



**Stabilimento di Ferrara**

Piazzale Privato G. Donegani, 12  
44122 Ferrara - Italia  
Tel. centralino + 39 0532598111  
stabilimento.ferrara@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.li**

**Ministero dell'Ambiente e della Tutela  
del Territorio e del Mare**

Direzione generale per le valutazioni e le  
autorizzazioni ambientali  
Via Cristoforo Colombo, n.44  
00147 - ROMA  
[aia@pec.minambiente.it](mailto:aia@pec.minambiente.it)

**ISPRA**

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

**ARPAE Ferrara**

**IPPC Servizio Territoriale**  
Via Bologna, 534  
44124 Ferrara  
[aofe@cert.arpa.emr.it](mailto:aofe@cert.arpa.emr.it)

**p.c.**

**ARPAE - EMR  
Struttura Aut. e Concessioni di  
Ferrara (SAC)**

Corso Isonzo 105/A  
44121 FERRARA  
[aofe@cert.arpa.emr.it](mailto:aofe@cert.arpa.emr.it)

**Comune di Ferrara**

Servizio Ambiente  
Via Marconi, 39  
44122 Ferrara  
[comune.ferrara@cert.comune.fe.it](mailto:comune.ferrara@cert.comune.fe.it)

**Azienda U.S.L. di Ferrara**

Dipartimento Sanità Pubblica  
Via Fausto Beretta, 7  
44121 Ferrara  
[dirdsp@pec.ausl.fe.it](mailto:dirdsp@pec.ausl.fe.it)

Ferrara, 13 febbraio 2018  
Prot. DIR. 49\_AF

**Oggetto: CONTROLLI AIA - VERSALIS-FE-FERRARA - OTTEMPERANZA - Decreto  
Ministeriale n° 349 del 15 dicembre 2017 (ID 604) - Relazione a seguito malfunzionamenti o  
eventi incidentali - Segnalazione del 02/02/2018 Intervento delle protezioni su Impianto  
Polietilene (GP10).**

**Versalis spa**

Sede Legale: San Donato Milanese (MI) - Piazza Boldrini, 1 - Italia  
Capitale sociale interamente versato: Euro 1.364.790.000,00  
Codice Fiscale e Registro Imprese di Milano-Monza-Brianza-Lodi 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

*Handwritten signature*



*Ad integrazione e completamento delle comunicazioni inoltrate con Prot. DIR/gt-42/2018 in data 02/02/2018 e fax n. 27/2018 02/02/2018 agli Enti Locali che ci leggono in copia, a seguito dell'intervento del sistema di sicurezza a protezione del reattore dell'Impianto Polietilene GP10, alleghiamo alla presente una Relazione Tecnica contenente la descrizione dell'evento, le cause che l'hanno determinato e le iniziative messe in atto con l'obiettivo di evitare/contenere il verificarsi dello stesso.*

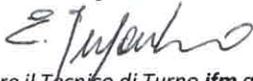
*Rimaniamo a disposizione per ogni eventuale utile chiarimento.*

*Distinti saluti.*

Versalis S.p.A.  
Stabilimento di Ferrara  
Il Direttore  
Andrea Fedele

All. Nota Tecnica.

*Li Thi*

DATA:	ORE:	N. Progr.	SOCIETA' INTERESSATA:
02/02/2018	13:25	02	
<input type="checkbox"/> COMUNICAZIONE PREVENTIVA		<input type="checkbox"/> BASELL POLIOLEFINE ITALIA	
<input checked="" type="checkbox"/> COMUNICAZIONE A SEGUITO DI EVENTO		<input type="checkbox"/> SYNDIAL	
ATTUALE PROVENIENZA DEL VENTO: SUD-OVEST		<input type="checkbox"/> YARA	
		<input checked="" type="checkbox"/> VERSALIS	
INVIATI SMS <input checked="" type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO		<input type="checkbox"/> POLYMIA	
		<input type="checkbox"/> IFM	
		<input type="checkbox"/> SEF	
		<input type="checkbox"/> ALTRA (SPECIFICARE)	
<b>SI COMUNICA CHE:</b>			
<p>Alle ore 12 e 15 circa, durante un transitorio di marcia dell'impianto è intervenuto correttamente il sistema di sicurezza posto a protezione della sovrappressione del reattore dell'impianto di produzione Polietilene (GP10).</p> <p>Tale sistema di protezione ha agito mediante l'apertura dei due dischi di rottura e l'immediato intervento del sistema di inertizzazione ad acqua ad essi collegato.</p> <p>Il corretto intervento dei dispositivi di sicurezza non ha determinato situazioni di emergenza nell'impianto.</p> <p>L'impianto rimarrà fermo per eseguire i controlli previsti prima del riavviamento.</p> <p>Il presente fax può considerarsi come segnalazione di avvenuto e fine evento.</p>			
<b>EFFETTI SU AREE ESTERNE AL POLO CHIMICO:</b>			
Istantanea forte rumorosità.			
<b>DURATA EVENTO:</b>			
Istantaneo.			
<b>CAUSA DELL'EVENTO:</b>			
In corso di accertamento.			
<b>EVENTUALE INDICAZIONE DELLE SOSTANZE COINVOLTE:</b>			
Etilene.			
<b>EVENTUALE INDICAZIONE DEL PUNTO D'ORIGINE DELL'EVENTO ALL'INTERNO DEL POLO CHIMICO:</b>			
Zona sud- ovest dello stabilimento.			
FAX INVIATO A: ARPAE-ST, ARPAE-SAC, Comune (Segreteria del Sindaco e Servizio Ambientale), Prefettura, Vigili del Fuoco, AUSL, Polizia Municipale, Protezione Civile, Questura, Carabinieri, Centrale Operativa 113			
<p>ifm SCpA  Il Tecnico di Turno  <b>E. Infantino</b>  </p>			
Per ogni ulteriore informazione, si prega di contattare il Tecnico di Turno ifm al numero di telefono 0532/598561 (Originale da archiviare a cura del TdT. Inviare copia a RSPF ifm e Direzione/i e Società interessata/e )			



