



*STABILIMENTO DI LIVORNO*  
Via L. Da Vinci, 35/A  
57123 Livorno (LI)

## ***Sintesi non tecnica***

Data: Ottobre 2011



**INDICE**

<b>PREMESSA.....</b>	<b>2</b>
<b>1. DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. Ricevimento e stoccaggio materie prime .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Descrizione del processo produttivo: Linea A .....</b>	<b>6</b>
<b>1.3. Descrizione del processo produttivo: Linea B .....</b>	<b>19</b>
<b>1.4. Sezione di esterificazione .....</b>	<b>28</b>
<i>1.4.1. Unità 170: Esterificazione con glicerolo.....</i>	<i>28</i>
<i>1.4.2. Sezione purificazione glicerina.....</i>	<i>29</i>
<b>1.5. impianti ausiliari e utilities .....</b>	<b>30</b>
<b>1.6. Fabbisogni di materie prime .....</b>	<b>31</b>
<b>1.7. Approvvigionamento idrico.....</b>	<b>32</b>
<b>2. ENERGIA .....</b>	<b>32</b>
<b>2.1. Energia elettrica .....</b>	<b>32</b>
<b>2.2. Energia termica .....</b>	<b>33</b>
<b>3. EMISSIONI .....</b>	<b>35</b>
<b>3.1. Emissioni in atmosfera .....</b>	<b>35</b>
<b>3.2. Scarichi idrici.....</b>	<b>35</b>
<b>3.3. Rifiuti .....</b>	<b>36</b>
<b>3.4. Emissioni sonore .....</b>	<b>36</b>
<b>4. BONIFICHE AMBIENTALI.....</b>	<b>37</b>
<b>5. STABILIMENTI A RISCHIO DI INCIDENTE RILEVANTE .....</b>	<b>38</b>

## PREMESSA

Lo stabilimento NOVAOL S.r.l. di Livorno svolge attività di produzione di biodiesel mediante reazione di transesterificazione tra olio vegetale e metanolo in presenza di metilato sodico. Sottoprodotto della reazione risulta la glicerina.

La presente relazione tecnica ha lo scopo di fornire la documentazione necessaria per il rinnovo dell'Autorizzazione Integrata Ambientale di competenza statale.

L'attuale Autorizzazione Integrata Ambientale fu rilasciata alla società NOVAOL s.r.l. dalla Provincia di Livorno, la quale aveva attivato il procedimento ai sensi del D.Lgs. 372/99.

Il successivo D. Lgs. 59/2005 conferiva la competenza di tale iter al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare indicando la chiusura degli iter in corso con l'ente istruttorio della pratica autorizzativa.

Le modifiche occorse al D.Lgs. 152/06 nell'agosto 2010 (D.Lgs. 128/2010), che introducono all'interno del Testo Unico Ambientale la normativa IPPC, hanno mantenuto la competenza dell'iter autorizzativo di AIA al MATTM per le attività di cui all'allegato XII alla parte seconda del sopracitato decreto. In particolare l'attività in oggetto è identificata con il codice IPPC 4.b *"Impianti chimici con produzione di idrocarburi ossigenati, segnatamente alcoli, aldeidi, chetoni, acidi, carbossilici, esteri, acetati, eteri, perossidi, resine ed epossidi"*.

## 1. DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO

Come detto in precedenza, lo stabilimento Novaol di Livorno si classifica come azienda per la produzione di prodotti chimici organici. L'attività si sviluppa a ciclo continuo e porta alla produzione di:

- metilestere (Biodiesel);
- glicerina.

Le materie prime principali utilizzate in stabilimento sono *olio vegetale* (di due tipologie: 'olio vegetale' ed 'olio vegetale ad alta acidità') e *metanolo*; come catalizzatori e coadiuvanti di processo vengono inoltre utilizzati *metilato* (o metanolato) *di sodio* in soluzione al 70% di metanolo, *acido solforico* al 96%, *acido cloridrico* al 33%, *idrossido di sodio* in soluzione acquosa al 50% ed *acido citrico* in soluzione acquosa al 7%; viene inoltre impiegato metano per l'alimentazione della caldaia ed, ovviamente, acqua per la produzione di vapore.

L'impianto risulta costituito da due linee produttive indipendenti di concezione analoga.

Nei paragrafi successivi si riporta la descrizione del ciclo produttivo con riferimento ad entrambe le linee produttive.

### 1.1. RICEVIMENTO E STOCCAGGIO MATERIE PRIME

La sezione di ricevimento e stoccaggio delle materie prime risulta comune ad entrambe le linee produttive.

Le materie prime impiegate sono costituite da:

- olio vegetale e metanolo come reagenti;
- metilato sodico (catalizzatore) in soluzione di metanolo (30% in peso di metilato sodico);
- Acido cloridrico, acido citrico e soda caustica.

Acido cloridrico e soda caustica sono approvvigionati mediante autocisterne, mentre l'olio vegetale raggiunge lo stabilimento tramite navi ed il metanolo tramite tubazione da serbatoi dedicati, ubicati dall'area Neri Depositi S.p.A.; tutte le materie prime vengono consegnate in appositi serbatoi di stoccaggio. L'acido citrico viene approvvigionato solido in sacchi.

Si riporta di seguito un esame di dettaglio delle diverse sostanze e delle modalità di ricevimento e stoccaggio.

#### Metanolo

La sostanza viene approvvigionato di norma mediante tubazione nel serbatoio interrato D 102, avente una capacità geometrica di 180 m<sup>3</sup> ed utilizzato, di regola, non oltre l'80% di detta capacità. Il serbatoio risulta polmonato con azoto a bassa pressione regolabile con set point. Il serbatoio è inoltre dotato di una valvola rompivuoto che, in caso di mancanza azoto, evita un'eccessiva depressurizzazione del sistema facendo entrare aria.

Lo scarico dei vapori di azoto, contenenti metanolo vapore in funzione della temperatura (18% in volume a 25 °C), viene inviato alla sezione di lavaggio sfiati. Per eventuali anomalie il sistema è inoltre dotato di scarico di emergenza che invia lo sfiato in guardia idraulica

(D 402) con battente di 4 m di colonna d'acqua. Le eventuali condense che potrebbero formarsi nella tubazione di collegamento sfiati alla condensazione o alla guardia idraulica sono scaricate al serbatoio D 302 (serbatoio di alimentazione metanolo alla reazione).

Lo stoccaggio è dotato di un ulteriore accorgimento in grado di evitare sversamenti e infiltrazioni di metanolo nel terreno sottostante e di tenere sotto controllo eventuali perdite: il serbatoio è infatti posizionato su una vasca in cemento dotata di pozzetto di drenaggio e raccolta al quale confluiscono eventuali acque piovane (il serbatoio è comunque posizionato sotto tettoia), sversamenti metanolo e perdite serbatoio. Nel pozzetto è installata una pompa a mano che consente il periodico prelievo di campioni per la relativa analisi. Un'apposita manichetta, con possibilità di attacco a cisterna, consente la rimozione di eventuali sversamenti macroscopici di metanolo dovuti, ad esempio, a cedimento del serbatoio.

### Olio vegetale

L'olio vegetale viene approvvigionato in vari modi (nave ed autobotte) ed è stoccato in appositi serbatoi (fuori terra) ad asse verticale dai quali viene poi trasferito, tramite la pompa G 130 controllabile da quadro, ai serbatoi D 101 e D 1101, aventi capacità pari a 1.000 m<sup>3</sup> cadauno e riempiti, di regola, non oltre il 70-80%. Poiché la pompa G 130 viene utilizzata anche per lo scarico autocisterne, nei serbatoi il travaso ai D 101/D 1101 viene effettuato nei periodi notturni o comunque di non previsto scarico autocisterne.

Dai serbatoi D 101/D 1101 l'olio vegetale viene poi inviato, tramite la pompa G 101/S, direttamente al processo produttivo.

L'olio vegetale ad alta acidità, anch'esso approvvigionato dall'esterno, viene scaricato dall'autocisterna, tramite la pompa G 112, nei due serbatoi D 111A e D 111B e da qui inviato alla fase di essiccazione mediante la pompa G 113.

### Metilato sodico

La soluzione al 30% in peso di metilato sodico in metanolo viene stoccata nel serbatoio D 103 avente capacità geometrica 40 m<sup>3</sup> riempito, di regola, non oltre l'80% della capacità massima.

Lo scarico dall'autocisterna è effettuato per mezzo della pompa G 103, utilizzata anche per l'invio della sostanza al processo di produzione (D 202 e D 1201). Di conseguenza, l'operatore locale procede esclusivamente con il consenso dell'operatore di sala controllo, il quale verifica se il contenuto di metilato nei serbatoi di impianto D 202/d 1201 è sufficiente a garantire le necessità di impianto per il periodo previsto di scarico cisterna. L'esclusione del carico ai serbatoi D 202/D 1201 avviene per blocco meccanico ed interconnessione dei collegamenti effettuati, compreso anche il collegamento lato gas all'autocisterna.

Poiché la soluzione di metilato sodico al 30% tende a cristallizzare al diminuire della temperatura al di sotto dei 7 °C e presenta difficoltà di ridissoluzione per successivo riscaldamento, il serbatoio D 103 è dotato di riscaldatore elettrico esterno, escludibile a settori dal controllo di temperatura TIC 103; la restante superficie del D 103, le linee e la

pompa G 103 sono tracciati elettricamente. Tutti i cavi sono protetti e garantiti per avere una temperatura di parete bassa (intorno ai 50 °C).

Il serbatoio D 103 è polmonato con azoto a pressione gasometrica (100-200 mmH<sub>2</sub>O nel serbatoio).

Lo scarico funzionale dei vapori di azoto, contenenti metanolo vapore in quantità dettata dalla temperatura e dalla tensione di vapore del metilato sodico (8% in volume a 30 °C), viene inviato sezione di lavaggio sfiati.

Per condizioni di anomalia il serbatoio è dotato di guardia idraulica contenente olio con battente di 300 mm di colonna d'acqua oltre il quale scarica, attraverso la guardia, in posizione di sicurezza (*safe location*).

Sul serbatoio è inoltre installata una valvola di sicurezza (PSV 114) con funzione anche di rompivuoto. Tale valvola, dimensionata per carico di incendio, scatta per sovrappressioni superiori a 400 mmH<sub>2</sub>O; inoltre, nel caso di vuoto nel serbatoio superiore a 100 mmH<sub>2</sub>O, funziona da rompivuoto facendo entrare aria.

#### Acido cloridrico

L'acido cloridrico viene stoccato nei serbatoi D1106A/B di capacità geometrica pari a 20 m<sup>3</sup> cadauno, riempiti di regola non oltre l'80% della capacità massima. I serbatoi sono dotati di bacino di contenimento in grado di contenere tutta la capacità massima di un serbatoio.

Lo scarico dall'autocisterna è effettuato per mezzo delle pompe G 1106A/B mentre l'invio della sostanza al reattore di lavorazione della glicerina (R 531 ed R 1531) avviene tramite la pompa G 1106C/D.

Per condizioni di anomalia i serbatoi sono dotati di guardia idraulica contenente acqua con battente di 300 mm oltre il quale scaricano, attraverso la guardia, in posizione di sicurezza (*safe location*). I serbatoi D 1106A/B risultano polmonati con azoto a pressione gasometrica (100-200 mmH<sub>2</sub>O nel serbatoio).

#### Acido citrico

L'acido citrico viene approvvigionato in sacchi, stoccato all'interno del magazzino/officina e quindi impiegato in soluzione acquosa nella sezione di separazione metilestere-glicerina.

A tale scopo viene utilizzato un serbatoio agitato in cui viene caricato manualmente l'acido citrico. La soluzione così preparata viene quindi inviata, mediante la pompa dosatrice, alla sezione di separazione metilestere-glicerina.

#### Soda caustica

La soda caustica in soluzione al 50% risulta stoccata in due serbatoi.

Un primo serbatoio risulta di capacità geometrica pari a 30 m<sup>3</sup> riempito di regola non oltre l'80% di detta capacità. Il serbatoio è dotato di bacino di contenimento in grado di contenere tutta la capacità massima del serbatoio.

Tale serbatoio alimenta le seguenti utenze:

- Reparto neutralizzazione olio
- Centrale termica

Un secondo serbatoio fuori terra orizzontale di capacità pari a 10 m<sup>3</sup> è adibito invece allo stoccaggio dell'idrossido di sodio destinato ad essere utilizzato quale agente neutralizzante nelle sezioni di lavorazione della glicerina presenti nelle due linee produttive.

