

UNITÀ DI RECUPERO ZOLFO DI RAFFINERIA- DATI DI DESIGN, CRITERI DI GESTIONE, STORICO DELLE FERMATE E SCHEMA DI PROCESSO QUANTIFICATO

1. PREMESSA

L'impianto di Recupero Zolfo della raffineria è costituito da due unità Claus normalmente funzionanti in parallelo, SRU1 ed SRU2.

L'unità SRU1 è dotata di due muffole, l'unità SRU2 di una. Entrambe le unità Claus possono essere esercite in modalità "Oxy". Infatti, una delle muffole dell'unità SRU1 e la muffola dell'unità SRU2 utilizzano, come comburente, aria arricchita mediante la tecnologia "Oxygen Enrichment".

Gli impianti di recupero zolfo trattano i gas provenienti dalle Unità di Strippaggio Ammina (U3700) e acque acide (U4500). Un'unica Unità di Trattamento dei Gas di Coda (U3850) tratta i gas provenienti dalle due unità SRU.

2. DATI DI DESIGN E DI RIFERIMENTO

2.1 Capacità operativa di Design delle unità SRU

L'impianto è stato progettato per convertire a zolfo liquido il 95% di tutti i composti solforati presenti nel gas acido che costituiscono la carica dell'impianto in condizioni di Design. L'efficienza di rimozione sale al 99.9% considerando anche l'Unità di Trattamento dei Gas di Coda.

È bene precisare che la marcia in modalità "Oxy" è finalizzata unicamente a rendere le unità in grado di trattare una maggiore quantità di gas acido in virtù del minor volume del comburente (minor quantità di azoto, inerte ai fini delle reazioni). L'efficienza di recupero delle Unità è la stessa indipendentemente dal comburente utilizzato.

Le condizioni di Design delle unità SRU1/2 in modalità "Oxy" prevedono una capacità di recupero pari a: 6647 kg/h di gas acido, 437.5 kg/h di off gas (proveniente dall'Unità 4500).

Dal momento che una singola unità SRU è in grado di trattare tutta la produzione di off

gas della raffineria, risulta che la capacità di recupero di ciascuna unità Claus è circa 3761 Kg/h, di cui 3323.5 di gas acido e 437.5 di off gas.

Le minime portate ammesse dalle unità SRU, invece, sono riportate nel Bilancio di materia in allegato 2.

2.2 Capacità operativa in relazione alla produzione di gas acido da Raffineria

Le due unità SRU sono in grado di trattare complessivamente tutto il gas acido producibile dalla Raffineria.

In condizioni di progetto, infatti, la massima quantità di gas acido producibile dalle unità di Raffineria è circa 6600 kg/h. I dati si riferiscono ad un assetto che prevede:

- Unità di Desolforazione gasoli (HDS1/3A/3B): capacità 6520 ton/giorno
- Grezzo di riferimento: Iranian Heavy
- Contenuto di zolfo nel gasolio: 10 ppm

In ogni caso, la produzione reale di gas acido da parte della Raffineria nell'assetto di marcia con gasolio a 10 ppm si attesta normalmente su un valore medio intorno a 5600 kg/h, con una produzione di off gas di circa 400 kg/h.

Stante il Design delle singole unità SRU ed il normale assetto degli impianti produttori, ne deriva che una unità di recupero zolfo è in grado di trattare circa il 60% della produzione di gas acido della raffineria. Marciando in parallelo, le due unità SRU hanno pertanto un certo margine in termini di capacità di ricevere e trattare gas acido.

3. CRITERI DI GESTIONE

3.1 Marcia in condizioni operative normali

In condizioni operative normali, il gas acido proveniente dall'Unità di Strippaggio ammina (U3700) viene ripartito equamente sulle due unità SRU, mentre l'off-gas proveniente dall'Unità di Strippaggio acque acide (U4500) può essere inviato ad un'unica muffola delle tre disponibili, chiaramente viene preferita una muffola che marcia ad aria arricchita.

La marcia delle due unità SRU è gestita in modo tale che un treno è esercito a portata costante e l'altro treno sotto controllo di pressione, in modo da soddisfare eventuali variazioni di carico derivanti dalle unità a monte.

3.2 Fermate programmate

Le fermate generali per manutenzione degli impianti di recupero zolfo liquido vengono pianificate in concomitanza con le fermate generali di raffineria, in modo da non avere periodi in cui non si avrebbe la possibilità di trattare il gas acido prodotto.

4. GESTIONE UP-SET

4.1 Misure di adeguamento (in caso di fuori servizio di una unità SRU)

Per quanto detto precedentemente, una singola unità di recupero zolfo è in grado di trattare circa il 60% della normale produzione di gas acido della raffineria.

