



1) IMPIANTO AMMONIACA

E' un impianto monolinea di tecnologia HALDOR TOPSOE, con potenzialità di 1550 t/d. I dati dei quantitativi qui riportati sono stati ricalcolati (in seguito alle modifiche apportate all'impianto ammoniacca a Novembre 2006) mediante simulazione eseguita su piattaforma software ASPEN PLUS.

L'impianto ammoniacca si articola nelle seguenti SEZIONI:

- 1.a) Desolforazione, Reforming e Caldaia Breda
- 1.b) Conversione, Decarbonatazione e Metanazione
- 1.c) Sintesi ammoniacca e circuito frigorifero
- 1.d) Stoccaggio ammoniacca anidra, Pipeline e Carico autobotti
- 1.e) Torri di raffreddamento e chiarificazione
- 1.f) Trattamento acque di caldaia e Produzione vapore
- 1.g) Produzione aria strumenti e compressione e stoccaggio azoto

1.a) Sezione di Desolforazione, Reforming e Caldaia Breda

Il metano necessario per la produzione di ammoniacca mediante steam reforming (e quello utilizzato come fonte combustibile) viene fornito dal gas naturale di un metanodotto della SNAM. Il gas naturale fornito ha la seguente composizione (punto P1 nei diagrammi a blocchi):

$\text{CH}_4 = 98\%$;

$\text{N}_2 = 0,8\%$;

$\text{CO}_2 = 0,1\%$

Idrocarburi superiori = 1,1%

La cabina di decompressione, composta essenzialmente da tubi e valvole, costituisce il punto terminale del metanodotto SNAM ed è, al contempo, il punto di ingresso nello Stabilimento del metano.

E' situata adiacente al perimetro dello Stabilimento, nell'area ad ovest dello Stabilimento.

E' corredata di valvole di intercettazione e di valvole di riduzione della pressione del metano da 60 bar (normalmente la pressione di arrivo è intorno a 50 bar) a 40 bar che è la pressione di alimentazione all'impianto.

Vi sono inoltre i dispositivi per la misura della portata necessari al controllo della fornitura da parte della SNAM.

Desolforazione:

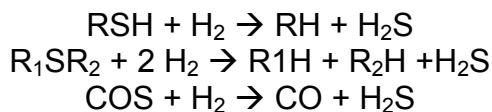
Consiste di un reattore di idrogenazione, R103, caricato con 10 m^3 di catalizzatore a base di cobalto-molibdeno, e di due reattori assorbitori, R101 e R102, caricati ciascuno con 36 m^3 di catalizzatore all'ossido di zinco.

$42250 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di gas naturale a 36°C e 39 bar vengono miscelati con $2470 \text{ Nm}^3/\text{h}$ del gas proveniente dal compressore p431 (gas di sintesi ammoniacca). Questo gas è composto dal 75% circa di idrogeno e dal 25% circa di azoto.

Questa miscela viene preriscaldata fino a 392°C circa (il riscaldamento avviene grazie allo scambio termico prima con acqua di condensa, in E206, quindi nella convettiva del forno con i gas esausti, in E204 A/B) e successivamente introdotta nel reattore di idrogenazione

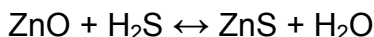


R103 dove tutti i composti solforati vengono trasformati in H₂S e composti organici secondo le reazioni:



Dove R, R₁ e R₂ sono radicali organici.

Nei desolforatori R101/102, normalmente in serie, viene assorbito l'H₂S secondo la reazione:



Il contenuto residuo di zolfo nel gas è < 1 ppm.

A valle dei desolforatori è presente una linea per lo scarico in emergenza del gas di sintesi in torcia C6.

Reforming:

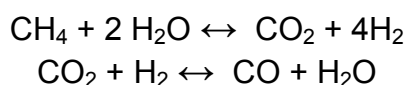
La sezione è costituita essenzialmente da:

- un Reformer Primario B201;
- un Reformer Secondario R201;

I 44720 Nm³/h del gas naturale desolforato vengono miscelati con 136730 Nm³/h di vapore surriscaldato a 37 bar e 298°C (110013 Kg) in modo che il rapporto Vapore/Carbonio sia 3.2 ÷ 3.4.

La miscela, prima di entrare nel Reformer primario R201 viene preriscaldata in E201 (nella convettiva del forno) fino a circa 523°C.

All'interno del forno di Reforming il gas passa all'interno di 416 tubi riempiti di catalizzatore (38,4 m³ di catalizzatore composto da anelli di ceramica impregnati di nichel). La temperatura raggiunta all'interno dei tubi catalitici per rompere la molecola e produrre il gas di sintesi grezzo composto da H₂, CO, CO₂ è di circa 800°C. Le reazioni sono le seguenti:



La temperatura del gas che esce dal reformer primario è di 780°C.

La reazione è endotermica e perciò il calore necessario è fornito indirettamente per combustione esterna del gas naturale (672 bruciatori). La portata del combustibile è 19090 Nm³/h.

I gas combustivi provenienti dal forno di reforming vengono espulsi in atmosfera dal camino C1 insieme a quelli provenienti dalla caldaia ausiliaria Breda B601. La portata totale dei gas combustivi che viene rilasciata all'atmosfera è di circa 400000 Nm³/h.

Nel Reformer Secondario R201 il gas di sintesi grezzo proveniente dal Reformer Primario (232700 Nm³/h alla temperatura di 780°C) viene fatto reagire con 63080 Nm³/h di aria proveniente dal compressore p421. L'aria proveniente dal compressore, azionato da una turbina (FTP421) alimentata da vapore a media pressione (MP a 37 bar), prima di essere



inviata al reformer secondario viene preriscaldata a 450°C nel banco E202 all'interno della convettiva del forno B201.

L'aria è necessaria sia ad aggiungere l' N_2 necessario alla reazione di sintesi ammoniacale che per aumentare la produzione di H_2 .

Nel reformer secondario il catalizzatore è composto da anelli di ceramica impregnati di nichel (39 m³).

Il gas secco in uscita dal reformer secondario ha la seguente composizione (punto P2):

$H_2 = 55,3\%$
 $N_2 = 23,9\%$
 $CO = 12,3\%$
 $CO_2 = 7,7\%$
 $CH_4 = 0,5\%$
 $Ar = 0,3\%$

All'interno del reattore R201 la temperatura supera i 1000°C e la temperatura del gas che esce dal reattore è di circa 955°C.

Caldaia Breda:

La maggior parte del vapore ad alta pressione utilizzato dagli impianti è prodotto da caldaie di processo mentre la restante quantità necessaria viene prodotta dalla caldaia Breda.

La caldaia ausiliaria è a tubi d'acqua e può produrre fino a 200 t/h di vapore ad alta pressione surriscaldato (105 bar e 500°C). Nelle condizioni normali di esercizio la caldaia produce circa 110 – 130 t/h di vapore (la rimanente quota di vapore necessaria viene prodotta da caldaie di processo).

La caldaia è sotto la normativa Emission trading.

I combustibili utilizzati sono gas naturale e in minima parte gas di recupero dall'impianto ammoniacale. Nelle condizioni normali di esercizio il consumo dei combustibili è di circa 9000 - 11000 Nm³/h di gas naturale e circa 500 - 800 Nm³/h di gas di spurgo proveniente dall'impianto ammoniacale (dall'espansione dell'ammoniaca anidra in sezione 1.c).