Il serbatoio è dotato di apposito bacino di contenimento atto a contenere eventuali sversamenti di sostanza.

### **1.2. DESCRIZIONE DEL PROCESSO PRODUTTIVO: LINEA A**

L'attività della linea produttiva può essere schematizzata attraverso una serie di fasi ed operazioni principali che possono così riassumersi:

- A) Essiccamento olio vegetale ad alta acidità;
- B) Reazione di esterificazione;
- C) Reazione di transesterificazione;
- D) Separazione metilestere-glicerina;
- E) Distillazione metanolo;
- F) Lavorazione e raffinazione glicerina;
- G) Rettifica metanolo;
- H) Lavaggio sfiati di processo e di emergenza;
- I) Stoccaggio intermedio prodotti;
- J) Stoccaggio prodotti finiti e spedizione.

Di seguito viene descritto in maniera dettagliata il funzionamento della linea produttiva.

#### **A) Essiccamento olio vegetale.**

La fase di essiccamento, alla quale viene sottoposto soltanto l'olio vegetale, ha lo scopo di mantenere costante il tenore di umidità dell'olio da inviare alla successiva fase di reazione (reazione di esterificazione); si tratta, in sostanza, di un'operazione di disidratazione dell'olio ottenuta per ebollizione della fase acquosa.

La sezione comprende le seguenti apparecchiature:

E 800	scambiatore per il recupero di calore
E 802	scambiatore per il riscaldamento dell'olio
C 801	essiccatore dell'olio
E 801	condensatore d'acqua
G 801	pompa per lo scarico essiccatore
D 801	serbatoio stoccaggio intermedio olio disidratato
G 802	pompa per carico reattori esterificazione
G 803	pompa per vuoto

L'olio vegetale da disidratare è alimentato alla sezione di essiccamento per mezzo della pompa G 113, con portata regolata tramite il sistema di controllo FIC 801.

Dopo un preriscaldamento iniziale nel recuperatore di calore E 800, alimentato con l'olio caldo in uscita dalla colonna C 801, l'olio viene inviato allo scambiatore di calore E 802, alimentato con vapore a bassa pressione, e da qui, attraverso ugelli nebulizzanti, nella colonna C 801, mantenuta sotto vuoto dalla pompa ad anello liquido G 803; il livello di olio in colonna è mantenuto dal regolatore di livello LIC 802. I vapori acquosi che si liberano dall'olio vengono condensati nel condensatore E 801, mantenuto anch'esso sottovuoto dalla pompa G 803.

Il grado di vuoto dell'essiccatore C 801 e del condensatore E 801 è garantito anche dal collegamento con la pompa ad anello liquido G 306/S.

L'olio disidratato, scaricato dalla colonna C 801 mediante la pompa centrifuga G 801, viene inviato nello scambiatore E 800, dove cede parte del suo calore, e di seguito nel serbatoio di stoccaggio D 801, dal quale va ad alimentare il processo.

Le caratteristiche del processo con riferimento alle apparecchiature principali sono riportate di seguito:

portata di alimentazione olio a C 801	10	mc/h
temperatura in C 801	110	°C
pressione residua in C 801	100	mmHg (0,13 bar)
portata della pompa G 802	25	mc/h
temperatura in D 801	90	°C

Nel serbatoio D 801 vengono anche inviate le oleine derivanti dalla lavorazione della glicerina mediante la pompa G 534.

Le acque in uscita dal condensatore, previo passaggio da vasca a trappola per l'eliminazione di eventuali trascinalenti di olio, vengono inviate alla vasca di raccolta acque di impianto. L'aria in uscita è inviata alla sezione di lavaggio sfiati.

#### B) Reazione di esterificazione

Come anticipato in precedenza, i due tipi di olio vegetale impiegati nel processo di produzione del Biodiesel ed indicati come olio vegetale ed olio vegetale ad alta acidità seguono percorsi fisicamente separati fino al raggiungimento dei reattori principali di transesterificazione R 201A/B/C.

Infatti, mentre l'olio vegetale in uscita dal serbatoio D 101 viene inviato direttamente ai reattori di transesterificazione R 201A/B/C tramite la pompa G 101/S, previo preriscaldamento a 80 °C nel recuperatore E 307 e nello scambiatore a vapore E 203, l'olio vegetale ad alta acidità, in virtù dell'elevata acidità stessa (circa 3% per la presenza di acido oleico libero), che potrebbe essere causa del verificarsi di reazioni parassite nelle fasi



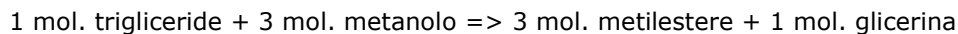
successive, richiede un trattamento preliminare per ridurre l'acidità in eccesso ([acidità massima consentita per la reazione di transesterificazione in R 201A/B/C]=0,2%), consistente in una reazione di esterificazione con metanolo (condotta a T=60 °C e P=1 atm) dell'acido oleico libero contenuto nell'olio.

Tale processo viene realizzato nella sezione di esterificazione, comune alle due linee produttive descritta di seguito nel presente documento.

### C) Reazione di transesterificazione

La miscela di reazione proveniente dal serbatoio D 902, l'olio vegetale proveniente dai serbatoi D 101/D 1101, il metanolo ed il catalizzatore (metilato sodico) vengono alimentati in discontinuo ai reattori R 201A/B/C (ad intervalli di circa un'ora l'uno dall'altro), nei quali ha luogo la reazione di transesterificazione che, attraverso una serie di stadi successivi (reazioni a catena), porta alla conversione del trigliceride (olio vegetale) in metilestere (biodiesel) e glicerina.

La reazione, catalizzata dal metilato sodico, avviene in pratica senza sviluppo di calore e può essere così schematizzata:



La reazione, completa in circa 90 min., avviene in eccesso di metanolo successivamente distillato, condensato e riciclato. La reazione di transesterificazione è effettuata nei tre reattori R 201A/B/C, agitati e pesati, realizzati in AISI 316L, attraverso un procedimento discontinuo.

I sistemi di carico e dosaggio dei vari reagenti sono comuni ai tre reattori principali di transesterificazione R 201A/B/C; in aggiunta, il sistema di carico e dosaggio del metanolo è comune anche al reattore R 901 per cui, i quantitativi caricati in quest'ultimo si vanno a sommare a quelli alimentati ai reattori R 201A/B/C.

La capacità complessiva dell'impianto è realizzata per un 10% con il tipo di olio ad elevata acidità e per il restante 90% con l'olio vegetale.

I tre reattori R 201A/B/C, del tutto identici e indipendenti tra loro, svolgono le medesime funzioni ad intervalli di circa 1 ora l'uno dall'altro e sono caricati con:

- miscela ottenuta dalla reazione di esterificazione (R 901), prelevata dal serbatoio D 902 tramite la pompa volumetrica G 904; la quantità di miscela per il batch viene prefissata da quadro manualmente o automaticamente tramite il FIC 913;
- olio vegetale, prelevato dai serbatoi di stoccaggio D 101/D 1101 tramite la pompa volumetrica G 101/S, in quantità di 7200 kg per batch (durata della fase di carico olio circa 30 min). Prima di essere immesso nel reattore l'olio viene preriscaldato a 80 °C nel recuperatore di calore (E 307) e nello scambiatore a vapore E 203; la quantità di olio necessaria per il batch viene prefissata da quadro manualmente o automaticamente tramite FICQ 202, che ha anche funzione di totalizzatore; la temperatura è controllata automaticamente tramite TIC 201 che agisce sul vapore di riscaldamento;

- metanolo, proveniente dal serbatoio di dosaggio D 302 tramite la pompa G 303/S, in quantità ottenuta sottraendo alla capacità complessiva di impianto il metanolo caricato al reattore R 901; il carico del metanolo (circa 1500 kg) può iniziare a metà circa del carico olio al reattore, per una durata di circa 10 min, oppure può avvenire contemporaneamente all'olio vegetale, riducendo in tal modo i tempi di alimentazione, senza variazione né della quantità di reagenti presenti all'interno dei reattori, né della cinetica di reazione; la quantità di metanolo viene prefissata da quadro manualmente o automaticamente tramite FIQR 203;
- metilato sodico, scaricato per gravità dal serbatoio intermedio di dosaggio in controllo di peso D 202, in quantità prefissata; il carico di metilato sodico al reattore (circa 130 kg) viene effettuato parallelamente al carico metanolo e ha una durata di circa 10 min.

L'intero processo è completamente automatizzato e comandato da quadro. L'operatore assume, pertanto, la sola funzione di *controllore* del corretto andamento delle varie fasi, pur potendo intervenire manualmente da quadro in ogni momento.

Caricati i reagenti (miscela ottenuta dalla reazione di esterificazione nel reattore R 901, olio vegetale e metanolo) ed il catalizzatore (metilato sodico) nelle quantità indicate, ha inizio la reazione di transesterificazione che avviene alla temperatura controllata di 65-70 °C sotto agitazione (ciascun reattore ha il proprio agitatore PR 201A/B/C, del tipo a turbina a pale inclinate, dotato di variatore del numero di giri in un range compreso tra 30 e 150 giri/min).

La temperatura all'interno dei reattori è mantenuta mediante sistema di controllo TICS 204/206/212 (rispettivamente per reattore R 201A/B/C) che agisce sul vapore circolante nella camicia a semitubo esterna al reattore.

I reattori sono polmonati con azoto a pressione gasometrica (100-200 mmH<sub>2</sub>O).

Nonostante la presenza di azoto la temperatura di reazione fa sì che si sviluppino vapori di metanolo che, salendo ai condensatori ad acqua E 201A/B/C, vengono ricondensati e riciclati, rispettivamente, ai reattori R 201A/B/C, mentre gli incondensabili, costituiti da azoto saturo di metanolo alla temperatura di uscita (40 °C circa), vengono inviati, tramite valvola pneumatica (PV 206/208/210) azionata dal controllo di pressione (PIC 206/208/210), alla sezione di lavaggio sfiati.

Al termine delle operazioni viene prelevato un campione per la verifica della rispondenza dei parametri principali (specificamente del pH ed eventualmente del titolo in metilestere), prima di dare il comando di scarico del batch.

Il processo sopra descritto è perfettamente analogo per i tre reattori, nei quali viene effettuato in maniera sfalsata, a distanza di circa 1 ora l'uno dall'altro, con completamento del ciclo sul medesimo reattore in tre ore. La reazione può essere rappresentata sinteticamente con il seguente schema temporale, valido a partire dal tempo zero fino a regime:

- a. fase di carico reattore
- b. fase di reazione
- c. fase di controlli
- d. fase di scarico reattore

- e. fase separazione metilestere-glicerina
- f. distillazione metanolo

Il processo, a valle della reazione di transesterificazione, procede in apparecchiature operanti in continuo. Per passare da operazioni che avvengono in discontinuo (reazione in R 201A/B/C) alle operazioni successive, effettuate in continuo, il materiale scaricato, dopo aver subito un trattamento di strippaggio con vapore nel serbatoio D 301, viene inviato tramite la pompa G 201/S nel serbatoio polmone D 307 (capacità 40 m<sup>3</sup>) dove ha inizio il primo stadio della fase di separazione metilestere-glicerina.

#### D) Separazione metilestere-glicerina

Come anticipato in precedenza, i prodotti in uscita dai reattori R 201A/B/C, costituiti da metilestere, metanolo e glicerina, vengono inviati tramite la pompa G 201/S nel serbatoio di D 301 dove avviene una prima separazione del prodotto di reazione dal metanolo residuo, attraverso lo strippaggio mediante vapore a bassa pressione immesso in un serpentino semitubulare esterno, controllato in automatico dal TIC 301.

Il serbatoio D 301 è polmonato con azoto a pressione gasometrica (100 - 200 mmH<sub>2</sub>O) ed è dotato di un disco di rottura con scarico convogliato alla sezione di lavaggio sfiati.

I vapori di metanolo sviluppati sono parzialmente condensati attraverso raffreddamento con acqua nello scambiatore E 301. Il liquido ottenuto può essere convogliato al serbatoio di dosaggio metanolo D 302 o al serbatoio di raccolta metanolo D 551 per l'alimentazione delle colonne di rettifica. I vapori residui sono invece alimentati nello scambiatore E 505, nella sezione di raffinazione della glicerina.

