



Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare – D.G. Valutazioni e Autorizzazioni Ambientali

E.prot DVA – 2015 – 0031935 del 22/12/2015

versalis

Stabilimento di Porto Torres  
Zona Industriale La Marinella 07046  
Porto Torres (SS) – Italia  
Tel. centralino + 39 079509000  
stabilimento.torres@versalis.eni.com

Direzione e Uffici Amministrativi  
Piazza Boldrini, 1 - 20097 San Donato Milanese (MI)  
Tel. centralino: +39 02 5201  
www.versalis.eni.com - info@versalis.eni.com

Spett.<sup>ll</sup> **Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare**  
Via C. Colombo 44 - 00147 ROMA  
**Direzione Generale per le Valutazioni e le Aut. Ambientali**  
[aia@pec.minambiente.it](mailto:aia@pec.minambiente.it)  
[dgsalvanguardia.ambientale@pec.minambiente.it](mailto:dgsalvanguardia.ambientale@pec.minambiente.it)  
**Divisione II – Sistemi di valutazione Ambientale**  
[DVA-II@minambiente.it](mailto:DVA-II@minambiente.it)

**Commissione Istruttoria IPPC**

Via V. Brancati 60 – 00144 ROMA  
[armando.brath@unibo.it](mailto:armando.brath@unibo.it)  
[roberta.nigro@isprambiente.it](mailto:roberta.nigro@isprambiente.it)

**Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA)**

Via Vitaliano Brancati, 48 - 00144 ROMA  
[protocollo.ispra@ispra.legalmail.it](mailto:protocollo.ispra@ispra.legalmail.it)

Porto Torres, 21.12.2015  
Prot. n. DS/15/171/LP/dr  
trasmessa a mezzo PEC



Oggetto: **Decreto AIA DVA DEC\_MIN\_2014\_0000182 del 03 luglio 2014 – VERSALIS-SS-PORTOTORRES – Studio sulle misure di miglioramento circa la 'Modifica del limite parametro 'di-isopropilbenzeni' punto di emissione E/4 – unità Elastomeri'**

In riferimento al decreto prot. DEC-MIN-2014-0000182 del 03 luglio 2014, pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale n° 172 del 26 luglio 2014, di Autorizzazione Integrata Ambientale per l'esercizio dell'impianto chimico e la centrale termoelettrica dello stabilimento versalis di Porto Torres, con comunicazione prot. DS/15/106/LP/dr del 29 luglio 2015 è stata presentata istanza di modifica ai sensi dell'art.29-nonies del D.Lgs. 152/06

**versalis spa**

Sede Legale: San Donato Milanese (MI) - Piazza Boldrini, 1 - Italia  
Capitale sociale interamente versato: Euro 1.553.400.000,00  
Codice Fiscale e registro Imprese di Milano 03823300821  
Part. IVA IT 01768800748

R.E.A. Milano n. 1351279 Società soggetta all'attività di direzione e coordinamento di Eni S.p.A.  
Società con socio unico



e ss.mm.ii, per la modifica del limite per il parametro 'di-isopropilbenzeni' del punto di emissione E/4 dell'unit  Elastomeri (Gomme NBR).

In ossequio a quanto dichiarato da effettuarsi entro la data del 31 dicembre 2015, viene allegata una nota tecnica contenente gli esiti dello studio finalizzato alla individuazione delle misure tecniche utili alla riduzione delle concentrazioni emesse per il parametro 'di-isopropilbenzeni' nell'emissione E/4 dell'unit  Elastomeri.

Con Osservanza

**versalis**  
POLO INDUSTRIALE SARDEGNA  
(Stabilimenti di Porto Torr s e Sarr ch)  
Responsabile  
Luca Piludu

*In allegato:*

- *Nota tecnica - "Esito dello studio finalizzato all'individuazione delle misure tecniche utili alla riduzione delle concentrazioni emesse per il parametro DIPB sul punto di emissione E4"*



versalis

Stabilimento di Porto Torres

## Impianto Elastomeri

Nota TELA PT/2015-12

Tecnica:

Oggetto: Esito dello studio finalizzato all'individuazione delle misure tecniche utili alla riduzione delle concentrazioni emesse per il parametro DIPB sul punto di emissione E4



**versalis**

Stabilimento di Porto Torres (SS)

