

Livorno, 31 Luglio 2008

## **Allegato 13**

### **Nota Tecnica – Nota alla Scheda B.7 (rif. Nota prot. DSA/2008/8996 del 1 Aprile 2008)**

*Richiesta CIPPC-00-2008-0000256 sezione “Scheda B.7 (Portata e flusso di massa)”:* Per queste due unità (Claus e Scot) si richiede:

- uno schema di processo quantizzato riportante la capacità minima e massima di trattamento (in termini di portata totale e concentrazione di zolfo) in relazione anche alla massima capacità di produzione di gas acido da parte delle unità di processo. Nello schema dovrà, inoltre essere riportato il sistema di controllo automatico con cui viene gestita l'eventuale sovrapproduzione di gas acido rispetto alla capacità di trattamento dell'impianto Claus;

- informazioni dettagliate sulle fermate operative (o riduzione della capacità di trattamento) dell'impianto Claus e Scot negli ultimi tre anni e sul destino del gas acido durante tali fermate o riduzioni operative.

- le modalità e le procedure con cui sono attualmente determinati i rendimenti di recupero dello zolfo. Si richiede di indicare la strumentazione in linea utilizzata.

ooooO000oooo

#### **IMPIANTO DI RECUPERO ZOLFO CLAUS**

La Raffineria è dotata di 2 linee di recupero zolfo, costituite a loro volta da 2 unità di recupero zolfo, che consentono di trasformare l'H<sub>2</sub>S, proveniente dalle colonne rigeneratrici delle ammine e dai SWS, in zolfo elementare secondo il processo Claus.

Le unità Claus 231 e 202 hanno una capacità unitaria di produzione zolfo di 15 t/d, mentre le unità 201 e 232 hanno una capacità unitaria di produzione zolfo di 23 t/d, funzionando ad aria arricchita e potendo quindi trattare anche gas ammoniacali provenienti dal SWS.

Lo schema delle unità Claus è simile per tutte le unità ed è costituito da un impianto a 3 stadi con rispettivi reattori catalitici e serbatoi di raccolta zolfo liquido.

L'accoppiamento forno/ reattore è il seguente:-

- Claus 201: forno F-201, reattori R-201/A e R-201/B;
- Claus 202: forno F-202, reattori R-202/A e R-202/B;
- Claus 231: forno F-231, reattori R-231/A e R-231/B;
- Claus 232: forno F-232, reattori R-232/A e R-232/B;

Si riporta di seguito una breve descrizione dell'impianto seguendo lo schema riportato in Allegato 1 al presente documento.

#### **Descrizione unità**

Il gas acido alimentato all'unità di recupero zolfo proviene dagli impianti amminici MEA 1 e MEA 2 e dagli impianti Sour Water Stripper mediante due linee separate.

Il gas acido viene inviato al bruciatore F202 (F231). L'aria di combustione ai forni è fornita dalle soffianti B 201/2/3/4 (B 231/2/3/4), un soffiante come riserva. La portata è controllata in modo da assicurare la corretta proporzione di aria rispetto al gas acido per ottenere il rapporto  $H_2S/SO_2$  richiesto per la reazione Claus.

Nel forno il gas acido è bruciato per formare una miscela di idrogeno solforato, anidride solforosa, acqua e vapori di zolfo, più piccole quantità di solfuro di carbonio e solfuro di carbonile in funzione del contenuto di idrocarburi nel gas acido. La fiamma è percepita da due rilevatori ultravioletti. Se entrambi i rivelatori non vedono la fiamma si attiva il sistema di fermata di emergenza dell'impianto.

I gas di reazione sono parzialmente raffreddati nel primo passo della caldaia e poi ulteriormente nel secondo passo. Parte dei gas caldi da questo passo preriscaldano il gas di alimentazione ai reattori catalitici, il rimanente gas passa al 3° passo. Questo ultimo è un passo di condensazione e i vapori di zolfo della corrente di gas condensano a zolfo liquido.

La miscela gas/zolfo liquido è separata nei V 204/5/6 (V-231/2/3), lo zolfo liquido fluisce attraverso la guardia idraulica D 205 (D 235) al recipiente GI 201/3 (GI 231/3).

Il gas separato è riscaldato con iniezione diretta di gas caldo dal secondo passo della caldaia. La quantità richiesta è controllata dalla temperatura d'ingresso del reattore.

Nel reattore il catalizzatore promuove l'ulteriore reazione dell'idrogeno solforato e dell'anidride solforosa con conseguente aumento della temperatura. La temperatura in uscita dal 1° reattore è ottimizzata per decomporre il solfuro di carbonio ed il solfuro di carbonile formati nel forno. I gas che lasciano il reattore passano nel 4° passo della caldaia dove si ha di nuovo la condensazione dello zolfo.