Il prodotto in uscita dal fondo dello stripper D 301, regolato dal controllo di portata FIC 301, viene alimentato tramite la pompa G 301/S al separatore polmone D 307 (capacità 40 m<sup>3</sup>), dove ha inizio il primo stadio della fase di separazione metilestere-glicerina.

Dal separatore D 307 esce, dal fondo, glicerina, con portata intorno agli 800 kg/h complessivi, e, per sfioro dalla parte alta, metilestere, con portata intorno agli 8000 kg/h complessivi. Il separatore D 307 è polmonato con azoto a pressione gasometrica (100 - 200 mmH<sub>2</sub>O). Lo scarico funzionale dei vapori di azoto contenenti metanolo vapore in funzione della temperatura viene inviato alla sezione di lavaggio sfiati. Per eventuali anomalie il sistema è inoltre dotato di scarico di emergenza che invia lo sfiato in guardia idraulica (D 402).

Il separatore D 307 è inoltre dotato di allarme di alto ed altissimo livello (LAHH).

La glicerina in uscita dal fondo del separatore D 307, contenente metanolo ed acqua in soluzione (rispettivamente 10% e 30%) e tracce di metilestere, viene alimentata, tramite la pompa G308, alla sezione di lavorazione della glicerina.

Il metilestere in uscita per sfioro dalla parte alta del separatore D 307, contenente tracce di metanolo e di glicerina, viene alimentato, tramite la pompa G309, al separatore D 305, del tipo a fiorentino verticale, dal quale esce dal fondo glicerina e per sfioro dalla parte alta

metilestere. Al separatore D305 è, inoltre, alimentato il ricircolo proveniente dallo scambiatore di calore E 303.

La glicerina in uscita dal fondo del separatore D 305, contenente metanolo in soluzione e tracce di metilestere, viene ricircolata al serbatoio di separazione metilestere-glicerina D 307. Poiché la glicerina in uscita dal separatore D 305 è voluta priva di metilestere (perdita prodotto), lo scarico è bilanciato con flangia a fori asolati che consente di ottimizzare la linea di interfaccia metilestere/glicerina alla quota desiderata internamente al separatore e conseguentemente lo scarico dei prodotti.

Il metilestere in uscita dalla parte alta del separatore D 305, contenente tracce di glicerina e di metanolo, è inviato per gravità al serbatoio D 303, che ha la funzione di garantire il battente per il carico delle relative pompe, e da qui, tramite la pompa G 304/S, alla fase di centrifugazione, per spingere ulteriormente la separazione dalla glicerina.

Sia il serbatoio D 303 che il separatore D 305 sono polmonati con azoto a pressione gasometrica e gli sfiati, decisamente limitati date le condizioni operative e le caratteristiche delle sostanze, sono inviati alla sezione di lavaggio. Il prodotto liquido in uscita dal serbatoio D 303, costituito da metilestere e glicerina, è spinto dalla pompa G 304/S nello scambiatore a recupero termico E 321, dove viene riscaldato ad opera di un flusso in controcorrente costituito da metilestere proveniente dall'evaporazione a film sottile. Il flusso metilestere-glicerina è regolato dal controllo di portata FIC 554, mentre la temperatura in uscita dallo scambiatore viene mantenuta in specifica tramite il controllo TIC 302 che agisce sul by-pass sulla linea della corrente calda.

Il flusso metilestere-glicerina viene quindi inviato alle centrifughe P 301 e P 302. Le modalità di utilizzo delle due centrifughe possono variare in relazione alle necessità di produzione: infatti, tramite opportune condotte di collegamento e valvole manuali, è possibile l'utilizzo delle due centrifughe in serie o in parallelo, o l'esclusione di una delle due dal processo.

Le correnti in uscita dalle centrifughe sono:

- metilestere, inviato tramite la pompa G 330 agli scambiatori E 306 ed E 306bis, che alimentano la colonna di evaporazione a film sottile E 301;
- acque di processo, che possono essere raccolte nel serbatoio polmone D 320 e riciclate tramite la pompa G554 a monte della pompa G 304/S, oppure riciclate per gravità al separatore statico D 307; la portata in uscita dal serbatoio D 320 è regolata tramite il controllo LIC 320;
- acque di processo, raccolte nel serbatoio D 313 e successivamente inviate tramite la pompa G 313 alla sezione di reazione.

#### E) Distillazione metanolo

Come già anticipato al punto precedente, il metilestere in uscita dalle centrifughe P 301 e P 302 viene inviato tramite la pompa G 330 agli scambiatori E 306 ed E 302bis, che alimentano la colonna di evaporazione a film sottile E 301.

Nello scambiatore E 306bis la corrente di metilestere viene riscaldata da una corrente calda costituita dalle condense provenienti dallo scambiatore E 552, a servizio della colonna di rettifica metanolo C 553. Nello scambiatore E 306, invece, il metilestere viene riscaldata con vapore a bassa pressione. La regolazione della temperatura avviene tramite un controllo di temperatura (TIC 330) che agisce sulla linea del vapore in entrata allo scambiatore E 306.

L'evaporatore E 301 opera sotto vuoto (pressione residua circa 100 mmHg) per consentire la distillazione del metanolo a temperature tali da non danneggiare il prodotto (circa 110 °C in coda). L'evaporatore, realizzato in AISI 316L, è dotato di un agitatore per mantenere il film lungo la parete, ottimizzando così lo scambio termico. All'ingresso del materiale nell'evaporatore il metanolo si libera per flash, per poi continuare ad evaporare fino a raggiungere la concentrazione richiesta nel prodotto di coda (metanolo inferiore al 0,1% in peso). La concentrazione di metanolo nel prodotto in uscita è mantenuta al valore desiderato tramite controllo di temperatura TCR 308, e correlazione diretta temperatura-pressione, che agisce sulla portata del vapore di riscaldamento inviato nella camicia dell'evaporatore.

Dall'evaporatore escono due flussi:

- dalla testa: metanolo vapore che, dopo avere attraversato un demister centrifugo per l'abbattimento delle gocce trasportate, viene condensato nello scambiatore E 302 (raffreddato con salamoia) e scaricato, mediante canna barometrica, nel serbatoio D 551 a servizio della colonna di rettifica C 552;
- dalla coda: metilestere che, spinto dalla pompa G 302/S, dopo aver preriscaldato nello scambiatore E 307 l'olio in alimentazione alla sezione di reazione di transesterificazione, viene raffreddato a circa 40 °C nello scambiatore E 303 e quindi inviato ai serbatoi di stoccaggio intermedi D 120A/B/C oppure riciclato al separatore D 305.

Il controllo della temperatura nello scambiatore E 303 è effettuato tramite TIC 321 che agisce sull'acqua in uscita (questo accorgimento consente di mantenere comunque pieno lo scambiatore lato acqua di raffreddamento). Il grado di vuoto all'interno dell'evaporatore E 301 e del condensatore E 302 è ottenuto tramite la pompa ad anello liquido G 306, con flussaggio ad olio, per diminuire il carico di metanolo inviato all'unità lavaggio sfiati. Il sistema di creazione del vuoto è connesso anche alla linea vapori della sezione `essiccamento olio ad elevata acidità per garantire un adeguato grado di vuoto anche all'interno della colonna C 801.

#### F) Lavorazione e raffinazione glicerina

La glicerina in uscita dal fondo del separatore D 307 viene alimentata, tramite la pompa G308, allo scambiatore di calore a piastre E 532. In tale apparecchiatura la glicerina, contenente metanolo, acqua e tracce di metilestere, viene riscaldata tramite un flusso in controcorrente di vapore a bassa pressione, la cui portata è regolata attraverso il TIC 535, in base alla temperatura raggiunta dalla glicerina all'uscita dallo scambiatore di calore, ed inviata al serbatoio D 531, all'ingresso del quale è installato un sistema di separazione a flash per l'evaporazione del metanolo. Al serbatoio D 531 arriva quindi una soluzione con una residua quantità di metanolo. Dal serbatoio D 531, la glicerina è alimentata tramite la pompa

G 531 al reattore R 531 dove viene fatta reagire con acido cloridrico al 33%. Scopo della reazione è quello di neutralizzare il catalizzatore ancora presente (metilato sodico) e rompere i saponi formati durante la reazione di transesterificazione, portando così all'ottenimento di sali ed acidi grassi in un ambiente di reazione a pH=5. Prima dell'ingresso al reattore R 531, la glicerina è raffreddata nello scambiatore a piastre E 533. La misura ed il controllo della temperatura della glicerina in ingresso al reattore R 531 sono effettuati tramite il TIC 536, in grado di variare la portata di acqua di raffreddamento in ingresso allo scambiatore E 533.

La successiva decantazione (serbatoi D 532 e D 533) consente la separazione degli acidi grassi dalla glicerina; i primi sono riciclati al serbatoio D 801 di alimentazione olio vegetale ad alta acidità al reattore di esterificazione R 901, mentre la glicerina è inviata in un secondo reattore R 532, nel quale l'aggiunta di metilato sodico innalza ulteriormente il pH, fino ad un valore di circa 8, consentendo così di ottenere quell'ambiente basico richiesto per avere un prodotto (glicerina) di migliore qualità.

Il reattore R 531 è polmonato con azoto a pressione gasometrica (100 - 200 mmH<sub>2</sub>O). Lo scarico funzionale dei vapori di azoto contenenti metanolo vapore in funzione della temperatura viene inviato, previo abbattimento dei vapori di HCl nello scrubber ad acqua (C 532), alla sezione di lavaggio sfiati. Per eventuali anomalie il sistema è inoltre dotato di scarico di emergenza che invia lo sfiato in guardia idraulica (D 402) con battente di 4 m di colonna d'acqua.

Anche i serbatoi polmone D 532 e D 533, il reattore R 532 ed il serbatoio D 534 sono polmonati con azoto a pressione gasometrica (100 - 200 mmH<sub>2</sub>O). Lo scarico funzionale dei vapori di azoto contenenti metanolo vapore in funzione della temperatura viene inviato alla sezione di lavaggio sfiati. Per eventuali anomalie il sistema è inoltre dotato di scarico di emergenza che invia lo sfiato in guardia idraulica (D 402) con battente di 4 m di colonna d'acqua.

La glicerina in uscita dal serbatoio intermedio D 534 viene inviata tramite la pompa G 501 alla successiva fase di raffinazione. Scopo dell'operazione, è quello di spingere il recupero del metanolo e migliorare le caratteristiche del prodotto finito (glicerina). Il metanolo, strappato dalla glicerina insieme alla fase acquosa, viene quindi distillato e reinserito in ciclo.

Le portate in gioco sono estremamente ridotte e le apparecchiature installate hanno dimensioni decisamente contenute (le colonne principali hanno diametro 8 pollici).

La sezione, definita unità 500, comprende le seguenti apparecchiature principali:

C 501	colonna separazione metanolo-glicerina
C 501A	colonna separazione metanolo-glicerina
E 501	riscaldatore della glicerina
E 501bis	riscaldatore della glicerina
E 502	riscaldatore della glicerina
E 503	condensatore della miscela acqua/metanolo
E 504	scambiatore di calore
E 505	raffreddatore vapori metanolo in uscita da C 501A
G 501	pompa alimentazione glicerina all'unità 500

- G 502 pompa invio glicerina agli stoccaggi finali  
 G503 pompa di alimentazione glicerina alla C 501

La glicerina, prelevata dal serbatoio D 534 ed alimentata all'unità 500 mediante la pompa G 501, azionabile sia da sala controllo sia localmente, viene preriscaldata, dapprima, nel recuperatore di calore E 502, che utilizza, come fluido riscaldante, la glicerina già strippata che viene inviata agli stoccaggi finali, e, successivamente, negli scambiatori di calore E 501 ed E 501bis che impiegano, come fluido riscaldante, vapore a bassa pressione. La disposizione delle condotte per il flusso della glicerina è tale da permettere l'utilizzo di entrambi gli scambiatori in parallelo, di uno soltanto o di alimentare la colonna C 501A attraverso un by-pass di entrambi gli scambiatori; la variazione del flusso può essere effettuata tramite valvole manuali.

La temperatura della glicerina è regolata tramite il termoregolatore TIC 503 che fa variare il flusso di vapore in ingresso agli scambiatori E 501 ed E 501bis.