Nel caso in cui una unità SRU vada fuori servizio la restante parte di gas acido che l'unità SRU rimasta in marcia non è in grado di trattare, è inviata in torcia come si evince dalla logica di controllo della pressione riportata nello schema a blocchi in allegato 1. In tale evenienza l'assetto di raffineria ed il carico delle principali unità produttive viene repentinamente ridotto in modo da ridurre la produzione di H₂S fino ad evitare di inviare gas acido in torcia.

4.2 Misure immediate (in caso di fuori servizio di entrambe le unità SRU)

Nel caso in cui entrambe le unità SRU vadano fuori servizio, il gas verrà momentaneamente inviato in torcia con successiva riduzione di carico o fermata delle unità di Raffineria che producono gas acido (principalmente Desolforazione gasoli) e conseguente adeguamento della capacità dell'intero ciclo di lavorazione con stoccaggio dei semilavorati che verranno desolforati successivamente al ripristino della funzionalità delle unità SRU.

5. FATTORE DI UTILIZZO RISPETTO AL POTENZIALE OPERATIVO

Nella tab. 1 sottostante si riportano i Fattori di Utilizzo mensile delle unità di recupero zolfo rispetto alla massima portata trattabile da design.

Mese \ Anno	2004	2007
gennaio	64.0%	61.6 %
febbraio	72.5%	32.4%
marzo	62.3%	67.4%
aprile	81.5%	64.3%
maggio	88.5%	61.1%
giugno	82.1%	61.2%
luglio	88.1%	72.3%
agosto	91.4%	73.2%
settembre	81.0%	62.1%
ottobre	23.3%	76.3%
novembre	69.3%	54.3%
dicembre	77.7%	71.6%

Tabella 1- Percentuale di utilizzo unità di recupero zolfo

I valori riportati relativi all'anno 2004 sono stati calcolati nel seguente modo:

$$\% \text{ utilizzo} = \frac{FC 3764 + FC 3790 + FC 3814 + FC 3785}{5622 \text{ Kg/h}}$$

I valori riportati relativi all'anno 2007 sono stati calcolati nel seguente modo:

$$\% \text{ utilizzo} = \frac{FC\ 3764 + FC\ 3790 + FC\ 3814 + FC\ 3785}{7084.5 \text{ Kg/h}}$$

In cui:

FC3764 e FC3790 = portata di acid gas alle muffole dello zolfo 1

FC3814 = portata di acid gas alla muffola dello zolfo 2

FC3785 = portata di off-gas inviata alternativamente ad una delle 3 muffole

5622 kg/h = massima portata di acid gas e off gas trattabile da design prima del revamping dell'unità 3800

7084.5 kg/h = massima portata di acid gas (6647 kg/h) e off gas (437.5 kg/h) trattabile da design nell'anno 2007 dopo revamping dell'unità 3800

6. STORICO FERMATE

Di seguito si riporta uno storico delle fermate delle unità SRU occorse negli anni 2005, 2006 e 2007 a seguito di up-set o per manutenzione programmata delle unità stesse.

Anno 2005

EVENTO	DATA	DURATA	NOTE
Blocco treno SRU1 per bassissima temperatura ossigeno riguardante muffola Oxy e mancanza fiamma muffola ad aria	06/05/2005	Poche Ore	L'azione correttiva prevista riguardante il miglioramento delle logiche di blocco per bassissima temperatura ossigeno, è stata chiusa.
Fermata generale per manutenzione impianti	09/06/2005	21 giorni	Attività rilevanti: Sostituzione caldaia E3752 Sostituzione muffola E3756
Blocco SRU1	17/09/2005	2 giorni	Non erano previste azioni correttive per scarsa probabilità dell'accaduto e bassi rischi correlati. La durata dell'evento si è prolungata a causa di una linea ostruita

Tabella 2

Anno 2006

EVENTO	DATA	DURATA	NOTE
Blocco muffola Oxy treno SRU1 per perdita su linea di H2S	02/02/06	13 giorni	Le azioni correttive quali smantellamento linea (tratto morto non più utilizzato) e conseguente aggiornamento documentazione tecnica sono state tutte effettuate.
Fermata generale per manutenzione impianti	03/03/06	50 giorni	Attività rilevanti: Sostituzione ultimo tratto camino post-combustore F3751 Revamping SRU2 con sostituzione E3801 ed E3802 Sostituzione catalizzatore reattore trattamento gas di coda con diversa tipologia
Blocco SRU1 e SRU2 per altissimo livello accumulatore di carica D3751N	05/11/06	Poche Ore	Essendo il blocco dovuto a cause principalmente operative le azioni previste prevedevano solamente una maggiore formazione e sensibilizzazione del personale verso il problema.

