo in 67V3, dove il CP contenuto nella corrente si trasforma in CPMK. Raggiunte le condizioni di pH predeterminate la fase acquosa, contenente NaCl e CPMK, viene trasferita al serbatoio di stoccaggio delle acque di processo 67T102.

A fine campagna, prima di essere inviate a pretrattamento, tali acque di processo subiscono un ulteriore processo di purificazione che consente di recuperare azeotropicamente tutto il CPMK presente. L'apparecchiatura prevista per il trattamento delle fasi acquose è la sezione di distillazione già utilizzata per l'ottenimento del prodotto finito. Il refluo acquoso di risulta, privo di CPMK, è inviato all'impianto di equalizzazione-sedimentazione di stabilimento.

#### *Trattamento sfiati*

L'abbattimento della CO<sub>2</sub> proveniente dalla fase di reazione del CP è realizzato nello scrubber a soda 67C2.

Il lavaggio del gas di pressurizzazione di tutti i serbatoi utilizzati per la produzione è effettuato nelle due colonne in serie 67C3 e 67C4. Le colonne 67C3 e 67C4 ricevono lo sfiato della colonna di abbattimento 67C2. L'uscita della colonna 67C4 è collegata ad una batteria di filtri a carboni attivi.

Le acque di abbattimento delle colonne di lavaggio degli sgasi, prima di essere inviate a pretrattamento, sono alimentate al filtro a carboni attivi 67F2A/B.

## PROCESSO ESAIDROBENZOILCLORURO

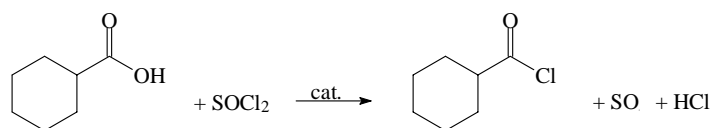
### codice attività IPPC 4.1(b)

#### prodotto 3.1.8

##### Sintesi

Nel reattore 67-R1 (vetrificato; volume = 2.5 m3 ca.), installato presso la Zona 1, precedentemente riscaldato mediante acqua termostata in camicia, viene caricato inizialmente l'acido esaidrobenzoico (AEB) da isotank con la pompa 67-P2. Una volta raggiunta la temperatura di sintesi (40÷50°C), si carica manualmente la dimetilformamide (DMF) con l'ausilio di un contenitore di carica (volume ca. 1 L) posto sopra il reattore.

Conclusa questa fase ha inizio l'alimentazione del cloruro di tionile (SOCl<sub>2</sub>) da isotank per monta-liquidi mantenendo il reattore in agitazione. Il catalizzatore della sintesi è rappresentato da cloruro di formamidinio ottenuto per reazione tra DMF e SOCl<sub>2</sub>.

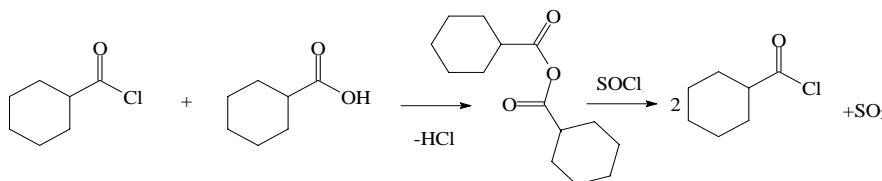


L'AEB reagisce con SOCl<sub>2</sub> per formare il prodotto esaidrobenzoilcloruro (EBCI) con sviluppo di anidride solforosa (SO<sub>2</sub>) e acido cloridrico (HCl).

La quantità di SOCl<sub>2</sub> alimentata è controllata e regolata in base alla capacità di abbattimento degli off-gas del sistema a valle della sintesi.

L'innesco della reazione è caratterizzato da un aumento della pressione nel reattore. Nel caso in cui l'innesco non si verifichi è necessario interrompere l'alimentazione dell'SOCl<sub>2</sub> e provvedere al carico di ulteriore DMF.

Nella massa avviene un'altra reazione che porta allo stesso prodotto, ma attraverso la formazione dell'anidride esaidrobenzoica.



Dopo aver alimentato la quantità prefissata di SOCl<sub>2</sub>, la massa di reazione viene lasciata in maturazione alla temperatura di sintesi per completare la conversione dell'anidride esaidrobenzoica a prodotto finito.

Per valutare la conversione dell'anidride esaidrobenzoica, è prelevato ed analizzato un campione da 67-R1. In presenza di AEB residuo fuori dalla specifica si deve riprendere l'alimentazione del SOCl<sub>2</sub>.

I gas in uscita da 67-R1 vengono raffreddati mediante gli scambiatori 67-E1 e 67-E2; il condensato ricade nel reattore mentre gli incondensabili passano al sistema di abbattimento finale.

A conversione completata, al fine di allontanare i gas di reazione (HCl ed SO<sub>2</sub>) disciolti nel liquido, il grezzo di reazione viene sottoposto ad uno stripping con azoto seguito da un riscaldamento a pressione ridotta.

Nel corso delle operazioni, oltre ai gas di reazione, viene allontanato anche il SOCl<sub>2</sub>.

La massa di reazione è quindi trasferita in un serbatoio mobile (isotank) per essere portata in Zona 2 per il trattamento sottovuoto e l'eventuale evaporazione: nel reattore 68-C130 la pressione è ridotta a 40 mbar assoluti azionando il gruppo da vuoto 68-PV167; mantenendo il sistema in agitazione e la temperatura a 60°C. Il trattamento ha lo scopo di allontanare le tracce di gas e di SOCl<sub>2</sub> rimasti nella massa liquida dopo il degassaggio con azoto.

A trattamento finito, si ripristina con azoto la pressione atmosferica nel reattore e si provvede al prelievo di un campione, dalla linea di mandata della pompa 67-P130, per la caratterizzazione. Qualora tutti i parametri di specifica



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

risultino rispettati, il prodotto è raffreddato ed inviato all'infustamento. In caso contrario è sottoposto alla fase di evaporazione. L'evaporazione è condotta sottovuoto in modo da ridurre la temperatura di ebollizione della massa e quindi limitare gli effetti di degradazione termica del prodotto (con conseguente colorazione).

Nel corso della distillazione i vapori attraversano la colonna 68-C130, avente la funzione di bloccare le schiume che si generano, vengono condensati nello scambiatore 68-E114 e inviati nell'accumulatore di riflusso 68-V118. Tramite la pompa il distillato viene riflussato e solo quando a specifica prelevato ed inviato a 68-V134 e da qui all'infustamento. Eventuali leggeri verranno inviati al serbatoio 68-V138.

#### *Trattamento sfiati ed effluenti liquidi*

Gli off-gas generati nel corso delle varie fasi e gli sfiati delle apparecchiature vengono abbattuti in controcorrente nella colonna 67-C2 (Tmax 50°C) dove circola acqua dal serbatoio 67-V12 mediante la pompa 67-P11. Un misuratore di densità (DT-1308), posto sulla linea di mandata della pompa regola lo spillamento di soluzione acida, mentre il reintegro di acqua avviene sotto controllo del livello (LIC-1313) del serbatoio 67-V12. Il calore sviluppato nel corso dell'assorbimento è smaltito dallo scambiatore 67-E7 raffreddato ad acqua di pozzo. La soluzione acida risultante viene stoccata nel serbatoio 67-V20; parte di esso verrà utilizzato per la neutralizzazione della soda libera contenuta negli effluenti della seconda colonna di abbattimento; il destino della parte residua viene stabilito in seguito ad una sua completa caratterizzazione.

I gas in uscita dalla prima colonna contenenti l'SO<sub>2</sub> e l'HCl non assorbito entrano nella colonna in controcorrente 67-C3 (Tmax 50°C) dove vengono abbattuti mediante una soluzione sodata al 10% o meno, predisposta nei serbatoi 67-V13 e 67-T1, di hold-up sufficiente all'esecuzione di un batch. Il calore generato nell'abbattimento è smaltito da uno scambiatore posto sulla linea di riciclo. Per far fronte a possibili inefficienze del sistema di abbattimento è previsto di utilizzare come ulteriore sicurezza la colonna 67-C4, dove viene fatta ricircolare soda al 10%.

La soluzione di abbattimento esausta a fine batch viene inviata a serbatoi di stoccaggio. A fine campagna, previa analisi, la soluzione di abbattimento esausta è additivata con ipoclorito di sodio per l'ossidazione dei solfiti a solfati. Successivamente viene eseguita la neutralizzazione della soda residua con parte della soluzione acida prodotto nella colonna di assorbimento dell'HCl. A trattamento ultimato, la soluzione è inviata all'impianto di equalizzazione-sedimentazione di stabilimento prima dell'invio al depuratore consortile.

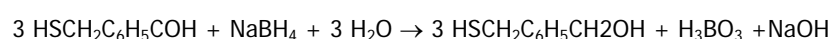
## **PROCESSO P-METILMERCAPTOBENZILCLORURO**

### **codice attività IPPC 4.1(b)**

#### **prodotto 3.1.9**

Nel reattore 67R1 vengono caricate acqua e soda 25%, in modo da ottenere una soluzione a pH 13 controllato per via potenziometrica. Dopo inertizzazione con flussaggio di azoto, viene avviato l'agitatore e aggiunto manualmente tramite tramoggia di carico il sodioboroidruro (NaBH<sub>4</sub>) granulare contenuto in sacchi da 10 kg. Il sodioboroidruro si scioglie nell'acqua basica presente in 67R1 comportando un leggero sviluppo di calore. Il controllo della temperatura viene assicurato mediante flusso di fluido frigorifero (paraffina C10-C13, mantenuta a 5°C dal gruppo frigorifero di reparto) in camicia.

Alla soluzione acquosa di NaBH<sub>4</sub> così ottenuta viene aggiunto toluene; si inizia quindi a dosare la p-metilmercaptobenzaldeide (HSCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COH) dal serbatoio 67V41. La reazione di riduzione:



è leggermente esotermica (130 kJ/mol di pMMBA) e viene condotta ad una temperatura di 20°C regolata mediante fluido refrigerante in camicia.

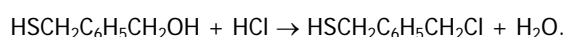


CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

Terminata l'aggiunta della pMMA e dopo maturazione, viene aggiunto acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) previo controllo analitico per eliminare ogni residuo di  $\text{NaBH}_4$ . Si degasa la massa con azoto, poi si lascia decantare ottenendo una fase acquosa ricca di sali ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , etc.) che si decanta nella parte inferiore ed una fase organica superiore.

La fase acquosa viene inviata ad un isotank per lo smaltimento. Alla fase organica rimasta nel reattore e contenente il p-metilmercaptobenzilalcol ( $\text{HSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ ) in soluzione con il toluene si aggiunge acqua demineralizzata. Dopo agitazione si decanta ottenendo una fase organica nella parte inferiore, che viene trasferita al serbatoio 67V4, ed una fase acquosa superiore che viene inviata ancora all'isotank dove è stata inviata in precedenza la fase acquosa.

Nel reattore 67R2 (vetrificato, capienza  $4 \text{ m}^3$ ) viene caricata una quantità predeterminata di acido cloridrico soluzione acquosa al 37%, quindi si inizia ad alimentare il pMMAIc in toluene dal serbatoio 67V4 con controllo di portata per ottenere il p-MetilMercaptoBenzilCloruro (pMMBC  $\text{HSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ):



La reazione viene effettuata a  $18^\circ\text{C}$ ; essendo debolmente esotermica ( $12,5 \text{ kJ/mol}$  di alcol), la temperatura viene mantenuta con regolazione manuale di acqua fredda in camicia e controllando il dosaggio del pMMAIc.

Dopo maturazione e decantazione, si invia la fase acquosa inferiore al serbatoio 67V20 passando attraverso il decantatore 67V31 che è dotato di pescante per assicurare lo sfioro dell'eventuale organico trascinato in 67R2 per caduta.

Per eliminare l'acido residuo si alimenta acqua demi in 67R2 mantenendo in agitazione per 1 ora a  $15^\circ\text{C}$ , quindi si decanta per lo stesso tempo.

La fase organica viene trasferita ad un serbatoio (67V3) mentre la fase acquosa viene inviata al decantatore (67V31) e, quindi, al serbatoio di stoccaggio (67V20).

La disidratazione del prodotto finale, si effettua distillando l'azeotropo toluene/acqua ad una temperatura di testa di  $25^\circ\text{C}$  e ad una pressione residua di  $60\div 70 \text{ mbar}$ . Dal 67V3 la fase organica ritorna nel 67R2 dove, alimentando acqua termostata a  $60^\circ\text{C}$  in camicia, si esegue la distillazione.

L'azeotropo viene condensato dallo scambiatore 67E9 con acqua a  $14^\circ\text{C}$  e viene raccolto in un serbatoio (67V1) dove viene separata la fase acquosa inferiore da quella toluenica superiore.

La fase acquosa inferiore viene scaricata nel serbatoio 67V20; la fase organica toluenica viene riciclata al batch successivo.

Nel reattore 67R2 rimane il prodotto finito p-metilmercaptobenzilcloruro in toluene (ca. 30%) con solo tracce residue di acqua e di HCl; il prodotto viene infustato in fusti da 210 litri o in cisternette da 1000 litri.

## **PROCESSO BENZIDROLO**

### **codice attività IPPC 4.1(b)**

#### **prodotto 3.1.10**

Nel reattore 67R1, dopo bonifica con azoto, vengono caricati toluene ( $\text{PhCH}_3$ ) dal serbatoio di stoccaggio T2, alcol metilico ( $\text{CH}_3\text{COH}$ ) dal serbatoio di reparto 67V4 e sodio metilato ( $\text{CH}_3\text{CONa}$ ) al 30% da fusti.

Dopo verifica da parte dell'operatore del pH basico della soluzione, viene avviato l'agitatore e aggiunto manualmente, tramite tramoggia di carico, il sodio boroidruo granulare contenuto in sacchi da 10 kg. La dispersione del sodio boroidruo ( $\text{NaBH}_4$ ) in fase metanolica comporta un leggero sviluppo di calore, che viene controllato mediante raffreddamento in camicia con acqua di rete mantenendo la temperatura a ca  $20^\circ\text{C}$ .