Successivamente la glicerina è sottoposta al processo di separazione dal metanolo nelle due colonne in serie C 501A e C 501 che operano a una pressione residua di 130 mmHg ass. Dopo il passaggio negli scambiatori di calore E 501 ed E 501bis, la glicerina subisce una prima separazione dal metanolo contenuto nella colonna C 501A per un processo di flash. Il livello di liquido nella colonna C 501A è controllato attraverso la regolazione della portata in uscita dalla coda con il sistema LIC 505. Il prodotto in uscita dalla coda della colonna C501A, prima di alimentare la seconda colonna C 501 spinto dalla pompa G 503, attraversa lo scambiatore di calore E 504 in cui viene riscaldato ad opera di un flusso di vapore a media pressione.

La temperatura del prodotto in uscita è regolata tramite il controllo TIC 508 che agisce sul flusso di vapore. Nella colonna C 501 la glicerina viene separata dal metanolo residuo per strippaggio con azoto.

Il prodotto concentrato (glicerina), che scende verso il fondo colonna C 501, dove raggiunge una temperatura di circa 120 °C, viene estratto dall'impianto mediante pompa a ingranaggi G 502 ed inviato agli stoccaggi finali dopo avere ceduto parte del suo calore nello scambiatore E 502. Il livello di liquido nella colonna C 501 è controllato attraverso la regolazione della portata in uscita dalla coda con il sistema LIC 502.

Il metanolo evaporato che esce dalla testa della colonna C 501A è raffreddato con salamoia frigorifera a 0 °C nello scambiatore E 505 e successivamente unito al metanolo evaporato in uscita dalla testa della colonna C 501A. I vapori di metanolo sono quindi condensati nello scambiatore orizzontale E 503, sempre con salamoia frigorifera, e quindi scaricati, mediante canna barometrica, al serbatoio D 551. I vapori di metanolo non condensati nello scambiatore E 503 sono inviati nel serbatoio D 503 in cui vengono raffreddati ad opera di un fluido refrigerante alimentato nella camicia esterna; il liquido ottenuto viene scaricato, mediante canna barometrica, al serbatoio D 551, mentre i vapori non condensati sono aspirati dalla pompa a vuoto G 306/S e vengono inviati alla sezione di lavaggio sfiati.

Principali condizioni operative:

alimentazione glicerina 1,5 mc/h

concentrazione metanolo in glicerina	10 %
uscita acqua dalla distillazione	1,5 l/h ca.

#### G) Rettifica metanolo

Il serbatoio D 551 raccoglie le condense di metanolo, contenenti acqua, dalle varie sezioni dell'impianto. Esso è polmonato con azoto a pressione gasometrica (100 - 200 mmH<sub>2</sub>O). Lo scarico funzionale dei vapori di azoto contenenti metanolo vapore in funzione della temperatura viene inviato alla sezione di lavaggio sfiati. Per eventuali anomalie il sistema è inoltre dotato di scarico di emergenza che invia lo sfiato in guardia idraulica (D 402) con battente di 4 m di colonna d'acqua.

Il metanolo, in questa sezione, viene separato dall'acqua attraverso il passaggio in due torri di rettifica (C 552, C 553) che operano in serie.

Dal serbatoio C 551 il metanolo è inviato, tramite la pompa G 551, a monte della pompa G 553, da cui è spinto, insieme alla corrente in uscita dalla coda della colonna C 552, in testa alla colonna C 553. Da questa colonna escono, in testa, i vapori di metanolo ed acqua, che vengono inviati per una ulteriore separazione al fondo della colonna C 552, e dalla coda acqua di processo che, spinta dalla pompa G 554, viene inviata al recuperatore termico E 552 e quindi alla vasca di raccolta A 401.

Il calore necessario a tale separazione viene fornito nello scambiatore E 552, a servizio della colonna C 553, ad opera di vapore a bassa pressione.

Nella colonna C 552 avviene la separazione finale del metanolo contenuto nella corrente in uscita dalla testa della colonna C 553. La corrente in uscita dal fondo della colonna C 552 viene ricircolata, come già descritto in precedenza, alla colonna C 553; i vapori di metanolo rettificato in uscita dalla testa della colonna C 552 vengono prima raffreddati nello scambiatore ad aria E 553, quindi condensati attraverso lo scambio termico con fluido refrigerante nello scambiatore E 553bis ed infine inviati al serbatoio di impianto D 552. Parte di tali condense va a costituire il riflusso della colonna C 552, mediante la spinta della pompa G 552, mentre il resto viene stoccato nel serbatoio di raccolta metanolo rettificato D 302 oppure ricircolato al serbatoio polmone D 551.

Le due colonne di rettifica presentano caratteristiche costruttive simili.

L'utilizzo di due colonne di rettifica invece di una soltanto permette di incrementare l'allontanamento del metanolo dall'acqua reflua, in modo da diminuire il carico di C.O.D. nello scarico liquido inviato alla vasca di trattamento.

#### H) Lavaggio sfiati di processo e di emergenza

Prima di passare ad esaminare gli stoccaggi intermedi e definitivi dei prodotti finiti, si ritiene utile approfondire l'esame della sezione di abbattimento degli sfiati di processo e di emergenza.

La sezione di abbattimento sfiati è costituita dallo scambiatore E 304, dalle colonne C 401 e C 401bis e dalla guardia idraulica D 402.



### Scambiatore E 304

Allo scambiatore E 304 arrivano direttamente gli sfiati di processo, contenenti metanolo, dalle varie sezioni dell'impianto.

Lo scambiatore E 304 è raffreddato con fluido refrigerante (salamoia). Il condensato viene inviato al serbatoio di dosaggio metanolo D 302.

Sulla linea dei vapori in uscita dallo scambiatore è presente un indicatore di temperatura con allarme di alto e segnale riportato in sala quadro.

### Colonne C 401 e C 401bis

Alla colonna di abbattimento C 401 bis sono alimentati direttamente gli sfiati provenienti dallo scambiatore a fluido frigorifero E 304. Il fluido assorbente per il trattamento è costituito da olio vegetale, successivamente impiegato nella reazione di transesterificazione.

Nella successiva colonna C 401 sono inviati i vapori in uscita dalla colonna C 401bis, impoveriti di metanolo, dai serbatoi di stoccaggio intermedio metilestere (D 120A/B/C), dai serbatoi di stoccaggio finale metilestere (D 110A/B/C), dal separatore glicerina/metilestere (D 305), dal serbatoio metilestere in uscita dal separatore (D 303), dal serbatoio D 534 e lo scarico di emergenza dalla guardia idraulica D 402.

Il flusso assorbente della colonna C 401 è costituito da acqua alimentata mediante un toro di distribuzione, con portata costante e controllata (FIC 401), con allarme di minimo e intervento automatico con apertura della valvola di fondo del serbatoio D 401 per mancanza acqua o calo pressione sulla linea acqua refrigerante. Tale accorgimento consente di avere sempre acqua in colonna per l'abbattimento dei vapori anche in caso mancanza acqua di rete.

L'utilizzo di un doppio stadio di lavaggio permette di ottenere una minore concentrazione di metanolo nel reflu liquido inviato alla vasca di trattamento.

Per evitare il fenomeno della mucillagine nella vasca D 401, che potrebbe dare problemi al momento dell'eventuale fabbisogno idrico da questo serbatoio, metà dell'acqua inviata in colonna viene fatta fluire direttamente attraverso il serbatoio, mentre l'altra metà, fissata da un orifizio calibrato, va direttamente alla colonna C 401.

Sul fondo della colonna viene mantenuto un battente mediante scarico tramite sifone e rompisifone.

Le acque di scarico dalla colonna C 401 vanno nella vasca di raccolta delle acque di processo (A 401) e da questa sono inviate alla depurazione, fuori dai limiti di impianto Novaol.

### Guardia idraulica D 402

Alla guardia idraulica arrivano gli sfiati di sicurezza dalle varie apparecchiature dell'impianto.

La guardia idraulica è costituita da un serbatoio di capacità geometrica di circa 40 mc mantenuto ad un livello di riempimento di circa 30 mc per troppo pieno e grazie ad un'alimentazione continua di acqua.

Il serbatoio è dotato di sistema di riscaldamento a vapore controllato tramite TAL 401 e tarato su temperature tali da evitare la formazione di ghiaccio nei periodi freddi. In caso di allarme l'operatore manualmente invia vapore per il preriscaldamento. Per assicurare l'efficienza della trappola rappresentata dalla guardia idraulica verso i vapori di metanolo estremamente solubili in acqua, e per garantire un'adeguata contropressione, l'immissione di detti vapori in guardia avviene sotto battente di circa 4 m. Il battente, oltre a garantire la sovrappressione richiesta, permette un ottimale gorgogliamento dello sfiato nella trappola. Gli sfiati funzionali del serbatoio D 402 sono inviati alla colonna di abbattimento C 401 per l'ulteriore depurazione degli scarichi gassosi prima dell'immissione in atmosfera.

Le acque di scarico in uscita dalla guardia idraulica sono trasferite nella vasca di raccolta acque di processo (A 401) e da questa inviate alla depurazione, fuori dai limiti di impianto NOVAOL.

#### 1) Stoccaggio intermedio prodotti

Per il prodotto principale (metilestere) in uscita dall'impianto (separatore D 305 e serbatoio annesso D 303), prima dell'invio allo stoccaggio definitivo, viene effettuato uno stoccaggio intermedio in tre serbatoi da 270 mc/cad. I tre serbatoi D 120A/B/C sono indipendenti l'uno dall'altro e ognuno di essi ha una capacità tale da contenere la produzione di una intera giornata lavorativa. Il prodotto contenuto nei serbatoi D 120 può essere riciclato alla lavorazione per correggere eventuali parametri "non a specifica". Prima di scaricare il prodotto contenuto nei serbatoi D 120 ai serbatoi di stoccaggio finale verrà pertanto effettuata una analisi di verifica dei parametri e quindi deciso lo stoccaggio definitivo. In condizioni di normale produzione un serbatoio è in fase di riempimento, un altro in fase di svuotamento e l'ultimo è utilizzato come polmone di riserva. I serbatoi di stoccaggio intermedio hanno, inoltre, la funzione di migliorare la separazione tra il metilestere e la glicerina grazie al prolungato tempo di stazionamento. Per questo motivo l'ingresso di prodotto in arrivo dall'impianto viene alimentato nella parte bassa. La parte bassa, in relazione alla presenza di glicerina residua che tende a sedimentare, viene riscaldata con serpentino a vapore in controllo automatico di temperatura (TIC 131/132/133) per evitare problemi nel successivo pompaggio.

Dai serbatoi si hanno due uscite di materiali:

- dall'alto prodotto (metilestere) inviato allo stoccaggio;
- dal basso glicerina ricircolata al separatore D 305.

I tre serbatoi sono polmonati con azoto a pressione gasometrica. Lo scarico funzionale dei vapori di azoto viene inviato alla sezione di lavaggio sfiati. Su ciascun serbatoio è inoltre installata una valvola di sicurezza (PSV 127/128/129) con funzione anche di rompuoto. La valvola, dimensionata per carico di incendio, scatta per sovrappressioni superiori a 400

mmH<sub>2</sub>O e inoltre, nel caso all'interno del serbatoio si venisse a generare un vuoto superiore a 100 mmH<sub>2</sub>O, funziona da rompivuoto facendo entrare aria.

#### J) Stoccaggio prodotti finiti e spedizione

Lo stoccaggio prodotti finiti è costituito dai serbatoi glicerina e metilestere.

##### Stoccaggio finale metilestere

Dai serbatoi intermedi D 120A/B/C il metilestere passa allo stoccaggio nei due serbatoi D 110A/B di capacità pari 1000 mc/cad. I due serbatoi sono costruiti in maniera del tutto analoga ai serbatoi D 120 fatta esclusione per lo scarico della glicerina che, in questi, non è realizzato. Il prodotto viene scaricato da una certa quota, mentre il serbatoio, tramite altra presa, risulta drenabile completamente.

I serbatoi sono polmonati con azoto a pressione gasometrica. Lo scarico funzionale dei vapori di azoto viene inviato alla sezione di lavaggio sfiati. Su ciascun serbatoio è inoltre installata una valvola di sicurezza (PSV 131/132) con funzione anche di rompivuoto. La valvola, dimensionata per carico di incendio, scatta per sovrappressioni superiori a 400 mmH<sub>2</sub>O e inoltre, nel caso all'interno del serbatoio si venisse a generare un vuoto superiore a 100 mmH<sub>2</sub>O, funziona da rompivuoto facendo entrare aria.