I gas di combustione prodotti dal generatore di vapore sono espulsi in atmosfera dal camino C1 insieme ai gas di combustione provenienti dal forno di reforming.

1.b) Sezione di Conversione, Decarbonazione e Metanazione

Conversione:

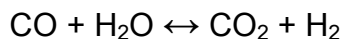
La sezione è essenzialmente costituita da:

- due caldaie di recupero calore E208 A/B;
- un reattore di conversione CO ad alta temperatura R202;
- un reattore di conversione CO a bassa temperatura R203;
- una caldaia di recupero calore E210;
- scambiatori vari per preriscaldamento H_2O di alimentazione caldaia.

I 317320 Nm³/h di gas proveniente dal reformer secondario vengono raffreddati in E208 A/B (caldaie) e in E250 (surriscaldatore del vapore ad alta pressione) da 955°C fino a 340°C.



A questa temperatura e alla pressione di 30,3 bar assoluti circa il gas entra nel primo reattore, R202, con catalizzatore a base di ossido di ferro attivato (82 m³) dove avviene la conversione parziale di CO in CO₂ ed ulteriore produzione di H₂, secondo la reazione:



La reazione è esotermica e pertanto la temperatura del gas che esce dal reattore R202 è circa 411°C.

La composizione del gas secco all'uscita del reattore R202 (punto P3) è la seguente:

H₂ = 59,2%
N₂ = 21,8%
CO = 2,4%
CO₂ = 15,9%
CH₄ = 0,4%
Ar = 0,3%

Prima di entrare nel convertitore a bassa temperatura R203 il gas viene raffreddato (a circa 203°C) nella caldaia di recupero calore, E210 e negli scambiatori E211 A/B/D, che preriscaldano l'acqua di alimento caldaie. La E210 produce vapore a 105 bar che, unito a quello proveniente dalle caldaie E208 A/B, determina una quantità di vapore totale di circa 200 t/h.

Nel secondo reattore con catalizzatore a base di rame, zinco e cromo (98 m³) avviene la successiva conversione di CO in CO₂. La pressione del gas in entrata al reattore è circa 28 bar.

La reazione è sempre esotermica e pertanto la temperatura in uscita allo stesso è circa 221°C.

La composizione del gas secco in uscita R203 (punto P4) è la seguente:

H₂ = 60,2%
N₂ = 21,3%
CO = 0,2%
CO₂ = 17,6%
CH₄ = 0,4%
Ar = 0,3%

A valle del reattore R203 è presente una linea per lo scarico in emergenza del gas di sintesi in torcia C6.

Decarbonatazione:

La sezione è essenzialmente costituita da:

- una colonna di assorbimento C302;
- una colonna di rigenerazione C301;
- pompe di circolazione e scambiatori vari.

Il gas di processo proveniente dall'uscita del convertitore a bassa temperatura R203 (a 221°C circa) viene raffreddato dapprima in E230 (il calore ceduto viene utilizzato per la produzione di vapore a 8 bar esportato all'impianto urea) e successivamente nei ribollitori

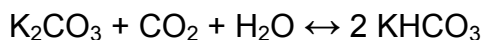


Vetrocoke E301 ed E308 (il calore ceduto viene utilizzato per la rigenerazione della soluzione di decarbonatazione). Prima di entrare in colonna il gas passa nel separatore D304 dove si raccolgono le condense che vengono recuperate per produrre acqua demineralizzata (sez. 1.f).

Subito a valle del separatore D304 è presente una linea per lo scarico in emergenza del gas di sintesi in torcia C6.

254450 Nm³/h di gas provenienti dal D304 entrano nella colonna di assorbimento CO₂, C302 (caricata con 355 m³ di selle Intalox in ceramica distribuite su 5 letti), alla temperatura di circa 118°C.

L'abbattimento della CO₂ viene effettuato lavando in controcorrente il gas con una soluzione calda del tipo Vetrocoke contenente il 23-24% di K₂CO₃ parzialmente trasformata in KHCO₃, con aggiunta di glicina e dietanolammina (DEA) come attivanti. La reazione è:



In uscita dalla colonna C302 il gas è a 88°C circa e 26,8 bar e la concentrazione di CO₂ è di circa 600 ÷ 800 ppm. La composizione del gas che esce dalla colonna C302 (punto P5) è la seguente:

H₂ = 73,0%
N₂ = 25,8%
CO = 0,3%
CO₂ = 0,07%
CH₄ = 0,5%
Ar = 0,3%

La portata del gas che esce dalla colonna, privo di CO₂ assorbita, è di circa 193630 Nm³/h. La soluzione che si deposita sul fondo della colonna C302 (ricca di CO₂) viene poi inviata alla colonna di rigenerazione C-301 (caricata con 755 m³ di selle Intalox in ceramica distribuite su 4 letti) dove la pressione di esercizio è di 1,8 bar.

L'espansione effettuata e successivamente il calore fornito alla soluzione dai ribollitori E301 A/B ed E308, consentono la rigenerazione della soluzione (liberazione della CO₂ presente secondo la reazione sopra citata, leggendola da destra verso sinistra).

La soluzione rigenerata sul fondo della colonna C301 viene così inviata in colonna di assorbimento utilizzando delle pompe; la portata della soluzione di lavaggio è di 1900 m³/h.

Visti i recuperi di calore effettuati a monte e a causa della riduzione del rapporto vapore/carbonio (prima delle modifiche apportate il rapporto era 3,4 - 3,5), per fornire il calore necessario alla rigenerazione è stato aggiunto il nuovo ribollitore, E308, di fondo alla colonna di rigenerazione C301. Il ribollitore E308, a differenza degli esistenti, è a circolazione forzata, grazie alle pompe G321 A/S, e il calore gli è fornito invece che dal gas di sintesi da vapore a bassa pressione importato dall'impianto urea, o quando quest'ultimo è fermo, dalla griglia di LP steam dell'impianto ammoniacale.



La CO₂ prodotta viene in parte utilizzata come materia prima per la produzione di urea (51200 Kg/h), in parte viene inviata, circa 12000 Kg/h, all' impianto di liquefazione. La restante quota viene scaricata all'atmosfera dal camino C2.

Metanazione:

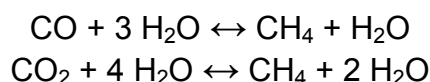
La sezione è essenzialmente costituita da:

- un reattore R311;
- scambiatori vari.

Il gas uscito dalla colonna C302 a circa 88°C (193630 Nm³/h) prima di entrare nel metanatore viene riscaldato fino a 300°C negli scambiatori E311 A/B (che raffreddano il gas in uscita dallo stesso metanatore).

Prima degli scambiatori E311 è presente una linea per lo scarico in emergenza del gas in torcia C6.

Nel reattore, R311, con catalizzatore a base di nichel (35 m³), avviene la trasformazione degli ossidi di carbonio residui presenti in metano secondo la reazione:



La reazione è esotermica e pertanto la temperatura del gas che esce dal reattore è circa 322°C alla pressione di circa 25,2 bar. Il contenuto di CO + CO₂ della miscela è < 10 ppm.

Il gas viene successivamente raffreddato negli scambiatori E311 A/B ed E312 (ad acqua di torre) fino alla temperatura di 31°C circa. La condensa viene raccolta nel separatore D311 e recuperata insieme alle condense della sezione di decarbonatazione per la produzione di acqua demineralizzata.