versalis

STABILIMENTO DI FERRARA

ESPO

# NOTA TECNICA

**Intervento protezioni su impianto GP10 del 02-02-2018**

Prot. FOGLIO

0001

IMPIANTO PAGINA

GP 10 I di 12

C.T. DATA REV.

Febbraio 2018 00

## NOTA TECNICA

-

*Stabilimento versalis di Ferrara  
Intervento protezioni su reattore impianto GP 10 del  
giorno 02 febbraio 2018.*

03				
02				
01				
00	EMESSA PER ENTI ESTERNI	07/02/2018	N. Cecere	
REV	DESCRIZIONE	DATA	COMPILATO	APPROVATO



versalis

STABILIMENTO DI FERRARA

ESPO

## NOTA TECNICA

Prot.

FOGLIO

0001

IMPIANTO

PAGINA

GP 10

2 di 12

C.T.

DATA

REV.

Febbraio  
2018

00

**Intervento protezioni su impianto GP10 del 02-02-2018**

<b>1. Premessa</b>	<b>3</b>
<b>2. Breve descrizione del processo di produzione LDPE</b>	<b>3</b>
<b>3. Descrizione dell'evento occorso il giorno 02-02-2018</b>	<b>5</b>
<b>4. Analisi delle possibili cause d'innesco della decomposizione</b>	<b>6</b>
<b>5. Descrizione delle misure di contenimento presenti in impianto</b>	<b>8</b>
<b>6. Calcolo del quantitativo di etilene non reagito emesso in atmosfera</b>	<b>8</b>
<b>7. Azioni conseguenti all'evento</b>	<b>9</b>
<b>7.1 Evidenze all'apertura del reattore</b>	<b>9</b>
<b>8. Azioni migliorative</b>	<b>10</b>
<b>9. Elenco allegati</b>	<b>11</b>
- Schema a blocchi semplificato (Allegato 1)	11
- Fax inoltrato alle autorità esterne (Allegato 2)	12
- Lettera inoltrata a MATTM e ISPRA (Allegato 3)	12

 <b>versalis</b> STABILIMENTO DI FERRARA ESPO	<h1>NOTA TECNICA</h1>	Prot.		FOGLIO
				0001
		IMPIANTO		PAGINA
		GP 10		3 di 12
<b>Intervento protezioni su impianto GP10 del 02-02-2018</b>		C.T.	DATA	REV.
			Febbraio 2018	00

## Premessa

La presente nota tecnica viene emessa per descrivere l'evento accaduto il 2 febbraio presso l'impianto di produzione LDPE – GP10, che ha comportato - l'intervento dei sistemi di protezione che equipaggiano il reattore di polimerizzazione R 101.

L'evento accaduto non rientra negli incidenti, ma nell'accadimento di un caso descritto e previsto nel rapporto di sicurezza.

Si inserisce una breve descrizione del processo e dell'impianto GP10 per consentire una migliore comprensione dell'evento.

La presente relazione è redatta anche in applicazione a quanto previsto dal paragrafo 12.5 del protocollo ISPRA 2017/58123 del 22/11/2017, Documento PMC ID604.

La presente relazione è redatta anche in applicazione a quanto previsto dall'Autorizzazione Integrata Ambientale DM 349 del 15/12/2017 paragrafo 12.5 del PMC ID\_604.

