

COMUNE DI TORVISCOSA	
06451	30.11.92
PROT. ....	CAT. .... FASC. ....



*x Segretario*

All'Ill.mo Signor S I N D A C O del Comune di  
33050 TORVISCOSA (UD)

**Oggetto: Art. 12 D.P.R. N. 915/82 e Art. 19 L.R.  
N. 30/87 e successive modifiche.**

Il sottoscritto Ing. Felice TIBURZI, nato a  
Cittaducale (Rieti) l'11.11.1946, residente a  
Trieste in Via Pauliana N. 10, nella qualità di  
Direttore dello Stabilimento della società CHIMICA  
DEL FRIULI S.p.A. con sede legale in Torviscosa  
(UD), P.le F. Marinotti N. 1, Cap. sociale L.  
36.424.000.000, iscritta al Trib. di Udine Reg. Soc.  
N. 19064, Codice Fiscale 08140590582,

**c h i e d e**

ai sensi degli articoli citati in oggetto,  
l'emissione di ordinanza contingibile ed urgente per  
l'utilizzo dei residui provenienti dalla produzione  
del Caprolattame quali combustibili per la  
produzione di vapore ed energia elettrica nella  
propria Centrale Termoelettrica.

Allega allo scopo:

1. Relazione Tecnica, contenente le caratteristiche  
dei residui sopra menzionati, la descrizione dei  
processi che originano i residui e le  
caratteristiche dell'impianto di combustione  
(Allegato 1).

2. Nota esplicativa delle motivazioni per le quali la società Chimica del Friuli S.p.A. chiede l'emissione del provvedimento di cui all'oggetto (Allegato 2).

3. Copia della Domanda di Autorizzazione ai sensi dell'ex Art. 16 del D.P.R. 915/82, presentata dalla società Chimica del Friuli S.p.A. alla Regione Friuli-Venezia Giulia, Direzione Regionale all'Ambiente (Allegato 3).

4. Copia della Domanda di Autorizzazione ai sensi dell'ex Art. 12 del D.P.R. 203/88, inviata dalla società Chimica del Friuli S.p.A. all'Amministrazione competente (Allegato 4).

Con osservanza,

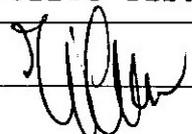
CHIMICA DEL FRIULI S.p.A.

Il Direttore dello Stabilimento  
di Torviscosa

(Ing. Felice Tiburzi)

All.: come nel testo.

Torviscosa, 30 Novembre 1992





**A L L E G A T O    1.**



**Novembre 1992**

A handwritten signature in black ink, appearing to be a stylized name or set of initials.

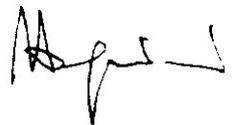
## A L L E G A T O 1.

## I N D I C E

1. Produzione, caratteristiche dei residui e classificazione chimico-fisica.
2. Descrizione degli schemi e dei processi che originano i residui.
3. Descrizione del sistema di raccolta e di invio dei residui alla combustione.
4. Caratteristiche dell'impianto di combustione e della caldaia di recupero calore.

-----

- . Parere pro-veritate sull'impiego di code di distillazione di acido benzoico e di toluolo come combustibili alternativi.



1. PRODUZIONE, CARATTERISTICHE DEI RESIDUI E  
CLASSIFICAZIONE CHIMICO-FISICA.

1.1 Residuo Purificazione Acido Benzoico.

. Produzione annua:	tons	2.600
. Liquido a:		80 °C
. Potere calorifico inferiore:	Kcal/kg.	7.200

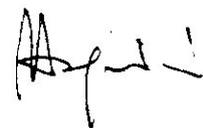
Composizione:

. Acido benzoico:	25,0 %
. Acidi pesanti:	15,0 %
. Benzilbenzoato:	20,0 %
. Altri prodotti organici:	40,0 %.