Vengono poi aggiunte aliquote discrete di benzofenone ( $\text{PhCOPh}$ ), caricato manualmente mediante tramoggia.

Al termine delle aggiunte la miscela viene lasciata in maturazione per ca 4 ore per il completamento della reazione di produzione del benzidrolo ( $\text{PhCHOHP}$ ):





CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

Sia durante la fase di dissoluzione del sodioboroidruro che nella riduzione del benzofenone e nella fase di spegnimento della reazione, si sviluppano lievi quantità di idrogeno che sono convogliate a camino.

Lo spegnimento della reazione avviene con aggiunta di acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) e di acqua per eliminare completamente ogni residuo di sodioboroidruro presente in soluzione. Lo spegnimento viene condotto alla temperatura di  $25^\circ\text{C}$  ed al termine viene degasata la massa con azoto per eliminare l'idrogeno presente nel cielo del reattore e nella massa di reazione.

La soluzione di benzidrola dal reattore 67R1 viene movimentata a circa  $20^\circ\text{C}$  mediante isotank al serbatoio di reparto 68V137 installato presso la zona 2, dove si aggiunge acqua per favorire l'allontanamento dell'alcol metilico con aumento della concentrazione di benzidrola che precipita in forma di aghi cristallini.

Successivamente il prodotto viene trasferito al filtro 68F104; il pannello che si forma viene lavato ancora con acqua per eliminare tracce di sali organici.

Le acque madri, ricche di organico sono trasferite al serbatoio 68V113 insieme alle acque di lavaggio, quindi sono inviate ad apposito isotank per lo smaltimento esterno.

La massa filtrata è scaricata in cisternette adibite da  $1\text{ m}^3$  dalle quali viene scaricata nell'essiccatore 68D101. L'essiccamento, sotto vuoto spinto a temperatura di  $50^\circ\text{C}$ , è protratto fino a che il contenuto di acqua nel benzidrola è inferiore allo 0,5%. Il prodotto viene venduto in confezioni da 50 kg.

## **PROCESSO ISOSERINOLO**

### **attività non IPPC**

#### **prodotto 3.1.11**

Presso la zona 1 viene eseguita la distillazione di una miscela grezza contenente una concentrazione di isoserinolo (2-amino-1,3-propanediolo) variabile, in funzione della concentrazione di acqua, tra il 90% e il 95%. Dopo la distillazione si ottiene una soluzione contenente oltre il 99% di isoserinolo. La miscela grezza giunge nella sezione contenuta in isotank riscaldati.

La purificazione dell'isoserinolo avviene mediante distillazione della miscela grezza sotto vuoto ( $10\div 20\text{ mbar}$ ), in una colonna a riempimento strutturato.

Il contenuto dell'isotank, caricato in caldaia, viene distillato producendo isoserinolo con purezza superiore al 99%. L'isoserinolo puro, raccolto in un apposito serbatoio di stoccaggio, viene infustato, mentre le frazioni leggera e pesante vengono raccolte in fusti da 200 l o in cisternette da 1000 l.

Il batch inizia caricando da isotank, mediante pompa o per aspirazione sottovuoto, la soluzione grezza nella caldaia 67E103. Dopo distillazione dell'acqua a circa  $70^\circ\text{C}$  e 300 mbar, la pressione viene abbassata a 50 mbar e si raccolgono altri prodotti leggeri miscelati all'acqua. Infine si porta la pressione a 20 mbar per distillare l'isoserinolo. Una prima frazione viene inviata al serbatoio prodotto non a specifica (67V24), poi quando la temperatura e la pressione indicano i valori attesi, l'isoserinolo viene inviato – previo controllo analitico – al serbatoio di accumulo (67V9).

La frazione di isoserinolo viene raccolta fino a che le condizioni si mantengono stazionarie, dopo di che il flusso di distillato viene interrotto e ciò che resta in caldaia è la frazione pesante che viene scaricata in fusti.



## PROCESSO BIODIESEL

codice attività IPPC 4.1(b)

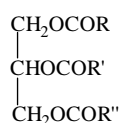
prodotti 3.2.1 ÷ 3.2.1.1

Il processo produttivo per l'ottenimento di Biodiesel è suddiviso in quattro principali fasi:

- Produzione dell'estere metilico grezzo e del coprodotto glicerina
- Purificazione dell'estere metilico per ottenere Biodiesel
- Purificazione della glicerina
- Recupero del metanolo

### *Produzione dell'estere metilico e del coprodotto glicerina*

Gli oli ed i grassi sono gli esteri degli acidi grassi superiori con la glicerina (gliceridi), presenti in natura negli organismi animali e vegetali. I gliceridi presenti sono costituiti da trigliceridi di formula generale:

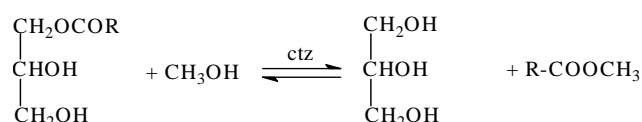
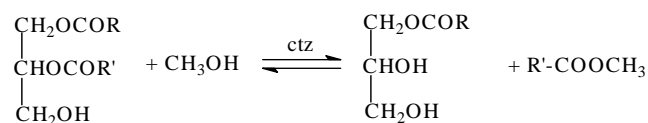
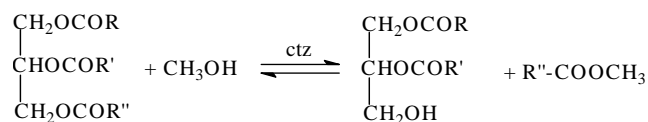


I radicali R, R' ed R'' possono essere tra loro uguali (trigliceridi semplici) o differenti (trigliceridi misti). In natura, specie nei semi, sono più frequenti i gliceridi misti. Il numero di trigliceridi possibili, misti o semplici, potrebbe essere molto grande dato l'elevato numero di acidi grassi, saturi o insaturi, esistente in natura, ma in realtà negli oli e nei grassi questo numero si riduce notevolmente perché gli acidi grassi presenti sono relativamente pochi e, salvo poche eccezioni, sono a catena lineare ed a numero pari di atomi di carbonio (da 12 a 18). Quelli con numero superiore od inferiore sono di solito presenti in piccole percentuali.

Industrialmente esistono quattro processi per ridurre l'alta viscosità di un olio vegetale per renderlo utilizzabile nei comuni motori diesel: miscelazione con il diesel da petrolio, pirolisi, microemulsione con solvente e successivo mescolamento con diesel da petrolio e transesterificazione. Solo l'ultimo processo permette di ottenere, dopo opportuna purificazione, il prodotto denominato Biodiesel.

Nella reazione di transesterificazione (o alcoolisi) una mole di trigliceride reagisce con tre moli di alcool a basso peso molecolare (solitamente metanolo, CH<sub>3</sub>OH) per dare una mole di glicerina e tre moli del rispettivo estere alchilico dell'acido grasso. Il processo è una sequenza di tre reazioni di equilibrio, nelle quali il trigliceride è convertito in digliceride, poi in monogliceride ed infine in glicerina. In ogni step è consumata una mole di alcool ed è prodotta una mole di estere. Il processo, catalizzato da basi forti, come potassa (KOH) o sodio metilato (NaOCH<sub>3</sub>), viene condotto ad una temperatura tra 40 e 65 °C, a seconda del tipo di catalizzatore utilizzato.

Le tre reazioni che costituiscono il processo possono essere così schematizzate:

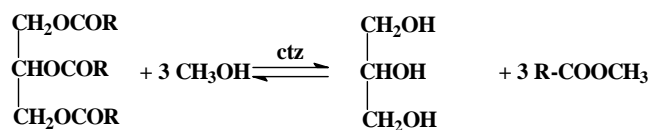


Globalmente l'intero processo può essere riassunto nella seguente equazione:

**descrizione attività e processi dello stabilimento**



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa



Industrialmente per massimizzare la conversione del trigliceride si opera con un eccesso di metanolo (2:1 molare).

Un ulteriore ed importante vantaggio del processo di transesterificazione è legato al recupero dei prodotti in quanto, a fine sintesi, i due principali componenti, la glicerina e l'estere metilico, non sono tra loro miscibili e formano due fasi separate – una fase superiore esterea, ed una fase inferiore glicerolica. Se necessario, l'efficacia della separazione può essere aumentata rimuovendo l'eccesso di metanolo utilizzato, dopo opportuno spegnimento del catalizzatore mediante neutralizzazione con acido acetico.

Per quel che riguarda la materia prima da esterificare, gli oli vegetali più comunemente utilizzati a livello industriale sono quelli ottenuti dalla spremitura dei semi di colza, di soia, di girasole e di palma. Altri grassi, così come gli oli esausti di frittura ed i grassi animali, trovano minore applicazione.

La resa del processo dipende sensibilmente dalla qualità dell'olio utilizzato. Gli oli vegetali principali differiscono tra loro per alcuni parametri quali il numero di iodio (indice del grado di insaturazione dell'acido grasso), la stabilità all'ossidazione, la stabilità a freddo, il grado di acidità (indice della presenza di acidi grassi liberi). Nella transesterificazione oltre al grado di acidità, un altro fattore critico è rappresentato dal grado di umidità dell'olio. Questi due parametri, infatti, sono direttamente correlati alla formazione di saponi (sottoprodotti) più o meno favoriti a seconda della tipologia di catalizzatore utilizzato e della temperatura di reazione.

L'olio ottenuto dalla spremitura dei semi di colza rappresenta la materia prima più idonea alla transesterificazione con metanolo, sia per ragioni legate all'economicità del processo (basso costo e alta disponibilità) sia per le caratteristiche chimiche (grado di insaturazione). Il prodotto finito ottenuto da quest'olio vegetale offre prestazioni eccellenti in termini di caratteristiche di combustione, stabilità all'ossidazione e alle basse temperature. Ottime prestazioni sono offerte anche da Biodiesel ottenuto a partire da opportune miscele dei principali oli vegetali.

La produzione industriale di Biodiesel, che Caffaro intende avviare prevede l'utilizzo di oli vegetali, soprattutto oli di soia, colza, girasole e palma.

#### *Purificazione dell'estere metilico per ottenere BIODIESEL*

Al termine della reazione di transesterificazione e dopo l'evaporazione dell'eccesso di metanolo, utilizzato per massimizzare la conversione e recuperabile in un batch successivo di sintesi, la fase glicerolica pesante viene separata dalla fase esterea leggera per decantazione ed inviata alla sezione di purificazione descritta successivamente. L'estere metilico grezzo deve essere sottoposto ad un trattamento di purificazione necessario per rendere il prodotto utilizzabile come biocarburante, denominato Biodiesel.

La purificazione del metilestere prevede un'ulteriore fase di neutralizzazione/lavaggio e successivo trattamento di disidratazione.

Lo step di neutralizzazione/lavaggio corrisponde ad un trattamento dell'estere con una soluzione acquosa di acido citrico. L'utilizzo dell'acido citrico consente di neutralizzare i residui di catalizzatore ed eliminare le tracce di saponi che si sono formati nella reazione di transesterificazione. I saponi, infatti, reagiscono, con l'acido per formare acidi grassi e sali, solubili in acqua.

I sali vengono rimossi durante il lavaggio con acqua, mentre gli acidi grassi rimangono nella fase esterea. Il lavaggio con acqua permette anche di eliminare dall'estere le contaminazioni di glicerina e metanolo. La separazione della fase acquosa dalla fase esterea avviene per centrifugazione. Dopo l'operazione di lavaggio, le tracce di metanolo ancora disciolto e di acqua sono rimosse dall'estere mediante disidratazione sotto vuoto.



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

A fine disidratazione e dopo opportuna caratterizzazione, il prodotto ottenuto è il cosiddetto BIODIESEL, che risponde alla norme europee, EN14213 (utilizzo per riscaldamento) e EN14214 (utilizzo per autotrazione) e può essere utilizzato come biocarburante.

#### *Purificazione della glicerina*

La fase glicerolica, separata per decantazione dalla fase esterea, contiene, oltre alla glicerina, metanolo, tracce di catalizzatore e saponi. Questa fase deve essere sottoposta ad un processo di purificazione per la eliminazione del metanolo mediante un trattamento di disidratazione sotto vuoto.

#### *Recupero del metanolo*

Con la sequenza di operazioni fin qui riportata vengono generate tre correnti di metanolo di risulta rispettivamente dalla transesterificazione, dalla disidratazione dell'estere metilico e dalla disidratazione della glicerina. Ad eccezione della prima corrente nella quale, se non è presente umidità introdotta con le materie prime o con il catalizzatore, il metanolo prodotto è anidro e può rientrare in ciclo senza purificazione, il metanolo contenuto nelle altre due correnti, per essere riciclato, deve necessariamente subire una rettifica per portare il tenore di umidità al valore desiderato (max. 0,1%). La purificazione del metanolo viene effettuata mediante distillazione a pressione atmosferica.

Le code di distillazione, contenenti essenzialmente acqua e tracce di organici (essenzialmente metanolo) sono inviate ad ulteriore trattamento per distillazione dalla quale gli organici leggeri, allontanati di testa, sono raccolti per essere inviati a smaltimento e le acque reflue sono inviate all'impianto di equalizzazione-sedimentazione, dopo passaggio su filtri a carbone attivo.

## **PROCESSO DIETILCHETONE**

### **codice attività IPPC 4.1(b)**

#### **prodotto 3.2.2**

Il dietilchetone (DEK  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ ) è un intermedio dell'industria chimica, solitamente utilizzato come solvente per la produzione di prodotti farmaceutici e nel campo dei pesticidi.