## INDICE

1	Premessa .....	3
2	Caratterizzazione e quantificazione delle concentrazioni di DIPB con bilancio di massa nell'impianto NBR.....	3
3	Analisi misure di ottimizzazione strippaggio lattice .....	4
4	Analisi e bilancio massico DIPB sulla torre di lavaggio fumi T5 del punto di emissione E4.....	5
5	Effetto della variazione delle temperature di essiccamento sul forno della finitura.....	6
6	Interventi sul sistema di abbattimento nella torre del punto di emissione E4.....	6
6.1	Verifica funzionamento del distributore della torre di abbattimento.....	6
6.2	Cambio di direzione del flusso del distributore della colonna T5 .....	7
6.3	Esclusione ricircolo acqua di abbattimento sulla colonna T5 .....	7
6.4	Installazione demister sulla colonna T5 .....	8
7	Conclusioni.....	9



eni

versalis

Stabilimento di Porto Torres (SS)

## 1 Premessa

Come anticipato nella richiesta di *'Modifica del limite parametro 'di-isopropilbenzeni' punto di emissione E4 - unità Elastomeri'*, trasmessa con comunicazione prot. DS/15/106/LP del 29 luglio 2015, è stato avviato uno studio finalizzato ad individuare le azioni per la riduzione delle concentrazioni di di-isopropilbenzeni (DIPB) sul punto di emissione E4 (colonna T5) della sezione finitura.

L'attività di studio ha seguito i seguenti steps:

- Caratterizzazione e quantificazione delle concentrazioni di DIPB con bilancio di massa nell'impianto NBR;
- Individuazione dei parametri di marcia che influiscono sulla concentrazione di DIPB nel punto di emissione E4 (carico produttivo, portata di vapore di strippaggio, temperatura forno essiccatore);
- Interventi di miglioramento del sistema di abbattimento DIPB nella colonna T5.

## 2 Caratterizzazione e quantificazione delle concentrazioni di DIPB con bilancio di massa nell'impianto NBR

Il DIHP, di-isopropilbenzene-idroperossido diluito al 50% in di-isopropilbenzene (DIPB), viene alimentato in reazione con una portata variabile tra 5 e 20 kg/h, in funzione del tipo di prodotto e del carico di produzione.

La concentrazione di di-isopropilbenzene (DIPB), il solvente del di-isopropilbenzene-idroperossido (DIHP) al 50%, nel lattice prodotto in reazione oscilla tra 100-300 ppm.

Il dosaggio del DIHP non è costante, ma legato al tipo di produzione NBR, in funzione del contenuto di acrilonitrile legato nel prodotto finito.

Il lattice, costituito da polimero di acrilonitrile e butadiene in emulsione, prodotto in reazione attraverso il passaggio in n.10 reattori alimentati in serie (treno di reazione), viene inviato nella sezione 'recupero monomeri' per lo strippaggio dei monomeri acrilonitrile e butadiene non reagiti, presenti sul lattice in uscita reazione. Infatti i monomeri acrilonitrile e butadiene convertiti alla fine del treno di reazione sono circa il 70% dei monomeri in ingresso alla reazione medesima. Il recupero del butadiene non reagito viene effettuato su due apparecchiature, denominate flash, sfruttando il passaggio di stato del butadiene da fase liquida a gassosa, al variare della pressione e della temperatura. Dai flash il butadiene in fase gas, tramite un compressore alternativo, viene aspirato, compresso e liquefatto per essere rialimentato ad inizio treno di reazione. Il lattice in uscita flash, privo di butadiene non reagito, viene alimentato



versalis

Stabilimento di Porto Torres (SS)

in una colonna a piatti sotto vuoto di strippaggio a vapore per il recupero dell'acrilonitrile libero residuo. Il lattice del fondo colonna strippato e privo di acrilonitrile libero viene alimentato nella sezione finitura, mentre il vapore e l'acrilonitrile di testa colonna vengono condensati e recuperati nel ciclo di reazione.

Il contenuto residuo di DIPB sul lattice in uscita dalla colonna di strippaggio varia tra 20 e 80 ppm; lo strippaggio infatti è in grado di rimuovere parte dei DIPB presenti sul lattice.