Analisi elementare:

. Carbonio:	80,0 %
. Ossigeno:	15,2 %
. Idrogeno:	4,8 %
. Azoto:	assente
. Zolfo:	assente
. Cloro:	assente
. Ceneri:	< 0,05%.

Classificazione ai sensi della D.C.I. 27.07.1984:  
Tossico Nocivo.



## 1.2 Residuo da Estrazione Caprolattame.

. Produzione annua:	tons	17.000
. Stato fisico:		liquido
. Potere calorifico inferiore:	Kcal/kg.	700.

### Composizione:

. Acqua:	75,0 %
. Sali ammoniaci organici:	24,0 %
. Toluene:	< 0,2 %
. Caprolattame:	< 1,0 %.

### Analisi elementare dei sali ammoniaci organici

(24% del totale):

. Carbonio:	44,6 %
. Ossigeno:	27,0 %
. Idrogeno:	7,6 %
. Azoto:	10,0 %
. Zolfo:	10,8 %
. Cloro:	assente
. Ceneri:	assenti.

**Classificazione ai sensi della D.C.I. 27.07.1984:  
Speciale.**

**1.3 Residuo da Purificazione Solvente.**

. Produzione annua:	tons	700
. Liquido viscoso a:		80 °C
. Potere calorifico inferiore:	Kcal/kg.	8.000

**Composizione:**

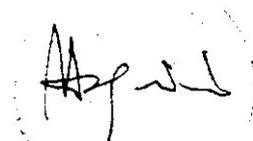
. Toluene:	45,0 %
. Caprolattame:	30,0 %
. Sottoprodotti organici:	25,0 %

**Analisi elementare:**

. Carbonio:	65 - 70 %
. Ossigeno:	6 - 8 %
. Idrogeno:	8 - 10 %
. Azoto:	7 - 8 %
. Zolfo:	assente.

**Classificazione ai sensi della D.C.I. 27.07.1984:****Tossico Nocivo.**

Si fa presente che i residui provenienti dalla Purificazione Acido Benzoico e dalla Purificazione Solvente verranno miscelati prima dell'invio alla combustione, dando origine ad una miscela avente la seguente composizione elementare media:



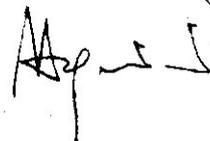
. Carbonio:	78,6 - 78,7 %
. Ossigeno:	14,0 - 14,2 %
. Idrogeno:	5,3 - 5,4 %
. Azoto:	0,9 - 1,0 %
. Ceneri:	< 0,18%
. Zolfo:	assente
. Cloro:	assente.

Agosto

**2. DESCRIZIONE DEGLI SCHEMI E DEI PROCESSI  
CHE ORIGINANO I RESIDUI.**

Di seguito vengono descritti gli schemi ed i processi, relativi all'impianto per la produzione di Caprolattame, che originano i residui, precisando che:

- A. Il residuo di Purificazione dell'Acido Benzoico viene prodotto dal reparto Ossidazione del Toluene nella sezione Distillazione.
- B. Il residuo di Estrazione Caprolattame viene prodotto dal reparto Purificazione del Caprolattame nella sezione Estrazione con Toluene.
- C. Il residuo di Purificazione Solvente viene prodotto dal reparto Purificazione Caprolattame nella sezione Distillazione del Toluene utilizzato come solvente.



## 2.1 REPARTO OSSIDAZIONE DEL TOLUENE.

### Descrizione del Reparto.

Il reparto Ossidazione del Toluene si può suddividere nelle seguenti sezioni:

- . Sezione stoccaggio toluene.
- . Sezione di reazione.
- . Sezione di stripping del toluene.
- . Sezione di distillazione acido benzoico.
- . Sezione recupero toluene dai gas di reazione.
- . Sezione stoccaggio acido benzoico.