Il dietilchetone si ottiene per decarbossilazione dei sali di manganese dell'acido propionico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ) a  $300^\circ\text{C}$ , utilizzando un solvente ausiliario per la dispersione della specie catalitica. Il catalizzatore è costituito da composti di manganese bivalente disperso in un taglio di paraffine lineari altobollenti; la sintesi avviene in continuo, la purificazione del prodotto viene effettuata per distillazione batch.

L'acido propionico a temperatura ambiente viene alimentato in continuo al reattore di chetonizzazione che contiene la massa catalitica costituita da manganese bivalente disperso in paraffine a  $300^\circ\text{C}$ .

Il grezzo di reazione è costituito da un condensato bifasico la cui fase leggera (organica) è costituita da chetone, acqua, acido propionico non reagito e sottoprodotti. La fase acquosa è costituita essenzialmente da acqua e viene separata dalla fase organica per decantazione e inviata a smaltimento.

La fase organica viene stoccata in attesa di essere sottoposta a purificazione per distillazione a pressione atmosferica.

Il sistema liquido-vapore dietilchetone-acqua è caratterizzato in fase vapore dalla presenza di un azeotropo di minima temperatura che bolle a  $82^\circ\text{C}$  e che, dopo condensazione a temperatura ambiente, condensa e smiscela in due fasi di composizione:

	fase leggera	fase pesante
Dietilchetone	97,7%	3%
Acqua	2,3%	97%



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

La prima frazione, inviata a smaltimento, è costituita dall'acqua raccolta tutta come fase pesante riflussando, in testa colonna, tutta la fase leggera smiscelata dalla condensazione dell'azeotropo. La seconda frazione raccolta è costituita dallo spurgo di sottoprodotti leggeri (soprattutto metiletilchetone) che viene prelevato a 85°C.

Il dietilchetone viene recuperato come terza frazione ad una temperatura di 102°C, quindi si termina la distillazione, si scaricano le code e si inviano a smaltimento.

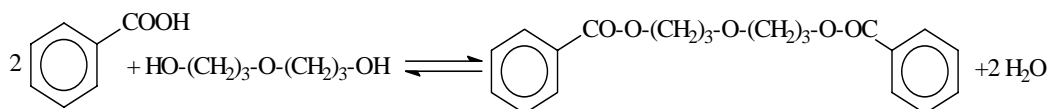
## PROCESSO ESTERI BENZOICI (FREEFLEX)

codice attività IPPC 4.1(b)

### prodotto 3.2.3

#### Reazione di esterificazione

Il Freeflex DPG si ottiene per reazione tra l'acido Benzoico (AB) ed il dipropilenglicole (DPG), in un processo discontinuo, secondo la seguente reazione:



L'esterificazione è una reazione di equilibrio: per raggiungere alti valori di conversione delle materie prime è necessario rimuovere dall'ambiente di reazione l'acqua formata, che rappresenta il componente più volatile. La reazione, sostanzialmente atermica, viene condotta in presenza di un catalizzatore: alcolato di titanio (IV) CTZ.

L'acido benzoico (AB) viene alimentato al reattore di sintesi 68-R102 mediante tramoggia 68V126 e linea di trasferimento al reattore; il dipropilenglicole (DPG) viene prelevato dal relativo serbatoio di stoccaggio 68T102 e caricato nel reattore mediante pompa 68P158. A carico completato il reattore viene messo in agitazione ed in riscaldamento. Mantenendo il reattore in polmonazione di azoto, necessario per impedire che la massa di reazione venga a contatto con l'ossigeno atmosferico, causa di degradazione chimica del prodotto finale, la temperatura del sistema viene portata al valore di 180°C, soglia alla quale viene aggiunto il catalizzatore. Il CTZ, prelevato dal relativo serbatoio di stoccaggio, viene alimentato nel reattore da linea di carico liquidi sotto flusso di azoto.

L'acido benzoico è il componente aggiunto in eccesso, pari a circa 3%-5% molare in eccesso rispetto allo stechiometrico; il CTZ rappresenta circa lo 0.1% in peso sulla massa a fine carico.

Dopo il carico del catalizzatore la temperatura viene portata al valore di reazione pari a circa 230-240 °C. In tali condizioni la reazione è innescata, l'acqua inizia a distillare, il sistema viene messo a riflusso totale e, a condizioni di regime raggiunte, si avvia il prelievo dell'acqua che, dopo condensazione viene raccolta.

Il gas inerte di polmonazione, contenente tracce di organico, è inviato ad abbattimento nella sezione di trattamento sfiati dell'impianto multifunzionale.

Operando con la procedura indicata la reazione viene portata a completamento; la conversione attesa dell'acido benzoico è superiore al 90%.

#### Purificazione del prodotto finito

Al termine della fase di esterificazione l'estere benzoico deve essere sottoposto ad un trattamento finale di purificazione suddiviso essenzialmente in due fasi: decolorazione e filtrazione.

Il primo trattamento ha lo scopo di decolorare il prodotto formato che, durante la sintesi, tende ad acquisire una colorazione leggermente scura; la filtrazione è necessaria per separare il prodotto finale dall'agente decolorante, costituito da sodio carbonato (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e dal catalizzatore esausto.



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

Il prodotto solido recuperato dalla sezione di filtrazione, dopo raccolta in appositi fustini, viene inviato a smaltimento presso ditte autorizzate.

Il Freeflex DPG così ottenuto è inviato al serbatoio di stoccaggio e da questo alla fase di confezionamento.

Il prodotto finito viene venduto sfuso in isotank da 20 m<sup>3</sup> o cisternette da 1000 litri.

## **PROCESSO ACIDO CICLOESANDIACETICO MONOAMMIDE**

### **codice attività IPPC 4.1(b)**

#### **prodotto 3.2.4**

Il processo è caratterizzato dalla trasformazione dell'acido cicloesandiacetico nella corrispondente anidride per reazione con anidride acetica in toluene. La parte d'impianto della sezione impegnata nella formazione dell'anidride dell'acido cicloesandiacetico viene anidrificata con acetone, che è inviato allo smaltimento esterno.

Successivamente viene effettuato l'avvinamento con toluene, con riscaldamento "a ricadere" nel reattore 68R101; il reattore viene quindi raffreddato a temperatura ambiente e scaricato. Il toluene di risulta viene inviato allo smaltimento esterno.

Dopo il carico dell'acido cicloesandiacetico in toluene, si porta la temperatura del reattore a circa 80°C, quindi viene aggiunta l'anidride acetica. Con il procedere dell'aggiunta la massa di reazione si fluidifica fino a dissoluzione completa.

Dopo una breve maturazione ed un controllo dell'avvenuta completa dissoluzione dell'acido cicloesandiacetico, si distilla l'acido acetico che si è formato nella reazione.

L'acido acetico distilla come azeotropo insieme al toluene; il reattore viene messo sotto vuoto (ca. 230 mbar) e riscaldato con vapore in camicia mantenendo la temperatura interna a ca. 70°C (la composizione dell'azeotropo a queste condizioni è pari a 75% toluene e 25% acido acetico). I vapori vengono condensati in 68V138 ed inviati ai serbatoi ex-benzaldeide (57V209A/B/C). La massa contenente l'anidride dell'acido cicloesandiacetico e toluene viene inviata nel serbatoio di stoccaggio 68V113 dove viene mantenuta ad una temperatura di 60°C (sotto i 50°C c'è il rischio di cristallizzazione dell'anidride). Nel reattore 68R104 viene caricata una soluzione acquosa di ammoniacale al 20%.

La temperatura della soluzione ammoniacale viene portata a 10°C; quindi, si inizia il dosaggio dell'anidride in toluene da 68V113. Tutta la massa derivante dalla prima reazione viene aggiunta. Durante l'aggiunta la temperatura in 68R104 viene lasciata salire fino a 22°C e poi mantenuta con acqua frigo in camicia al reattore; eventualmente si può utilizzare anche il serpentino interno.

Dopo un periodo di maturazione, si effettua l'analisi per verificare la conversione dell'anidride cicloesandiacetica; ad esito positivo si ferma il raffreddamento e la massa viene lasciata decantare, la fase pesante acquosa contenente il prodotto viene inviata al reattore 68R105, mentre la fase leggera organica viene inviata ai serbatoi ex-benzaldeide 57V209A/B/C.

La fase pesante viene caricata in 68R105 dove viene messa sotto vuoto massimo e riscaldata a 45°C con vapore in camicia, allontanando tracce di ammoniacale (derivanti dalla precedente reazione) e di toluene (derivanti dalla non perfetta decantazione). Dopo 3 ore si ripristina la pressione atmosferica con azoto e, mantenendo la temperatura interna a circa 45°C, si diluisce con acqua demineralizzata.

Si procede quindi con la cristallizzazione per aggiunta di acido cloridrico 32%. La sospensione viene trasferita nel serbatoio agitato 68V142 e ivi mantenuta ad una temperatura di circa 45°C.

Dal serbatoio 68V142 la sospensione viene alimentata sul filtro 68F116 dove il pannello viene lavato con acqua per eliminare sali inorganici (essenzialmente cloruro d'ammonio) che renderebbero il prodotto fuori specifica.

Le acque madri e le acque di lavaggio vengono raccolte in 68V136 e parzialmente riciclate in 68V142.

Il pannello umido viene scaricato in sacconi da cui viene poi caricato in essiccatore 68D101.

L'essiccamento viene effettuato in 68D101 ad una temperatura di 65-70°C al vuoto massimo (30 mbar).



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

Il prodotto ottenuto, raffreddato, viene scaricato e confezionato in sacconi da 1 m3.

Le acque madri e le acque di lavaggio raccolte in 68V136 vengono inviate in 68V107 dove vengono neutralizzate con soda 25% in controllo di pH.

## **PROCESSO 6-METIL-NICOTINATO DI CALCIO**

### **codice attività IPPC 4.1(b)**

#### **prodotto 3.2.5**

Il processo prevede l'ossidazione della 2-metil-5-etilpiridina a sale di potassio dell'acido 6-metil-nicotinico mediante permanganato di potassio. Il sale di potassio viene poi trasformato in sale di calcio mediante scambio con cloruro di calcio.

Nel reattore R104 viene caricata da fusti la metil-etil-piridina, mettendo sotto vuoto il reattore. Ripristinata la pressione con azoto, viene caricata acqua demineralizzata. La massa viene riscaldata, mediante vapore in camicia e nel serpentino interno, fino a ca 35°C sotto agitazione, per incrementare la solubilità della metil-etil-piridina in acqua.

Viene poi aggiunto il permanganato di potassio, solido approvvigionato in fusti, dalla tramoggia V159. Dopo aver effettuato l'ultima carica di permanganato di potassio, si mantiene in agitazione la massa di reazione dopo di che si raffredda a temperatura ambiente.

La massa di reazione viene trasferita al serbatoio polmone agitato V142 e da qui alimentata al filtro F116. Dal filtro le acque madri fluiscono al serbatoio V120 ed il pannello di biossido di manganese viene scaricato in sacconi, dopo un doppio lavaggio con acqua demineralizzata.

Le acque madri raccolte nel serbatoio V120 vengono inviate al reattore R105.

Le acque madri dalla filtrazione del biossido di manganese, che contengono il sale di potassio dell'acido 6-metil-nicotinico, vengono concentrate nel reattore R105 mediante riscaldamento ed evaporazione della metil-etil-piridina presente in eccesso e di parte dell'acqua.

La soluzione dal serbatoio V120 viene portata ad ebollizione mediante riscaldamento con vapore in camicia e nello scambiatore E122. Si ottiene dapprima un azeotropo acqua/metil-etil-piridina, che viene raccolto in una tanica dopo condensazione nello scambiatore E123. L'azeotropo si smiscela in due fasi e la fase ricca in metil-etil-piridina può essere riciclata al batch successivo. Infine, si devia il condensato, costituito praticamente da sola acqua, al serbatoio V182, dal quale può essere riciclato al reattore R104 al posto dell'acqua demineralizzata od essere inviato a smaltimento.

Completata la concentrazione, la soluzione in R105 viene raffreddata fino a 90°C, lo scambiatore E123 viene portato nella configurazione a ricadere e viene alimentata al reattore R104 una soluzione di acido cloridrico. L'acido cloridrico reagisce con le sostanze disciolte nella soluzione con sviluppo di anidride carbonica che viene inviata al sistema di abbattimento.

L'aggiunta di acido cloridrico continua fino ad avere nella soluzione un pH pari a 6, poi si raffredda fino a 40÷50°C e si trasferisce al serbatoio agitato V137. Qui viene alimentata una soluzione di cloruro di calcio per la cristallizzazione del prodotto che rimane sospeso nella massa di reazione sotto agitazione.

Al termine, il pH viene portato al valore di 9 mediante aggiunta di soda caustica, dopo di che si raffredda la massa a 15÷20°C.

La sospensione di 6-metil-nicotinato di calcio viene separata dalle acque madri mediante centrifugazione in X101.

Il prodotto centrifugato viene lavato tre volte con acqua demineralizzata e tre volte con alcol metilico, dopo di che viene scaricato nel contenitore mobile X184.

Il prodotto finito, che contiene il 6÷7% di liquido, viene trasferito in fusti e stoccato in magazzino.



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

## PROCESSO 4-CLORO-4'-IDROSSIBENZOFENONE

**codice attività IPPC 4.1(b)**

### prodotto 3.2.6

Il 4-cloro-4'-idrossi-benzofenone viene ottenuto per reazione tra fenolo e 4-cloro-benzotricloruro e successiva idrolisi con acqua, in presenza di cloruro ferrico.

Come solvente della reazione può essere impiegato 1,2-dicloroetano o, in alternativa, 1,1,2,2-tetracloroetano.

Il primo stadio per l'ottenimento del prodotto consiste nella preparazione di una premiscela ottenuta aggiungendo ad un piede di 1,2-dicloroetano, solvente di reazione, il cloruro ferrico. Si raffredda quindi il reattore a 0°C e si alimenta il 4-cloro-benzotricloruro, sotto agitazione e sotto flusso di azoto.

Durante questa fase si forma un complesso 1:1 fra cloruro ferrico e 4-cloro-benzotricloruro e si sviluppano piccole quantità di acido cloridrico gassoso che vengono convogliate ad abbattimento.