Una volta che il lattice viene alimentato e coagulato nella sezione finitura, essendo il DIPB insolubile in acqua, il polimero NBR avrà lo stesso contenuto di DIPB del lattice.

Nel processo di essiccamento del polimero della sezione finitura il DIPB, pur avendo un punto di ebollizione di 203-205°C, in parte rimane nel polimero e in parte viene rilasciato sotto forma di vapore principalmente nel forno essiccatore a vapore, dove le temperature massime raggiunte sono di 130°C e il tempo di permanenza del polimero è dell'ordine dei 10 minuti.

I vapori del forno sono convogliati con una portata d'aria costante nel punto di emissione E4 e la concentrazione di DIPB è funzione del carico produttivo della finitura.

La conduzione della colonna di strippaggio a vapore della sezione recupero è da sempre ottimizzata per lo strippaggio dell'acrilonitrile, analizzando periodicamente la concentrazione di questo composto sul lattice di fondo colonna, tramite gascromatografia dello spazio di testa di un campione di lattice a 70°C.

### **3 Analisi misure di ottimizzazione strippaggio lattice**

Per ottimizzare lo strippaggio del lattice anche dei DIPB sono stati individuati e osservati, nei cromatogrammi del lattice di fondo colonna, gli andamenti delle aree ad essi associate (aree dei composti 1-3 di-isopropilbenzene e 1-4 di-isopropilbenzene). Aumentando la portata del vapore di strippaggio si riducono sui cromatogrammi le aree relative ai DIPB, ovvero si riduce la concentrazione di DIPB sul lattice alimentato in finitura.

Il rapporto vapore/carica è stato incrementato dal valore tipico di riferimento di 0,18, ottimizzato per l'acrilonitrile, fino a 0,24.

È importante considerare che, se da un lato l'incremento del vapore migliora lo strippaggio dei composti più pesanti, dall'altro lato contribuisce maggiormente allo sporco dei piatti della colonna, con conseguente incremento della pressione differenziale tra fondo-testa colonna e successive ripercussioni negative sull'efficienza di strippaggio, che può annullare completamente gli effetti positivi dell'aumento della portata di vapore.

La portata vapore di strippaggio ottimale, di conseguenza, non è costante ed è funzione dello sporco della colonna e delle pressioni in gioco.



versalis

Stabilimento di Porto Torres (SS)

In tabella 1 è mostrato l'andamento delle aree del cromatogramma associate alle due forme di DIPB (1-3 di-isopropilbenzene e 1-4 di-isopropilbenzene) al variare del rapporto di stripping vapore/lattice.

Portata vapore/ Portata lattice	0,18		0,24	
	Tempo di ritenzione [min]	Area [ $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ ]	Tempo di ritenzione [min]	Area [ $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ ]
Di-isopropilbenzene 1-3	39.813	210.584	39.786	125.870
Di-isopropilbenzene 1-4	40.776	96.320	40.747	57.905

Tabella 1

#### 4 Analisi e bilancio massico DIPB sulla torre di lavaggio fumi T5 del punto di emissione E4

Per determinare la capacità di abbattimento della colonna di lavaggio fumi T5 e per quantificare il flusso di massa in ingresso e in uscita di DIPB sulla T5 sono state effettuate diverse campagne analitiche sui flussi in ingresso e in uscita. Il contenuto totale di DIPB in ingresso (somma dei 5 flussi separati di cui 3 di provenienza dal forno essiccatore, 1 dalle cappe di aspirazione sugli expeller e l'ultimo dal trasporto pneumatico in uscita expander) risulta dello stesso ordine di grandezza del contenuto di DIPB in uscita al punto di emissione.

Questo conferma che l'abbattimento con acqua del DIPB è limitato, essendo questo composto scarsamente solubile in acqua.

		Uscita colonna	Ingressi Colonna				
		TOTALE OUT	INIZIO FORNO	CENTRO FORNO	USCITA EXPANDER	FINE FORNO	Cappe Expeller
Portata	Nmc/h	50.700	5.337	5.337	17.789	17.789	4.447
Concentrazione DIPB	mg/Nmc	19,339	6,44	55,51	4,47	22,71	12,80

Tabella 2



**versalis**

Stabilimento di Porto Torres (SS)

La campagna analitica è stata utile per individuare i flussi più ricchi di DIPB in ingresso alla torre di abbattimento. Le correnti più concentrate sono quelle provenienti dal centro forno (ventilatore CV452 che aspira dalla prima, seconda e terza zona di riscaldamento del forno essiccatore) e dalla parte terminale del forno (ventilatore CV454 che aspira dalla quarta zona di riscaldamento del nastro essiccatore).