La relazione integra le comunicazioni inoltrate con Prot. DIR/gt-42/2018 in data 02/02/2018 e fax n. 2/2018 02/02/2018 agli Enti Locali: Arpae Ferrara, Comune di Ferrara, Prefettura di Ferrara, Arpae SAC (ex-Provincia di Ferrara), Ausl FE, Polizia Municipale, Protezione Civile, Questura, Carabinieri e Centrale Operativa del 113. Si precisa che la presente nota è stata redatta nei tempi minimi per poter esaminare le evidenze ed i dati per poter definire le azioni correttive.

## **1. Breve descrizione del processo di produzione LDPE**

L'impianto siglato GP10, di proprietà della Società versalis presente presso lo stabilimento di Ferrara, produce polietilene a bassa densità (LDPE) con nome commerciale "Riblene ®", utilizzando un processo vessel ad alta pressione.

Il processo prevede la polimerizzazione ad alta pressione dell'etilene (pressione variabile da circa 1000 barg a 2000 barg) mantenendo temperature di reazione variabili da 175 °C (testa reattore) a 285 °C circa (fondo reattore).

La reazione di polimerizzazione utilizza sistemi catalitici costituiti da perossidi e da peresteri organici (Diterbutil perossido, Terbutil perpivalato, Terbutil perottoato) in soluzione con un solvente organico (principalmente costituito da miscele di isoparaffine).

I diversi tipi di perossidi sono utilizzati per ottenere le temperature di reazione proprie delle diverse tipologie di polimeri prodotti, che si diversificano tra di loro principalmente per il valore di densità e, principalmente, per il peso molecolare, che viene determinato attraverso la misura di un indice di fluidità (denominato Melt Flow Index, M.F.I.).

Queste grandezze fisiche diversificano gli utilizzi finali dei polimeri.

Con riferimento allo schema a blocchi semplificato (Allegato1), le principali sezioni di processo dell'impianto sono le seguenti:

- *Compressione primaria e secondaria*
- *Reazione*
- *Separazione e riciclo*
- *Estrusione*
- *Miscelazione, stoccaggio e confezionamento del polimero finito*
- *Distillazione e purificazione etilene*

Nella descrizione che segue ci sono anche alcuni dettagli costruttivi, che aiutano nella comprensione del fenomeno occorso

- *Compressione primaria e secondaria*

 <b>versalis</b> STABILIMENTO DI FERRARA ESPO	<h1>NOTA TECNICA</h1>	Prot.		FOGLIO
				0001
		IMPIANTO		PAGINA
		GP 10		4 di 12
<b>Intervento protezioni su impianto GP10 del 02-02-2018</b>		C.T.	DATA	REV.
			Febbraio 2018	00

Il principale monomero utilizzato nel processo è l'etilene fornito allo stato gassoso direttamente dall'impianto cracking di Porto Marghera, attraverso una linea (pipe-line) mantenuta ad una pressione media di circa 30 barg.

La compressione dell'etilene viene effettuata in due stadi, utilizzando due diversi compressori denominati rispettivamente compressore primario P 101 (che consente di comprimere il gas fino alla pressione di aspirazione del compressore secondario, circa 250 barg) e compressore secondario P 102 (che consente di comprimere il gas proveniente dal compressore primario e dal riciclo di alta pressione fino ai valori delle pressioni di reazione, 1000 ÷ 2000 barg).

### - Reazione

Il reattore di polimerizzazione, identificato come R 101, è costituito da un vessel di forma cilindrica verticale agitato, avente un volume geometrico di circa 1000 litri.

La reazione avviene in cinque zone distinte del reattore, delimitate da schermi (setti) montati sull'agitatore, la cui rotazione consente di mantenere omogenea la miscela di reazione.

Nelle prime quattro zone, partendo dalla testa del reattore R101, viene iniettato sia il catalizzatore, mediante pompe dosatrici, sia l'etilene gassoso proveniente dalle quattro tubazioni di mandata del compressore secondario P 102.

Nella quinta zona, posizionata verso il fondo del reattore, viene alimentata solamente la soluzione catalitica e/o il solo solvente.

Il controllo della temperatura nelle cinque zone viene effettuato regolando la portata della soluzione catalitica.

La soluzione catalitica è costituita da perossidi organici e viene introdotta nel reattore con un iniettore, che ha l'uscita rivolta verso il basso in modo che il flusso del gas dal basso verso l'alto facilita la miscelazione con l'etilene nella zona nella quale è immesso.

Per la produzione di particolari tipologie di polimeri in reazione possono essere alimentati anche dei modificatori, costituiti prevalentemente da butano e/o butene prelevati da appositi serbatoi di stoccaggio tumulati.

La miscela omogenea costituita dall'etilene e dal polimero fuso viene scaricata dal fondo del reattore nella successiva sezione di separazione e di riciclo attraverso uno speciale orificio identificato come "valvola di estrusione".

### - Separazione e Riciclo

La miscela omogenea scaricata dal reattore viene fatta espandere alla pressione di circa 300 barg nel separatore di alta pressione D 120, in cui si realizza la separazione dell'etilene gassoso non reagito dal polietilene allo stato fuso.