La miscela gas/liquido è di nuovo drenata attraverso la guardia idraulica GI 202/4 (GI 231/4) al serbatoio D 205 (D 235).

Il gas prima di passare al 2° reattore è di nuovo riscaldato usando gas caldi provenienti dal 2° passo della caldaia. La temperatura ingresso reattore è ottimizzata per ottenere il massimo della conversione del rimanente idrogeno solforato, operando a bassa temperatura pur evitando contemporaneamente la possibilità di condensazione dello zolfo nel letto catalitico del reattore cosa che ne causerebbe una perdita di attività.

Il gas in uscita passa nel 5° passo della caldaia, dove si ha la condensazione finale dello zolfo. La miscela è separata nel V 203/6 (V 233/6) e lo zolfo liquido scorre in una tubazione incamiciata al serbatoio D 205 (D 235).

Il raffreddamento dei gas di processo nella caldaia è usato per produrre vapore a bassa pressione.

Il gas di coda in uscita dalle unità Claus viene collettato ed inviato all'unità SCOT per un successivo trattamento e quindi alle linee di incenerimento termico (inceneritori termici I-201 e I-231).

### **Sistemi di controllo di portata di gas acido**

La portata di gas acido è controllata dal controllore 20-FIC-203, questo a sua volta può essere risettato dalla pressione dell'unità ammine usando l'interruttore 20-HS-203.

Operando con almeno una linea risettata dalla pressione, questa assorbirà ogni fluttuazione della quantità del gas acido mentre la portata alle altre unità rimane costante. Un allarme di alta pressione 20-PAH-215 sulla pressione controllata è indice che la portata è troppo alta e quindi dovrà essere aumentata la portata alle linee con controllo di portata fisso.

L'impianto di recupero zolfo nel suo complesso (Claus + SCOT) è in grado di trattare i quantitativi di gas acido prodotti dagli impianti di Raffineria in diverse condizioni operative garantendo

un'adeguata efficienza di conversione. Per maggiori dettagli si veda il successivo paragrafo "Fermate operative impianti Claus e SCOT".

## **IMPIANTO TRATTAMENTO TAIL GAS SCOT**

Il sistema di recupero zolfo è dotato di un sistema di trattamento dei tail gas prodotti dalle unità Claus, costituito da un impianto SCOT. Lo SCOT effettua una riduzione catalitica  $S_2$  e  $SO_2$  per mezzo di  $H_2$  formando  $H_2S$  nel reattore R-6801.

L' $H_2S$  prodotto viene poi selettivamente assorbito nella sezione di lavaggio amminico (colonna assorbitrice C-6802) previo quench con acqua nella colonna C-6801. Parte dell'acqua acida ottenuta nella colonna C-6801 viene ricircolata in colonna e la rimanente inviata a trattamento all'unità SWS.

Il gas lavato nella colonna C-6801 viene invece inviato agli inceneritori termici I-231 o I-201 dove le ultime tracce di  $H_2S$  vengono ossidate a  $SO_2$  e scaricate in atmosfera tramite il camino.

Lo zolfo liquido prodotto viene scaricato mediante guardie idrauliche e raccolto nel serbatoio D-205.

Lo schema dell'impianto è riportato come Allegato 2 al presente documento.

## **FERMATE OPERATIVE IMPIANTI CLAUS E SCOT**

Nel corso degli ultimi tre anni, le unità Claus e SCOT hanno subito le seguenti fermate operative:

### Anno 2005

- Claus F201, F231, F202 e F232 fermi dal 25/04/05 per 6 giorni per blocco generale impianto Platformer e Desolforazioni;
- Claus F202 fermo dal 04/11/05 per 13 giorni per manutenzione programmata;
- Claus F231 fermo dal 22/12/05 per 6 giorni per manutenzione non programmata;
- SCOT fermo dal 25/04/05 per 6 giorni per blocco generale impianti Platformer e Desolforazioni;
- SCOT fermo dal 22/12/05 per 9 giorni per manutenzione non programmata.

### Anno 2006

- Claus F201, F231, F202 e F232 fermi dal 17/01/06 per 58 giorni per manutenzione generale impianti di Raffineria;
- SCOT fermo dal 17/01/06 per 58 giorni per manutenzione generale impianti di Raffineria;
- SCOT fermo dal 31/03/06 per 17 giorni per upset impianto.

### Anno 2007

- Claus F201 fermo dal 16/03/07 per 7 giorni per manutenzione programmata (sostituzione catalizzatore)
- Claus F231 fermo dal 16/03/07 per 7 giorni per manutenzione programmata (sostituzione mufola, visita USL e taratura PSV)

Data la configurazione dell'impianto di recupero zolfo della Raffineria che, come descritto in precedenza, prevede ben 4 unità Claus funzionanti in parallelo, la fermata anche non programmata di una o due unità non provoca ripercussioni sul trattamento del gas acido. In caso di necessità, la Raffineria può comunque ridurre il passo degli impianti di desolforazione per bilanciare la carica di  $H_2S$  alimentata alle unità Claus con la capacità di trattamento delle stesse.