La portata del gas che entra nella sezione di sintesi è dunque 191410 Nm³/h.

La composizione del gas che viene mandato al compressore p431 è la seguente (punto 6):

H₂ = 72,7%
N₂ = 26,2%
CH₄ = 0,8%
Ar = 0,3%

A valle del separatore D311 è presente una linea per lo scarico in emergenza del gas alla torcia C6.

1.c) Sintesi ammoniacale e circuito frigorifero

Sintesi ammoniacale:

La sezione è costituita essenzialmente da:

- un compressore miscela p431;
- due reattori di sintesi R501 ed R502;
- una caldaia per recupero vapore E550;



- un compressore frigorifero p441;
- scambiatori ed apparecchiature varie (comprendenti un'unità lavaggio ad ammoniaca liquida).

Il gas di sintesi proveniente dalla Sezione Metanazione (191410 Nm³/h circa) viene compresso da 24,6 bar a 183 bar ed inviato al reattore di sintesi, R501, insieme al gas di riciclo. Una piccola parte del gas (2470 Nm³/h), proveniente dalla mandata del secondo stadio di compressione (ad una pressione di 71 bar circa), viene mandato ad idrogenare il gas naturale a monte della sezione di desolforazione.

L'operazione di compressione viene effettuata mediante un compressore centrifugo, p431, azionato dalla turbina a vapore, FTP431 alimentata da vapore ad alta pressione (HP a 102 bar). Per poter asportare ogni residua traccia di componenti ossigenati quali H₂O e CO₂ (veleni per il catalizzatore di sintesi) e per abbassare la temperatura del gas aspirato dal 5° stadio del compressore miscela, prima di esso è stata inserita una unità di lavaggio ad ammoniaca liquida (situato tra il 4° e il 5° stadio del compressore) costituita da:

- una colonna di lavaggio C401;
- due scambiatori di cui un chiller E446 (scambio con un bagno di ammoniaca evaporante a 4 bar circa), ed uno del tipo gas-gas, E447.

Nella colonna C401 avviene il contatto con ammoniaca liquida proveniente da D501 così da ottenere lo scopo descritto e mantenere in aspirazione al 5° stadio una temperatura di circa 2 °C. L'ammoniaca liquida dopo essere stata in contatto con il gas si raccoglie sul fondo della C401 e in controllo di livello è inviata al D502 da dove, riunendosi con l'ammoniaca anidra prodotta dall'impianto, segue l'iter di quest'ultima fino allo stoccaggio.

L'olio utilizzato dal compressore p431 viene degasato e i vapori ottenuti vengono convogliati, dopo lavaggio con acqua, al camino C48.

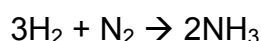
La portata del gas di make up proveniente dalla mandata del 5° stadio del compressore (quindi a valle del lavaggio) è 202320 Nm³/h. La temperatura del gas è di circa 33°C.

Poiché la reazione di produzione NH₃ non avviene in un solo passaggio è necessario mantenere in circolazione il gas stesso mediante un circolatore. La portata del gas ricircolato è di circa 393740 Nm³/h alla temperatura di circa 36°C e pertanto la quantità di gas alimentata al reattore R501, tra circolazione e gas di make up, è pari a circa 596060 Nm³/h. Questo gas viene riscaldato da 33°C a circa 169°C negli scambiatori gas-gas E502 (che raffreddano il gas di sintesi proveniente dalla caldaia E550).

La composizione della miscela gassosa che entra nell'R501 è la seguente (punto P7):

H₂ = 64,4%
N₂ = 23,5%
CH₄ = 6,1%
Ar = 2,4%
NH₃ = 3,6%

Il primo reattore di sintesi, R 501, ha tre letti di catalizzatore a base di ferro (46,7 m³).
Il secondo reattore di sintesi, R 502, ha un solo letto dello stesso catalizzatore (65 m³)
La reazione di formazione dell'ammoniaca è la seguente:





La reazione è esotermica ed il calore sviluppato viene recuperato parte per produrre vapore ad alta pressione (105 bar) in E 550 (1400 t/d circa), parte per preriscaldare il gas in ingresso R501, parte per preriscaldare l'acqua di alimento caldaie per produzioni di vapore a 105 bar (nello scambiatore E501).

La composizione della miscela gassosa uscita dal reattore R501 è la seguente (punto P8):

H₂ = 53%
N₂ = 20%
CH₄ = 7%
Ar = 2,7%
NH₃ = 17,3%

La composizione della miscela gassosa uscita dal reattore R502 è la seguente (punto P9):

H₂ = 49,1%
N₂ = 18,8%
CH₄ = 7,3%
Ar = 2,8%
NH₃ = 22%

Dato che la reazione di formazione dell' NH₃ non è completa, nella miscela all'uscita del reattore R502 rimane una frazione di gas non reagiti. Da questa miscela occorre separare l'ammoniaca formatasi e riciclare l'idrogeno e l'azoto non reagiti.

Questo viene ottenuto raffreddando successivamente, in più stadi, la miscela gassosa in uscita dal reattore fino a liquefare l' NH₃ prodotta. La miscela gassosa viene raffreddata passando prima in E550 (caldaia che produce vapore a 105 bar), poi negli scambiatori E501 A/B (che preriscaldano l'acqua di alimento caldaie), poi negli scambiatori E502 A/B (che riscaldano il gas in entrata al reattore R501), poi negli scambiatori E503 A/B (ad acqua di torre), poi in E504 (che riscalda la miscela dei non reagiti che vengono riciclati) ed infine in E505 ed E506 dove l'ammoniaca presente nella miscela gassosa condensa (chiller ad ammoniaca anidra lato mantello). L'NH₃ condensata viene separata dai gas non reagiti in D501. In questo separatore la pressione è 172 bar circa e la temperatura è - 2°C.

I gas non reagiti vengono preriscaldati dal passaggio in E504 e successivamente compression dal ricircolatore del compressore p431.

Prima del ricircolatore è presente una linea per lo scarico in emergenza del gas in torcia C7.

Dopo la compressione i gas non reagiti vengono miscelati con il make up, proveniente dalla mandata di quinto stadio del compressore p431, e successivamente alimentati al reattore R501.

L'ammoniaca separata in D501 viene depressurizzata a circa 20 bar passando attraverso la valvola di regolazione e successivamente mandata nel separatore D502. La maggior parte dei gas disciolti nell'ammoniaca anidra si liberano in questo separatore e vengono raffreddati in E508A (chiller ad ammoniaca anidra), dove condensa la maggior parte dell'ammoniaca contenuta nel gas stesso. Questa si separa in D505 e rifluisce in D502.



Il gas di espansione proveniente da D505 (circa 900 Nm³/h) viene mandato a lavare in colonna insieme al gas di espansione proveniente da D506.

Dal D502 l'ammoniaca viene depressurizzata a circa 1,3 bar, passando attraverso la valvola di regolazione, e poi mandata nel separatore D503. In questo separatore parte dell'ammoniaca presente vaporizza e pertanto viene mandata a liquefare (il gas viene aspirato dal 1° stadio del p441, compresso fino a circa 20 bar e successivamente raffreddato).

La temperatura dell'ammoniaca anidra separata in D503 è di circa -30°C.

Dal D503 l'ammoniaca viene mandata al serbatoio criogenico D151 mediante le pompe G501.