## **5 Effetto della variazione delle temperature di essiccamento sul forno della finitura**

Per verificare l'influenza della temperatura nel forno essiccatore sulla concentrazione di DIPB nel punto di emissione E4 sono state eseguite delle campagne analitiche al variare del profilo di temperatura del forno. Sul punto di emissione, oltre al campionamento standard su carbone attivo, è stato installato un analizzatore in continuo tipo FID per la determinazione della concentrazione degli idrocarburi totali (TVOC). Dal test eseguito risulta che, con un profilo di temperatura dell'essiccatore più basso (meno dieci gradi rispetto ai valori standard di ricetta), compatibile con i valori di specifica di produzione, la riduzione di TVOC nell'emissione E4 è dello stesso ordine di grandezza delle oscillazioni osservate durante il normale esercizio dell'impianto.

## **6 Interventi sul sistema di abbattimento nella torre del punto di emissione E4**

### **6.1 Verifica funzionamento del distributore della torre di abbattimento**

È stata verificata l'efficienza di atomizzazione del distributore a pioggia montato all'interno dell'abbattitore fumi T5.

Il corretto funzionamento degli ugelli di lavaggio fumi con acqua, ugelli del tipo a cono pieno con angolo di 120°, secondo i dati di progetto del costruttore, è garantito con una pressione dell'acqua di alimentazione pari a 3 barg. È stato verificato, pertanto, che il sistema di alimentazione dell'acqua fosse sufficiente per il funzionamento ottimale.



versalis

Stabilimento di Porto Torres (SS)

## 6.2 Cambio di direzione del flusso del distributore della colonna T5

La risultante della componente assiale della velocità del getto di acqua di lavaggio degli ugelli è nella stessa direzione della velocità del flusso di aria che attraversa la colonna, pertanto il lavaggio fumi viene effettuato in equi corrente.

Il distributore, dove sono montati gli ugelli, è stato ruotato di 180° per ottenere un lavaggio fumi in controcorrente.

Sul punto di emissione, i campionamenti analitici successivi all'intervento hanno mostrato miglioramenti poco significativi sulla concentrazione di DIPB in uscita e di difficile quantificazione poiché all'interno della variabilità riscontrata nelle precedenti campagne analitiche.

Sebbene la riduzione della concentrazione di DIPB sia risultata modesta, il contenuto di umidità residuo dei fumi scaricati risulta molto più basso con il funzionamento in controcorrente.

		Lavaggio Equicorrente	Lavaggio Controcorrente
Portata aeriforme normalizzata	Nm <sup>3</sup> /h	45100	42900
Ossigeno	% V	21	21
Umidità	% V	8,68	2,52
Temperatura media del gas	°C	22,7	32,7
Velocità media del gas	m/s	8,4	7,75

Tabella 3

## 6.3 Esclusione ricircolo acqua di abbattimento sulla colonna T5

L'acqua utilizzata per il lavaggio fumi nella colonna T5 è acqua grezza. Quest'acqua viene alimentata sul fondo della colonna con una portata di circa 7 mc/h.

Il livello del fondo colonna è mantenuto costante da uno stramazzone che scarica il surplus di acqua (7 mc/h) con i reflui di impianto. Dal fondo colonna aspira una pompa centrifuga che alimenta gli ugelli con una pressione di 3 kg/cm<sup>2</sup> e una portata di circa 60 mc/h.

L'acqua di lavaggio fumi ricade sul fondo e si miscela con l'acqua fresca di reintegro.



versalis

Stabilimento di Porto Torres (SS)

Per escludere fenomeni di concentrazione del DIPB nell'acqua di abbattimento è stata effettuata una campagna analitica alimentando acqua grezza direttamente sulla mandata della pompa centrifuga escludendo totalmente il ricircolo. È stata analizzata inoltre l'acqua di scarico in uscita dalla colonna T5 con e senza il ricircolo.