L'etilene gassoso separato viene raffreddato per essere riciclato (riciclo di alta pressione) in aspirazione del compressore secondario P 102. In tale passaggio si ottiene un recupero termico con produzione di vapore a bassa pressione (4.5 barg), per autoconsumo.

Il polimero fuso è inviato in altri due stadi di separazione, rispettivamente a media pressione ed a bassa pressione.

La separazione a media pressione (12 barg) consente di ottenere un'ulteriore recupero di etilene gassoso non reagito, che viene riciclato (riciclo di media pressione) in aspirazione al compressore primario P 101.

La successiva separazione del polimero fuso a bassa pressione (0,5 barg) consente di completare il recupero dell'etilene non reagito, che viene riciclato (riciclo di bassa pressione) in aspirazione al compressore primario, previo innalzamento della pressione mediante un compressore booster identificato come P 104.

Il separatore D 124 di bassa pressione costituisce, infine, il polmone di alimentazione per l'estrusore.



versalis

STABILIMENTO DI FERRARA

ESPO

## NOTA TECNICA

Prot.

FOGLIO

0001

IMPIANTO

PAGINA

GP 10

5 di 12

C.T.

DATA

REV.

Febbraio  
2018

00

**Intervento protezioni su impianto GP10 del 02-02-2018**

### - Estrusione

Il polietilene allo stato fuso, accumulato nel separatore di bassa pressione D 124, alimenta in modo continuo l'estrusore P103 che consente di compattare e di granulare il polimero.

### - Miscelazione, stoccaggio e confezionamento del polimero finito

Il polietilene in granuli viene successivamente inviato presso la sileria, dove avviene il degasaggio del prodotto finito, mediante ventilazione. Nella stessa sezione si procede all'omogeneizzazione del prodotto, alla sua caratterizzazione qualitativa ed allo stoccaggio. Il prodotto finito può essere trasportato sfuso in autosilo e/o in casse mobili, oppure confezionato in sacchi da 25 kg.

### - Distillazione e purificazione etilene

Una parte dell'etilene del riciclo di alta pressione viene trattata per eliminare eventuali accumuli di impurezze gassose. La corrente viene inizialmente inviata in una colonna di lavaggio con idrato di sodio dove viene rimossa per assorbimento la CO<sub>2</sub>, derivante dalle reazioni della miscela di perossidi. Successivamente viene essiccata in colonne a setacci molecolari, per poi essere alimentata alla colonna di rettifica in cui si ottiene come distillato di testa colonna l'etilene purificato allo stato liquido, mentre nel fondo colonna si accumulano composti pesanti che costituiscono sempre impurezze per la reazione e che sono immessi nella rete di recupero degli off-gas di processo per essere utilizzati come gas combustibile presso le caldaie, costituenti il sistema di recupero termico da off-gas dello stabilimento versalis di Ferrara, per la produzione di vapore a media pressione utilizzato presso gli impianti di produzione.

L'etilene liquido rettificato viene evaporato e riciclato in aspirazione al compressore primario P 101.

Completano le sezioni di processo dell'impianto lo stoccaggio dei perossidi e dei peresteri organici e la sezione di preparazione e di dosaggio in reazione delle soluzioni catalitiche in solvente.

L'impianto dispone inoltre di sezioni di servizio, costituite dallo stoccaggio del solvente fresco utilizzato per la preparazione delle soluzioni catalitiche, dallo stoccaggio del solvente esausto recuperato nel processo, dallo stoccaggio dell'olio paraffinico di lubrificazione dei cilindri dei compressori e dallo stoccaggio dell'olio diatermico di riscaldamento.

Nell'impianto è presente un forno, denominato B 301, utilizzato per il riscaldamento dell'olio diatermico che viene impiegato per termostatare le apparecchiature e le tubazioni di processo, al fine di evitare che il polimero fuso possa solidificare.

## 2. Descrizione dell'evento occorso il giorno 02-02-2018

Il giorno 2 febbraio l'impianto era in marcia regolare con un prodotto siglato MT10R. Le condizioni dei parametri di marcia della reazione erano stabili da circa 35 minuti, dopo aver completato la fase di transizione di cambio campagna con la quale era iniziata la marcia ad MT10R.

Alle ore 12:12 circa, si è verificata l'apertura di entrambi i dischi di rottura del reattore, al raggiungimento della pressione stabilita di sicurezza. L'evento non è stato preceduto da alcuna anomalia né oscillazioni dei parametri reazione.

L'innalzamento di pressione avviene in conseguenza all'innalzamento repentino della temperatura che si ha in conseguenza del fenomeno definito "decomposizione" dell'etilene.