### Descrizione del processo e schemi a blocchi.

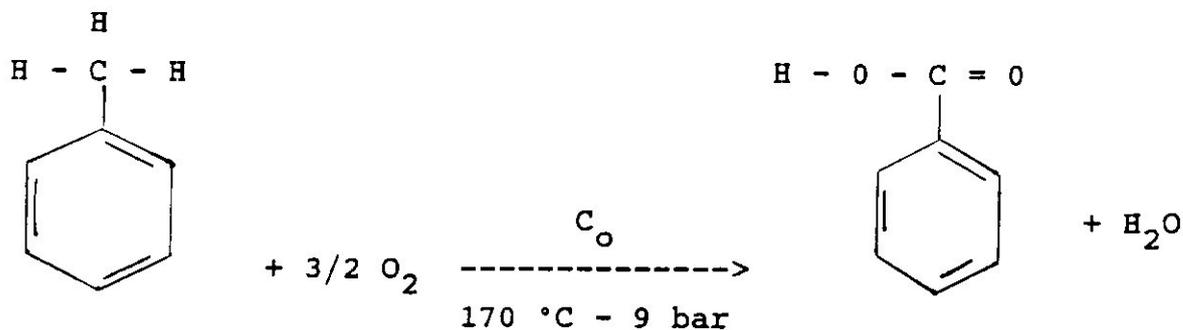
#### Premessa.

L'impianto Caprolattame della Chimica del Friuli di Torviscosa è stato avviato nel 1960 e successivamente modificato sino a raggiungere una produzione di Caprolattame finito pari a 20.000 tons/anno.

Il reparto Ossidazione, facente parte dell'impianto Caprolattame, è attualmente in grado di produrre 26.000 tons/anno di acido benzoico, utilizzato totalmente a Torviscosa; infatti, l'acido benzoico è il primo intermedio per la produzione del Caprolattame.

La reazione per la produzione dell'acido benzoico si basa sull'ossidazione catalitica del toluene con aria arricchita di  $O_2$ .

Schematicamente la reazione è la seguente:



La reazione è esotermica ed ha luogo in un reattore perfettamente miscelato, funzionante a 170 °C e 9 bar ed in presenza di cobalto come catalizzatore. Come agente ossidante si utilizza aria arricchita con ossigeno.