Dopo agitazione si aggiunge una soluzione di fenolo in 1,2-dicloroetano, mantenendo sempre il sistema a 0°C (tramite ricircolo della miscela di reazione in due scambiatori in serie). In queste condizioni si verifica la reazione tra il fenolo e il 4-cloro-benzotricloruro con formazione dell'intermedio 4-cloro-4'-idrossi- $\alpha,\alpha$ -dicloro-difenilmetano e sviluppo di acido cloridrico in fase gassosa.

La miscela di reazione viene, a questo punto, sottoposta ad idrolisi con acqua che viene aggiunta al sistema nell'arco di alcune ore e mantenendo la temperatura sempre a 0°C. In questo stadio della sintesi il 4-cloro-4'-idrossi- $\alpha,\alpha$ -dicloro-difenilmetano si idrolizza a 4-cloro-4'-idrossi-benzofenone, che comincia a precipitare, con contemporaneo sviluppo di acido cloridrico in fase gas e liberazione di cloruro ferrico che, fino a quel momento, è presente nel sistema in forma complessata. Il precipitato è formato da minuti cristalli di colore rosso-arancio.

Terminata la fase di reazione la massa si presenta eterogenea e formata da:

precipitato grezzo di 4-cloro-4'-idrossi-benzofenone;

- fase pesante di 1,2-dicloroetano contenente fenolo e sottoprodotti;
- fase leggera acquosa contenente il ferro tricloruro, acido cloridrico e tracce di organico.

Il precipitato viene recuperato per centrifugazione e lavato ripetutamente con acqua per eliminare il solvente e l'acidità.

Le acque del primo lavaggio, unitamente alla fase acquosa acida per l'acido cloridrico e contenente cloruro ferrico, vengono sottoposte a trattamento stripping per purificarle dell'eventuale organico.

La fase organica, decantata dalla fase acquosa e costituita essenzialmente dal solvente di reazione e da sottoprodotti, viene sottoposta a distillazione per recuperare l'1,2-dicloroetano da riciclare in sintesi, previa neutralizzazione con bicarbonato sodico.

Il prodotto grezzo lavato viene raccolto in fusti e purificato per cristallizzazione, che si effettua utilizzando, come solvente, alcol metilico all'85% (peso) in acqua.

Il solido precipitato viene recuperato per centrifugazione e quindi sottoposto a lavaggio con acqua. Il pannello di prodotto umido viene inviato alla sezione di essiccamento.

Il prodotto finito secco viene raccolto in un serbatoio per solidi ed infine confezionato ed inviato a magazzino.

Le acque madri di cristallizzazione, unitamente alle acque di lavaggio del pannello umido, vengono sottoposte a distillazione in discontinuo per recuperare l'alcol metilico puro da riutilizzare nelle cristallizzazioni successive.

Le code di distillazione vengono in parte riciclate al reattore di cristallizzazione finché le impurezze restano a valori di concentrazione accettabili, in parte inviate a smaltimento.

## PROCESSO DIBENZILCHETONE

**codice attività IPPC 4.1(b)**





CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

### **prodotto 3.2.7**

Il dibenzilchetone si ottiene per decarbossilazione con sali di manganese dell'acido fenilacetico. La sintesi viene effettuata in continuo ad una temperatura di 300°C; la distillazione del prodotto viene effettuata in discontinuo e sottovuoto.

L'acido fenilacetico viene alimentato fuso in continuo al reattore di chetonizzazione che contiene la massa catalitica a 300°C.

Il grezzo di reazione è costituito da un condensato bifasico: una fase acquosa ed una fase organica. La fase organica contiene dibenzilchetone (92÷96% in peso), sottoprodotti, acido fenilacetico non reagito e tracce di acqua. La fase acquosa, costituita da acqua contenente tracce di acido fenilacetico e chetone, viene inviata a smaltimento.

La massa catalitica a fine reazione contiene ossido di manganese (MnO), sottoprodotti organici, acido fenilacetico non reagito e dibenzilchetone. Il recupero del chetone non può essere effettuato per distillazione direttamente sulla massa catalitica a causa della presenza di sali di manganese bivalente che causerebbero forti incrostazioni e per tale ragione la massa catalitica viene preventivamente trattata con acido solforico in soluzione al 25% peso a temperatura ambiente.

Dalla reazione si originano due fasi: una acquosa pesante contenente manganese solfato in soluzione, l'altra organica leggera costituita essenzialmente da dibenzilchetone.

La fase acquosa viene smaltita, previa neutralizzazione, la fase organica viene distillata per recuperare il chetone.

La purificazione del dibenzilchetone viene effettuata mediante distillazione in discontinuo ad una pressione di 20 mmHg. La prima frazione raccolta, a circa 200 mmHg, è costituita dall'acqua presente nel grezzo. La seconda frazione, recuperata tra 93°C e 188°C (testa colonna) a 20 mmHg, è costituita essenzialmente da acido fenilacetico non reagito in miscela con il dibenzilchetone.

Il prodotto puro distilla ad una temperatura di 190°C con 20 mmHg di pressione.

Le code di distillazione, costituite da sottoprodotti, vengono scaricate ed inviate a smaltimento.

### **Blow down e sistemi di abbattimento della sezione Multifunzionale 2**

Il sistema di abbattimento raccoglie gli sfiati provenienti dalle polmonazioni e i vapori o i gas provenienti dagli scarichi delle valvole di sicurezza della zona 2.

È costituito da un condensatore di vapori (68E116) interno ad un serbatoio di blow down (68V135), da una colonna di lavaggio degli incondensabili (68C106) in AISI304 con riempimento di anelli metallici e da un sistema di adsorbimento a carboni attivi (68F105A/B).

Un ventilatore di coda mantiene la sezione in leggera depressione.

La colonna 68C106 è divisa in due tronchi: il primo è bagnato con una soluzione di soda caustica, in circolazione attraverso un circuito esterno con refrigerante, mentre il secondo è bagnato con acqua.

Quando il tipo di processo lo richiede, a monte della colonna 68C106, viene collegata la colonna 68C102 (rivestita in PTFE con riempimento di anelli in ceramica) che è adatta per l'abbattimento di sostanze organiche ed inorganiche e di acidi forti.

Il fluido di abbattimento utilizzato nella colonna 68C102 è una soluzione di soda caustica in acqua.



### Serbatoi di stoccaggio

I serbatoi di stoccaggio della sezione sono dedicati al deposito delle sostanze (materie prime o prodotti) necessari alla campagna di produzione in corso. Le sostanze non sono mai stoccate in nella sezione contemporaneamente, ma sono presenti solamente quelle relative ad una specifica campagna produttiva. Per esempio l'1,2-dicloroetano e l'1,1,2,2-tetracloroetano vengono stoccati entrambi nel serbatoio T104 e quindi l'esistenza del primo esclude quella del secondo.

Tutti i serbatoi della sezione Multifunzionale sono cilindrici verticali fuori terra, ognuno fornito di bacino di contenimento di dimensioni tali da raccogliere il contenuto del serbatoio in caso di rilascio. La sezione è fornita di due distinte aree di stoccaggio: una è dedicata alla zona n 1, l'altra alla zona n 2. In entrambe le zone i serbatoi vengono bonificati prima di essere utilizzati per sostanze diverse rispetto a quelle precedentemente contenute. Nella tabella di seguito, è riportata una sintesi della possibile utilizzazione dei serbatoi.

Zona	Sigla serbatoio	Capacità in m <sup>3</sup>	Sostanze stoccate
1	T2	52	toluene
2	T101	30	acido propionico o CPMK puro
2	T102	30	acque di processo
2	T103	30	metanolo
2	T104	30	1,2-dicloroetano o 1,1,2,2-tetracloroetano o ammoniaca sol. 25%
2	T105	30	ciclopentanone o dietilchetone
2	T106	30	ciclopentanone
2	T107	30	acque di processo
2	T108	30	acque di processo
2	T109	30	acque di processo

Le operazioni di travaso vengono fatte a ciclo chiuso tramite pompe a trascinamento magnetico utilizzate anche per inviare il liquido a reparto. Il collegamento del serbatoio con l'autobotte viene fatto con manichetta flessibile in acciaio.

### Magazzini

Materie prime, ausiliari e prodotti finiti della sezione Multifunzionale vengono stoccati in magazzini posizionati in punti diversi dello stabilimento

reparto / denominazione	Raggr./Sezione	sostanze / materiali in deposito
tettoia fusti	Multifunzionale	Solventi F ed F+
materie prime	Multifunzionale	Combustibili e imballi
area fusti ex benzaldeide	Multifunzionale	Combustibili
deposito temporaneo	Multifunzionale	Acido adipico
magazzino intermedi 1	Multifunzionale	Prodotti combustibili
magazzino intermedi 2	Multifunzionale	Prodotti infiammabili

Nel magazzino materie prime vengono stoccati combustibili ed imballi in quantità massima pari a 500 t. Si tratta di un magazzino avente una superficie di 735 m<sup>2</sup> ed altezza di 7 m, le pareti sono in cemento armato e laterizio con pavimentazione in calcestruzzo. Lo stesso edificio è dotato di una tettoia avente una superficie di 200 m<sup>2</sup> e altezza di 3,8 m, utilizzata per lo stoccaggio di materie prime e prodotti finiti in fusti posizionati su pallet classificati R10, F ed F+ in quantità pari a 150 t.

A sud della sezione Multifunzionale Zona 1 è stata predisposta un'area fusti ex benzaldeide di superficie circa 200 m<sup>2</sup> con pavimentazione in calcestruzzo, impiegata per lo stoccaggio di sostanze combustibili analoghe a quelle detenute nel magazzino materie prime, principalmente ciclopentanone, in quantità massima pari a ca 100 t.



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

A nord-ovest della sezione Multifunzionale zona 2, nel fabbricato ospitante l'ex sezione isoftalonitrile, sono presenti due magazzini aventi una superficie di 70 m<sup>2</sup> ed altezza di 5 m, con pareti in cemento armato e pavimentazione in calcestruzzo, dotati di impianto a diluvio ad azionamento manuale.

A sud dello stabilimento, è stata adibita un'area a deposito temporaneo di rifiuti pericolosi combustibili in quantità massima pari a 15 t. Si tratta di un'area pavimentata in calcestruzzo, con cordoli di contenimento, avente una superficie complessiva di ca 300 m<sup>2</sup>, nella quale sono stoccati fusti di peci TAED.

Il deposito temporaneo è un tendone in materiale non combustibile di altezza 2,5 m che era impiegato in passato per l'immagazzinamento di IPN (isoftalonitrile). Attualmente è impiegato per lo stoccaggio di acido adipico.

### **Trattamento reflui della sezione Multifunzionale**

Presso la sezione TAED viene effettuato il trattamento delle acque della sezione Multifunzionale prima dell'invio alla vasca di equalizzazione.

Le acque dal serbatoio 00S25 vengono inviate alla colonna 00C4. Le teste leggere, ricche di organico, smiscelano in due fasi, una più ricca di organico (70%) e una meno (30%): la prima viene inviata a smaltimento, la seconda viene rialimentata periodicamente alla colonna 00C4.

Le code depurate dagli organici vengono mescolate con un secondo flusso proveniente dalla sezione Multifunzionale e inviate a una seconda colonna di distillazione (00C9) che distilla impiegando sia un ribollitore che una corrente di vapore. Le teste leggere ottenute da questa fase vengono trattate come le teste di colonna 00C4 (smiscelazione e invio a smaltimento). Le code, dopo essere passate attraverso carboni attivi per una ulteriore depurazione, vengono inviate all'impianto di equalizzazione-sedimentazione di stabilimento.

### **SEZIONE TAED**

#### **PROCESSO TETRACETILETILENDIAMMINA**

**codice attività IPPC 4.1(b)**

**prodotti 3.3.1÷3.3.3**

La sezione TAED produce la tetracetilendiammina mediante due reazioni consecutive di acetilazione (sintesi DAED e sintesi TAED) condotte in reattori operanti in depressione con successiva cristallizzazione e purificazione del prodotto.

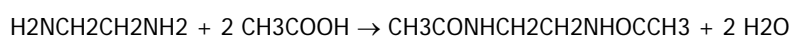
#### *Sintesi DAED*

La prima reazione di acetilazione della etilendiammina (EDA H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) avviene nel reattore R01 in acciaio AISI316L.

L'acido acetico (CH<sub>3</sub>COOH), ottenuto come sottoprodotto dalla seconda reazione di acetilazione, viene inviato dal serbatoio di raccolta (V03) al reattore incamiciato e munito di agitatore, a formare un piede di liquido su cui viene alimentata lentamente la EDA proveniente dallo stoccaggio (S01A).

La reazione che si instaura avviene in due step successivi:

- formazione del sale acetico;
- formazione di diacetilendiammina (DAED) con eliminazione di acqua.



Complessivamente questa è una reazione endotermica ed immediata, che si interrompe in mancanza di reagente.

Terminato lo step di reazione si avvia la fase di distillazione dell'acqua a pressione atmosferica che viene rettificata dalla colonna (C01) a riempimento posta in testa al reattore. La fase finale di disidratazione avviene ad una depressione di - 0,5 bar.

I vapori in uscita dalla testa della colonna C01, composti per il 30% da acido acetico ed il resto da acqua, dopo condensazione in 66E04 vengono stoccati nel serbatoio 66V01 e nel serbatoio di stoccaggio 66S04. Gli sfiati dal serbatoio



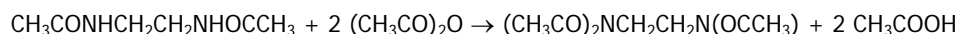
CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

sono convogliati alla colonna di abbattimento 66C03. L'acido acetico al 30% dal serbatoio 66S04 viene caricato mediante la pompa 66P42 in autobotti e venduto a terzi.