Una piccola parte dell'ammoniaca proveniente dal separatore D501 viene utilizzata nel circuito frigorifero per raffreddare il gas in uscita dal reattore di sintesi e quello in aspirazione al 5° stadio del p431 .

Gli inerti contenuti nel gas di circolazione vengono eliminati in continuo dal ciclo di sintesi, nella sezione di raffreddamento, mediante spurghi che vengono inviati all'impianto a membrane e successivamente all'impianto IGI (impianto di recupero idrogeno e argon).

Lo spurgo è circa 15000 - 18000 Nm³/h e viene effettuato tra i chiller E505 ed E506. La maggior parte dell'ammoniaca contenuta nel gas di spurgo viene condensata nel refrigerante E507 (chiller ad ammoniaca anidra), separata nel serbatoio D504, ed inviata nuovamente alla linea di ingresso del separatore D501.

L'idrogeno che viene recuperato dall'impianto IGI e dall'impianto membrane (in totale 8410 Nm³/h) viene recuperato in aspirazione al secondo stadio di compressione del p431.

Circuito frigorifero:

E' necessario per la liquefazione dell'ammoniaca in uscita dai reattori (nei chiller E505 ed E506) e per raffreddare il gas in aspirazione al 5° stadio del p431 (chiller E446).

Le frigorifiche vengono ottenute tramite l'espansione e la conseguente evaporazione di parte dell'ammoniaca prodotta.

L'espansione e la conseguente evaporazione avviene in 3 stadi a 3 pressioni diverse corrispondenti alle temperature di 4°C (ammoniaca a 4 bar evaporata nei chiller E505 ed E446), -7° C (ammoniaca a 2 bar evaporata nel chiller E506), -30° C (ammoniaca a 1,3 bar evaporata nel D503 e ammoniaca evaporata nei chiller E507 ed E508 A/B).

L'ammoniaca gassosa evaporata viene ricompressa (in stadi diversi a seconda delle diverse pressioni) dal p441 fino a circa 20 bar. A questa pressione il gas viene raffreddato negli scambiatori E509 (ad acqua di torre) dove si ha la condensazione dell'ammoniaca presente.

L'ammoniaca liquida viene raccolta nel serbatoio D510 che viene utilizzato per alimentare i chiller. I vapori ammoniacali liberatisi in D510 vengono raffreddati in E508 B, dove la maggior parte dell'ammoniaca condensa, e successivamente mandati al separatore D506. L'ammoniaca liquida proveniente dal separatore viene refluita in D510 mentre i vapori, circa 200 Nm³/h, vengono mandati, insieme a quelli provenienti dal D505, al lavaggio in colonna. La miscela dei due gas provenienti dai due separatori D505 e D506 (circa 1100 Nm³/h) contiene ammoniaca che viene assorbita in colonna C501 con acqua demineralizzata. Il gas viene utilizzato come combustibile ai bruciatori della caldaia Breda (sez. 1.a).



L'ammoniaca liquida raccolta nel serbatoio D510 viene mandata nel lato mantello dei chiller E505 ed E446 dove avviene l'espansione a circa 4 bar (l'ammoniaca evaporata viene nuovamente mandata in aspirazione del terzo stadio del compressore p441 e nuovamente liquefatta, dopo la compressione, grazie al raffreddamento).

Parte dell'ammoniaca liquida nel lato mantello di E505 è trasferita nel chiller E506 dove l'ammoniaca si espande a circa 2 bar (l'ammoniaca evaporata viene mandata in aspirazione del secondo stadio del p441 e nuovamente liquefatta, dopo la compressione, grazie al raffreddamento).

Una piccola parte dell'ammoniaca liquida in E506 viene trasferita ai chiller E507 ed E508 A/B dove l'ammoniaca si espande a 1,3 bar circa (l'ammoniaca evaporata viene mandata, insieme a quella proveniente dal D503, in aspirazione del secondo stadio del p441 e nuovamente liquefatta, dopo la compressione, grazie al raffreddamento).

L'olio utilizzato dal compressore p441 viene degasato e i vapori ottenuti vengono convogliati, dopo lavaggio con acqua, al camino C48.

1.d) Stoccaggio ammoniaca anidra, Stazione di pompaggio Pipeline di NH₃ Ferrara-Ravenna e Stazione di carico autobotti e ferrocisterne

Stoccaggio ammoniaca anidra:

E' essenzialmente costituito da:

- un serbatoio criogenico cilindrico verticale, D151, doppia parete, capacità 10.000 t, temperatura -33°C, pressione 400 mm;
- tre compressori alternativi per la ricompressione e liquefazione dell'ammoniaca gas, p151/2/3;
- sei pompe per la ripresa: tre a impianto urea, tre a rampe di carico ATB e Ferrocisterne;
- un sistema di torce;
- scambiatori vari;
- un impianto fisso antincendio;
- un rilevatore automatico per presenze di NH₃ nell'ambiente (nasi);
- un sistema di telecamere a circuito chiuso;
- un sistema di antintrusione con allarme in portineria.

L'ammoniaca liquida, che proviene dall'impianto di produzione, viene stoccata nel serbatoio D151 alla temperatura di -33° C (pari alla temperatura di ebollizione).

Il serbatoio è del tipo a tetto fisso, con doppio fondo, doppio mantello e tetto interno, piano, sospeso al tetto esterno semisferico.

E' posto all'interno di un bacino di contenimento alto 2,8 metri, dimensionato per contenere l'intera capacità del serbatoio.

L'intercapedine tra i due mantelli funge da controserbatoio di contenimento nel caso di fessurazione o rottura del mantello interno, che normalmente contiene il liquido.

Il mantello esterno è coibentato esternamente con mattonelle di foam-glass; il tetto sospeso è coibentato con lana di vetro ed il fondo con mattonelle di foam-glass.



Il serbatoio ha una capacità geometrica di 16.500 mc ed è atto a contenere 10.000 t di NH₃ liquefatta.

La pressione di progetto è di 700 mm di c.a., la pressione massima di esercizio è 500 mm di c.a., mentre la pressione di normale esercizio varia da 90 a 350 mm di c.a..

Al serbatoio sono connesse le seguenti apparecchiature di servizio:

- 3 pompe per estrazione ed invio ammoniacca liquida all'impianto urea;
- 2 pompe per estrazione ed invio ammoniacca liquida al carico autoferrocisterne;
- 3 pompe per estrazione ed invio ammoniacca liquida al terminale pipeline che invia l'ammoniaca a Ravenna;
- un gruppo refrigerante, atto a condensare i vapori che si sviluppano per scambio termico con l'esterno;
- una torcia, dotata di piloti sempre accesi, alta 50 metri, collegata direttamente al tetto del serbatoio ed alle valvole di sicurezza per la eliminazione mediante combustione degli eventuali sfiati di ammoniacca.

La linea di uscita dell'ammoniaca liquefatta dal serbatoio si trova sul fondo ed è unica. Sul prolungamento di tale linea, all'esterno del bacino di contenimento, si trovano gli stacchi per le pompe di cui sopra.

Ogni gruppo di pompe confluisce su un'unica linea di invio.

In ingresso al serbatoio, sulla parte alta dello stesso, in corrispondenza della zona dei vapori, si trovano:

- linea arrivo ammoniacca liquefatta da impianto ammoniacca
- linea aspirazione vapori al ciclo frigorifero
- linea immissione ammoniacca liquefatta dal ciclo frigorifero
- linee di riciclo da pipeline, carico ATB/FC, invio ad impianto urea
- valvole di sicurezza.