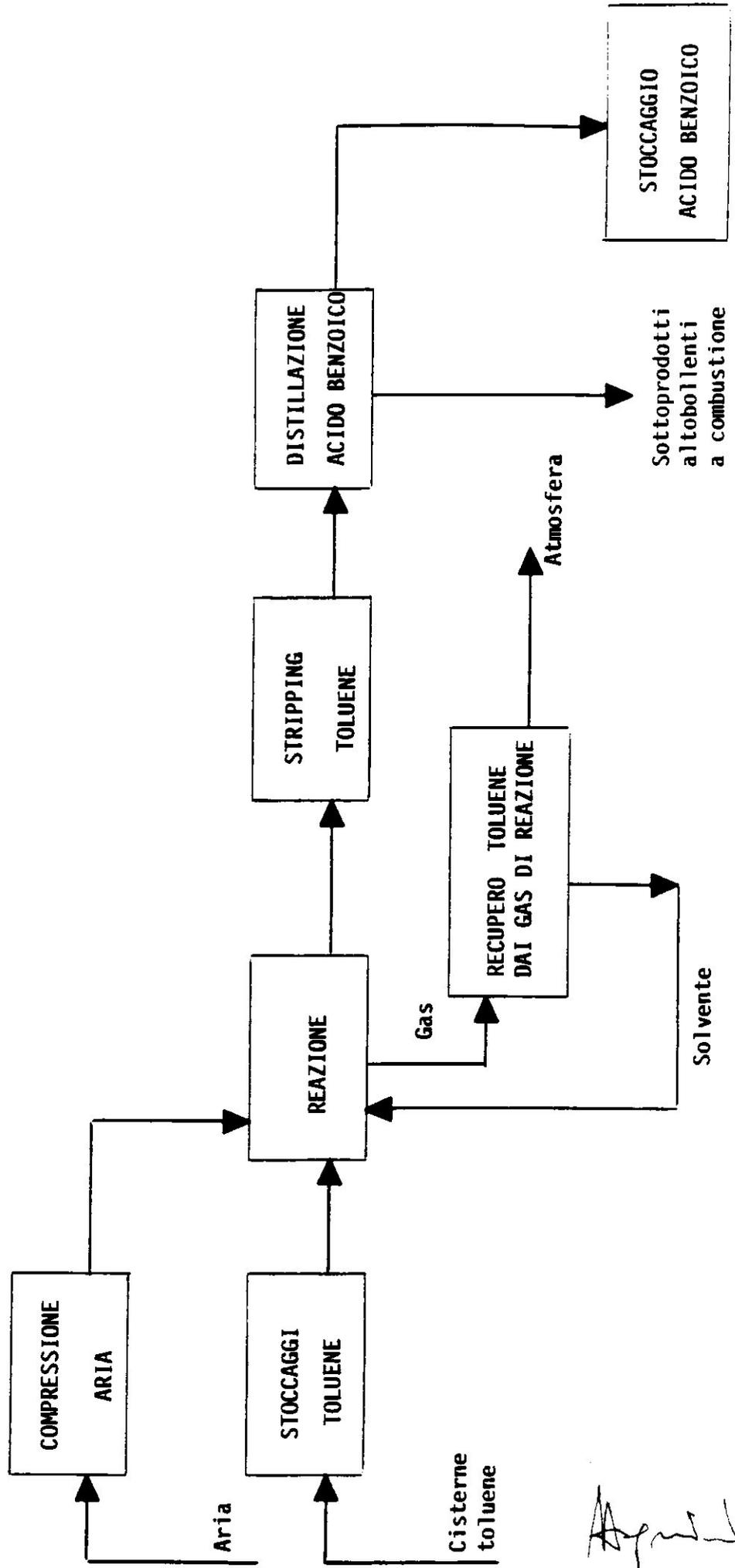
La reazione avviene in fase toluenica, per cui ciò che esce dal reattore necessita di ulteriori fasi per recuperare tutto il toluene e per purificare l'acido benzoico dai sottoprodotti altobollenti.

Le diverse fasi di lavorazione effettuate nell'impianto sono riassunte nello schema a blocchi, nel quale sono evidenziate le principali sezioni che lo compongono.

*Agosto*

REPARTO OSSIDAZIONE TOLUENE

SCHEMA A BLOCCHI.



### 2.1.1 Sezione stoccaggio.

Il toluene utilizzato dal reparto Ossidazione arriva a Torviscosa quasi totalmente via ferrovia, mediante ferrocisterne, e viene accumulato in due stoccaggi con una capacità totale di 700 m<sup>3</sup>.

Ogni serbatoio è installato in una vasca di contenimento in grado di contenere tutto il suo volume. Gli stoccaggi sono pressurizzati con azoto per evitare entrate di aria.

Sono muniti di un sistema di raffreddamento ad acqua sulla superficie esterna.

Lo stoccaggio di questi prodotti infiammabili è protetto da un impianto sprinkler automatico, come tutte le apparecchiature dell'impianto Caprolattame che contengono liquidi infiammabili o esplosivi.

La rete d'acqua viene costantemente mantenuta tra le 6 e le 8 atm da una elettropompa di compensazione.

### 2.1.2 Sezione reazione.

La sezione di reazione è composta dalle seguenti apparecchiature:

- due serbatoi per toluene fresco da 25 m<sup>3</sup> cadauno;
- un serbatoio di accumulo da 25 m<sup>3</sup> cadauno;
- un reattore da 20 m<sup>3</sup>;
- un sistema di compressione per pompaggio aria;
- un sistema per dosaggio ossigeno liquido;
- condensatori ed evaporatori.

Il toluene proveniente dagli stoccaggi viene accumulato in due recipienti facenti parte del reparto Ossidazione.