 <b>eni versalis</b> STABILIMENTO DI FERRARA ESPO	<h1>NOTA TECNICA</h1>	Prot.		FOGLIO
				0001
		IMPIANTO		PAGINA
		GP 10		6 di 12
<b>Intervento protezioni su impianto GP10 del 02-02-2018</b>		C.T.	DATA	REV.
			Febbraio 2018	00

Nello specifico il fenomeno si è sviluppato nella prima e seconda zona di reazione, che sono le zone in testa al reattore (vedi anche la descrizione riportata al paragrafo 2)

La frattura dei dischi di rottura del reattore ha comportato il convogliamento di quanto contenuto nel reattore verso il camino dedicato e l'intervento dei sistemi di sicurezza a valvole pirotecniche, che immettono nel camino acqua pressurizzata per inertizzare e diluire il flusso gassoso prima della sua fuoriuscita in atmosfera.

La particolare sequenza degli eventi può essere di seguito riassunta:

- Condizioni di marcia stabili, con pressione di reazione di circa 1380 bar, e produzione di un polimero avente MFI=45;
- Aumento istantaneo di pressione, fino a 1600 bar;
- Apertura dei 2 dischi installati sul reattore ed intervento del sistema di inertizzazione;
- Attivazione automatica della sequenza di fermata reazione;
- Attivazione da parte dell'operatore della procedura di fermata impianto.

L'intera sequenza si è sviluppata in circa 2 secondi, con generazione del fenomeno di rumorosità, dovuto all'apertura del disco di rottura del reattore e fuoriuscita di una contenuta quantità di gas che si è subito dispersa in atmosfera per effetto del vapore d'acqua generato dall'istantanea vaporizzazione della così detta *acqua di inertizzazione*.

Il punto di immissione in atmosfera è a circa 45 metri dal suolo.

Si può stimare che l'evento abbia causato lo scarico in atmosfera, di circa 400 Kg di una miscela di gas misto a particolato, costituita essenzialmente da etilene gassoso non reagito e polietilene carbonizzato, più tracce di altri prodotti di decomposizione come sopra indicato. La fuoriuscita di tali prodotti ha interessato solamente le aree interne all'impianto GP10 (direzione del vento verso Nord Est).

L'evento non ha quindi determinato alcun esito dannoso, né sulle persone, né su apparecchiature dell'impianto, né sulle aree limitrofe.

Per quanto sopra riportato, l'evento può quindi essere descritto in termini di esclusivo intervento di un organo di sicurezza posto a protezione di apparecchiatura a pressione, prontamente intervenuto.

La possibilità di intervento dei sistemi di sicurezza posti a protezione del reattore, anche nel caso di decomposizione, è peraltro diffusamente descritta nell'ambito del Rapporto di Sicurezza ex D.Lgs 105/15 e smi, il cui aggiornamento è stato inoltrato alle Autorità preposte in data 01 Giugno 2016.

E' stato infatti sviluppato nel RdS, il seguente caso:

“Caso H04: Rilascio di miscela gassosa ad alta pressione per intervento del disco di rottura in R101”.

Nella descrizione di questo caso, sono previste le protezioni che sono intervenute regolarmente (così detto sistema pirotecnico) e pertanto non c'è stato l'evoluzione verso gli scenari incidentali ipotizzati nel RdS.

### **3. Analisi delle possibili cause d'innescio della decomposizione**

Per “decomposizione” si intende una reazione di scissione dei legami di una molecola e non una reazione di combustione.



versalis

STABILIMENTO DI FERRARA

ESPO

## NOTA TECNICA

Prot.		FOGLIO
		0001
IMPIANTO		PAGINA
GP 10		7 di 12
C.T.	DATA	REV.
	Febbraio 2018	00

**Intervento protezioni su impianto GP10 del 02-02-2018**

In particolare per la molecola dell'etilene, tale scissione dei legami chimici determina la formazione di metano, di carbonio e di idrogeno secondo i seguenti due schemi reattivi:

- $C_2H_4 \rightarrow C + CH_4$  (1)
- $C_2H_4 \rightarrow 2C + 2H_2$  (2)

La reazione di scissione con formazione di metano (1) è favorita termodinamicamente, per ogni regime di pressione e di temperatura, mentre la reazione di scissione con formazione di idrogeno (2) è ritenuta una reazione secondaria, come riportato in vari articoli della letteratura tecnica (E.Hunter "Free radical and kinetics of the high pressure reaction", oppure R. Neumann e G.Luft Chem.Eng.Sc28 del 1973).

Il polimero può sostanzialmente considerarsi sciolto nell'etilene presente nel reattore; pertanto, è soggetto anch'esso alla stessa reazione di scissione con formazione di polietilene carbonizzato.

La decomposizione è una reazione che evolve con cinetiche estremamente veloci, generando notevoli quantitativi di energia che portano al rapido innalzamento della temperatura e della pressione, localizzate nel punto in cui avviene l'innesco della reazione.