Il serbatoio ed il controserbatoio sono stati costruiti con un materiale atto a resistere fino a -50°C ed in accordo con le raccomandazioni delle norme API 620, appendice R.

Stazione di pompaggio pipeline NH₃ Ferrara-Ravenna:

Provvede ad inviare l'ammoniaca attraverso un sistema di pompe di spinta dal serbatoio criogenico agli impianti Acido Nitrico e Concimi Complessi dell'EniChem Agricoltura di Ravenna.

La potenzialità di invio della stazione di pompaggio è di 300.000 t/a.

Il terminale realizzato all'interno dello Stabilimento Yara Italia di Ferrara, consiste in una stazione di pompaggio attrezzata per il prelievo dello stoccaggio già esistente e l'invio controllato di ammoniacca anidra allo Stabilimento EniChem di Ravenna collegandosi alla pipeline appositamente realizzata.



La stazione di pompaggio è installata in un impianto esistente a valle di un riscaldatore e di 3 pompe booster esistenti che garantiscono all'aspirazione delle 3 nuove pompe di spinta la pressione di 16 bar rel. e la temperatura di +5°C.

Sebbene tali valori di pressione e temperatura siano garantiti si è installata una valvola riduttrice di pressione per mantenere a valle della stessa la pressione di 16 bar rel. in quanto si prevedono anche altri impieghi delle pompe booster esistenti in dipendenza delle necessità operative degli impianti esistenti nello Stabilimento di Ferrara.

La massima pressione prevista alla mandata delle pompe booster esistenti è di 20 bar rel. Si è installato inoltre un termostato di misura che provoca un blocco di stazione quando la temperatura scende sotto il set prefissato.

Inoltre le tubazioni sono coibentate per evitare lo sgocciolamento e la susseguente corrosione esterna prodotta dal bagnasciuga della tubazione.

Al fine di poter implementare una sequenza in automatico o comunque a distanza di sicurezza della Stazione di pompaggio nel suo insieme, sono installate valvole motorizzate. La stazione di spinta consiste in 3 pompe: 2 pompe principali A/B una in operazione ed una in riserva con portata di 63 m³/h in grado di soddisfare la capacità di trasporto del sistema ed una pompa di minima con una portata di 30 m³/h in grado di soddisfare i vari assetti produttivi degli impianti di Ravenna in dipendenza del programma di fermata impianti e garantire la portata minima in condotta di 1,38 kg/s (5000 kg/h) che rappresenta anche la quantità massima di ammoniaca che può essere inviata nel serbatoio criogenico di Ravenna nel caso di fermata contemporanea di tutti gli impianti utilizzatori di Ravenna (fermata programmata limitatamente ad una durata di 2 giorni anno), ciò non esclude che in condizioni di assoluta emergenza la linea unitamente alla valvola limitatrice di flusso possano essere usate in una portata di 1,38 kg/s (5000 kg/h) nel serbatoio criogenico.

Il mantenimento in moto della condotta ammoniacca è una condizione di sicurezza di tutto il sistema delle condotte.

Tuttavia sulla tubazione di immissione al serbatoio criogenico è installata una valvola di blocco che interrompe l'invio di ammoniaca al serbatoio a seguito di una condizione di blocco dell'impianto criogenico esistente di Ravenna.

Fa parte del terminale anche una trappola di lancio del pig che serve per poter effettuare uno svuotamento completo o parziale della condotta con una procedura d'emergenza completamente manuale da effettuarsi a seguito di anomalie non altrimenti risolvibili.

L'operazione è completamente manuale e consisterà in un intervento in campo dove si rimuoverà il disco ad "otto" d'entrata della trappola, e di seguito si dovrà operare in modo da porre il compressore in riciclo affinché la pressione a monte della valvola di riduzione di pressione a valle sia tale da adattarsi alle condizioni di linea; si dovrà comunque evitare la vaporizzazione dell'ammoniaca in linea.

Carico Autobotti e Ferrocisterne di ammoniaca liquida:

E' costituito da:

- tre rampe di carico autobotti;
- tre rampe di carico ferrocisterne.



L'ammoniaca viene inviata tramite tre pompe dal serbatoio criogenico D151.

L'area di travaso via terra è ubicata a sud degli impianti di produzione e dista circa 450 metri dal serbatoio di stoccaggio.

È costituita da due stazioni di carico:

- una esclusivamente adibita al carico di autobotti e autoarticolati
- l'altra, attrezzata per il carico di ferrocisterne, può essere utilizzata anche per il carico di autobotti

L'ammoniaca liquida viene prelevata dal serbatoio criogenico D151. Due pompe, più una terza di riserva, con portata di 100 m³/h cadauna, inviano l'ammoniaca tramite tubazione DN 150 alle rampe di carico per autobotti e ferrocisterne; l'ammoniaca, prima del carico, viene fatta passare in un riscaldatore, che mantiene il liquido ad una temperatura intorno a 5°C.

Il travaso viene eseguito a ciclo chiuso; la polmonazione delle cisterne, durante la fase di carico, viene assicurata per ciascun punto di travaso da una linea DN 50 collegata ad un collettore DN 80 che ritorna al serbatoio di stoccaggio.

Il carico dei mezzi, al quale provvede una squadra di due operatori ed un supervisore, viene effettuato uno alla volta mediante collegamenti snodabili, sia per le linee di caricamento NH₃ che di polmonazione.

Un sistema di caricamento posto nella sala di controllo locale, costituito da processore con peso da caricare predeterminato, doppio sistema di pesatura (pesa a celle di carico e misuratori magnetici di linea) e sistema di regolazione del flusso, provvede al carico in automatico del mezzo mediante regolazione di apposita valvola predisposta per caricamento rapido (durante il carico) e lento (fine carico).

Tutti i tratti di linea intercettabili sono dotati di valvola di sicurezza sfiatata al collettore di torcia (C10).

1.e) Torri di raffreddamento e chiarificazione

Le torri provvedono al raffreddamento delle utenze con una circolazione di 32.000 m³/h.

È essenzialmente costituito da:

- un complesso di nove torri evaporative;
- un bacino di contenimento;
- cinque pompe di sollevamento da 8.500 m³/h ciascuna;
- nove ventilatori ad aria;
- due filtri a sabbia;
- sistema di stoccaggio e dosaggio additivi.

Il sistema consente un raffreddamento medio dell'acqua di circolazione da 38°C a 30°C.

Il chiarificatore provvede alla chiariflocculazione e sterilizzazione dell'acqua di Po utilizzata come make-up del circuito di raffreddamento.



E' essenzialmente costituito da:

- un chiarificatore per 1500 m³/h di acqua;
- un sistema di stoccaggio e dosaggio additivi;
- due vasche di separazione e sedimentazione fanghi.

L' approvvigionamento idrico dell'acqua di Po per lo stabilimento è di circa 860 m³/h così suddivisi:

- Circa 700 m³/h vengono mandati all'impianto di chiarificazione (l'acqua chiarificata che viene utilizzata come make-up del circuito di raffreddamento è circa 560 m³/h mentre i rimanenti 140 m³/h vengono mandati all'impianto di demineralizzazione dell'acqua gestito da una società terza).
- Circa 300 m³/h vengono utilizzati come acque di raffreddamento non trattate (130 m³/h vengono utilizzati per lavare la CO₂ nello scambiatore E936 e 170 m³/h circa vengono utilizzati per raffreddare i blow down delle caldaie (D201, B601 ed E550).