Dai recipienti di accumulo il toluene viene poi inviato mediante pompe al reattore.

Il reattore è installato in un bunker in cemento armato, aperto nella parte superiore.

La soluzione contenuta nel reattore è costantemente in agitazione ed in riciclo; sul riciclo è installato uno scambiatore per il recupero del calore di reazione.

Nel reattore, ove viene aggiunto in continuo catalizzatore, gorgoglia aria arricchita di ossigeno.

Dal reattore escono due fasi:

- una liquida, inviata allo stripping;
- una gassosa, inviata alla fase di trattamento gas di reazione.

Le condizioni operative del reattore sono mantenute a regime, mediante sofisticate regolazioni automatiche, dalla Sala Controllo.

Due analizzatori in parallelo analizzano l'ossigeno residuo nel gas di reazione e sono in grado di bloccare in automatico la reazione per alto valore di ossigeno residuo.

Il reattore può andare in blocco per:

- . alto contenuto di ossigeno residuo nei gas,
- . massimo livello su separatore liquido/gas,
- . bassa pressione aria in entrata,
- . anomalie su compressori aria.

Asp-SS

### 2.1.3 Sezione stripping toluene.

La sezione stripping toluene è composta dalle seguenti apparecchiature:

- un serbatoio da 18 m<sup>3</sup>;
- una colonna distillazione di N. 4 piatti;
- un condensatore per vapori di toluolo;
- un decantatore acqua-toluolo da 8 m<sup>3</sup>.

In questa sezione si separa dall'acido benzoico una prima parte del toluene non convertito uscente dal reattore.

La massa di reazione viene convogliata in un serbatoio, dove subisce un flash con evaporazione di toluene. L'evaporato viene condensato e rinvio alla reazione. La soluzione liquida contenente acido benzoico, toluene e sottoprodotti viene inviata ad una colonna di distillazione funzionante in corrente di vapore.

Una miscela azeotropica, acqua/toluene, si separa dall'alto, mentre dal fondo si ottiene una soluzione contenente acido benzoico, sottoprodotti altobollenti, intermedi di reazione e toluene.

Agnes

#### 2.1.4 Sezione distillazione acido benzoico.

Nella sezione distillazione si ottiene acido benzoico in fase vapore, separato dal toluene, che esce di testa, e sottoprodotti altobollenti che vengono spillati dal fondo colonna.

Tale sezione è composta dalle seguenti apparecchiature:

- una colonna distillazione a 34 piatti;
- due serbatoi intermedi da 25 m<sup>3</sup>;
- condensatori;
- evaporatori;
  
- due forni di combustione nafta per il riscaldamento dell'olio diatermico che fornisce il calore per la distillazione;
  
- una piccola sezione per il recupero dell'acido benzoico e del catalizzatore.

La soluzione con il 60% di acido benzoico, uscente dallo strippaggio, viene accumulata in un serbatoio di 25 m<sup>3</sup> e quindi inviata alla colonna di distillazione.

La colonna di distillazione viene alimentata nella parte superiore e da essa escono tre correnti:

- . toluene, acido benzoico e intermedi di reazione dalla testa;
- . acido benzoico puro dallo spillamento laterale;
- . sottoprodotti acido benzoico altobollenti e catalizzatore dal fondo.

La distillazione viene effettuata in presenza di vapore d'acqua.

Nella parte inferiore della colonna è installato un ribollitore funzionante ad olio diatermico. L'olio, mantenuto in circolazione continua, viene riscaldato alle temperature richieste per mezzo di un forno a nafta.

### 2.1.5 Sezione recupero toluene dai gas di reazione.

I gas di reazione, prima di essere scaricati all'atmosfera, subiscono un trattamento per il recupero totale del solvente in essi presente.

La sezione è composta da:

- uno scrubber ad acqua da  $10 \text{ m}^3$  raffreddato ad acqua di rete;
- uno scrubber ad acqua da  $10 \text{ m}^3$  raffreddato da un impianto frigorifero;
- un sistema di assorbimento in carbone attivo.