I dischi di rottura intervengono, portando alla depressurizzazione del reattore, prima che l'innalzamento della temperatura e della pressione si possano propagare all'intera massa di etilene presente nel vessel, e prima che si possano raggiungere condizioni troppo gravose per l'integrità dell'apparecchio.

Data l'estrema velocità con cui procede la reazione di decomposizione, l'unica modalità possibile di gestione della condizione anomala è lo scarico controllato in atmosfera con l'utilizzo di sistemi idonei ad inertizzare gli effluenti verso l'atmosfera.

Nel caso accaduto e qui esaminato, sulla base delle evidenze emerse, l'innesco per la reazione di decomposizione avvenuta nel reattore è stato individuato in un surriscaldamento nella prima zona del reattore, posta immediatamente sotto il supporto di alloggiamento dei cuscinetti dell'agitatore. Il surriscaldamento è riconducibile ad una elevata concentrazione di iniziatore, che si è localizzata sulle superfici metalliche. Non essendosi registrate anomalie nelle condizioni di marcia si ipotizza una problematica nell'alimentazione della miscela catalitica alla prima zona. L'improvvisa mancanza di perossido alla zona provoca la formazione di particelle di polimero fuso, particelle dure, che si attaccano alla parete. Queste particelle assorbono anche piccole quantità di miscela catalitica, come "spugne", che poi determinano una concentrazione anomala di perossido e quindi una reazione di decomposizione.

 STABILIMENTO DI FERRARA ESPO	<h1>NOTA TECNICA</h1>	Prot.		FOGLIO
				0001
		IMPIANTO		PAGINA
		GP 10		8 di 12
<b>Intervento protezioni su impianto GP10 del 02-02-2018</b>	C.T.	DATA	REV.	
		Febbraio 2018	00	

#### **4. Descrizione delle misure di contenimento presenti in impianto**

Il sistema di sicurezza installato sul reattore di polimerizzazione R101 è costituito da due dischi di rottura, posti lato Ovest e lato Est, i cui scarichi sono convogliati in atmosfera attraverso i cosiddetti camini, uno per ogni disco di rottura, ciascuno equipaggiato con un proprio dispositivo di immissione rapida di acqua pressurizzata per l'inertizzazione della corrente scaricata.

I camini costituiscono inoltre un sistema chiuso (costantemente mantenuto in *sovrapressione* di azoto) in quanto sono isolati sul lato apparecchio dai dischi di rottura e sono protetti dall'ambiente esterno con membrane di chiusura in gomma, che vengono facilmente superate dal flusso derivante dall'eventuale intervento dei dischi di rottura.

Tale configurazione evita, quindi, la possibile autoaccensione della miscela gassosa scaricata in atmosfera.

Il sistema di protezione è quindi finalizzato a:

- Ridurre la probabilità che la decomposizione, una volta innescata, si possa estendere a tutta la massa di etilene contenuta all'interno dell'apparecchiatura;
- Garantire che le condizioni di massima temperatura e di massima pressione raggiungibili in condizioni anomale nel reattore non pregiudichino la stabilità meccanica dell'apparecchio;
- Evitare eventuali danni all'ambiente esterno.

Per ulteriori dettagli tecnici si può fare riferimento alla descrizione del sistema di sicurezza del reattore R101 (come per l'analogo sistema presente sul separatore di alta pressione D 120), riportata nell'Allegato C.7.4 GP10 del Rapporto di Sicurezza Ed. 2016.

#### **5. Calcolo del quantitativo di etilene non reagito emesso in atmosfera**

Il reattore è costituito da un vessel agitato avente un volume geometrico di 1000 litri. Dalle registrazioni delle condizioni di esercizio delle cinque zone in cui esso è suddiviso si rileva che al momento dell'evento stava operando ad un valore di temperatura mediamente pari a circa 260°C ed ad un valore di pressione nella fase di fermata pari a circa 1410 barg.

In queste condizioni la densità dell'etilene è pari a 0,400 g/cm<sup>3</sup> che, parametrata al volume geometrico del reattore, determina un quantitativo complessivo di etilene presente pari a 400 Kg. Questa quantità può considerarsi corrispondente al contenuto totale del reattore al momento dell'evento di decomposizione.

Va precisato che, nelle condizioni di marcia che si avevano al momento dell'evento, il reattore operava con un fattore di conversione dell'etilene alimentata pari al 17% in peso, pertanto si può stimare che il quantitativo complessivo di 400 Kg (calcolato in base alle condizioni di processo che si avevano nel reattore) sia costituito da circa 70 Kg di polimero fuso e sciolto nell'etilene e da circa 330 Kg di etilene non reagito.