#### *Sintesi TAED*

Il DAED fuso prodotto nel primo reattore viene alimentato per caduta al reattore R02, smaltato, incamiciato e dotato di agitatore, dove è già presente anidride acetica ((CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O) proveniente in parte dal serbatoio di stoccaggio dell'anidride fresca (S02A/B) ed in parte dal serbatoio di reparto 66V09.

La seconda reazione di acetilazione,



benché eseguita con anidride acetica in eccesso, risulta incompleta e nella miscela finale è ancora presente DAED oltre a TAED e acido acetico. Inoltre, durante la reazione, si formano prodotti secondari altobollenti che verranno eliminati della fase "Distillazione acque madri". Nel corso della fase di acetilazione della DAED si distilla acido acetico, che viene rettificato dalla colonna a riempimento (C02) posta in testa al reattore.

La reazione avviene ad una depressione di -0,2 bar per avere una minor temperatura.

Alla fine del tempo prestabilito la massa di reazione viene scaricata, preraffreddandola a 120°C, al serbatoio polmone 66V04. L'acido acetico viene accumulato nel serbatoio di reparto 66V02 e successivamente trasferito allo stoccaggio 66-V-03. Periodicamente, quando la quantità è eccessiva, si trasferisce una parte allo stoccaggio 66-V-14 da cui si caricano le autobotti per vendita.

#### *Cristallizzazione, centrifugazione, lavaggio e granulazione*

La TAED prodotta, presente in soluzione con anidride acetica alla temperatura di 125°C, viene inviata alla sezione cristallizzazione (VK01) con formazione di cristalli a granulometria controllata.

La granulometria, oltre alla purezza, rappresenta uno dei parametri controllati di particolare importanza per il prodotto.

Dal cristallizzatore la soluzione concentrata viene inviata alla centrifuga (CF01). In tale apparecchiatura avviene la separazione delle acque madri - raccolte nel serbatoio V07 - dai cristalli di TAED. Questi ultimi sono sottoposti ad una serie di lavaggi successivi in automatico prima con anidride acetica e poi con acqua industriale di rete.

L'anidride acetica viene raccolta e riciclata con le acque madri, mentre l'acqua di lavaggio viene inviata al trattamento reflui.

Alla fine delle fasi di lavaggio la polvere TAED è scaricata umida con 3% di acqua ed inviata alla sezione di granulazione/essiccamento dove, miscelata o meno con opportuni additivi, in polvere o liquidi, è sottoposta a granulazione ed essiccamento. Viene infine stoccata in sili in attesa di confezionamento in sacchi o big-bags per la vendita.

Il pannello residuo in centrifuga, che non può essere raschiato, tende nel tempo a diventare meno permeabile. Per questo è stata eseguita una modifica che consente il lavaggio di questo mediante acido acetico: da un piccolo serbatoio una carica di circa 800 l di acido acetico viene preriscaldata (mediante riciclo con una pompa attraverso un tubo incamiciato riscaldato a vapore) a circa 80°C. Quando caldo il prodotto viene alimentato in centrifuga mediante la pompa sopra indicata e di qui riscaricato nel serbatoio. Al termine del ciclo, dalla centrifuga esso viene deviato verso il normale scarico delle acque madri della centrifuga per recuperare il prodotto estratto dal pannello residuo con tale lavaggio. Il ciclo viene eseguito 2 volte al giorno.

#### *Recupero TAED da acque madri*

Le acque madri di centrifugazione dei cristalli di TAED, costituite da anidride acetica contenente una certa percentuale di TAED in soluzione e sottoprodotti di reazione parziale (triacetiletilendiammina - TRIAED), raccolte nel serbatoio V07, vengono inviate all'evaporazione mediante la pompa P11A/B.



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

L'anidride acetica viene evaporata ad una temperatura di 150°C mediante uno scambiatore di calore a vapore (E30), condensata mediante E32, raccolta in un serbatoio (66V09) e riciclata alla sintesi TAED.

Nel processo di evaporazione si realizza anche la reazione da TRIAED a TAED, migliorando la conversione delle materie prime a prodotto finito e riducendo la quantità di sottoprodotti da smaltire.

La soluzione concentrata di TAED e sottoprodotti in anidride acetica viene alimentata al cristallizzatore VK02.

Nel cristallizzatore, mantenuto alla temperatura di 5°C da un ciclo frigorifero a R22 (W02), si formano i cristalli di TAED.

Per disciogliere le croste che si dovessero formare all'interno del cristallizzatore VK02 è previsto il periodico riscaldamento del contenuto del serbatoio mediante circolazione con pompa P31 attraverso lo scambiatore a vapore E35.

I cristalli di TAED vengono separati dalle acque madri nella centrifuga CF02. Il solido viene scaricato nel dissolvente V31 e risolto in anidride acetica. La soluzione viene inviata nel serbatoio V04 mediante pompa P32.

Le acque madri vengono inviate in V08.

#### *Distillazione acque madri*

Dal V08 le acque madri, costituite prevalentemente da anidride acetica e da piccole percentuali di acido acetico, TAED, TRIAED e sottoprodotti altobollenti, vengono inviate alla distillazione, costituita da un evaporatore a film sottile (E07, che lavora a -0,7 barg) dotato di scorta.

Il prodotto di testa della distillazione, costituito da anidride acetica con tracce di acido, viene prelevato, condensato ed inviato ad un vessel di raccolta (V11) da dove viene alimentato allo stoccaggio intermedio V01.

Il residuo scaricato dal fondo del secondo evaporatore viene inviato a smaltimento.

#### *Infustaggio peci*

Le peci sono dei sottoprodotti non convertiti sintetizzate nel reparto sintesi TAED, raccolte nel serbatoio intermedio 66V10 e destinate ad essere inviate a termodistruzione presso terzi previo infustaggio.

Le peci vengono infustate nell'area a nord del reparto di sintesi TAED nel seguente modo:

- predisposizione di 12 fusti metallici vuoti nella piazzola adibita allo stoccaggio e ubicata nelle vicinanze del serbatoio di reparto;
- collegamento dei fusti mediante flessibile al sistema di sfiato;
- carico dei fusti, uno alla volta, mediante manichetta flessibile;
- i flessibili di sfiato rimangono collegati ai fusti fino a raffreddamento delle peci.

I fusti sono caricati mediante una pompa centrifuga avente una portata di 10 m<sup>3</sup>/h.

Le operazioni di carico vengono eseguite dall'operatore in relazione alla lettura della differenza in peso del serbatoio di reparto 66V10 posizionato sulla cella di carico 66WE10. A carico ultimato, in caso di mancato intercetto della linea da parte dell'operatore, l'alimentazione ai fusti viene fermata mediante l'intervento automatico di una valvola di blocco, che chiude l'alimentazione al raggiungimento del valore prefissato impostato anch'esso sulla differenza in peso del contenuto del serbatoio 66V10.

Terminato il carico dei fusti, il flessibile viene flussato con azoto prima di essere staccato.

Gli sfiati provenienti dai fusti sono aspirati mediante ventilatore avente una portata di 30 m<sup>3</sup>/h, ed inviati alla colonna di abbattimento 66C03 esercita a pressione atmosferica. Tra i fusti ed il ventilatore è installato un barilotto per raccogliere eventuali trascinalamenti di liquido (condense) evitando che raggiungano il ventilatore stesso.

Tutte le tubazioni impiegate per la movimentazione delle peci sono incamiciate e riscaldate con vapore, mentre la tubazione che convoglia gli sfiati al barilotto di separazione dei liquidi è tracciata con vapore.

#### *Abbattimento sgasi*

Tutti gli sfiati del reparto sono collettati ad un sistema di abbattimento costituito da tre colonne di lavaggio.



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

La 66C04 riceve gli sgasi dello stoccaggio EDA 66S01, abbatte i vapori EDA mediante riciclo di Acido Aceto; i vapori rimanenti vanno alla colonna finale 66C03.

La 66C05 riceve gli sgasi degli stoccaggi Anidride Acetica 66S02 A/B, abbatte i vapori di Anidride Acetica mediante riciclo di acqua di rete; i vapori rimanenti vanno alla colonna finale 66C03.

La 66C03 riceve i precedenti due sgasi e tutti i collettori di sgasato del resto del reparto, abbatte i vapori acidi mediante riciclo di acqua di rete che viene scaricata al pretrattamento reflui; i vapori rimanenti vengono sgasati all'atmosfera.

#### *Granulazione*

La polvere umida di TAED (3% circa di acqua) viene miscelata con opportuni additivi, in polvere o liquidi, quindi sottoposta a granulazione ed essiccamento. In alternativa può essere essiccata tal quale senza aggiunta di additivi.

Viene stoccata in sili in attesa di confezionamento in sacconi o big-bags per la vendita.

#### *Serbatoi di stoccaggio*

L'anidride acetica viene stoccata in due serbatoi uguali installati in un unico bacino di contenimento, mentre l'etilendiammina è stoccata in un serbatoio adiacente e fornito di un bacino di contenimento indipendente.

Si tratta di tre serbatoi cilindrici verticali, forniti di allarme di alto livello e livellostato con funzione di blocco della pompa impiegato per lo scarico autobotte.

Lo scarico avviene a ciclo chiuso con pompa centrifuga a trascinamento magnetico impiegando flessibili in acciaio.

Le caratteristiche dei serbatoi del reparto sono di seguito riportate:

Sostanza	etilendiammina	anidride acetica	toluene
Sigla	S01	S02 A/B	T-091, T-1091
Capacità	85 m <sup>3</sup>	153 m <sup>3</sup>	300 m <sup>3</sup>
Tipo	cilindrico verticale fuori terra	cilindrico verticale fuori terra	cilindrici verticali fuori terra
materiale	AISI316L	AISI316L	acciaio al carbonio
dimensioni: diametro	3800 mm	5100 mm	7100 mm
altezza	7500 mm	7500 mm	7350 mm
condizioni di esercizio	T = 25÷35°C P = atm	T = 25÷35°C P = atm	T = amb P = atm
condizioni di progetto	T = 65°C P = 0,04 barg	T = 65°C P = 0,04 barg	T = 65°C ; P = 0,04 barg
respirazione	polmonato con azoto	polmonato con azoto	flussaggio con azoto
sfiato	colonna di abbattimento	colonna di abbattimento	atmosferico

Il toluene, che veniva utilizzato come materia prima per la sezione derivati toluenici, viene attualmente usato come solvente nella sezione Multifunzionale, con consumi nettamente inferiori. Lo stoccaggio di toluene è composto di due serbatoi, ognuno dei quali è posizionato in un bacino di contenimento di dimensioni tali da raccogliere tutto il liquido stoccato nel serbatoio. Altri due serbatoi sono tenuti vuoti. I serbatoi sono dotati di un sistema di reintegro azoto e di una PCV di sgasato. Il toluene arriva in stabilimento in ferrocisterne e/o autobotti che vengono posizionate dentro una gabbia protector-spray e collegate a terra.

Lo scarico (alcune volte al mese) avviene con pompa centrifuga a tenuta meccanica avente una portata di 30÷35 m<sup>3</sup>/ora impiegando flessibili di acciaio o di gomma.

I serbatoi nei mesi estivi vengono irrorati con acqua, inoltre il controllo di livello viene fatto giornalmente per mezzo di lettura sull'indicatore di livello riportato in sala controllo, nella quale è anche riportato l'allarme di alto livello.

#### *Magazzini*

A servizio del reparto TAED e gestiti dal personale di reparto vi sono alcuni magazzini dislocati in aree diverse dello stabilimento.



Magazzino TAED: È una struttura in cemento armato con tamponamenti e tetto in laterocemento e altezza di gronda 5,5 m circa e della superficie di circa 125 m<sup>2</sup> dove viene immagazzinata TAED (combustibile) in quantità massima di circa 100 t.

Magazzino materie prime e ausiliari: È una struttura in cemento armato con tamponamenti e tetto in laterocemento, altezza di gronda 18 m circa e superficie di circa 2260 m<sup>2</sup>, dove sono stoccati prodotti combustibili vari.

Magazzino TAED: È una struttura in cemento armato con tamponamenti e tetto in laterocemento. Altezza di gronda 18 m circa e superficie di circa 750 m<sup>2</sup>, impiegato per lo stoccaggio di TAED.

reparto / denominazione	Raggr./Sezione	sostanze / materiali in deposito
TAED	TAED	Tetracetilendiammina - combustibile
materie prime	TAED	Combustibili
TAED (proprietà SNIA)	DIV AIC TAED	Tetracetilendiammina – combustibile

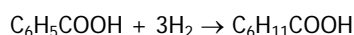
## SEZIONE IDROGENAZIONE

### PROCESSO ACIDO ESAIDROBENZOICO

#### codice attività IPPC 4.1(b)

#### prodotto 3.4.1

La produzione di acido esaidrobenzoico avviene mediante idrogenazione dell'acido benzoico secondo la formula:



Si tratta di una reazione esotermica (-42 kcal/mole) che avviene alla temperatura di ca 170 ÷ 180°C e ad una pressione compresa tra 10 e 25 barg.

La reazione avviene in discontinuo nel reattore R107 in presenza di catalizzatore palladio su un supporto di carbone.

Prima del carico di acido benzoico, il reattore viene termostato alla temperatura di 130°C allo scopo di sciogliere la massa di acido esaidrobenzoico rimasta sul fondo nella quale è miscelato il catalizzatore. Dopo inertizzazione del reattore con azoto e avvio dell'agitatore, viene caricato acido benzoico, quindi il reattore viene pressurizzato con idrogeno a 5 barg. La reazione si attiva con incremento della temperatura di esercizio che viene controllata manualmente fino a 150°C, mentre la pressione aumenta lentamente fino a 15 barg. Superati i 150°C, il controllo della temperatura mediante termostatazione passa in automatico mediante circolazione di acqua di raffreddamento fino al raggiungimento del valore normale di reazione pari a 180°C. La reazione ha termine quando il consumo di idrogeno è ridotto a zero quindi iniziano le procedure di scarico del reattore mediante degasaggio della soluzione dall'idrogeno presente.