Il prodotto è inviato alla spedizione su autocisterne. Il carico viene effettuato mediante due bracci mobili con possibilità di carico prodotto all'una o all'altra delle due rampe presenti. A tale proposito sono installate due pompe di spinta funzionanti in parallelo, in modo da rendere indipendenti le due linee di carico. Il carico è effettuato tramite preselettore per l'impostazione della quantità e totalizzatore. È inoltre presente una sonda con blocco automatico di massimo che viene inserita nella cisterna.

##### Stoccaggio glicerina

Dal serbatoio D 304 annesso al separatore D 305 la glicerina viene inviata allo stoccaggio nei tre serbatoi D 111A/B/C aventi capacità 100 mc/cad e nel serbatoio D 111D di capacità 270 mc. I quattro serbatoi, tutti atmosferici, sono riscaldati internamente a 40-50 °C in controllo automatico di temperatura, con vapore alla temperatura massima di 140 °C.

La spedizione su autocisterna, su rampa unica, è effettuata in maniera del tutto simile a quella del metilestere.

### 1.3. DESCRIZIONE DEL PROCESSO PRODUTTIVO: LINEA B

L'attività dell'impianto può essere schematizzata attraverso una serie di fasi ed operazioni principali che possono così riassumersi:

- A) Essiccamento olio vegetale ed UFO;
- B) Reazione di esterificazione UFO;
- C) Reazione di transesterificazione e 1<sup>a</sup> separazione metilestere-glicerina;
- D) 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> separazione metilestere-glicerina;
- E) Distillazione metanolo;
- F) Lavorazione glicerina;
- G) Rettifica metanolo;
- H) Preparazione acido citrico;
- I) Lavaggio sfiati di processo e di emergenza;
- J) Stoccaggio intermedio, finale e spedizione prodotti;

Di seguito viene descritto in maniera dettagliata il funzionamento della linea produttiva.

#### A) Essiccamento olio vegetale ed UFO

La fase di essiccamento, alla quale vengono sottoposti sia l'olio vegetale che L'UFO, ha lo scopo di mantenere costante il tenore di umidità dell'olio da inviare alle successive fase di reazione; si tratta, in sostanza, di un'operazione di disidratazione dell'olio ottenuta per ebollizione della fase acquosa.

#### *Essiccamento Olio vegetale*

La sezione comprende le seguenti apparecchiature:

E 1307	scambiatore per il recupero di calore
E 1802	scambiatore per il riscaldamento dell'olio
C 1801	essiccatore dell'olio
E 1801	condensatore d'acqua
G 1851	pompa per lo scarico essiccatore
G 1853	pompa per vuoto

L'olio vegetale da disidratare è alimentato dal serbatoio di stoccaggio D 1101 alla sezione di essiccamento per mezzo della pompa G 1101/S, con portata regolata tramite il sistema di controllo FIC 1800.1.

Dopo un preriscaldamento iniziale nel recuperatore di calore E 1307, alimentato con il metilestere caldo in uscita dal flash D 1301, l'olio viene inviato allo scambiatore di calore E 1802, alimentato con vapore a bassa pressione, e da qui, attraverso ugelli nebulizzanti, nella colonna C 1801, mantenuta sotto vuoto dalla pompa ad anello liquido G 1853; il livello

di olio in colonna è mantenuto dal regolatore di livello LIC 1800.1. I vapori acquosi che si liberano dall'olio vengono condensati, insieme con quelli provenienti dalla sezione di essiccamento UFO, nel condensatore E 1801, mantenuto anch'esso sottovuoto dalla pompa G 1853.

Il grado di vuoto dell'essiccatore C 1801 e del condensatore E 1801 è garantito anche dal collegamento con la pompa ad anello liquido G 1306/S.

L'olio disidratato, scaricato dalla colonna C 1801 mediante la pompa centrifuga G 1851, viene inviato nello scambiatore E 1301/A, dove cede parte del suo calore, e di seguito al primo reattore di transesterificazione R 1201/A, con portata regolata dal LIC 1800.1 che controlla il livello dell'essiccatore C 1801.

Le caratteristiche del processo con riferimento alle apparecchiature principali sono riportate di seguito:

portata di alimentazione olio a C 1801	10000	Kg/h
temperatura in C 1801	100	°C
pressione residua in C 1801	50	Mbar

Le acque in uscita dal condensatore, previo passaggio da vasca a trappola per l'eliminazione di eventuali trascinalenti di olio, vengono inviate alla vasca di raccolta acque di impianto.

#### *Essiccamento UFO*

La sezione comprende le seguenti apparecchiature:

E 2800	scambiatore per il recupero di calore
E 2802	scambiatore per il riscaldamento UFO
C 2801	essiccatore UFO
E 1801	condensatore d'acqua
G 2801	pompa per lo scarico essiccatore
G 1853	pompa per vuoto

L'UFO da disidratare è alimentato dal serbatoio di stoccaggio D 111A/B alla sezione di essiccamento per mezzo della pompa G 113, con portata regolata tramite il sistema di controllo FIC 2800.1.

Dopo un preriscaldamento iniziale nel recuperatore di calore E 2800, alimentato con lo stesso UFO caldo in uscita dall'essiccatore C 2801, questo viene inviato allo scambiatore di calore E 2802, alimentato con vapore a bassa pressione, e da qui, attraverso ugelli nebulizzanti, nella colonna C 2801, mantenuta sotto vuoto dalla pompa ad anello liquido G 1853 a servizio anche della sezione di essiccamento olio vegetale; il livello di UFO in colonna è mantenuto dal regolatore di livello LIC 2800.1. I vapori acquosi che si liberano dall'UFO vengono condensati, insieme con quelli provenienti dalla sezione di essiccamento olio vegetale, nel condensatore E 1801, mantenuto anch'esso sottovuoto dalla pompa G 1853.

Il grado di vuoto dell'essiccatore C 2801 e del condensatore E 1801 è garantito anche dal collegamento con la pompa ad anello liquido G 1306/S.

L'UFO disidratato, scaricato dalla colonna C 2801 mediante la pompa centrifuga G 2801, viene inviato nello scambiatore E 2800, dove cede parte del suo calore, e quindi al serbatoio di stoccaggio D 1901, con portata regolata dal LIC 1800.1 che controlla il livello dell'essiccatore C 2801.

Le caratteristiche del processo con riferimento alle apparecchiature principali sono riportate di seguito:

portata di alimentazione UFO a C 2801	1500	kg/h
temperatura in C 2801	110	°C
pressione residua in C 2801	60	mbar

Le acque in uscita dal condensatore, previo passaggio da vasca a trappola per l'eliminazione di eventuali trascinalenti di olio, vengono inviate alla vasca di raccolta acque di impianto

#### B) Reazione di esterificazione UFO

La fase di esterificazione, alla quale viene sottoposto soltanto l'UFO, ha lo scopo di ridurre l'acidità in eccesso (pari a circa il 5% e dovuta alla presenza di acido oleico libero) che potrebbe essere causa del verificarsi di reazioni parassite nelle fasi successive ([acidità massima consentita per la reazione di trans-esterificazione]=0,2%).

Tale processo viene realizzato nella sezione di esterificazione, comune alle due linee produttive descritta di seguito nel presente documento.

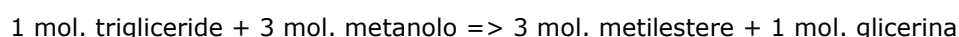
#### C) Reazione di transesterificazione e 1<sup>a</sup> separazione metilestere-glicerina;

Alla sezione di transesterificazione sono inviati:

- UFO esterificato proveniente dal serbatoio D 1902, tramite la pompa G 1902;
- olio vegetale, proveniente dall'essiccatore C 1801 mediante la pompa G 1851;
- metanolo, proveniente dal serbatoio di dosaggio D 1302 mediante la pompa G 1303/S
- parte della fase pesante in uscita dal II step di separazione metilestere/glicerina (D 1307) tramite la pompa G 1308;
- metilato sodico dal serbatoio di impianto D 1201 mediante le pompe dosatrici G 1204.

Tali le sostanze vengono alimentate in continuo al primo reattore R 1201/A nel quale ha luogo la reazione di transesterificazione che, attraverso una serie di stadi successivi (reazioni a catena), porta alla conversione del trigliceride (olio vegetale) in metilestere (biodiesel) e glicerina.

La reazione, catalizzata dal metilato sodico, avviene in pratica senza sviluppo di calore e può essere così schematizzata:



Nel reattore R 1201/A, in cui la miscela viene riciclata mediante la pompa G 1201 e mantenuta in temperatura tramite scambio termico con vapore a bassa pressione, viene separata in continuo la *fase pesante*, ricca in glicerina e metanolo con presenza di catalizzatore, dalla *fase leggera* ricca in metilestere.

La *fase pesante* viene inviata alla sezione di lavorazione della glicerina tramite la pompa G 1205, mentre la *fase leggera* viene inviata al secondo reattore di transesterificazione R1201/B con aggiunta di metanolo e metilato.

Anche all'interno del secondo reattore la *fase pesante*, in grado di poter essere riciclata nel primo reattore R 1201/A e che viene inviata alla 2<sup>a</sup> separazione metilestere/glicerina, viene separata dalla *fase leggera* ricca in metilestere che viene invece alimentata al terzo reattore R 1201/C e da qui, mediante la pompa G 1203, inviata alla 2<sup>a</sup> separazione metilestere/glicerina.

L'intero processo, realizzato in continuo, è completamente automatizzato e comandato da quadro. L'operatore assume, pertanto, la sola funzione di "controllore" del corretto andamento delle varie fasi, pur potendo intervenire manualmente da quadro in ogni momento. Sia i reattori di transesterificazione (R 1201 A/B/C) che il serbatoio di impianto del metilato sodico (D 1201) sono polmonati con azoto a pressione gasometrica.

Gli sfiati funzionali di tali apparecchiature, contenenti vapori di metanolo, sono inviati alla sezione di lavaggio.

#### D) 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> separazione metilestere-glicerina

Come anticipato in precedenza, il prodotto della reazione in uscita dal reattore R 1201/C viene inviato alla fase di separazione metilestere/glicerina.

Il prodotto di reazione in uscita dal reattore R 1201/C, previo riscaldamento con vapore nello scambiatore E 1305, viene alimentato mediante la pompa G 1203 al serbatoio D 1303, che lavora sotto vuoto, in cui avviene una prima demetanolizzazione del prodotto.

Da qui il prodotto viene inviato al separatore D 1307 dal quale escono:

- dall'alto metilestere che, addizionato con la soluzione acquosa di acido citrico proveniente dal serbatoio agitato D 1601, viene inviato tramite la pompa G 1309 alla 3<sup>a</sup> separazione metilestere/glicerina dove, mediante passaggio nelle centrifughe P 1301/1302, viene ulteriormente separato dalla glicerina. Quest'ultima è quindi inviata alla sezione di lavorazione glicerina, mentre il metilestere al flash D 1301;
- dal basso glicerina che mediante la pompa G 1308, a cui arriva, inoltre, la fase pesante in uscita dal reattore R 1201/B, viene in parte riciclata al reattore R 1201/A ed in parte inviata alla sezione di lavorazione glicerina.

#### E) Distillazione metanolo

Come già anticipato al punto precedente, il metilestere in uscita dalle centrifughe viene inviato al flash D 1301, operante sotto vuoto (pressione residua circa 100 mmHg) per consentire la distillazione del metanolo a temperature tali da non danneggiare il prodotto (circa 100 °C in coda).

Dalla corrente, preriscaldata nello scambiatore E 1301/A alimentato con la corrente di olio essiccato destinato alla sezione di reazione, e portata alla temperatura necessaria nello scambiatore a vapore E 1301/B, all'ingresso nell'evaporatore si libera metanolo per flash per

poi continuare ad evaporare fino a raggiungere la concentrazione richiesta nel prodotto di coda (metanolo inferiore a 0,2% in peso).

La concentrazione di metanolo nel prodotto in uscita è mantenuta al valore desiderato tramite controllo di temperatura TIC 1300.5, e correlazione diretta temperatura-pressione, che agisce sulla portata del vapore di riscaldamento inviato allo scambiatore E 1301/B. Dall'evaporatore escono due flussi:

- dalla testa: metanolo vapore che viene condensato nello scambiatore E 1302 (raffreddato con glicole) e quindi scaricato mediante canna barometrica nel serbatoio D 1551 di alimentazione alla sezione di rettifica.
- dalla coda: metilestere che viene dapprima raffreddato negli scambiatori E 1321, ad opera della corrente di metilestere destinata alla centrifugazione, ed E 1307, ad opera dell'olio vegetale destinato alla sezione di essiccazione, e quindi inviato ai serbatoi di stoccaggio intermedi.