Dai dati di letteratura, la decomposizione coinvolge massimo un quarto dell'etilene presente nella zona dove il fenomeno accade. In questo particolare evento e dalla sequenza e dallo sviluppo delle

 <b>versalis</b> STABILIMENTO DI FERRARA ESPO	<h1>NOTA TECNICA</h1>	Prot.		FOGLIO
				0001
		IMPIANTO		PAGINA
		GP 10		9 di 12
<b>Intervento protezioni su impianto GP10 del 02-02-2018</b>		C.T.	DATA	REV.
			Febbraio 2018	00

temperature si può inoltre ritenere che la decomposizione abbia coinvolto solo la prima e seconda zona quindi non più di 50 kg dell'intera massa gassosa presente nel reattore.

Si conclude, pertanto, che il quantitativo di etilene gassoso non reagito emesso in atmosfera dalla frattura dei dischi di rottura (comunque inertizzato dall'immissione di acqua attraverso l'attivazione del dispositivo di sicurezza a valvole pirotecniche), sia stato pari a circa 330 Kg.

## 6. Azioni conseguenti all'evento

Come previsto dalle procedure di reparto, l'apertura dei dischi di rottura fa partire la procedura di emergenza interna e la sequenza di messa in sicurezza dell'impianto, con la fermata dei compressori che alimentano etilene al reattore, la depressurizzazione delle apparecchiature in pressione di etilene verso i sistemi di contenimento e poi verso la rete recupero fuel-gas. L'impianto è stato quindi intercettato, con le valvole di sezionamento.

La procedura di emergenza prevede l'arrivo immediato dei VVFF di stabilimento (IFM), che quindi hanno presenziato l'evolversi degli eventi senza però che si sia resa necessaria nessuna loro operatività.

Dopo circa 10 minuti la messa in sicurezza dell'impianto era completata.

Il reattore R101 è stato messo e mantenuto in flussaggio di azoto, in attesa dell'intervento della manutenzione.

L'evento, come detto, non ha provocato nessun danno ad apparecchi e strutture di reparto. L'emissione si è dispersa rapidamente in atmosfera: essa era costituita in una prima fase da etilene non reagito e da particelle derivanti dalla decomposizione di parte dell'etilene, inertizzate dal vapor d'acqua, seguita poi da etilene non reagito, polimero fuso, vapor d'acqua, e tracce dell'olio di lubrificazione dei cuscinetti dell'agitatore che ha fatto assumere una colorazione leggermente giallastra.

Le particelle carboniose e le parti di polimero annerito sono ricadute su una porzione d'area adiacente al reparto di produzione.

### 7.1 Evidenze all'apertura del reattore

Il giorno 3 febbraio è stato estratto lo stirrer (albero agitatore dell'equipaggio mobile) e dall'esame visivo si è potuto dedurre quanto segue:

- Le zone interessate sono state solo la prima e la seconda, con le superfici metalliche del reattore e dello stirrer uniformemente annerite e ricoperte di particelle carboniose; le parti dello stirrer in corrispondenza delle altre 3 zone presentano un colore grigio standard, segnale che non erano state coinvolte nella decomposizione.
- Non c'erano evidenze di altre anomalie. La quantità di nero fumo presente sulle parti metalliche in corrispondenza della prima e seconda zona era molto limitata, segnale che l'intervento di apertura dei dischi è stato immediato, appena è iniziata a svilupparsi la reazione di decomposizione.

 <b>eni</b> versalis STABILIMENTO DI FERRARA ESPO	<b>NOTA TECNICA</b>		Prot.		FOGLIO	
					0001	
			IMPIANTO		PAGINA	
			GP 10		10 di 12	
<b>Intervento protezioni su impianto GP10 del 02-02-2018</b>		C.T.	DATA	REV.		
			Febbraio 2018	00		

## 7. Azioni migliorative

La causa che ha determinato la decomposizione è da mettere in relazione alle anomalie che si possono determinare dall'effetto combinato di presenza di polimero duro nel reattore e alta concentrazione di miscela catalitica, conseguenza di una fluidodinamica della dispersione della miscela catalitica non adeguata. Quest'ultimo aspetto è stato indotto da un non corretto ingresso di perossido nella zona per anomalia alla pompa dosatrice.

A seguito di tale evento è stato deciso di rivedere la sequenza produttiva delle diverse tipologie di prodotto che è possibile produrre sull'impianto, rivalutando le condizioni di passaggio e transizione.

Infatti come riportato nel paragrafo 2 di questa nota, l'impianto produce un'ampia gamma di prodotti che si differenziano per le condizioni di reazione e per le miscele catalitiche utilizzate. Sono pertanto previste sequenze con passaggi di produzione tra le varie tipologie di prodotto da MFI più basso, quindi viscosità più alte o in altre parole prodotti più "duri" a prodotti più fluidi.

Le condizioni di marcia applicate in questa occasione sono ampiamente collaudate, ma con rischi residuali, accentuati dalla concausa di non corretta dispersione della miscela catalitica.