1.f) Trattamento acque di caldaia e produzione di vapore

Trattamento acque di caldaia:

Provvede al recupero delle condense di processo provenienti dall'impianto ammoniaca, delle condense di processo provenienti dall'impianto urea e delle condense delle turbine a vapore.

L'impianto di trattamento delle condense è essenzialmente costituito da:

- una colonna di distillazione (C750) che tratta le condense di processo provenienti dall'impianto ammoniaca;
- un impianto Castagnetti con tre letti misti (resine scambioioniche) che tratta tutte le condense che vengono recuperate (condense di processo provenienti dalla colonna di distillazione, condense di processo provenienti dall'impianto urea e condense provenienti dalle turbine);
- due serbatoi di stoccaggio per acqua demi da 2.000 m³ ciascuno D706;
- scambiatori e pompe varie per dosaggio e movimento acqua.

Le condense delle turbine a vapore provengono dai condensatori E916 (che raccoglie le condense provenienti dalla turbina FTP901), E401 (che raccoglie le condense provenienti dalle turbine FTP431, FTP441 ed FTP421), E710 (che raccoglie le condense provenienti dalle turbine FTG701 ed FTG702) ed E310 (che raccoglie le condense provenienti dalla turbina FTG301). Queste condense vengono mandate al trattamento di demineralizzazione Castagnetti.

Le condense di processo dell'impianto urea provengono dalla sezione di distillazione delle acque di processo. Queste condense vengono mandate all'impianto Castagnetti.

Le condense di processo dell'impianto ammoniaca provengono dalle sezioni di decarbonatazione e metanazione (sez. 1.b). Queste condense prima di essere inviate al trattamento di demineralizzazione (insieme alle condense delle turbine e alle condense provenienti dall'impianto urea), vengono pretrattate nella colonna di distillazione C750. In questa colonna il vapore a media pressione (106000 Kg/h a 38 bar e circa 361°C) "lava" in



controcorrente le condense. Il vapore utilizzato viene successivamente mandato al reformer primario.

Le condense che si raccolgono sul fondo della colonna C750 vengono raffreddate ed inviate all'impianto di demineralizzazione insieme alle altre condense prima di essere nuovamente utilizzate come alimento alle caldaie.

L'acqua demineralizzata proveniente dall'impianto a letti misti Castagnetti, circa 267000 Kg/h, viene stoccata nei serbatoi D706 insieme al make-up.

L'acqua viene poi prelevata da questi due serbatoi, mediante le pompe G714, e mandata al degasatore D701, dopo un preriscaldamento fino a 107°C effettuato negli scambiatori E706B, E302 (che raffredda la CO₂ che esce dalla testa della colonna C301) ed E304 (che raffredda la soluzione di decarbonatazione).

La degasazione viene effettuata utilizzando vapore a bassa pressione.

L'acqua, alla temperatura di 115°C, viene aspirata sul fondo del D701 e mandata dalle pompe G701 allo steam drum di processo D201 e alla caldaia E550 e dalle pompe G702 alla caldaia Breda. La pressione di mandata delle pompe è di circa 105 bar.

L'acqua di alimento dello steam drum di processo e della caldaia E550 viene preriscaldata fino a circa 319°C negli scambiatori E205 (all'interno della canale fumi del forno di reforming), E501 (che raffredda il gas di sintesi a valle dei due reattori R501 ed R502) ed E211 A/B/D (che raffreddano il gas che entra nel convertitore a bassa temperatura).

L'acqua che alimenta la caldaia E550 è circa 61000 Kg/h mentre quella che alimenta le caldaie E208 A/B ed E210 è circa 206000 Kg/h.

Produzione vapore:

E' essenzialmente costituito da:

- quattro caldaie di recupero calore di processo (che producono circa 260 t/h di vapore), E-208 A/B, E-210 e E550;
- una caldaia ausiliaria Breda (che produce circa 90 t/h di vapore), B-601;
- un degasatore termo-fisico, D-701;
- quattro pompe di alimentazione di cui due azionate da turbina a vapore (G701 A/B e G702 A/B);
- pompe e scambiatori vari per il condizionamento.

Provvede alla produzione di tutto il vapore necessario all'area Yara Italia.

Il vapore prodotto è a 102 bar e 490°C.

Il vapore a 102 bar proveniente dallo steam drum di processo (199900 Kg/h) e quello proveniente dalla caldaia E550 (59200 Kg/h) vengono miscelati e surriscaldati fino a 495°C in E250 (che raffredda il gas che entra al convertitore ad alta temperatura) e in E203 A/B (scambiatori che recuperano calore all'interno della canale fumi del forno di reforming).

Il vapore proveniente dal processo (in totale 259100 Kg/h) dopo il surriscaldamento viene miscelato con quello proveniente dalla caldaia Breda (circa 125000 Kg/h).

La quantità di vapore a 102 bar necessaria per la marcia dell'impianto è di circa 382500 Kg/h (307000 Kg/h sono necessari alla turbina del compressore del gas di sintesi, FTG431, e 70500 Kg/h sono necessari alla turbina del compressore della CO₂ da inviare all'impianto urea, FTG901).

La quantità di acqua di alimento caldaie è quindi circa 400000 Kg/h (circa 22500 Kg/h sono le portate complessive di tutti i blow down delle acque di caldaia).

Le condense di processo recuperate dall'impianto ammoniacca sono circa 67600 Kg/h.



Le condense recuperate dalle turbine sono circa 199400 Kg/h.

L'acqua demineralizzata come make-up al circuito, proveniente dall'impianto di demineralizzazione dell'acqua chiarificata, sarà pertanto circa 130000 Kg/h.

1.g) Produzione aria strumenti e compressione e stoccaggio azoto

Produzione aria strumenti:

E' essenzialmente costituita da:

- due compressori;
- due reattori ad allumina attivata;
- scambiatori e ventilatori vari.

Provvede alla produzione dell'aria strumenti a 7 bar.

Stoccaggio e compressione azoto:

Prende l'azoto dalla rete di Stabilimento e dall'impianto Argon.

E' essenzialmente composto da:

- un gasometro a campana, D-751, da 25.000 m³;
- tre compressori, P-751, P-752, P-753, che comprimono l'azoto a 7 bar i primi due ed a 250 bar il terzo;
- un serbatoio polmone di sicurezza, D-753, da 14 m³ caricato a 250 bar.



2) IMPIANTO UREA

E' un impianto monolinea di tecnologia Tecnimont-EniChem Agricoltura, dalla potenzialità di 1650 t/d di urea granulare.

Nel 1988 è stato realizzato un revamping della sezione di sintesi con inserimento del loop I.D.R. (Isobaric Double Recycle) formato da un reattore, due strippers ed uno scambiatore con recupero di calore per la formazione di vapore a 6 bar.

Nel 1990 è stata inserita la sezione di granulazione consentendo la graduale riduzione dell'utilizzo della Torre di Prilling e la produzione di urea con caratteristiche soddisfacenti le richieste del mercato.

Nel 1992 è stata inserita la sezione Idrolisi acque ureiche che consente il recupero delle condense di processo all'interno dell'impianto, sospendendo l'invio di tali condense al trattamento acque (biologico).

Inoltre è stato inserito l'abbattimento dell' NH_3 presente nei fumi provenienti dai serbatoi di stoccaggio delle soluzioni ammoniacali ed ureiche per ridurre sempre le emissioni al camino.