Per eventuali anomalie il sistema è dotato di scarico di emergenza che invia lo sfiato in guardia idraulica con battente di 4 m di colonna d'acqua.

#### F) Lavorazione e raffinazione glicerina.

La glicerina proveniente dal reattore di transesterificazione R 1021/A e quella proveniente dal fondo del serbatoio D 1307, contenente metanolo ed acqua in soluzione, viene inviata al serbatoio D 1530 operante sotto vuoto per effettuare una prima demetanolazione.

I vapori di metanolo liberatisi vengono mandati, dopo raffreddamento e condensazione negli scambiatori E 1531 ed E 1503, alla sezione di rettifica.

La glicerina in uscita dal serbatoio D 1530, invece, viene inviata, unitamente alla fase acquosa proveniente dal serbatoio di raccolta D 1903 a valle dell'esterificazione dell'UFO ed alla fase pesante in uscita dalle centrifughe, al reattore R 1531, dove viene fatta reagire con acido cloridrico al 33%. Scopo della reazione è quello di neutralizzare il catalizzatore ancora presente (metilato sodico) e rompere i saponi formati durante la reazione di transesterificazione, portando così all'ottenimento di sali ed acidi grassi in un ambiente di reazione a pH = 5.

La glicerina in uscita da tale reattore viene quindi inviata al separatore D 1532, da cui escono:

- dall'alto oleine, che tramite la pompa G 1534 vengono inviate al reattore di esterificazione R 1901;
- dal basso glicerina, che viene alimentata tramite la pompa G 1532 al reattore R 1532, nel quale l'aggiunta di soda al 50% innalza ulteriormente il pH, fino ad un valore di circa 7, consentendo così di ottenere quell'ambiente necessario per avere un prodotto (glicerina) di migliore qualità (in assenza di un ambiente basico si formano, assieme alla glicerina, sostanze quali triacetine e poligliceroli, che possono dare problemi di qualità del prodotto).



I reattori R 1531 ed R 1532 ed il separatore D 1532 risultano polmonati con azoto a pressione gasometrica (100 - 200 mmH<sub>2</sub>O). Gli scarichi funzionali dei vapori di azoto contenenti metanolo in funzione della temperatura vengono inviati alla sezione di lavaggio sfiati.

La glicerina in uscita dal reattore R 1532 viene inviata tramite la pompa G 1533 alla successiva fase di raffinazione. Scopo dell'operazione è quello di spingere il recupero del metanolo e migliorare le caratteristiche del prodotto finito (glicerina). Il metanolo, strappato dalla glicerina insieme alla fase acquosa, viene quindi distillato e reinserito in ciclo.

La sezione comprende le seguenti apparecchiature:

C 1501/A	1 <sup>a</sup> colonna di strippaggio
C 1501/B	2 <sup>a</sup> colonna di strippaggio
D 1501	serbatoio polmone
E 1501 - E 1502	riscaldatori della glicerina
E 1503 - E 1504- E 1506	condensatori della miscela acqua/metanolo
G 1501	pompa alimentazione glicerina all'unità 1500
G 1504	pompa alimentazione 1a colonna di strippaggio
G 1503	pompa invio glicerina agli stoccaggi finali
G 1306	pompa ad anello liquido

La glicerina, in uscita dal reattore R 1532 ed alimentata alla sezione di distillazione metanolo mediante la pompa G 1533, viene inviata nel serbatoio polmone D 1501.

Da qui viene alimentata, previo preriscaldamento nel recuperatore di calore E 1502, ad opera della glicerina raffinata destinata agli stoccaggi finali, e nello scambiatore di calore E 1501 mediante vapore a bassa pressione, alla colonna C 1501/A operante sotto vuoto (130 mmHg assoluti), dove ha luogo la distillazione del metanolo.

La fase liquida in uscita dal fondo della colonna viene quindi riscaldata nello scambiatore E 1505 ed alimentata, con portata regolata dal LIC 1500.2, alla colonna C 1501/B, anch'essa operante sotto vuoto.

Il prodotto concentrato (glicerina) in uscita dal fondo della colonna, dove raggiunge una temperatura di circa 110 °C, viene inviato agli stoccaggi finali mediante la pompa G 1503 dopo avere ceduto parte del suo calore nello scambiatore E 1502.

La fase vapore in uscita dalla testa delle due colonne viene condensata negli scambiatori E 1504, E 1503 ed E 1506 e quindi inviata alla sezione di rettifica del metanolo. Gli incondensabili vengono inviati alla sezione di lavaggio sfiati mediante la pompa a vuoto G 1306.

#### G) Rettifica metanolo.

Il serbatoio D 1551 raccoglie le condense di metanolo, contenenti acqua, dalle varie sezioni dell'impianto. Esso risulta polmonato con azoto a pressione gasometrica (100 - 200 mmH<sub>2</sub>O). Lo scarico funzionale dei vapori di azoto contenenti metanolo viene inviato alla sezione di

lavaggio sfiati. Il metanolo, in questa sezione, viene separato dall'acqua attraverso il passaggio nella torre di rettifica C 1552.

Dal serbatoio D 1551 il metanolo è alimentato tramite la pompa G 1551, previo riscaldamento nello scambiatore E 1551, ad opera delle acque di fondo colonna C 1552 destinate alla sezione di preparazione acido citrico, e nello scambiatore E 1554, mediante vapore a bassa pressione, alla colonna di rettifica C 1552, da cui escono:

- dalla testa metanolo, il quale viene condensato negli scambiatori E 1553 ed E 1553/S e quindi inviato al serbatoio di impianto D 1552. Parte di tali condense va a costituire il riflusso della colonna C 1552, mediante la spinta della pompa G 1552, mentre il resto viene stoccato nel serbatoio di raccolta metanolo rettificato D 1553 oppure ricircolato al serbatoio polmone D 1551.
- dal fondo acqua, che viene inviata tramite la pompa G 1554, dopo aver ceduto parte del proprio calore nel recuperatore E 1551, alla sezione di preparazione acido citrico.

Il calore necessario a tale separazione viene fornito nello scambiatore E 1552, a servizio della colonna di rettifica, ad opera di vapore a bassa pressione.

Anche il serbatoio D 1553 risulta polmonato con azoto a pressione gasometrica (100 - 200 mmH<sub>2</sub>O). Lo scarico funzionale dei vapori di azoto contenenti metanolo viene inviato alla sezione di lavaggio sfiati.

Per eventuali anomalie il sistema è, inoltre, dotato di scarico di emergenza (PSV 1550.1) che invia lo sfiato in guardia idraulica (D 1402) con battente di 4 m di colonna d'acqua.

#### H) Preparazione acido citrico

In questa fase viene preparata la soluzione acquosa di acido citrico impiegata nella sezione di separazione metilestere-glicerina.

A tale scopo, come descritto in precedenza, vengono impiegate le acque di fondo colonna provenienti dalla sezione di rettifica del metanolo le quali vengono inviate al serbatoio polmone D 1600.

Da qui le acque, eventualmente integrate dalle varie condense derivanti dalla rete di impianto, vengono alimentate al serbatoio agitato D 1601, in cui viene caricato manualmente l'acido citrico.

La soluzione così preparata viene quindi inviata, mediante la pompa dosatrice G 1602, alla sezione di separazione metilestere-glicerina.

#### I) Lavaggio sfiati di processo e di emergenza

La sezione di abbattimento sfiati è costituita dagli scambiatori E 1304a/E1304b, dalle colonne C 1401 e C 1401bis, dalla guardia idraulica D 1402 e dal serbatoio polmone D 401.

### Scambiatori E 1304a/E1304b

Agli scambiatori E 1304a/E1304b arrivano direttamente gli sfiati di processo, contenenti metanolo, dalle varie sezioni dell'impianto.

Gli scambiatori E 1304a/E1304b sono raffreddati con fluido refrigerante (salamoia). Il condensato viene inviato al serbatoio di raccolta condense D 1551 a servizio della sezione di rettifica metanolo oppure direttamente al serbatoio di dosaggio metanolo D 1553. Sulla linea dei vapori in uscita dallo scambiatore è presente un indicatore di temperatura con allarme di alto e segnale riportato in sala quadro.

### Colonne C 401 e C 401bis

Alla colonna di abbattimento C 1401 bis sono alimentati direttamente gli sfiati provenienti dallo scambiatore a fluido frigorifero E 1304. Il fluido assorbente per il trattamento è costituito da olio vegetale, successivamente impiegato nella reazione di transesterificazione.

Nella successiva colonna C 1401 è inviato, oltre alla corrente gassosa in uscita dalla C 1401bis, lo scarico di emergenza dalla guardia idraulica D 1402.

Il flusso assorbente della colonna C 1401 è costituito da acqua alimentata mediante un toro di distribuzione, con portata costante e controllata (FIC 401), con allarme di minimo e intervento automatico con apertura della valvola di fondo del serbatoio D 401 per mancanza acqua o calo pressione sulla linea acqua refrigerante. Tale accorgimento consente di avere sempre acqua in colonna per l'abbattimento dei vapori anche in caso mancanza acqua di rete.

L'utilizzo di un doppio stadio di lavaggio permette di ottenere una minore concentrazione di metanolo nel reflu liquido inviato alla vasca di trattamento.

Le colonne sono dimensionate per sopportare situazioni di emergenza. Le caratteristiche costruttive sono le seguenti: riempimento ad anelli pall da 1" in polipropilene, altezza colonna pari a 3,8 metri con 3 metri di altezza riempimento, grado di riempimento di 0,4 mc/hm, hold up di 0,123 mc/mc, diametro interno di 400 mm. Sul fondo della colonna viene mantenuto un battente mediante scarico tramite sifone e rompisifone.

Le acque di scarico dalla colonna C 1401 vanno nella vasca di raccolta delle acque di processo (A 401) e da questa sono inviate alla depurazione, fuori dai limiti di impianto Novaol.

La corrente gassosa, depurata dai vapori di metanolo, in uscita dalla colonna C 1401 è immessa in atmosfera.

### Guardia idraulica D 1402

Alla guardia idraulica arrivano gli sfiati di sicurezza dalle varie apparecchiature dell'impianto.

La guardia idraulica è costituita da un serbatoio di capacità geometrica di circa 40 mc mantenuto ad un livello di riempimento di circa 30 mc per troppo pieno e grazie ad un'alimentazione continua di acqua.

Il serbatoio è dotato di sistema di riscaldamento a vapore controllato tramite TAL 402 e tarato su temperature tali da evitare la formazione di ghiaccio nei periodi freddi. In caso di allarme l'operatore manualmente invia vapore per il preriscaldamento.

Per assicurare l'efficienza della trappola rappresentata dalla guardia idraulica verso i vapori di metanolo estremamente solubili in acqua, e per garantire un'adeguata contropressione, l'immissione di detti vapori in guardia avviene sotto battente di circa 4 m. Il battente, oltre a garantire la sovrappressione richiesta, permette un ottimale gorgogliamento dello sfiato nella trappola.

Gli sfiati funzionali del serbatoio D 1402 sono inviati alla colonna di abbattimento C 1401 per l'ulteriore depurazione degli scarichi gassosi prima dell'immissione in atmosfera.

Le acque di scarico in uscita dalla guardia idraulica sono trasferite nella vasca di raccolta acque di processo (A 401) e da questa inviate alla depurazione, fuori dai limiti di impianto NOVAOL.

#### J) Stoccaggio intermedio, finale e spedizione prodotti

##### Stoccaggio intermedio metilestere

Per il prodotto principale (metilestere) in uscita, prima dell'invio allo stoccaggio definitivo, viene effettuato uno stoccaggio intermedio in due serbatoi D 1120 A/B di capacità pari a 210 m<sup>3</sup> cadauno.

Il prodotto contenuto in tali serbatoi può essere riciclato alla lavorazione per correggere eventuali parametri "non a specifica". Prima di scaricare il prodotto contenuto nei serbatoi D 1120 A/B ai serbatoi di stoccaggio finale verrà pertanto effettuata una analisi di verifica dei parametri e quindi deciso lo stoccaggio definitivo.