L'idrogeno in uscita dal reattore viene inviato a camino; tra il reattore e la linea è posto il serbatoio V122 che ha la funzione di guardia idraulica nei confronti degli sfiati del reattore. Il reattore viene portato a pressione atmosferica e lavato con azoto per eliminare l'idrogeno residuo assorbito nel liquido. Il contenuto del reattore viene scaricato in V119 mediante pressurizzazione con azoto. Il serbatoio V119 ha lo scopo di degasare la soluzione di acido esaidrobenzoico in uscita dal reattore che può ancora contenere disciolto dell'idrogeno.

Il reattore di idrogenazione è stato posizionato in un bunker di cemento armato aperto nella parte superiore in modo da costituire sfogo per una eventuale esplosione.



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

## SEZIONE CHETONI

### PROCESSO CICLOESILFENILCHETONE

codice attività IPPC 4.1(b)

#### prodotto 3.5.1

Il cicloesilfenilchetone (CHPK) è un intermedio per la produzione di un additivo utilizzato nell'industria dei rivestimenti e delle vernici come fotoiniziatore, ovvero come promotore delle reazioni di fotopolimerizzazione che hanno luogo in seguito all'esposizione ai raggi UV. Grazie all'impiego dei fotoiniziatori vengono drasticamente ridotti i tempi di essiccamento delle vernici.

Il CHPK si ottiene dalla miscelazione tra acido benzoico e acido cicloesancarbossilico in presenza di un catalizzatore a base di composti del manganese ad alta temperatura.

Il ciclo produttivo è costituito da una fase iniziale di preparazione del catalizzatore, dalla reazione di produzione del chetone e dalla fase finale di scarico del catalizzatore stesso.

#### *Preparazione del catalizzatore*

Questa operazione viene effettuata una sola volta all'inizio di ciascuna campagna produttiva la cui durata può variare da 2 a 3 mesi. Il catalizzatore viene utilizzato e rigenerato nel reattore 80-R101 per tutta la durata della campagna finché la sua attività, misurata valutando la resa chimica del processo, non decade. A questo punto il catalizzatore viene scaricato definitivamente dal reattore.

La preparazione del catalizzatore viene effettuata caricando il carbonato di manganese in polvere nel reattore 80-R101 vuoto e a temperatura ambiente; sul letto di solido viene aggiunta una miscela equimolare di acido benzoico e acido cicloesancarbossilico a 200°C. Si procede con il riscaldamento della massa da 200°C a 320°C mediante riscaldamento con circolazione di olio diatermico nel semitubo esterno del reattore. Durante questa fase, in seguito alla reazione tra il carbonato di manganese ed i due acidi carbossilici, si ha la formazione di un complesso con sviluppo di acqua e anidride carbonica. Questi passano nel condensatore 80-E102, mantenuto alla temperatura di 120°C mediante circolazione di acqua calda in pressione e, attraverso la linea degli incondensabili, raggiungono un secondo scambiatore mantenuto a 60°C mediante acqua calda: qui condensa la maggior parte dell'acqua, mentre l'anidride carbonica viene convogliata alla colonna di abbattimento 80-C102. Quando la temperatura nel reattore raggiunge i 320°C la massa catalitica è attiva e pronta per l'avvio del primo ciclo di reazione.

Il carbonato di manganese, confezionato in sacchi, viene portato in loco con trans-pallet, quindi mediante carrello elevatore portato in prossimità del reattore dove viene fatto manualmente il carico attraverso il passo d'uomo. L'acido benzoico e l'acido cicloesancarbossilico vengono movimentati all'interno del reparto allo stato liquido con linee riscaldate fisse e dedicate.

#### *Sintesi del CHPK*

Conclusa la fase di preparazione del catalizzatore, si avvia la sintesi del CHPK. La reazione avviene a pressione atmosferica in discontinuo. Il calore necessario viene fornito mediante circolazione di olio diatermico a 380°C nel semitubo esterno del reattore. L'inizio di un ciclo segue immediatamente la fine del precedente fino all'esaurimento del catalizzatore.

Una miscela equimolare di acido benzoico e acido cicloesancarbossilico viene prelevata dal serbatoio 80-V101 alla temperatura di circa 150°C ed alimentata nel reattore 80-R101 a 330°C che corrisponde alla temperatura finale del ciclo precedente. Durante la fase di carico dei due acidi, ha inizio la graduale formazione di un complesso chimico tra il CHPK ed il catalizzatore. Gli acidi non ancora convertiti insieme all'acqua liberata dalla reazione di formazione del complesso, lasciano il reattore in fase vapore e raggiungono lo scambiatore 80-E102; gli acidi vengono quasi interamente condensati e riciclati al reattore, mentre l'acqua, procede verso lo scambiatore 80-E103. Qui si realizza una più massiccia





condensazione dell'acqua e si perfeziona quella degli acidi: la corrente liquida viene scaricata per gravità nel serbatoio 80-V103 mentre gli incondensabili seguono il percorso verso il trattamento degli effluenti gassosi. Per effetto dell'alimentazione degli acidi e dell'evaporazione dell'acqua prodotta, la temperatura del reattore scende fino a 270°C; in questa fase continua a circolare nel semitubo del reattore l'olio diatermico alla temperatura di 380°C. Al termine del carico, la temperatura comincia ad aumentare raggiungendo un massimo a 320°C: si realizza così il completamento della reazione di formazione del complesso con liberazione di CO<sub>2</sub>; la CO<sub>2</sub> satura di organici passa per lo scambiatore 80-E102 e prosegue verso il condensatore 80-E103 per essere poi inviata al trattamento degli effluenti gassosi. Pur continuando a scaldare il reattore, si osserva dopo pochi minuti un calo della temperatura della massa di circa 4-5°C che indica l'avvenuto rilascio del CHPK dal complesso con il catalizzatore. Da questo momento si avvia la fase di distillazione del CHPK che deve essere conclusa nel minor tempo possibile, compatibilmente con la capacità di scambio del reattore, per evitarne la decomposizione termica. Il CHPK in fase vapore viene convogliato nello scambiatore 80-E102 dove condensa in gran parte; la quota non condensata procede verso lo scambiatore 80-E103. Il condensato da 80-E103 viene scaricato nel serbatoio 80-V103. In tale serbatoio avviene la decantazione dell'organico (costituito prevalentemente da acido benzoico, acido cicloesancarbossilico e CHPK) dall'acqua di reazione: l'organico viene riciclato ai successivi cicli di reazione, mentre la fase acquosa viene inviata all'impianto di pretrattamento.

Il CHPK in fase liquida, condensato in 80-E102, viene scaricato per gravità nel serbatoio 80-V102 e da qui trasferito nel serbatoio di stoccaggio 80-V104A, previo passaggio per il serbatoio 80-V109 in cui si effettua la disidratazione dell'acqua residua mediante evaporazione sotto vuoto a 130°C. Il vuoto viene praticato per mezzo dell'eiettore a getto di liquido 80-J102 il cui scarico, che contiene l'acqua eliminata dal serbatoio 80-V109 ed eventuali trascinalimenti di sottoprodotti organici leggeri, viene inviato verso la colonna di abbattimento 80-C102 e infine scaricato al pretrattamento.

Lotti eventualmente fuori specifica saranno inviati dal serbatoio 80-V102 al serbatoio 80-V110. Di volta in volta, in funzione del risultato delle analisi effettuate sul contenuto di 80-V110, si valuterà se inviare il prodotto a stoccaggio (qualità buona), a Isotank (prodotto non riutilizzabile tal quale e quindi da smaltire o purificare) o al mixer 80-V101 (nel caso in cui le materie prime non abbiano reagito).

Con il procedere della distillazione la temperatura nel reattore 80-R101 sale gradualmente raggiungendo i 330°C a distillazione terminata: in queste condizioni il ciclo di reazione si conclude ed ha inizio il successivo.

Il prodotto finito stoccato nel serbatoio 80-V104A viene caricato in autobotte utilizzando la rampa di carico esistente nell'area ex-benzaldeide.

#### *Scarico del catalizzatore*

Quando il catalizzatore perde la sua attività si provvede alla sua sostituzione con catalizzatore fresco.

Completato l'ultimo ciclo di reazione, il reattore viene raffreddato fino a circa 250°C. Viene, quindi, caricata da cisterna mobile una quantità di una sostanza della categoria dei polietilenglicoli pari alla massa presente nel reattore. Quando la temperatura raggiunge gli 80°C inizia lo scarico in fusti metallici. Prima della preparazione del catalizzatore per la campagna successiva, si verifica che il reattore sia perfettamente drenato e pulito mediante ispezione visiva attraverso il passo d'uomo.

Tutti gli sfiati dei serbatoi unitamente agli off-gas di reazione, vengono convogliati verso il sistema di trattamento (abbattimento) effluenti di reparto.

I gas raggiungono la colonna di abbattimento 80-C102 che lavora con circolazione di acqua; l'uscita in fase gas della colonna è inviata ad un sistema di due filtri a carbone attivo (80-V111 A/B) e successivamente all'atmosfera. L'emissione finale, denominata 80-E1, sarà costituita da una quantità stimata di 800 Nm<sup>3</sup> al giorno di CO<sub>2</sub> contenente tracce di sostanze organiche bassobollenti.

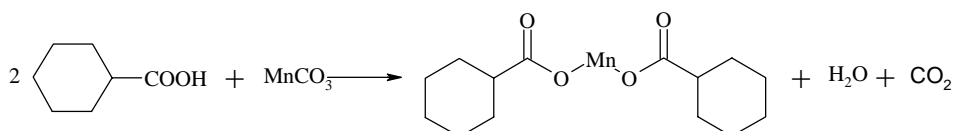
## PROCESSO DICICLOESILCHETONE

codice attività IPPC 4.1(b)

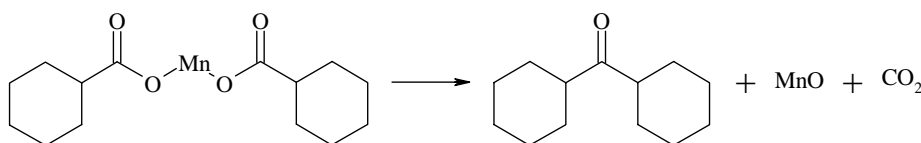
prodotto 3.5.2

*Preparazione massa catalitica*

La preparazione della massa catalitica viene eseguita in batch all'inizio di ogni campagna di sintesi e consiste nella preparazione della miscela fusa di sali di manganese, acido esaidrobenzoico e chetone in cui resta disperso l'ossido di manganese (II). La preparazione viene eseguita a temperatura di 260-280°C per reazione tra carbonato di manganese e l'acido esaidrobenzoico. La preparazione consiste nella salificazione del manganese con liberazione di CO<sub>2</sub> secondo la reazione:



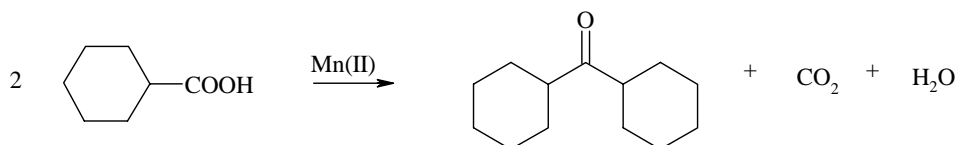
e nella successiva liberazione di MnO in seguito alla conversione di una parte del sale di manganese in chetone alla temperatura di 320-340°C, secondo la reazione



Il MnO così formato è finemente disperso in soluzione ed è cataliticamente attivo.

*Sintesi*

Il dicicloesilfenilchetone (DCHK) viene ottenuto da acido esaidrobenzoico (AEB) secondo la reazione:



La sintesi viene condotta in semi-batch alimentando prima l'acido esaidrobenzoico al reattore e poi distillando via il chetone formato.

A bassa temperatura l'acido reagisce con il manganese libero dando sale di manganese; con il successivo riscaldamento il sale si decompone ottenendo il chetone insieme ad anidride carbonica ed acqua.

I vapori liberati nella sintesi sono convogliati ad un condensatore dove il chetone e gli acidi condensano quasi completamente; l'anidride carbonica passa attraverso il condensatore e l'acqua viene condensata solo parzialmente.

La sintesi è condotta in tre fasi:

1. alimentazione degli acidi sulla massa catalitica a circa 300°C
2. riscaldamento sino a 345°C e distillazione del DCHK
3. raffreddamento a 300°C

Nella prima fase si forma il sale di manganese dell'acido mentre durante il riscaldamento si avrà il contemporaneo sviluppo dei gas e la distillazione prima di una acqua e sottoprodotti e poi del chetone puro.

*Distillazione*

La distillazione del DCHK viene eseguita in batch ed è costituita dalle seguenti fasi:

1. distillazione acqua
2. distillazione teste



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

3. distillazione intermedio
4. distillazione prodotto finito

La fase acquosa viene separata per semplice evaporazione senza riflusso.

Le teste si raccolgono con un elevato rapporto di riflusso e vengono smaltite.

L'intermedio viene raccolto sempre con elevato riflusso e viene riciclato al batch successivo.

Il prodotto finito è distillato con un basso rapporto di riflusso. In ogni caso è necessario mantenere un riflusso per evitare di distillare i sottoprodotti pesanti e colorati presenti in caldaia.

Dopo la distillazione del prodotto finito si ferma la distillazione e si ricarica il batch successivo sui fondi di distillazione. Le code vengono scaricate quando l'accumulo di pesanti è tale da rallentare l'ultima fase della distillazione o da peggiorare la qualità del prodotto finito.

## SEZIONE DISTILLAZIONE

### DISTILLAZIONE CICLOPENTANONE

#### attività non IPPC

##### prodotto 3.6.1

L'operazione consiste nella separazione per distillazione del ciclopentanone da un grezzo proveniente, in alternativa o in contemporanea, dai tre reattori della sezione Multifunzionale, in particolare: 68R102 e 68R103 (ZONA 2) e 67R101 (ZONA 1) e contenente principalmente acqua e piccole quantità di sottoprodotti pesanti e leggeri. La distillazione è complicata dal fatto che l'acqua ed il ciclopentanone formano un azeotropo di minima temperatura parzialmente miscibile, per cui sono richieste diverse fasi di lavorazione che sono descritte nel seguito.