Il gas di reazione viene lavato e raffreddato nel primo scrubber ad acqua con recupero parziale del toluene.

Nel secondo scrubber viene ulteriormente raffreddato e lavato con acqua refrigerata. Da questo scrubber passa ad un assorbitore a doppio letto di carbone attivo per il recupero totale del solvente.

I due assorbitori sono posti in parallelo: mentre il primo assorbe solvente, il secondo rigenera il carbone e recupera il solvente mediante stripping con vapore.

### 2.1.6 Sezione stoccaggio acido benzoico.

La sezione stoccaggio acido benzoico è composta da due serbatoi rispettivamente da  $200 \text{ m}^3$  e da  $30 \text{ m}^3$ .

L'acido benzoico in essi contenuto è mantenuto allo stato liquido a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  circa.

I due serbatoi sono a pressione atmosferica con un sistema di abbattimento dei vapori di acido benzoico.

## 2.2 REPARTO PURIFICAZIONE DEL CAPROLATTAME.

### Descrizione del Reparto.

Il reparto Purificazione del Caprolattame può essere suddiviso nelle seguenti sezioni:

- . Sezione preparazione soluzione acquosa di ammoniaca.
- . Sezione neutralizzazione olio di lattame.
- . Sezione estrazione del caprolattame con toluene e lavaggio dell'estratto.
- . Sezione estrazione del caprolattame con acqua.
- . Sezione distillazione toluene.
- . Sezione concentrazione della soluzione acquosa di caprolattame.
- . Sezione trattamento con permanganato.
- . Sezione disidratazione, distillazione e rettifica del caprolattame.

### Descrizione del processo e schema a blocchi.

#### Premessa.

Il processo di produzione del caprolattame da toluene si sviluppa secondo alcune fasi fondamentali: in una di queste, denominata nitrosazione dell'acido esaidrobenzoico, si ottiene un caprolattame impuro che, dopo separazione dell'acido solforico per neutralizzazione con ammoniaca gassosa, viene denominato olio di lattame o caprolattame grezzo.

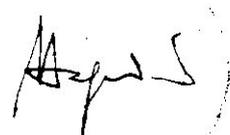
La purificazione del caprolattame prevede innanzi tutto una neutralizzazione dei sottoprodotti acidi che accompagnano il lattame grezzo mediante soluzione acquosa di ammoniaca.

La soluzione neutralizzata viene successivamente inviata in speciali colonne di estrazione a dischi rotanti in controcorrente con un flusso di toluene distillato. Il caprolattame resta in soluzione toluenica, mentre i sottoprodotti, in soluzione acquosa, scaricati dal fondo colonna, vengono inviati alla combustione.

L'estratto toluenico, con il 10% circa di lattame, subisce dapprima un lavaggio con  $H_2O$  demineralizzata, viene quindi inviato ad una successiva colonna di estrazione, nella quale il caprolattame contenuto nel toluene viene riestratto in controcorrente con acqua demineralizzata.