Tabella 3**Anno 2007**

EVENTO	DATA	DURATA	NOTE
Fermata generale per manutenzione impianti	30/01/07	15 giorni	Non sono stati effettuati interventi di grossa entità.
Blocco treno zolfo SRU1 per bassissima portata di aria comburente	07/07/07	Poche Ore	L'azione correttiva prevista riguardante l'acquisto di una nuova blower è stata chiusa
Blocco entrambe i treni zolfo per altissima pressione	21/07/07	Poche Ore	Le azioni correttive previste riguardanti la manutenzione delle valvole deviatrici del gas verso il post-combustore e l'acquisto un nuovo inverter da montare sulle blower dell'impianto di trattamento gas di coda contro i ritorni di corrente sono chiuse mentre è ancora in corso lo studio con la Siirtec-Nigi per migliorare l'affidabilità dell'impianto
Blocco treno zolfo SRU1 per bassissima portata di aria comburente	27/09/07	Poche Ore	Le azioni correttive previste riguardanti la manutenzione dello strumento di misura portata di aria, la manutenzione delle valvole deviatrici del gas verso il post-combustore e la modifica dell'intervallo temporale di verifica dello strumento di blocco sono state effettuate.

Tabella 4

7. DETERMINAZIONE RENDIMENTO DI RECUPERO ZOLFO

Il metodo utilizzato è lo stesso per raffineria ed IGCC e si basa su un bilancio di massa a livello "macro" (su base mensile) tra il quantitativo di zolfo in ingresso ed in uscita agli impianti di recupero.

La formula usata è la seguente:

$$S_{in} = S_{out} = S_{\text{liquido recuperato}} + S_{\text{emesso dai fumi del Post Comb}}$$

da cui il rendimento della sezione di recupero si ottiene facilmente dal seguente rapporto:

$$h = S_{\text{liquido recuperato}} / (S_{\text{liquido recuperato}} + S_{\text{emesso dai fumi del Post Comb}})$$

dove:

S liquido recuperato --> determinato dalle registrazioni fiscali dei carichi effettuati durante il mese

S emesso dai fumi del Post Comb --> determinato dalle registrazioni in continuo dello zolfo emesso dal camino del PC sotto forma di SO₂

Questo metodo consente di rilevare in maniera accurata il quantitativo di zolfo che non si riesce a recuperare e che si perde come gas di coda che viene poi ossidato ad ossidi di zolfo nel PostCombustore grazie all'analizzatore in continuo posto al camino di quest'ultimo; questo valore si mette in relazione con lo zolfo effettivamente recuperato che viene misurato attraverso "pesata fiscale". In questo modo, ponendosi in una base temporale mensile, l'errore che si commette nell'utilizzo dei dati, forniti in termini di leggero sfasamento temporale dei periodi di riferimento, è trascurabile.

Questo metodo viene normalmente utilizzato nell'ambito delle comunicazioni mensili sui dati emissivi forniti all'ARPAM.