I due serbatoi sono polmonati con azoto a pressione gasometrica e lo scarico funzionale dei vapori di azoto viene inviato alla sezione di lavaggio sfiati.

Su ciascun serbatoio è inoltre installata una valvola di sicurezza (PVRV 1102/1104) con funzione anche di rompivuoto. La valvola, dimensionata per carico di incendio, scatta per sovrappressioni superiori a 400 mmH<sub>2</sub>O e inoltre, nel caso all'interno del serbatoio si venisse a generare un vuoto superiore a 100 mmH<sub>2</sub>O, funziona da rompivuoto facendo entrare aria.

Per condizioni di anomalia i serbatoi sono dotati di guardia idraulica (D1112 A/B) contenente olio con battente di 300 mm di colonna d'acqua oltre il quale scarica, attraverso la guardia, in posizione di sicurezza (*safe location*).

##### Stoccaggio finale metilestere

Dai serbatoi intermedi D 1120 A/B il metilestere viene inviato allo stoccaggio nei due serbatoi D 1110/A e D 1110/B, di capacità pari 1040 m<sup>3</sup> cadauno.

I due serbatoi sono costruiti in maniera del tutto analoga ai serbatoi D 1120. Il prodotto viene scaricato da una certa quota, mentre il serbatoio, tramite altra presa, risulta drenabile completamente.

I serbatoi sono polmonati con azoto a pressione gasometrica e lo scarico funzionale dei vapori di azoto viene inviato alla sezione di lavaggio sfiati.

Su ciascun serbatoio è inoltre installata una valvola di sicurezza (PVRV 1107/1109) con funzione anche di rompivuoto. La valvola, dimensionata per carico di incendio, scatta per sovrappressioni superiori a 400 mmH<sub>2</sub>O e inoltre, nel caso all'interno del serbatoio si venisse a generare un vuoto superiore a 100 mmH<sub>2</sub>O, funziona da rompivuoto facendo entrare aria.

Per condizioni di anomalia i serbatoi sono dotati di guardia idraulica (D1112 C/D) contenente olio con battente di 300 mm di colonna d'acqua oltre il quale scarica, attraverso la guardia, in posizione di sicurezza (*safe location*).

Il prodotto è inviato alla spedizione su autocisterne. Il carico viene effettuato mediante tre bracci mobili con possibilità di carico prodotto all'una o all'altra delle due rampe presenti. A tale proposito sono installate due pompe di spinta funzionanti in parallelo, in modo da rendere indipendenti le due linee di carico.

Il carico è effettuato tramite preselettore per l'impostazione della quantità e totalizzatore.

È inoltre presente una sonda con blocco automatico di massimo che viene inserita nella cisterna.

#### Stoccaggio glicerina

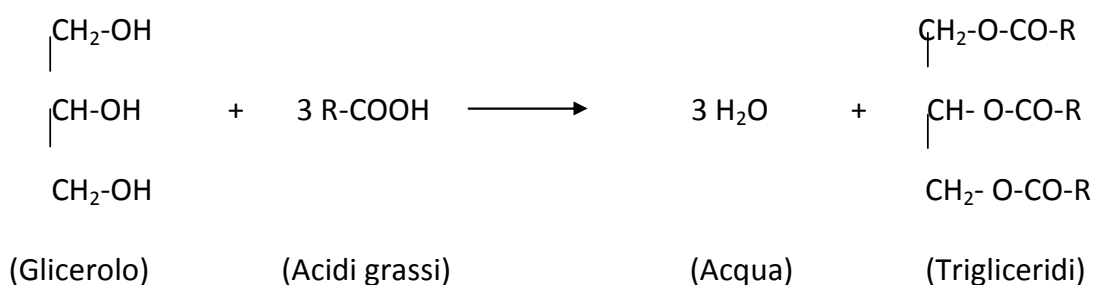
La glicerina in uscita dall'impianto viene inviata allo stoccaggio nei serbatoi D 1111/A e D 1111/B aventi capacità pari a 260 m<sup>3</sup> cadauno. I serbatoi, atmosferici, sono riscaldati internamente a 45-55 °C in controllo automatico di temperatura, con vapore alla temperatura massima di 140 °C.

La spedizione su autocisterna, su rampa unica, è effettuata in maniera del tutto simile a quella del metilestere.

### **1.4. SEZIONE DI ESTERIFICAZIONE**

#### *1.4.1. Unità 170: Esterificazione con glicerolo*

La reazione di esterificazione si compie in discontinuo, tramite l'utilizzo di due reattori (170R1A / 170R1B) è rappresentata come segue:



La materia prima in uscita dallo stoccaggio viene preriscaldata in 170E4 e 170E6 (tramite olio diatermico e mantenendo la temperatura sotto controllo) e, quindi, inviato al 170R1A e 170R1B per la reazione.

Anche la glicerina, sotto controllo di portata, viene inviata al reattore. Per ottimizzare e accrescere il rendimento del processo, si aggiunge al reattore un catalizzatore alcalino.

Se l'impianto marcia con oleine, è prevista una fase di evaporazione del metanolo dopo il riempimento del reattore e prima dell'aggiunta del glicerolo nel reattore stesso.

In testa ad ogni reattore (170E1A/B), vi è un condensatore dove vengono condensati i vapori dei reagenti, mentre il metanolo e l'acqua vengono condensati in un condensatore a superficie (170E2) collegato ad una pompa a vuoto (170PV1).

La diversa composizione e lo stadio di reazione determinano l'invio del condensato in tre differenti serbatoi (170V1, 170V3, 170V4). Dal 170V1 il condensato, ricco di reagenti, ricircola nei reattori, mentre il metanolo umido viene inviato dal 170V3 all'unità 160 tramite la pompa 170P3.

L'acqua, in seguito alla reazione, viene stoccata nel 170V4 e inviata all'unità di trattamento acque reflue, tramite la pompa 170P4.

Il prodotto esterificato viene estratto dal fondo del reattore e inviato al serbatoio di raccolta olio 170V2. Il prodotto, viene quindi raffreddato nello scambiatore di calore 170E4 e in seguito nel 170E5.

I reattori vengono riscaldati tramite olio diatermico al fine di consentire, dalla miscela della reazione, l'evaporazione acqua/metanolo ed accrescere il rendimento del processo.

#### *1.4.2. Sezione purificazione glicerina*

La glicerina grezza proveniente dallo stoccaggio viene inviata all'evaporatore C-1 dopo essere stata preriscaldata nel primo economizzatore EP-2, nel quale recupera energia grazie alla glicerina grezza concentrata proveniente dal fondo del C-1 e nel secondo economizzatore EP-1, nel quale recupera energia grazie alla glicerina proveniente dalla testa dell'evaporatore C-1.

All'interno dell'evaporatore, parte della glicerina e l'acqua presente nella materia prima evaporano tramite il ribollitore esterno E-3 e la pompa P-2.

La glicerina grezza concentrata viene scaricata in continuo dal fondo dell'evaporatore per mezzo della pompa P-1, mentre la glicerina evaporata viene condensata nell'E-4, rettificata nell'evaporatore e infine scaricata in continuo per mezzo della pompa P-3.

L'acqua evaporata in C-1 viene aspirata dal gruppo vuoto, composto da un booster J-1, un condensatore a superficie E-5 e una pompa a vuoto ad anello liquido PV-1.

L'acqua condensata in E-5 viene raccolta nel serbatoio V-1 e quindi viene inviata, tramite la pompa P-4 al miscelatore MX1 al fine di diluire la glicerina grezza concentrata proveniente dal fondo dell'evaporatore C-1.

L'acqua in eccesso, se richiesto, viene inviata al sistema di acque reflue.

## **1.5. IMPIANTI AUSILIARI E UTILITIES**

### Neutralizzazione olio vegetale

Gli oli "grezzi", prima di essere alimentati all'impianto, subiscono un processo di neutralizzazione durante il quale vengono opportunamente trattati con acido fosforico e soda per l'ottenimento di un olio neutro con caratteristiche idonee per l'alimentazione all'impianto (bassissima acidità, poca acqua, assenza di gomme, ecc.).

### Vasca di raccolta acque di processo

Parte integrante dell'impianto è costituita dalla vasca di raccolta acque di processo (A 401) alla quale sono convogliati, oltre agli scarichi di processo, eventuali sversamenti e lavaggi della zona stoccaggi.

La vasca A 401 è realizzata interrata in cemento con una capacità di circa 30 m<sup>3</sup> mantenuta a livello di liquido tale da avere un contenuto intorno ai 10 m<sup>3</sup>. Questo accorgimento consente, in relazione ad un flusso di scarico acque dall'impianto di circa 6 m<sup>3</sup>/h, di avere una autonomia di circa tre ore, per eventuali interventi correttivi in caso di anomalia, prima di coprire la capacità complessiva della vasca.

Lo scarico della vasca è inviato alla successiva depurazione fuori dai limiti di impianto Novaol.

### Unità frigorifera

L'impianto, oltre ad acqua di raffreddamento, è dotato di due unità frigorifere identiche per la produzione di fluido di raffreddamento (glicole etilenico al 15%) di capacità pari a 500 kW cadauno. Connessi alle unità sono il serbatoio polmone e le pompe di circolazione del fluido di raffreddamento. La soluzione di glicole etilenico al 15% viene inviata alle apparecchiature utilizzatrici a 0°C e ritorna a circa 5°C. Nel caso di mancata circolazione di fluido di raffreddamento, deviazione segnalata da un sistema di allarme sul pressostato e da svariati allarmi collegati ad innalzamento della temperatura nelle apparecchiature utilizzatrici, l'impianto viene arrestato.

### Impianto azoto

L'azoto viene utilizzato per la polmonazione dei serbatoi di stoccaggio materie prime (metanolo, metilato sodico) e prodotti (metilestere ai serbatoi intermedi e di stoccaggio finale) e delle apparecchiature di processo.

In impianto è previsto lo stoccaggio di azoto liquido, in leasing da ditta specializzata che provvede direttamente alla necessaria fornitura. L'azoto liquido viene evaporato con aria in apposito scambiatore e ridotto alla pressione di 6 bar; da questa pressione l'azoto viene ridotto a 1,6 bar per distribuzione alle manichette e valvole di regolazione della pressione operanti direttamente sugli apparecchi e 1,04 bar per i serbatoi di stoccaggio polmonati a 100-200 mmH<sub>2</sub>O.

Centrale termica

La centrale termica è costituita da un generatore di vapore a fluido termico con produzione di circa 17 ton/h di vapore saturo (11,63 MW pari a 10 milioni di calorie/hr) ad una pressione di esercizio pari a 9 bar. Il generatore è del tipo a monoblocco ad olio diatermico.

La caldaia è alimentata con acqua opportunamente demineralizzata nell'impianto di trattamento adiacente; inoltre è alimentata esclusivamente a metano.

Impianto di raffreddamento a torri evaporative

**Caratteristiche impianto**

Bio 1

Portata acqua totale	700 mc/h
Temperatura acqua calda/fredda	31/28°C.
Potenzialità Termica	2.100.000 Kcal/h

Bio 2

Portata acqua totale	400 mc/h
Temperatura acqua Calda/fredda	35/29°C.
Potenza Termica	2.400.000 Kcal/h

Esterificazione

Portata acqua totale	500 mc/h
Temperatura acqua Calda/fredda	36/30°C.
Potenza Termica	3.000.000 Kcal/h

**1.6. FABBISOGNI DI MATERIE PRIME**

Lo stabilimento NOVOAL s.r.l. di Livorno svolge attività di produzione di biodiesel mediante reazione di transesterificazione tra olio vegetale e metanolo in presenza di metilato sodico. Sottoprodotto della reazione risulta la glicerina.

Per la produzione vengono utilizzate le seguenti materie prime ed ausiliarie:

- Olio vegetale
- Olio vegetale ad alta acidità
- Metanolo
- Metilato sodico
- Acido cloridrico
- Acido citrico anidro
- Idrossido di sodio
- Acido fosforico 75%



### **1.7. APPROVVIGIONAMENTO IDRICO**

L'approvvigionamento idrico è garantito da tre principali linee di distribuzione, distinte e separate in funzione delle diverse utenze che dovranno servire.