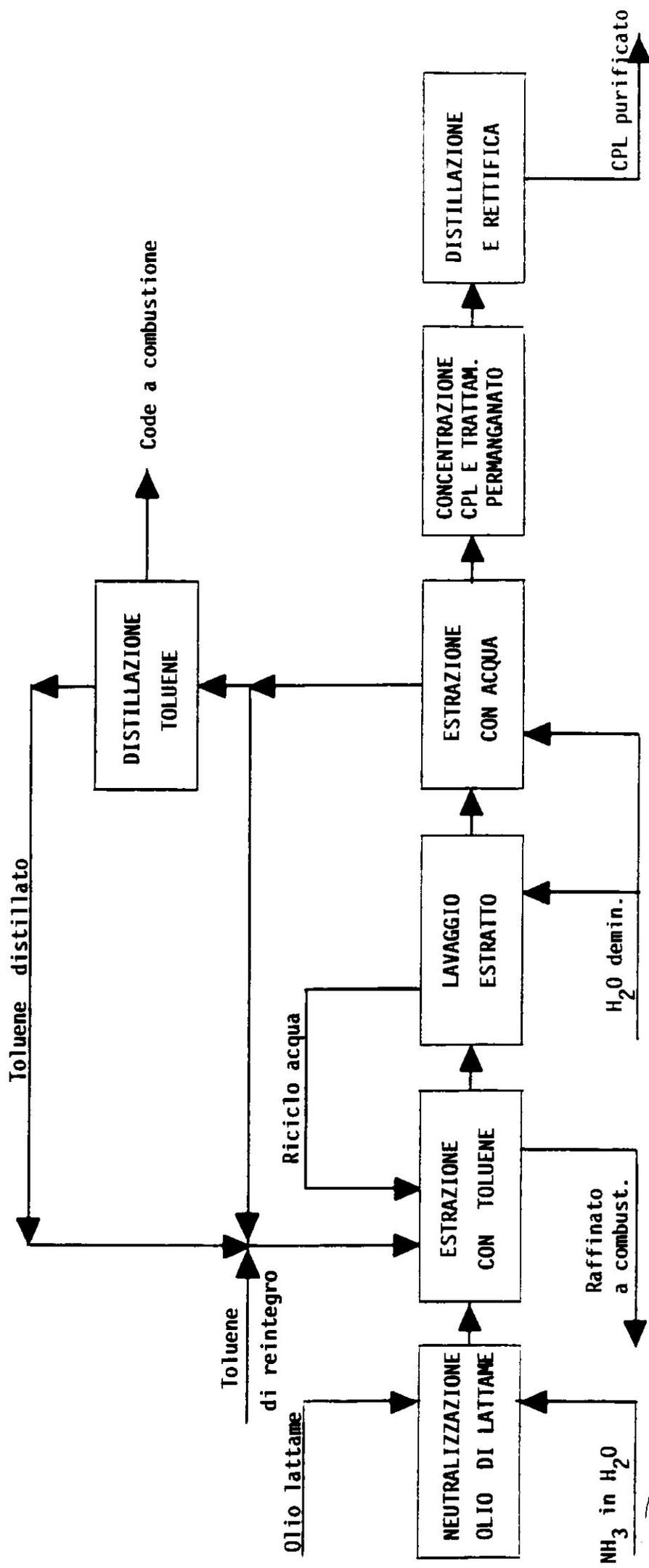
La soluzione acquosa al 30% di caprolattame esce dal fondo colonna e viene concentrata sottovuoto prima di essere inviata alle successive fasi di purificazione.

Dalla testa della colonna di estrazione con acqua si ottiene la fase raffinato, costituita da toluene e sottoprodotti in essa solubili; una parte di tale toluene, il 40% circa di quello che circola nella doppia estrazione, viene sottoposta a purificazione per distillazione per mezzo di una colonna a piatti; dal fondo di tale colonna si spurgano i sottoprodotti in presenza di toluene, che vengono inviati alla combustione.



REPARTO PURIFICAZIONE CAPROLATTAME

SCHEMA A BLOCCHI.



*Aguzzi*

### **2.2.1 Sezione preparazione soluzione acquosa di ammoniaca.**

La sezione è composta da una colonna a riempimento in riciclo, attraverso un refrigerante per l'asporto del calore di assorbimento dell'  $\text{NH}_3$  in acqua.

Un analizzatore posto sullo sgasò blocca l'ammoniaca di alimentazione in caso di mancato assorbimento in acqua.

### **2.2.2 Sezione neutralizzazione olio di lattame.**

La sezione è composta da un reattore di piccole dimensioni al quale arrivano, dai rispettivi stoccaggi, olio di lattame e, in rapporto costante, soluzione acquosa di ammoniaca al 25%. Dal troppo pieno del reattore l'olio neutralizzato sfiora in un serbatoio omogeneizzatore provvisto di agitatore. Da questo serbatoio la soluzione neutralizzata viene inviata a mezzo pompa alla prima colonna di estrazione con toluene.