#### Stoccaggio del grezzo

Il prodotto grezzo arriva dai tre reattori 67R101, 68R102, 68R103 al serbatoio 59T2 che viene gestito come decantatore; infatti, in condizioni di non agitazione, il grezzo di reazione decanta spontaneamente separandosi in due fasi liquide distinte: la "fase leggera" ricca in ciclopentanone (ca 84% CPO e 16% H<sub>2</sub>O) e la "fase pesante" ricca in acqua (ca 25% CPO e 75% H<sub>2</sub>O).

Nel serbatoio 59T2 vengono inoltre alimentate due correnti provenienti dalle fasi di distillazione anch'esse costituite prevalentemente da acqua e ciclopentanone e soggette a smiscelamento nelle due fasi leggera e pesante.

La fase leggera separata nel serbatoio 59T2 viene inviata al serbatoio 59T1 attraverso una tubazione di sfioro, mentre la fase pesante viene periodicamente inviata al serbatoio 59T3 mediante la pompa 59P222 in quantità tale da mantenere il livello dell'interfase di 59T2 sempre nel campo di lettura dell'indicatore visivo.

#### *Fase 1: Distillazione della fase pesante*

Durante questa fase viene utilizzata la sola colonna di distillazione 57C201, in AISI316L e del diametro di 850 mm è costituita da 22 piatti fisici del tipo a valvole.

Dal serbatoio di stoccaggio 59T3, nel quale è stata precedentemente accumulata la fase pesante, viene alimentata la colonna 57C201 mediante la pompa 59P218. L'alimentazione è suddivisa in due quote: la quota principale viene alimentata al 18° piatto (dal basso) previo passaggio per lo scambiatore 57E208, la quota più piccola viene immessa in testa alla colonna a temperatura ambiente.

Nello scambiatore a fascio tubiero 57E208, viene realizzato il preriscaldamento della carica mediante vapore a 0,8 barg fino a provocarne la parziale vaporizzazione (25% circa). Il restante calore necessario per ottenere la separazione richiesta, viene fornito per mezzo del ribollitore a fascio tubiero 57E202, anch'esso a circolazione naturale, che utilizza come mezzo riscaldante vapore a 22 barg.



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

La distillazione avviene in continuo fino ad esaurire il contenuto del serbatoio 59T3. In testa alla colonna si ottiene una corrente con composizione prossima a quella dell'azeotropo acqua-ciclopentanone (41% acqua e 59% ciclopentanone) che viene condensata e sottoraffreddata nello scambiatore 57E204 e inviata al serbatoio di decantazione 59T2 in cui smiscela nelle due fasi già descritte: la produzione effettiva netta di questa operazione è la produzione di fase leggera a partire da fase pesante.

Dal fondo della colonna si scarica una corrente acquosa priva di ciclopentanone che viene inviata al pretrattamento reflui.

#### *Fase 2: Distillazione fase leggera e prodotto finito*

Questa fase, che viene effettuata al termine della distillazione della fase pesante, utilizza le due colonne 57C201 e 57C202B collegate in serie. La colonna 57C202B è in AISI316L, del diametro di 1000 mm ed è costituita da 42 piatti fisici del tipo a valvole.

L'alimentazione alla colonna 57C201 viene prelevata in continuo dal serbatoio di stoccaggio 59T1 fino a svuotamento dello stesso utilizzando sempre la pompa 59P218; analogamente a quanto visto per l'operazione precedente, essa viene preriscaldata nello scambiatore 57E208 in modo da essere immessa in fase mista con vaporizzazione pari al 25% circa. Il ribollitore di fondo a termosifone 57E202 fornirà la restante quota di calore necessario per sostenere la richiesta entalpica della distillazione.

Anche in questo caso il prodotto di testa avrà una composizione vicina a quella dell'azeotropo e sarà inviato al serbatoio di decantazione 59T2 in cui smiscelerà nelle solite due fasi. Il prodotto ottenuto dal fondo sarà ciclopentanone completamente privo di acqua ma inquinato da piccole quantità di sottoprodotti pesanti. Questa corrente verrà direttamente alimentata all'8° piatto (dal fondo) della colonna 57C202B per mezzo della pompa 57P202.

I sottoprodotti accumulati nel fondo della colonna vengono trasferiti nel container di reparto per essere periodicamente inviati a smaltimento.

Il prodotto di testa sarà ciclopentanone a specifica che verrà condensato nello scambiatore 57E206 e raccolto nei serbatoi 57V208A/B da cui verrà in parte reflussato in testa alla colonna ed in parte trasferito ad uno dei tre serbatoi di stoccaggio 57V209A/B/C; il prodotto, previa verifica del titolo e caratterizzazione del lotto, sarà successivamente infustato.

## **SEZIONE COMPRESSIONE ED IMBOMBOLAMENTO**

### **IMBOMBOLAMENTO IROGENO**

#### **attività non IPPC**

##### **prodotto 3.7.1**

L'idrogeno prodotto dal raggruppamento *Cloro-Soda* viene alimentato dal gasometro all'impianto di compressione ed imbombolamento mediante una tubazione DN200 esercita ad una pressione media di 10 mbar; viene quindi compresso a 210 barg utilizzando tre compressori alternativi, a pistoncini, a cinque fasi, dotati di scambiatori di interfase e separatori di condensa e protetti da valvole di sicurezza.

A valle di ciascun compressore è prevista una batteria di disoleazione composta da 2 bombole da 60 L progettate per 250 barg, riempite di anelli raschig e protette da valvola di sicurezza.

Dopo una successiva disoleazione con filtri a coalescenza e carboni attivi per fermare tracce di idrocarburi e passaggio su filtro antipolvere, l'idrogeno attraversa un letto di allumina, contenuta in 3 bombole da 250 L/cad (progettate per 250 barg), corredate da valvole di sicurezza, necessarie a fermare l'umidità residua.



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

L'idrogeno compresso viene quindi inviato alle rampe di carico dei carri bombolai. Il carico viene effettuato con flessibili in acciaio DN15. Sulle rampe sono presenti sistemi di messa a terra e rilievi di pressione i cui segnali sono connessi a PLC per fornire consenso all'effettuazione delle manovre. È previsto un sistema di blocco automatico comandato da PLC.

## SERVIZI E UTILITIES

### CENTRALE TERMOELETTRICA (CTE)

È ubicata in un'area vicina all'ingresso di Stabilimento, a circa 140 m dalla portineria, occupa una superficie di circa 5000 m<sup>2</sup>, suddivisi tra un locale in muratura, che ospita gli uffici, sala controllo e turbine a vapore, e una parte esterna costituita da un generatore principale di vapore (STM) e da due generatori di vapore di scorta (Del Monego).

La CTE produce vapore ed energia elettrica mediante ciclo a combustione in una caldaia (Steinmuller, di seguito STM) a circolazione naturale e due turbine, una a contropressione accoppiata ad un turboalternatore di potenza massima 24 MW ed una seconda a condensazione accoppiata a turboalternatore di potenza massima 17 MW.

L'energia elettrica prodotta dai due alternatori alimenta una serie di sbarre a 11,6 kV dalle quali è derivata una prima serie di utenze di stabilimento e due trasformatori a 3 avvolgimenti che innalzano la tensione a 20 kV e 135 kV. La rete a 20 kV alimenta la divisione Cloro-Soda e clorurati, oltre alla SPIN; l'interconnessione con la rete del gestore nazionale avviene tramite sottostazioni a 135 kV.

La caldaia STM ha una potenza al focolare di 106 MW e produce 150.000 kg/h di vapore a 535°C e 125 kg/cm<sup>2</sup> di pressione, utilizzando come combustibili:

- gasolio
- carbone
- olio BTZ
- idrogeno

Il gasolio è tenuto in un serbatoio fuori terra di capacità 50 m<sup>3</sup>, dotato di bacino di contenimento ed ubicato nell'area della CTE, dal quale è trasferito con pompa e linea fissa in un serbatoio di capacità 2 m<sup>3</sup>, posto in quota, che alimenta i bruciatori. Il gasolio viene utilizzato solo per l'accensione della caldaia, per le prime ore di funzionamento: il consumo stimato è di circa 6000 kg/anno.

Il carbone viene tenuto in un'area recintata a cielo libero adibita a deposito (voce 46 D.M. 16/02/82 parere favorevole su esame progetto del 14/6/99); con apposito nastro trasportatore è trasferito a due silos dai quali passa alla macinazione in mulini per essere infine alimentato nella camera di combustione. Il consumo di carbone è stimato in circa 14 t/ora.

Il BTZ (olio denso o nafta) viene alimentato alla centrale da un serbatoio di capacità pari a 1500 m<sup>3</sup>, ubicato nella zona parco stoccaggi nafta, dotato di bacino di contenimento. Il combustibile viene inviato, tramite pompa e linea fissa, in due serbatoi della capacità di 10 m<sup>3</sup> a servizio della CTE: da qui viene riscaldato tramite scambiatore a vapore, polverizzato con aria e quindi alimentato ai bruciatori. In condizioni normali il consumo è di circa 25 t/g, pari a circa 1 t/h.

L'idrogeno viene alimentato da una soffiante (compressore) che aspira il gas dal gasometro di stabilimento e lo invia, tramite tubazione metallica fissa DN150, alla pressione di 1,4 bar(a), al bruciatore della caldaia STM. Il consumo è variabile, in funzione dell'esubero del gas, fino ad un massimo di 1500 Nm<sup>3</sup>/h.

La caldaia STM ha una superficie di 1950 m<sup>2</sup>, ed è dotata di:

- tre surriscaldatori del vapore (uno a convezione, situato nel giro fumi, uno a irraggiamento, posizionato nella parte alta della camera di combustione, uno misto, situato per metà nella camera di combustione e per metà nel giro fumi), di superficie complessiva pari a 1948 m<sup>2</sup>;
- un economizzatore (per il preriscaldamento dell'acqua, situato nel giro fumi), di superficie pari a 950 m<sup>2</sup>;
- un preriscaldatore dell'aria, anch'esso situato nel giro fumi e di superficie pari a 5750 m<sup>2</sup>.



La CTE è dotata di altre due caldaie (Del Monego), normalmente ferme ed utilizzabili solo in caso di fuoriservizio della caldaia STM.

Le caratteristiche di tutte tre le caldaie sono riportate nella seguente tabella:

	Steinmuller (STM)	Del Monego	Del Monego
Potenzialità	106 MW	27 MW	27 MW
Vapore prodotto	150000 kg/h	40000 kg/h	40000 kg/h
Superficie riscaldante	1950 m <sup>2</sup>	820 m <sup>2</sup>	820 m <sup>2</sup>
Volume camera di comb.	780 m <sup>3</sup>	118 m <sup>3</sup>	118 m <sup>3</sup>
N° bruciatori	6 frontali + 2 laterali	4	4
Pressione di bollo	170 kg/cm <sup>2</sup>	25 kg/cm <sup>2</sup>	25 kg/cm <sup>2</sup>
Pressione di esercizio max	143 kg/cm <sup>2</sup>	22 kg/cm <sup>2</sup>	22 kg/cm <sup>2</sup>

I bruciatori sono serviti da un pilota a GPL, alimentato tramite bombolone della capacità di circa 1 m<sup>3</sup>. Per la caldaia Steinmuller è installato un sistema di controllo fiamma che regola l'aria alla camera di combustione all'atto dell'accensione del primo bruciatore e verifica la presenza fiamma con blocco del combustibile in caso di mancanza fiamma. Le caldaie Del Monego sono dotate di rilevatori che danno un allarme in caso di mancanza fiamma.

Nel trattamento dell'acqua alimentata alla caldaia è prevista l'additivazione di soluzione di ammoniaca, idrazina e soluzioni fosfatate.

#### Olio diatermico

Il sistema, gestito dal personale della sezione TAED, è al servizio della sezione Multifunzionale. L'olio diatermico utilizzato come fluido di riscaldamento è il Therminol 66.

La portata del fluido circolante nelle tubazioni (di diametri variabili fra 150 mm e 100 mm e aventi uno sviluppo di circa 200 m) è di circa 140 m<sup>3</sup>/h, alla pressione di 7 barg (massimo 9 barg); la temperatura di lavoro è tra 300 e 340°C circa (temperatura massima).

L'olio diatermico, utilizzato come fluido di scambio termico nei vari processi produttivi della sezione Multifunzionale, viene riscaldato da una caldaia, dotata di scorta di uguali caratteristiche, con potenzialità termica di 1.500.000 kcal/ora e funzionante a metano. Le caldaie sono installate in zona aperta.

La caldaia è un forno orizzontale, del tipo a circolazione forzata, che impiega gas metano e aria ambiente.

La circolazione dell'olio diatermico viene controllata da una flangia tarata posta sulla tubazione in uscita caldaia e la temperatura dello stesso viene regolata da un controllore di temperatura, che a sua volta regola la quantità di combustibile e di aria in alimentazione alla caldaia.

Il circuito dell'olio può fungere sia da sistema riscaldante che refrigerante in quanto il circuito, mediante un sistema di valvole a tre vie, è collegato a degli scambiatori di calore raffreddati con acqua di torre.

Il circuito è dotato di vaso di espansione da 6 m<sup>3</sup>, polmonato con azoto, che consente di assorbire le variazioni di volume dell'olio dovute alle escursioni termiche.

In caso di emergenza l'olio diatermico può essere rapidamente scaricato, per gravità, nel serbatoio di let-down da 15 m<sup>3</sup>, anch'esso polmonato con azoto.

Lo scarico dei fumi di combustione avviene da camino dedicato posto alla quota di 15 m.

Il sistema è dotato di una serie di interblocchi, che consentono di gestire il forno in condizioni di sicurezza.



CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

### **Linea metano**

Lo stabilimento utilizza metano come gas combustibile per l'alimentazione delle caldaie (forni) Bono (N° 1 e N° 2 funzionanti alternativamente) per il riscaldamento dell'olio diatermico usato come fluido di scambio per alcuni processi (trattate nel capitolo TAED),

Dalla cabina di decompressione della società fornitrice, ubicata all'esterno dello stabilimento sul lato ovest, che riduce il gas da 4 barg a ca. 2 barg, parte una linea DN100 in acciaio Fe360 UNI 8488, posta in un cunicolo dotato dei previsti sfiati all'aria per un'estensione di circa 50 m, fino all'interno dello stabilimento, proseguendo poi fuori terra, in rack aereo, fino alle utenze. Dalla tubazione principale, che ha una portata di circa 350 Sm<sup>3</sup>/h ed una pressione di 2 barg, si staccano le tubazioni di alimentazione alle utenze sulle quali sono installati i riduttori di pressione ed i sistemi di regolazione e blocco.

### **Linea idrogeno da CS a gasometro e gasometro H<sub>2</sub>**

L'idrogeno viene prodotto presso la sezione Cloro-Soda e, dopo un trattamento di lavaggio e demercurizzazione, viene inviato al gasometro dalle soffianti mediante una tubazione aerea in acciaio al carbonio DN 100 PN16, lunga circa 1200 m. La portata massima delle soffianti è circa 2500 Nm<sup>3</sup>/h e la pressione di mandata è circa 0,4 barg. Il percorso della tubazione è riportato nella planimetria di stabilimento in Allegato 15).

Il gasometro è del tipo a campana telescopica, con la prima virola (a quota campagna) fissa e due virole flottanti di altezza ca. 9,25 m l'una; la tenuta è assicurata da battente d'acqua a flusso continuo. L'altezza totale del gasometro è di 30 m, capacità 7500 m<sup>3</sup>.

In aspirazione dal gasometro è installato un blocco delle utenze per minima pressione (100 mm di colonna H<sub>2</sub>O) e la pressione nel gasometro è indicata e registrata in sala controllo.

### **Vent idrogeno**

Il sistema di è costituito da una incastellatura metallica a traliccio alta ca. 53 m dal piano campagna.

L'incastellatura è dotata di scaletta verticale per l'eventuale accesso alla sommità che è comunque consentito solo per particolari esigenze e che viene regolamentato da apposita procedura.

Il sistema, che comprende anche le guardie idrauliche, è localizzato ai margini dello stabilimento di Torviscosa, all'esterno del muro di cinta sul lato verso sud, lungo la strada vicinale Barcata (denominata anche strada consorziale).

La zona dei vent occupa un'area di 18x24 m recintata con rete metallica dotata di cancello di accesso apribile solo da personale dello stabilimento.

Il muro di cinta dello stabilimento dista ca. 25 m dalla base della fiaccola e le installazioni più vicine dello stabilimento sono a distanze dell'ordine di 100 m o più (l'ex sezione idrogeno, non in esercizio da vari anni, dista circa 70 m). L'area intorno all'installazione è occupata dal cantiere di una futura centrale elettrica di cogenerazione a turbogas della ditta Edison.

### **Energia elettrica**

L'energia elettrica viene in parte autoprodotta all'interno dello Stabilimento nella centrale termoelettrica (CTE) mediante due turbine a vapore (una a contropressione, della potenza di 24 MW e una a condensazione, della potenza di 17,6 MW) in parte è acquistata (per una quota pari a circa 2-4 MW) ed approvvigionata tramite elettrodotti.

Non vi sono elettrodotti aerei all'interno delle aree di produzione; la distribuzione viene effettuata in cavo (interrato o posato su rack).

L'energia elettrica prodotta dalla CTE viene erogata da due alternatori alla tensione nominale di 11,6 kV, mentre quella acquistata è fornita a una tensione nominale di 135 kV. Sono presenti due cabine di trasformazione (ciascuna con due trasformatori a tre avvolgimenti, uno primario e due secondari): una per il passaggio da 11,6 a 20 kV e una per il passaggio da 135 kV a 11,6 kV o a 20 kV. Esistono due linee di distribuzione (entrambe in cavo, parte interrato e parte



**CAFFARO CHIMICA SRL**  
Stabilimento di Torviscosa

su canaletta posata su rack aereo), a 11,6 kV e a 20 kV, che si dipartono dalla centrale e raggiungono i vari impianti di Stabilimento, ognuno dotato della propria cabina di trasformazione per passare da media a bassa tensione.

Lo stabilimento è dotato di gruppi elettrogeni per mantenere in marcia gli apparecchi e macchine critiche e di gruppi di continuità per l'alimentazione dell'illuminazione di emergenza e della strumentazione essenziale.

I gruppi elettrogeni a motore diesel alimentato a gasolio sono posizionati in locali dedicati nei seguenti reparti:

- 1 al reparto cloroparaffine, potenza 420 kVA;
- 2 al reparto Cloro-Soda, uno della potenza di 350 kVA e uno della potenza di 825 kVA;
- 1 al reparto polifunzionale, potenza 380 kVA.

Tutti i gruppi vengono provati dal servizio elettrico con frequenza settimanale.

### **Acqua**

L'acqua utilizzata in stabilimento per usi di raffreddamento o di processo viene approvvigionata da pozzi o prodotta con torri di raffreddamento ed è suddivisa in circuiti a servizio dei vari impianti.

L'alimentazione dell'acqua di raffreddamento è assicurata mediante 4 elettropompe, di cui 2 sono in marcia continua. La forza elettromotrice per le pompe viene fornita da una unica cabina di distribuzione.

La vasca della torre di raffreddamento (reparto clorurazioni) è dotata di allarme di minimo livello che comanda automaticamente anche il reintegro con acqua proveniente dal reparto clorosoda.

Per alcune produzioni è richiesto inoltre l'uso di acqua demineralizzata o acqua addolcita, prodotte in apposite sezioni per l'invio alle utenze.

A servizio del raggruppamento clorurazioni c'è anche un gruppo frigorifero ad acqua demineralizzata, dotato di allarme (set 40°C) e blocco della reazione (set 45°C).

### **Aria compressa**

L'aria compressa, utilizzata per strumentazione, servizi e interruttori elettrici è fornita dalla CTE tramite sei compressori: quattro di essi forniscono aria alla pressione di 6 bar (utilizzata per strumenti e aria servizi), mentre due di essi forniscono aria alla pressione di 30 bar, ridotta poi mediante valvole riduttrici alla pressione di 16 bar e utilizzata unicamente per alimentazione degli interruttori elettrici. Tutti i compressori utilizzano olio lubrificante a base minerale, e sono dotati di filtri per deumidificazione dell'aria ad allumina o di filtri separatori d'olio.

Nella seguente tabella si riportano i dati principali del gruppo aria compressa.

Compressore	n° 1	n° 2	n° 3 - 4	n° 5 - 6
portata (Nm <sup>3</sup> /h)	4800	2700	2 x 250	2 x 100
serbatoi polmone n° (capacità)	1 (10 m <sup>3</sup> )	1 (10 m <sup>3</sup> )	4 (10-12 m <sup>3</sup> )	4 (1,5 m <sup>3</sup> )
filtri / separatori	2 (ad allumina)	2 (ad allumina)	2 (ad allumina)	2 separatori
pressione dell'aria (bar)	6	6	6	30

### **Azoto**

Ciascun raggruppamento dispone di propri serbatoi di azoto liquido riforniti da ditta esterna.

Il Cloro-Soda dispone di due serbatoi, uno da 10 m<sup>3</sup> ed uno da 50 m<sup>3</sup>, per scopi di pressurizzazione e bonifica, con evaporatori ad aria.

Il raggruppamento Clorurazioni dispone di un serbatoio di azoto liquefatto da 50 m<sup>3</sup> in comodato d'uso, dotato di sistema di evaporazione ad acqua per l'invio di azoto gassoso al processo. Il serbatoio è esercito alla pressione di circa 5,5 barg (pressione di progetto e prova idraulica a 20,6 barg) ed è dotato di valvole di sicurezza, indicatore di livello e di pressione. L'evaporazione, dimensionata per ca 1000 Nm<sup>3</sup>/h, è regolata mediante termostato con presa in tre punti del circuito sulla base della richiesta al consumo. Sulla linea di alimentazione agli utilizzi è installato un allarme di bassa temperatura.





CAFFARO CHIMICA SRL  
Stabilimento di Torviscosa

Le sezioni Multifunzionale e TAED hanno a disposizione due serbatoi (50000 e 28000 litri) con due evaporatori ad aria indipendenti, che immettono nelle reti di distribuzione a 10 e 3 barg.

### Vapore

Autoprodotto nella centrale termica di stabilimento (descrizione riportata alla voce CTE) ed immesso in 3 reti a 22 barg, 13 barg e 5 barg. All'interno dell'area degli impianti polifunzionale c'è anche una rete a 0,8 barg.

### Magazzini ed aree di deposito

Nello Stabilimento sono presenti fabbricati ed aree adibite a magazzino per lo stoccaggio sia di materie prime che di prodotti finiti non pericolosi:

reparto / denominazione	Raggr./Sezione	sostanze / materiali in deposito
cloroparaffine	LOG	Cloroparaffine (N R50 o R51-53)
magazzino generale	MAG	Materiali tecnici metallici e non
oli lubrificanti	MAG	Combustibili
carbonile	CTE	Carbone in grana grossa
materiali plastici vari	MAG	Fusti, imballi combustibili
olio combustibile	CTE	Infiammabile R10
materiali plastici vari	MAG	Fusti, imballi combustibili
deposito rifiuti pericolosi	MAG	Combustibili e clorurati
deposito rifiuti pericolosi	MAG	Combustibili e inerti
gas tecnici in bombole	MAG	Gas infiammabili e non
gas tecnici in bombole	MAG	Gas infiammabili e non
area deposito temporaneo	MAG	Rifiuti combustibili

Il magazzino prodotti finiti in fusti delle cloroparaffine è ubicato nei pressi dell'ingresso dello stabilimento (magazzino ex-cellulosa). Esso è costituito da un unico fabbricato in muratura, dell'altezza di circa 8 m e superficie di circa 2000 m<sup>2</sup>. Al suo interno vengono stoccate le cloroparaffine, in fusti metallici (pesi variabili da 225 a 300 kg) e in fusti plastificati (pesi variabili da 125 a 130 kg), disposti su pallets in legno in pila, fino ad un massimo di 4 livelli. I pallets vengono movimentati tramite muletti che entrano in magazzino dall'unico accesso presente (larghezza pari a circa 6 m).

Vi sono inoltre aree di sosta predefinite per l'attesa di autobotti o autocarri in attesa del carico/scarico.

### Fabbricati di servizio (laboratori, officine)

Per quanto riguarda i laboratori di controllo, l'attività di analisi richiede la presenza di vari reagenti, ma le quantità detenute e presenti presso queste attività sono dell'ordine di pochi chilogrammi e le sostanze vengono tenute, quando non in utilizzo, negli imballi usati per il trasporto.

Il laboratorio di ricerca, ubicato ai margini dell'area del raggruppamento Cloro-Soda, a 140 m dalla sezione stoccaggio cloro, svolge attività sperimentale con uso di un impianto pilota Multifunzionale costituito da apparecchi di capacità ridotta (due reattori, da 100 L e 200 L, una colonna di distillazione  $\phi$  200 mm con caldaia da 200 L, un filtro piano da 200 L ed altri apparecchi simili) che vengono utilizzati e gestiti da tecnici qualificati ed appositamente istruiti ed addestrati.

Le sostanze classificate pericolose presenti nell'impianto pilota sono, oltre a quelle stesse presenti negli impianti dello stabilimento, solventi infiammabili quali alcoli, idrocarburi aromatici e clorurati, reagenti e additivi detenuti in quantitativi massimi dell'ordine di qualche centinaio di kg nei contenitori usati per il trasporto (fusti, bottiglie, taniche, bombole, ecc.) in spazi o locali dedicati, provvisti di aperture di ventilazione, sotto la supervisione di tecnici di laboratorio.

Nell'ambito dell'officina meccanica sono presenti carrelli di bombole per saldatura ossiacetilenica, con bombole di acetilene ed ossigeno in quantitativi limitati, dell'ordine di qualche centinaio di chilogrammi per ciascuna sostanza tenendo conto anche delle bombole di scorta.



### **Trattamento acque**

Lo Stabilimento è provvisto di un impianto di equalizzazione – sedimentazione degli effluenti dove sono convogliate le acque reflue di provenienza dai diversi cicli produttivi. Le acque di raffreddamento sono invece scaricate in acque superficiali.

Nell'impianto di equalizzazione-sedimentazione si procede ad una correzione in continuo del pH, mediante aggiunta di soda caustica ed alla separazione fisica di oli e paraffine. I reflui vengono inviati da qui, mediante apposito collettore, all'impianto consortile di trattamento sito nell'area industriale di San Giorgio di Nogaro.

All'interno dei singoli cicli produttivi sono effettuati trattamenti specifici sulla base delle caratteristiche del refluo.

All'interno del Ciclo produttivo cloro soda è installato un impianto di trattamento basato sulla rimozione del mercurio a mezzo resine a scambio ionico dove le acque mercuriche reflue sono trattate prima di essere inviate all'impianto di equalizzazione – sedimentazione.

I reflui acquosi del Ciclo produttivo Clorurazioni sono inviate ad una vasca di decantazione e successivamente all'impianto di equalizzazione – sedimentazione dello stabilimento.

All'interno del Ciclo produttivo Chimica fine sono installati altri due trattamenti:

- il primo trattamento è composto da colonna di distillazione e filtri a carbone sono trattate acque contenenti solventi, i solventi recuperati sono inviati a isotank per lo smaltimento, mentre le acque sono inviate all'impianto di equalizzazione-sedimentazione effluenti dopo passaggio su carboni attivi;
- il secondo trattamento è composto da 2 filtri a carbone dove è possibile inviare le acque provenienti dalla sezione multifunzionale ed eventualmente le acque particolarmente inquinate da vasca 6.