In particolare sono presenti le seguenti tipologie di emungimento:

- Acquedotto comunale: distribuzione acqua potabile per servizi igienici
- Acquedotto industriale: distribuzione acqua industriale per impianto
- Canale industriale: distribuzione all'impianto antincendio (solo emergenza)

## **2. ENERGIA**

### **2.1. ENERGIA ELETTRICA**

L'impianto realizzato nello stabilimento della NOVAOL è stato eseguito a regola d'arte in conformità alla Legislazione, alle norme tecniche e alle prescrizioni di riferimento, così come riportato nei verbali di verifica. L'impianto è stato realizzato tenendo in considerazione il rispetto delle seguenti condizioni:

- sicurezza del personale e delle cose;
- continuità di servizio degli impianti;
- sistema selettivo di intervento sulle protezioni elettriche;
- apparecchiature con caratteristiche idonee alla potenza di corto circuito, e alle correnti dei carichi;
- facilità di manutenzione e ampliamento.

Le utenze elettriche dell'impianto Biodiesel vengono alimentate dalla cabina preesistente. In dettaglio l'impianto elettrico risulta formato da una rete di distribuzione di bassa tensione 400/230 V con relativo impianto di terra, suddivisa in un impianto di forza motrice (400V) ed in un impianto di illuminazione (230V)

La distribuzione di bassa tensione (realizzata con cavi posati prevalentemente in tubi e su passerella) comprende le alimentazioni di potenza, di comando delle utenze elettriche e dell'impianto di illuminazione.

#### Descrizione Impianto F.M.

Il sistema di protezioni scelto è coordinato in modo che sia garantita la sicurezza delle persone, degli apparecchi e delle condutture, sia assicurata la selettività in caso di guasto.

Sono installati i seguenti tipi di prese a spina:

- prese FM a 400V-50Hz3F+PE – 32A IP 55 con interruttore interbloccato.
- prese luce per l'area impianto a 230V-50Hz1F+N+PE – 15A IP 55 con interruttore interbloccato.

Le prese FM sono installate solo a piano terra e ogni presa copre un' area di raggio pari a circa 50 metri. Le prese luce sono installate oltre che a piano terra anche su passerella o piattaforma di manovra. Ogni presa copre un area di raggio pari a circa 25 metri.

I motori sono comandati da colonnine di comando ubicate in prossimità dei singoli motori e, se richiesto, dal quadro comando e controllo ubicato in sala controllo.

#### Descrizione Impianto Luce

L'illuminazione generale dell'impianto è realizzata con armature illuminanti equipaggiati con lampade a tubo fluorescente da 2x36 W, in dipendenza dell'altezza di installazione e zona da illuminare e protezione IP65. Il sistema di illuminazione è dimensionato per i seguenti livelli iniziali medi di illuminazione riferiti a 1 m dal suolo:

- |                               |         |
|-------------------------------|---------|
| ▪ Generale                    | 30 LUX  |
| ▪ Zone di lavoro ed operative | 100 LUX |
| ▪ Scale e Passerelle          | 60 LUX  |

#### Impianto di terra

Il dispersore è del tipo a maglia realizzato con corda di rame nuda da 50mm<sup>2</sup>, posata a 0,5 m di profondità lungo tutto il perimetro dell'impianto. Tale dispersore a maglia è collegato al dispersore a maglia dell'impianto esistente.

#### Dispositivi di protezione

Per la protezione dai contatti diretti tutte le apparecchiature elettriche e le strutture in acciaio sono collegate al dispersore e adeguatamente interconnesse per ottenere l'equipotenzialità di tutte le masse e le masse estranee. Tutte le parti attive sono poste entro involucri aventi grado di protezione IP 55, (superiore al minimo richiesto dalla norma CEI 64-8 art. 412.2) e gli involucri sono tutti saldamente fissati in modo da impedire la rimozione accidentale. Per la protezione contro i contatti indiretti si è applicata l'interruzione automatica dell'alimentazione.

### **2.2. ENERGIA TERMICA**

All'interno dello stabilimento NOVAOL è installata una centrale termica adibita alla produzione del vapore. In particolare, è installato un gruppo monoblocco del tipo a olio diatermico, avente le seguenti caratteristiche:

1. *Unità monoblocco generatore di vapore a fluido termico per produzione di vapore – descrizione delle principali apparecchiature*
  - Monoblocco di produzione vapore
  - Caldaia multi tubolare EPC-H mod 10.000
  - Elettropompe circolazione olio
  - Generatore di vapore indiretto S.O.V. 10.000/12
  - Termoregolazione per S.O.V. 10.000/12
  - Accessori di corredo
2. *Caldaia multi tubolare EPC-H*

- Potenza erogata                      kcal/h    10.000.000 (~11.630 kW)
- Temperatura di progetto           °C        350
- Salto termico                         °C        50
- Pressione di prova                  bar        10
- Consumo di metano                  Nm<sup>3</sup>/h    1.295
- Potenza installata                   kW        45,5

3. *Generatore di vapore indiretto mod. S.O.V. 10.000/12*

- Potenza resa al carico massimo    kcal/h    10.000.000 (~11.630 kW)
- Produzione nominale di vapore     kg/h     17.152
- Titolo vapore                            saturo
- Pressione di esercizio                bar        9
- Pressione di progetto                bar        12
- Temperatura ingresso olio          °C        290
- Temperatura uscita olio              °C        240

### **3. EMISSIONI**

#### **3.1. EMISSIONI IN ATMOSFERA**

Lo stabilimento NOVAOL di Livorno risulta attualmente in possesso di Autorizzazione Integrata Ambientale con Atto Dirigenziale n°263 del 30/10/2007 rilasciato dalla Provincia di Livorno.

A servizio dell'impianto sono presenti tre punti di emissione in atmosfera:

- E17 abbattitore ad umido C401;
- E17bis abbattitore ad umido C1401;
- E10 centrale termica.

Trattamenti atti a prevenire o ridurre l'inquinamento vengono effettuati sulle emissioni derivanti direttamente dal processo (E17 e E17bis). In particolare gli sfati di processo, contenenti vapori di metanolo, vengono dapprima condensati, mediante scambio termico con liquido refrigerante ed inviati successivamente alle colonne di lavaggio poste in serie. In tali colonne si ha un processo di assorbimento in controcorrente mediante olio vegetale nella prima ed acqua nella seconda.

#### **3.2. SCARICHI IDRICI**

La società NOVAOLI s.r.l. ha stipulato, per il suo stabilimento di Livorno, un contratto con la società SICEA con la quale, in breve, viene stabilito quanto segue:

- La società SICEA è proprietaria di un impianto di depurazione di acque sito presso lo stabilimento NOVAOL;
- La società SICEA svolge attività di depurazione dei reflui a favore dello stabilimento NOVAOL attraverso il trasferimento tramite tubazione, e successivo scarico ai sensi di quanto previsto dal D.Lgs 152/2006 e s.i.m.

Le acque oggetto del trattamento sono le seguenti:

- Acque di processo, da neutralizzazione oli vegetali, reflui derivanti dalla centrale termica, da produzione di acqua demineralizzata, da spurgo di torri evaporative di raffreddamento, da servizi igienici e mensa;
- Acque di prima pioggia e di drenaggio fognature bianche e piazzali.

L'autorizzazione allo scarico è in carico alla società SICEA, la quale garantisce e risponde direttamente alla Pubblica Autorità del rispetto dei valori limite di Legge dei reflui dei propri depuratori/bacini di emergenza al momento dello scarico.

Data la tipologia del processo produttivo, ovvero l'utilizzo in maniera preponderante di materie organiche (olio vegetali, metanolo, metilestere e glicerina), il parametro maggiormente significativo del potenziale inquinamento del refluo risulta essere il COD.

All'interno dell'area NOVAOL la gestione degli scarichi avviene tramite vasca di raccolta acque di processo alla quale sono convogliati, oltre agli scarichi di processo dalle colonne e dalla guardia idraulica, eventuali sversamenti e lavaggi della zona stoccaggi.

### **3.3. RIFIUTI**

Lo stabilimento NOVOAL produce differenti tipologie di rifiuti che vengono opportunamente smaltiti da imprese autorizzate e che vengono depositati, prima della consegna al trasportatore, in apposite aree site all'interno dell'area dello stabilimento stesso.

La gestione dei rifiuti è effettuata nei tempi e nei modi previsti dal D.Lgs 152/2006 e s.i.m., mediante la regolare compilazione del registro di carico e scarico rifiuti, dei formulari di trasporto e del MUD.

I rifiuti prodotti derivano principalmente da operazioni di manutenzione, ad eccezione del rifiuto CER 160506 che proviene dal laboratorio di analisi interno.

Nessun rifiuto è, quindi, strettamente correlato alla produzione di biodiesel.

### **3.4. EMISSIONI SONORE**

La società NOVAOL s.r.l. ha redatto nel Novembre 2007 la Valutazione di impatto Acustico; nel corso degli anni la società NOVAOL ha effettuato delle modifiche di impianto, che non hanno comportato variazioni significative ai risultati ottenuti nella Valutazione di Impatto Acustica.

La campagna di misura è stata effettuata al confine delle proprietà dello stabilimento NOVAOL in periodo diurno e notturno con tutti gli impianti a regime.

Dall'analisi delle misure effettuate l'azienda NOVOAL è risultata rispettare pienamente i vigenti limiti di legge.

#### **4. BONIFICHE AMBIENTALI**

Per quanto riguarda la qualità delle matrici ambientali suolo sottosuolo ed acque sotterranee su cui insiste lo Stabilimento di Livorno di proprietà della Novaol srl è, innanzitutto importante ricordare che esso, con DM del 24 Febbraio 2003 è entrato a fr parte della perimetrazione relativa al Sito di Interesse Nazionale (SIN) di Livorno, per cui esso p soggetto a quanto previsto dall'articolo 15 del Decreto Ministeriale stesso.

Si riporta di seguito una sintesi delle fasi principali dell'iter amministrativo e procedurale seguito dalla Società NOVAOL:

1. Piano di caratterizzazione ambientale acquisita dal MATTM approvato in sede di Conferenza dei Servizi decisoria del 09/11/2004;
2. Esecuzione delle indagini ambientali di caratterizzazione ambientale proposte nel Piano di caratterizzazione e relative prescrizioni di cui al verbale della Conferenza dei Servizi del 09/11/2004 al punto all'ordine del giorno;
3. Relazione tecnico descrittiva acquisita dal MATTM valutata in sede di Conferenza dei Servizi decisoria del 13/12/2006;
4. Relazione tecnico descrittiva delle indagini ambientali integrative del dicembre 2008.

## 5. STABILIMENTI A RISCHIO DI INCIDENTE RILEVANTE

Lo stabilimento rientra nel campo di applicazione del D.Lgs 334/99 e s.m.i., in quanto al suo interno sono presenti sostanze pericolose incluse nell'allegato I al D.Lgs 334/99 e s.m.i., ed in particolare:

- Metanolo, liquido infiammabile e tossico, richiamato con voce specifica nel D.Lgs 334/99 e s.m.i., allegato I parte I;
- Metilato sodico, preparato tossico, contenente il 70% di metanolo, ricompreso nel D.Lgs 334/99 e s.m.i. in allegato I parte 2, voce 2 "tossici".

In particolare lo stabilimento risulta soggetto agli adempimenti previsti dagli artt. 6, 7 del D. Lgs. 334/99 e s.m.i. (Obbligo di Notifica e implementazione di un Sistema di Gestione della Sicurezza), in quanto la somma delle sostanze e preparati pericolosi presenti (metanolo e metilato sodico), pesata sulla base delle soglie quantitative indicate per l'applicazione degli artt. 6 e 7, supera l'unità.

In ottemperanza a quanto previsto dal D.Lgs 334/99 e s.m.i., quindi, la società ha provveduto, nei tempi previsti, all'implementazione del proprio Sistema di Gestione della Sicurezza, alla trasmissione agli Enti Competenti della Notifica e della Scheda di Informazione alla Popolazione, nonché alla valutazione dei rischi di incidente rilevante presenti all'interno dell'azienda.

Preliminarmente all'esecuzione delle varie modifiche agli impianti introdotte nello stabilimento, inoltre, è stata redatta una specifica valutazione dell'impatto delle stesse sul rischio di incidenti rilevanti derivanti dall'impianto in oggetto, da cui emerge come non sussistano le condizioni tali da evidenziare un aggravio del rischio.

Per quanto riguarda il Sistema di Gestione della Sicurezza, infine, le verifiche ispettive previste dal D.Lgs. 334/99 e s.m.i. risultano essere state effettuate nel corso degli anni dagli Organi Competenti con esiti positivi.