### **2.2.3 Sezione estrazione del caprolattame con toluene e lavaggio dell'estratto.**

La sezione è costituita da due colonne di estrazione a dischi rotanti, poste in serie tra loro, in cui si alimenta dal basso il toluene e dall'alto l'olio di lattame neutralizzato.

L'olio neutralizzato cede, nella sua discesa, il caprolattame al toluene inviato in controcorrente.

Dal fondo colonna si scarica il raffinato destinato alla combustione, mentre dalla testa della colonna sfiora l'estratto (toluene con il 10% di caprolattame), che viene sottoposto al lavaggio con acqua.

#### **2.2.4 Sezione estrazione del caprolattame con acqua.**

Ha luogo in una colonna di estrazione a dischi rotanti che utilizza acqua come solvente.

La soluzione toluenica al 10% di caprolattame è alimentata al fondo colonna, mentre in testa si alimenta acqua demineralizzata. Si ottiene, in tal modo, dal fondo colonna una soluzione acquosa di caprolattame al 30%, mentre dalla testa colonna sfiora il toluene esausto privo di caprolattame, ma contenente i sottoprodotti solubili in toluene.

Allo scopo di purificare il solvente da utilizzare nel ciclo della doppia estrazione in modo da minimizzare le perdite di caprolattame con i raffinati, è necessario distillare una quota parte dello stesso.

#### **2.2.5 Sezione distillazione toluene.**

E' costituita da una colonna a 9 piatti alta circa 15 m. Il toluene esausto viene alimentato in testa. Il fondo colonna viene riscaldato per mezzo di un ribollitore a vapore.

Il toluene distillato uscente dalla testa colonna viene condensato e riutilizzato nella sezione estrazione unitamente con la frazione non distillata.

Dal fondo colonna si effettua lo spurgo dei sottoprodotti da inviare alla combustione.

### 2.2.6 Sezione concentrazione della soluzione acquosa di caprolattame.

La soluzione acquosa di caprolattame al 30% circa, in uscita dal fondo della colonna di estrazione con acqua, viene inviata all'unità di concentrazione funzionante a 100-120 mm. Hg assoluti di pressione. Il vuoto viene realizzato mediante una pompa ad anello liquido, mentre come mezzo riscaldante si utilizza vapore.

La concentrazione finale del caprolattame in acqua è 82-83%.

### 2.2.7 Sezione trattamento con permanganato.

La soluzione acquosa di caprolattame all'82-83% viene raffreddata a circa 35 °C ed inviata in rapporto di portata con una soluzione acquosa al 4-5% di permanganato di potassio ( $\text{KMnO}_4$ ) a due reattori agitati in serie, ove ha luogo l'ossidazione di alcuni sottoprodotti che accompagnano il caprolattame.

L'eccesso di permanganato di potassio viene convertito a biossido di manganese in un terzo reattore funzionante a circa 80 °C.

Il permanganato inviato al trattamento, totalmente trasformato in  $\text{MnO}_2$  (biossido di Mn), viene separato dalla soluzione acquosa di caprolattame mediante un filtro rotante sotto vuoto funzionante con precoat.

### **2.2.8 Sezione disidratazione, distillazione e rettifica del caprolattame.**

La disidratazione del caprolattame fino a 0,2-0,3% di acqua avviene in evaporatori a film sottile tipo Luwa, funzionanti a 30-40 Torr.

La distillazione e la rettifica del prodotto disidratato hanno luogo in apparecchi muniti di speciali riempimenti e di ribollitori a film cadente, funzionanti a vuoti molto spinti (2-3 Torr), che sono in grado di conferire al caprolattame finito le caratteristiche di qualità richieste dal mercato.