In entrambi i casi le analisi hanno mostrato che il contenuto di DIPB nell'acqua di scarico della colonna è molto basso, essendo il composto scarsamente solubile in acqua, e sono state riscontrate variazioni in diminuzione ma poco significative di concentrazione di DIPB nel punto di emissione E4.

#### **6.4 Installazione demister sulla colonna T5**

Con lo scopo di migliorare la condensazione dei DIPB contenuti nei fumi, all'interno della colonna T5, sopra il distributore, è stato installato un demister.

Il demister è un pacco di riempimento strutturato che consente di filtrare il flusso e di ridurre l'umidità e i trascinamenti di particelle di liquido.

Con l'installazione del demister e con il lavaggio fumi in controcorrente, le campagne analitiche successive hanno mostrato miglioramenti poco significativi nella concentrazione finale di DIPB nel punto di emissione E4.



versalis

Stabillimento di Porto Torres (SS)

## 7 Conclusioni

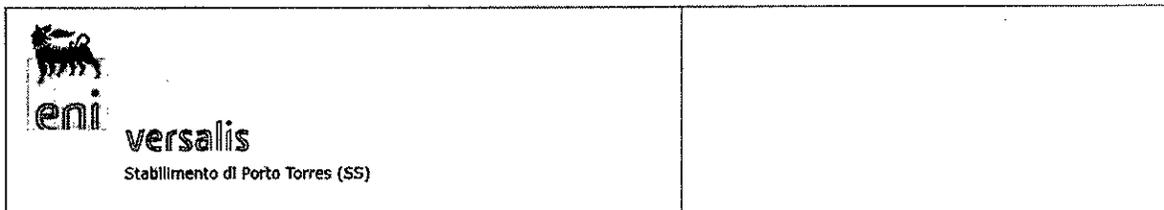
I diversi studi effettuati evidenziano che le misure tecniche più significative per la riduzione della concentrazione di DIPB nel punto di emissione E4 sono, in ordine di rilevanza, la riduzione del carico produttivo della sezione finitura e l'aumento del rapporto di strippaggio vapore/lattice.

Le altre attività di studio prima elencate e riconducibili alla riduzione delle temperature di essiccamento, all'esclusione del ricircolo dell'acqua di lavaggio, al lavaggio dei fumi in controcorrente ed all'installazione del demister rappresentano tecniche utili, ma molto meno significative, in termini di risultati, rispetto alle precedenti.

Nella Tabella 4 è riportata una sintesi dei risultati analitici ottenuti nel punto di emissione E4 con indicazione del tipo di produzione, data campionamento, portata massica del punto di emissione, concentrazione DIPB calcolata sul lattice in uscita dal treno di reazione, rapporto tra vapore di strippaggio e lattice in carica colonna, concentrazioni di DIPB, vinilcicloesene (VCE), acetone, cianocicloesene (CCE) e acrilonitrile (ACN) rilevate sul punto di emissione E4.

Interventi	Prodotto NBR	Data Campionamento	Portata	DIPB calcolati sul lattice uscita reazione	Rapporto strippaggio	DIPB E4	VCE E4	Acetone E4	CCE E4	ACN E4
	Tipo		Nmc/h	Ppm		mg/Nmc	mg/Nmc	mg/Nmc	mg/Nmc	mg/Nmc
Lavaggio fumi equicorrente	3330EP	31/03/15	49.600	201	0,33	19,6	5,1	0,0	0,2	0,2
	3330GRN	15/04/15	49.000	181	0,19	9,6	1,4	0,0	0,7	0,0
	3330GRN	15/04/15	49.000	181	0,19	17,7	1,5	0,0	1,1	0,0
	3330GRN	07/05/15	50.700	169	0,24	19,3	0,0	0,0	0,0	0,2
	2845EP	18/06/15	45.100	285	0,16	80,5	0,3	0,0	0,6	0,0
Lavaggio fumi controcorrente	1945GRN	07/09/15	42.900	301	0,18	9,7	1,0	0,0	0,8	0,0
	2845EP	14/09/15	35.500	241	0,24	19,3	1,4	0,0	1,2	0,1
	2845EP	15/09/15	35.500	213	0,22	1,4	0,4	0,0	0,1	0,0
	3330EP	16/09/15	36.400	190	0,22	2,6	0,5	0,0	0,2	0,1
	3330EP	16/09/15	36.400	190	0,22	5,3	0,5	0,0	0,5	0,1
	3330EP	16/09/15	36.400	190	0,22	3,8	0,6	0,0	0,4	0,0
Lavaggio fumi controcorrente + Demister	3330GRN	30/09/15	49.400	208	0,24	33,0	0,7	0,0	2,0	0,2
	3345EP	06/10/15	48.900	195	0,24	20,5	0,3	0,0	1,3	0,1
	3380EP	09/10/15	50.000	244	0,24	36,7	1,0	0,0	0,8	0,2
	3380EP	10/10/15	51.700	195	0,24	14,2	2,4	0,0	0,4	0,0
	3380EP	10/10/15	51.700	195	0,24	30,5	3,8	0,0	0,9	0,0
	3960EP	20/10/15	50.400	150	0,23	15,9	0,7	0,0	0,8	0,2