Per l'aspetto relativo al corretto funzionamento della pompa dosatrice a pistoncini che regola l'immissione del perossido al reattore, sono previste le seguenti azioni:

- Inserimento misuratore di portata
- Inserimento conta colpi, al fine di verificare la perdita di pompate.



versalis

STABILIMENTO DI FERRARA

ESPO

# NOTA TECNICA

Prot. FOGLIO

0001

IMPIANTO PAGINA

GP 10 11 di 12

C.T. DATA REV.

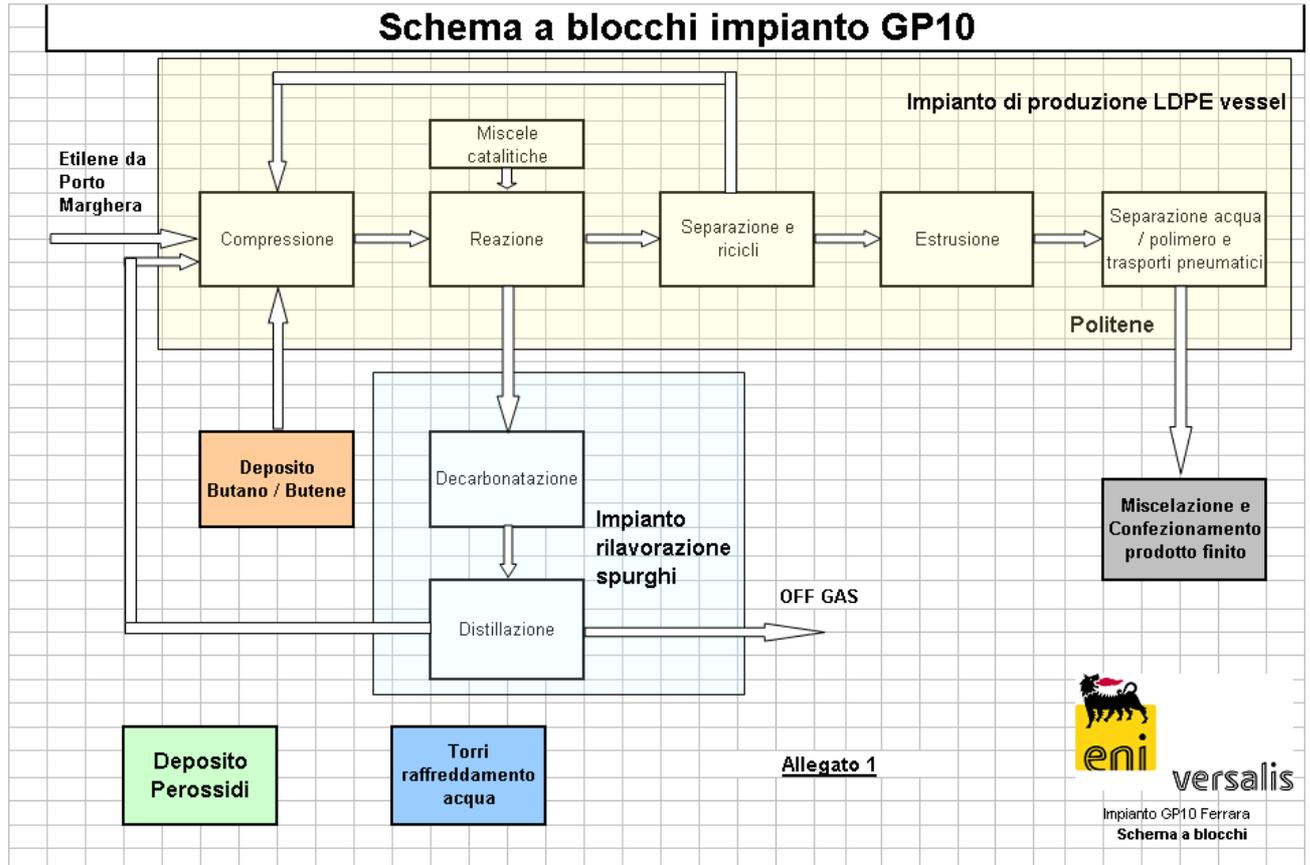
Febbraio  
2018

00

Intervento protezioni su impianto GP10 del 02-02-2018

## 8. Elenco allegati

- Schema a blocchi semplificato (Allegato 1)



## ALLEGATO 1: SCHEMA A BLOCCHI SEMPLIFICATO



versalis

STABILIMENTO DI FERRARA

ESPO

## NOTA TECNICA

Prot.

FOGLIO

0001

IMPIANTO

PAGINA

GP 10

12 di 12

C.T.

DATA

REV.

Febbraio  
2018

00

**Intervento protezioni su impianto GP10 del 02-02-2018**

- Fax inoltrato alle autorità esterne (Allegato 2);
- Lettera prot.DIR/gt – 42/2018 (Allegato 3).