ALLEGATO 1

SCHEMA A BLOCCHI DELLE UNITA' SRU e TGTU

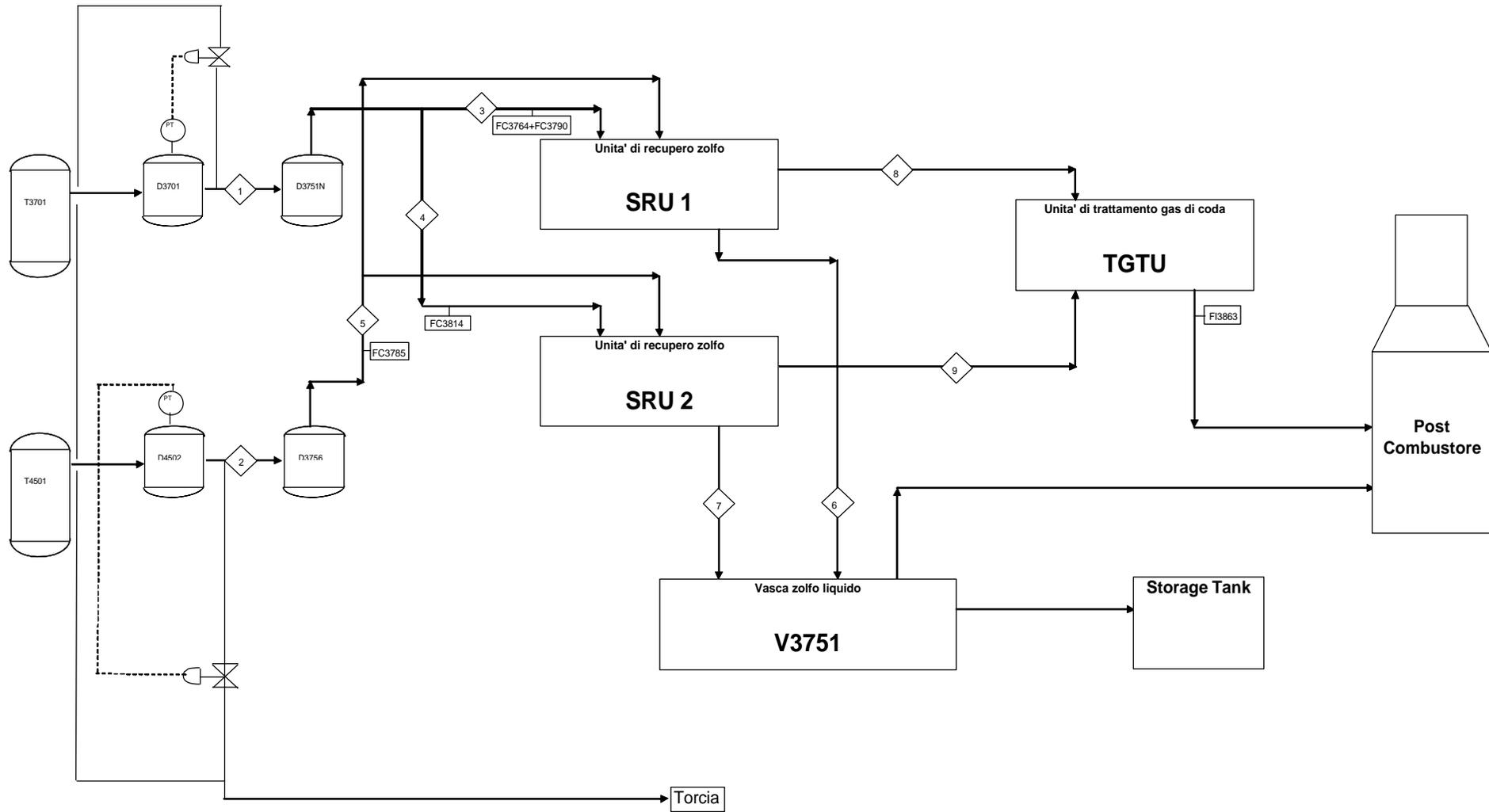
Fonti:

Manuali Operativi PAS

SIIRTEC NIGI – Bilanci termici e di materia

Unità HDS: Studio Conser @10ppm da basi di progetto Shell @10ppm

Libro di Processo Conser (Unità Compressione gas)



ALLEGATO 2

BILANCIO DI MATERIA DI DESIGN PER LE UNITA' SRU E STIMA BILANCIO A PORTATE MIN

Fonti:

Manuali Operativi PAS

SIIRTEC NIGI – Bilanci termici e di materia

Unità HDS: Studio Conser @10ppm da basi di progetto Shell @10ppm

Libro di Processo Conser (Unità Compressione gas)

Stream n.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Min. Portata	Acid Gas	Off gas	Acid gas to SRU 1	Acid Gas to SRU 2	Off gas to SRUs	Zolfo liq. da SRU 1	Zolfo liq. da SRU 2	Acid Gas to TGTU from SRU1	Acid Gas to TGTU from SRU2
	Kg/h	Kg/h	Kg/h	Kg/h	Kg/h	Kg/h	Kg/h	Kg/h	Kg/h
	963		416*	547**		342,2	450	660	876

Stream n.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Portata di Design	Acid Gas	Off gas	Acid gas to SRU 1	Acid Gas to SRU 2	Off gas to SRUs	Zolfo liq. da SRU 1	Zolfo liq. da SRU 2	Acid Gas to TGTU from SRU1	Acid Gas to TGTU from SRU2
	Kg/h	Kg/h	Kg/h	Kg/h	Kg/h	Kg/h	Kg/h	Kg/h	Kg/h
	6647	437,5	3323,5	3323,5	437,5	2995,5	2995,5	5277	5324
	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h
H2S	182,5	5,0	92,8	92,8	5,0			2,7	2,6
H2O	13,0	3,5	5,4	5,4	3,5			126,6	
NH3		11,7			11,7			3,5	

Efficienza di rimozione zolfo	
Unità SRUs	95,0%
Unità SRUs a minimo carico	92,0%
Valore minimo garantito SRUs + TGTU	99,9%

* Valore da manuale operativo U3750 e relativo alla sola marcia della muffola E3751 che utilizza come comburente aria

** Valore da data-sheet bruciatore muffola treno SRU2