Tabella 4



I risultati mostrano che la concentrazione massima di DIPB sul punto di emissione E4 ha raggiunto il valore massimo di 80,5 mg/Nmc in corrispondenza di un rapporto di vapore di strippaggio minimo pari a 0,16.

Successivamente, con rapporti di strippaggio superiori a 0,16, con il lavaggio controcorrente e l'installazione del demister la concentrazione massima di DIPB rilevata è inferiore a 40 mg/Nmc, in condizioni di carico pari al 75% della potenzialità massima.

Per poter garantire che le emissioni ricadano entro i limiti già autorizzati, è necessario quindi applicare le prime leve gestionali citate; queste azioni limitano però fortemente la capacità produttiva dell'impianto e, di conseguenza, la sua stessa sostenibilità.

A valle del periodo di studio condotto, delle diverse prove e attività realizzate, si ritiene che in condizioni di massimo carico, tenendo conto del mix produttivo di NBR e applicando le misure tecniche individuate nel presente documento, la concentrazione di di-isopropilbenzene al punto di emissione E4 è al massimo di 60 mg/Nmc.

Sono previste ad ogni modo una serie di azioni, nel tentativo di valutare eventuali effetti positivi sul contenimento ulteriore delle emissioni, quali:

- entro gennaio 2016: verifica dell'emissione E4 mediante test per verificare l'effetto di condensazione del DIPB con il demister e lavaggio in equicorrente;
- entro il primo semestre del 2016: esecuzione di una produzione sperimentale, fatta su scala industriale, per sostituire il DIHP con il composto Paramentano Idroperossido effettuando un test industriale finalizzato ad individuare una soluzione migliorativa delle emissioni in atmosfera della sezione finitura. La prova sperimentale consentirà inoltre di allineare il processo alla migliore tecnologia per la produzione di polimeri NBR con una significativa opportunità per lo sviluppo di gradi di gomme NBR indirizzate a segmenti di mercato con elevato contenuto tecnologico. Per tale sperimentazione verrà presentata relativa istanza di modifica ai sensi del D.Lgs. 152/06.

## DGSalvanguardia.ambientale

---

**Da:** direzione\_pt@pec.versalis.eni.com  
**Inviato:** lunedì 21 dicembre 2015 08:59  
**A:** aia; dgsalvanguardia.ambientale@pec.minambiente.it; DVA-II@minambiente.it;  
protocollo.ispra@ispra.legalmail.it; armando.brath@unibo.it;  
roberta.nigro@isprambiente.it  
**Cc:** hse\_pt@pec.versalis.eni.com; servizi\_tecnici\_pt@pec.versalis.eni.com;  
stabilimento.torres@versalis.eni.com  
**Oggetto:** VERSALIS-SS-PORTOTORRES - Decreto AIA DVA DEC\_MIN\_2014\_0000182 del 03  
luglio 2014  
**Allegati:** 20151221\_versalis porto torres\_DS 15 171 LP dr\_allegato 1.pdf; 20151221\_versalis  
porto torres\_DS 15 171 LP dr.pdf

In riferimento alla istanza di modifica presentata con comunicazione DS 15 106 LP dr del 29 lug 2015, si trasmette in allegato la nota prot. DS 15 171 LP dr e relativa nota tecnica.

Cordiali saluti  
Luca Piludu

Responsabile - Stabilimento Versalis di Porto Torres