Nella stessa ottica sono stati convogliati in torcia gli scarichi di tutti i collettori NH_3 .

Il processo si sviluppa attraverso le seguenti sezioni:

- 2.a) **Compressione reagenti e sintesi urea (tradizionale e IDR);**
- 2.b) **Distillazione a pressione decrescente (70-12-2,5 bar) della soluzione ureica;**
- 2.c) **Concentrazione sotto vuoto;**
- 2.d) **Granulazione, rimozione polveri e ammoniaca e stoccaggio solfato ammonico;**
- 2.e) **Distillazione acque di processo (ureiche ed ammoniacali);**
- 2.f) **Stoccaggio Urea/ripresa prodotto/insacco/spedizioni.**

2.a) Compressione reagenti e sintesi urea

L'impianto prevede due tipi di marcia che si differenziano fra loro per il diverso assetto della sezione di sintesi, mentre le rimanenti parti d'impianto restano sostanzialmente invariate.

Impianto tradizionale

La sezione di sintesi è costituita dal reattore R901.

Impianto I.D.R.

Prevede l'adozione della tecnologia IDR (Isobaric Double Recycle), e la sezione di sintesi comprende le seguenti apparecchiature principali:

- reattore R1001
- 2 strippers E1001/E1002



- condensatore E1003
- separatore D1001
- preriscaldatore NH₃ E1004

Il processo Tecnimont è a riciclo totale, per cui offre il vantaggio che l'impianto è autosufficiente poiché non ha bisogno di altri utilizzatori per gas e liquidi di coda.

La separazione delle materie prime non reagite dall'urea ottenuta nel reattore viene effettuata in tre stadi a pressione decrescente.

La separazione viene ottenuta in ogni stadio tramite una espansione, seguita da un riscaldamento della soluzione prima che questa entri in un separatore.

Nel separatore si deposita sul fondo per gravità, mentre le materie prime non reagite, lasciano il separatore in forma di gas per essere poi condensate e riciclate nuovamente al reattore.

Compressione reagenti

L'NH₃ proveniente dallo stoccaggio criogenico (sez. 1.d), a 22 bar e -33°C, viene preriscaldato e poi compresso nelle pompe G901 a 220 bar. La CO₂ proveniente dalla sezione di decarbonatazione dell'impianto ammoniacale (sez. 1.b), a 0,16 bar e 45°C, viene compressa nel compressore p901 a 220 bar. Entrambi i reagenti vengono inviati poi nella sezione di sintesi.

L'olio utilizzato dal compressore p901 viene degasato e i vapori vengono convogliati al camino C62.

Sintesi impianto TRADIZIONALE

Le condizioni di lavoro nel reattore R901 sono:

- pressione: 200 bar
- temperatura: 195°C

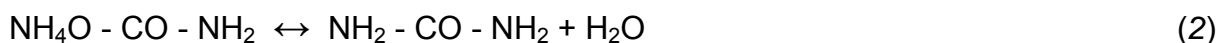
Al reattore R-901 vengono inviate:

- NH₃ tramite la pompa G901
- CO₂ tramite il compressore p901
- Carbammato di riciclo tramite le pompe G902

La reazione di formazione dell'urea è la seguente:



con reazione esotermica è praticamente completa, e poi di disidratazione del carbammato:



con reazione di equilibrio lievemente endotermica e la formazione di urea.

La soluzione in uscita da reattore al 33% di urea.



Sintesi impianto IDR

Al reattore R1001 vengono inviate:

- NH₃ tramite le pompe G901
- Carbammato proveniente da D1001
- Gas provenienti da E1001

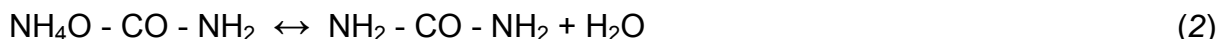
Le condizioni di lavoro del reattore sono:

- pressione: 200 bar
- temperatura: 195°C

La soluzione risultante, reagisce formando urea secondo la reazione di formazione del carbammato:



La reazione esotermica è praticamente completa, e di disidratazione del carbammato:



Con reazione di equilibrio lievemente endotermica.

La soluzione in uscita dal reattore va ai due strippers E1001, E1002, che lavorano ad una temperatura di 205°C.

Il gas in uscita da E1001 ritorna al reattore, il gas in uscita da E1002 va al condensatore carbammato E1003.

In E1003 oltre ai gas di E1002 entra anche il carbammato di riciclo e parte dell'ammoniaca.

I gas condensano a 180°C e dopo separazione in D1001, il liquido ritorna al reattore, gli incondensabili vengono inviati al 1° stadio di distillazione.

In E1003 il calore di condensazione dei gas viene sfruttato per produrre vapore a 6 bar.

Per evitare corrosione in tutte le apparecchiature del ciclo vengono inviate acqua ossigenata ed aria.

Il loop IDR, è un processo a riciclo totale funzionante con un rapporto molare NH₃/CO₂, nel reattore di sintesi, di 3,65 - 4,2 ed alla pressione di 200 bar.

La tecnologia IDR ha un grado di conversione (70%) superiore rispetto alla tecnologia tradizionale (60%).

Pertanto tale tecnologia è caratterizzata da bassi consumi energetici e da un facile riciclo delle sostanze non reagite al reattore.



2.b) Sezioni di distillazione a pressioni decrescenti

1° stadio distillazione

Viene esercito ad una pressione di 70 bar.

La soluzione proveniente dal reattore entra nel distillatore E901, dove viene riscaldata a 185°C utilizzando vapore a 24 bar.

La miscela liquido-vapore formatasi entra nel separatore D901, dove il liquido (soluzione ureica al 50%) si deposita sul fondo per gravità, mentre i gas separati vengono condensati in E902 ed E902 bis.

Il carbammato di ammonio formatosi nella condensazione, viene riciclato al reattore tramite le pompe G902.

2° stadio distillazione

Viene esercito ad una pressione di 12 bar.

La soluzione proveniente dal D901 entra nel distillatore E903, dove viene riscaldata a 145 - 150°C, utilizzando vapore a 24 bar con impianto tradizionale oppure con vapore a 6 bar con sistema IDR.

La miscela liquido - vapore formatasi entra nel separatore D902, dove il liquido (soluzione ureica al 60%) si deposita sul fondo per gravità, mentre i gas separati vengono condensati in E904.

Il carbammato di ammonio formatosi nella condensazione dei gas, viene riciclato al condensatore del 1° stadio E902 tramite le pompe G907.

3° stadio distillazione

Viene esercito ad una pressione di 1,5-2,5 bar.

La soluzione proveniente dal D902 entra nel distillatore a film E905 bis, dove viene riscaldata a 130°C utilizzando vapore a 2 bar con impianto tradizionale oppure a 6 bar con impianto IDR.

I vapori formati in E905 bis vengono condensati nel gruppo E906 bis, C903, E906 e riciclati come bicarbonato di ammonio ad E904 tramite le pompe G909.

Il liquido in uscita da E905 bis viene inviato nel separatore D903, dove il liquido (soluzione ureica al 70%) si deposita sul fondo per gravità, mentre i gas separati formati per effetto dell'espansione, vengono condensati nella sezione di recupero soluzione ammoniacale.

2.c) Sezione concentrazione sottovuoto

1° stadio concentrazione sottovuoto

Viene esercito ad una pressione di 0,35 bar.