In caso di fermata dell'impianto SCOT, il gas acido non viene inviato in torcia ma ai forni dell'inceneritore posto a valle che poi scarica i fumi al camino E4.

La fermata dell'impianto SCOT comporta pertanto la sola riduzione temporanea del rendimento di conversione complessivo del sistema di recupero zolfo di Raffineria che in tali condizioni risulta essere costituito dal solo apporto delle caldaie Claus in marcia, senza il contributo migliorativo dello SCOT.

Il sistema di recupero zolfo di Raffineria (Claus + SCOT) è comunque in grado di garantire in qualsiasi condizione operativa un'efficienza media di recupero pari al 99,5%.

### **CALCOLO RENDIMENTO DI RECUPERO ZOLFO ED EMISSIONI DI SO<sub>2</sub>**

Il calcolo del rendimento di recupero complessivo viene effettuato mensilmente tramite apposito applicativo di calcolo, considerando i rendimenti di ciascuna caldaia e le ore di marcia delle stesse nelle due diverse situazioni operative, ovvero con impianto SCOT in marcia o con impianto SCOT fermo.

La pagina dell'applicativo per il calcolo del rendimento di conversione e del quantitativo di SO<sub>2</sub> in uscita dall'impianto di recupero zolfo è riportata a titolo esemplificativo come Allegato 3 al presente documento.

Nel foglio di calcolo, per ciascuna caldaia Claus, vengono riportati i valori del rendimento di conversione sia in abbinamento con l'impianto SCOT in esercizio sia con impianto SCOT eventualmente fuori servizio.

I rendimenti di conversione suddetti sono stati rilevati nel corso del test di impianto effettuato in occasione della realizzazione e messa in esercizio dell'impianto SCOT; l'efficienza di funzionamento delle caldaie Claus e dell'impianto SCOT sono poi verificate mediante controllo della presenza di H<sub>2</sub>S in uscita linea, effettuato da personale di impianto con fialette Dräger con cadenza quindicinale.

Nel foglio di calcolo sono poi riportate per ciascuna caldaia le ore di marcia con impianto SCOT in esercizio e le eventuali ore di marcia con impianto SCOT fuori servizio, valori restituiti in automatico dall'applicativo informatico che rileva i dati di processo impianto.

A partire dai dati suddetti, viene determinato il rendimento di conversione di ciascuna caldaia Claus come media ponderale dei rendimenti di conversione sulle ore in esercizio nell'una o nell'altra situazione di marcia (SCOT in marcia o SCOT fuori servizio); il rendimento di conversione complessivo della linea di recupero zolfo, viene calcolato come media ponderale dei singoli rendimenti di conversione determinati sulle ore di esercizio di ciascuna caldaia Claus .

Mediante lo stesso applicativo di calcolo, a partire dal rendimento medio di conversione calcolato e dal quantitativo di zolfo liquido recuperato ed esitato tramite autobotte nel periodo in esame, viene calcolato il quantitativo di zolfo emesso in atmosfera sottoforma di SO<sub>2</sub> dall'unità.

Il quantitativo di zolfo esitato viene determinato per pesata su ogni carico e restituito all'applicativo di calcolo dal sistema informativo spedizione prodotti.

## **Allegato 1 – Schema di processo Claus**

## **Allegato 2 – Schema di processo SCOT**

**Allegato 3 – Applicativo calcolo rendimento di conversione zolfo ed  
emissione di SO<sub>2</sub>**

Efficienza media conversione zolfo (mese di marzo 2008)

Caldaia		F201	F202	F231	F232
Efficienza con SCOT	%	99,96	99,96	99,96	99,96
Efficienza senza SCOT	%	97,6	92,2	89,1	96,9
Ore marcia con SCOT	ore	633	633	633	633
Ore marcia senza SCOT	ore	3	3	23	23
Ore ferma	ore	108	108	88	88
Totale ore marcia	ore	636	636	656	656
Totale ore	ore	744	744	744	744
Efficienza media caldaia	%	99,95	99,92	99,58	99,85

Efficienza media mensile	%	99,82
Zolfo mensile venduto	Ton	1.743
Zolfo mensile a impianto	Ton	1.746
Emissioni zolfo	Ton	3,1
Emissioni SO2	Ton	6,1

(Test run giugno 99)

(Test run giugno 99)

(CimView)

(Calcolo)

(CimView)

(Calcolo)

(Calcolo)

(Calcolo)

(Calcolo)

(Sistema di spedizioni)

(Calcolo)

(Calcolo)

(Calcolo)

Passo1: Aggiorna  
Conversione Zolfo Maggio

Passo2: Aggiorna  
Riepilogo Emissioni