La soluzione del D903, tramite le pompe G904, viene inviata ai distillatori E907 - E907 bis, dove viene riscaldata a 125 - 130°C utilizzando rispettivamente vapore a 2 bar e a 6 bar.



La miscela liquido-vapore formatasi entra nel separatore D904, dove il liquido (soluzione ureica al 95%) si deposita sul fondo per gravità, mentre i gas separati vengono condensati in E908.

La soluzione ammoniacale formatasi viene inviata nel serbatoio D914 della sezione di recupero distillazione ammoniacale.

Le particelle di urea transitate con i vapori in uscita da D904, vengono separate nel separatore D918 ed inviate nel serbatoio D913A della sezione di recupero distillazione ureica.

2° stadio concentrazione sottovuoto

Viene esercito ad una pressione di 0,035 - 0,04 bar.

La soluzione dal D904, tramite le pompe G905, viene inviata al distillatore E909, dove viene riscaldata a 140 - 142°C utilizzando vapore a 6 bar.

La miscela liquido - vapore formatasi entra nel separatore D905, dove il liquido (urea fusa al 99,8%) si deposita sul fondo per gravità, mentre i gas separati, vengono condensati in E933 - E934.

Il condensato di E933 contenente urea trascinata con i vapori in uscita da D905, viene inviato nella sezione di recupero distillazione ammoniacale.

I vapori provenienti dalla sezione di concentrazione sottovuoto (da E934), vengono scaricati all'atmosfera, dopo lavaggio con acqua, dal cammo C72.

L'urea fusa al 99,8% tramite le pompe G906 può essere inviata alla torre di prilling, A901, per la produzione di urea prilled, oppure al granulatore, BF1101, per la produzione di urea granulare.

2.d) Sezione di Granulazione, rimozione polveri e ammoniaca e stoccaggio solfato ammonico

Il prodotto finito urea può essere prodotto secondo due procedimenti:

◆ *Urea granulare*

L'urea fusa proveniente dalle pompe G906 alla temperatura di 142°C, viene inviata agli spruzzatori del granulatore BF1101 ed una pressione di 4-6 bar.

Il ciclo di granulazione prevede il granulatore BF1101, a cortina cadente, con all'interno 169 spruzzatori a lama piatta per lo spruzzamento dell'urea, e il letto fluido EA1101, in cui avviene il raffreddamento dell'urea solida, da 110 a 55°C, tramite aria climatizzata in E920/1 a spese dell' NH_3 fredda proveniente dal serbatoio criogenico prima di essere inviata in G901.

I vagli PV1101 e PV1104 per la separazione del prodotto a norma, che va in magazzino, da quello sottonorma e sopranorma che vengono rispettivamente riciclati direttamente al granulatore e inviati prima ai mulini e poi al granulatore per costituire i germi di accrescimento del granulo.

◆ *Urea prilled*



In alternativa l'urea fusa può essere inviata agli spruzzatori della torre di prilling (A901) ad una pressione di 0,2 - 0,4 bar per la produzione di urea prilled.

L'urea granulare e l'urea prilled si differenziano per una diversa granulometria, maggiore nella granulare.

Normalmente una piccola quantità di urea prilled viene prodotta ed inviata come germe di inseminazione nel granulatore.

Nella sezione di granulazione è presente un lavaggio dei gas, contenenti polvere di urea ed ammoniacca, prima di inviarli in atmosfera (camino C75).

Il lavaggio si può suddividere in due sezioni, che utilizzano due tecnologie distinte:

- lavaggio della polvere di urea (proveniente dalla prima parte del letto fluido), in D1102 con tecnologia Koch
- lavaggio della polvere di urea (proveniente dall'ultima parte del letto fluido e dai nastri trasportatori), in D923
- lavaggio della polvere di urea e dell'ammoniaca (proveniente dal granulatore), con tecnologia ATS - BECO

◆ *Lavaggio polveri di urea in D1102*

Il circuito di lavaggio dell'abbattitore Koch costituito da:

- Flexiventuri a gola variabile per una miscelazione intima della fase liquida (soluzione ureica) e gassosa (aria contenente polvere di urea) per realizzare la solubilizzazione dell'urea in acqua, e lo scambio di materia acqua-aria;
- camera di separazione per la raccolta delle gocce più grosse;
- piatto a valvole Koch per l'abbattimento delle gocce residue;
- rete tipo fleximesh di separazione finale con lavaggio temporizzato con acqua di condensa;
- camino C75 avente diametro di 2800 mm;
- pompe di circolazione soluzione ureica G1102.

L'aria trattata in D1102 è convogliata direttamente al camino C75.

◆ *Lavaggio polveri di urea in D953*

L'aria estratta dal ventilatore p1103 dall'ultima cappa del letto fluido e dai nastri trasportatori viene lavata con acqua in D923 e successivamente convogliata al camino C12.

◆ *Lavaggio ammoniacca*

L'aria in uscita dal granulatore, BF1101, contenente polveri di urea e vapori di ammoniacca, viene inviata nella colonna ATS composta da due tronconi sovrapposti (D1103 e D1104).

Nella parte inferiore della colonna, Scrubber, viene realizzato l'abbattimento delle polveri, mentre in quella superiore viene realizzato l'abbattimento dell'ammoniaca.

Lo Scrubber è composto da due stadi di agglomerazione, uno per le particelle più grosse ed uno per le particelle più fini.



L'agglomerazione delle particelle di urea avviene tramite il riciclo di una parte di soluzione ureica che viene spruzzata attraverso alcuni ugelli.

L'aria entra poi, attraverso un piatto camino nel tronco superiore dove incontra in controcorrente una soluzione di acido solforico diluito e una di solfato ammonico.

La soluzione di acido solforico ha lo scopo di assorbire l'ammoniaca e farne solfato ammonico.

L'aria depurata viene estratta tramite il ventilatore p1104 e inviata al camino C75 insieme all'aria trattata dal Koch o D1102.

2.e) Sezione distillazione acqua di processo (ureica e ammoniacale)

Distillazione acque ureiche

Viene esercitata ad una pressione di 0,7 bar.

La soluzione recuperata in D913A, viene inviata tramite le pompe G921 al distillatore E917, dove viene riscaldata a 95 - 100°C utilizzando vapore a 2 bar.

La miscela liquido - vapore formatasi entra nel separatore D919, dove il liquido (soluzione ureica al 50%) si deposita sul fondo per gravità mentre i gas separati vengono condensati in E918.

La soluzione debole di NH₃ ottenuta viene inviata in D914.

La soluzione ureica va nel serbatoio D920 che, tramite le pompe G922, viene inviata al dissolutore D921.

La soluzione in uscita dal D921 (soluzione ureica al 70%) viene inviata al D903.

Distillazione acque ammoniacali

Nel serbatoio D914 arriva l'acqua di reazione contenente NH₃ e tracce di urea che devono essere totalmente eliminate per ottenere un'acqua esente da inquinanti e poterla quindi recuperare.

Le tracce di urea presenti vengono eliminate tramite una sezione di idrolisi.

La soluzione ammoniacale ottenuta viene poi distillata.

Nel serbatoio D914, tramite la pompa G910, la soluzione, attraverso i preriscaldatori E913, viene inviata alla colonna di distillazione C908 e ad una pressione di 1,5 bar ed una temperatura di 130°C viene distillata parte dell'ammoniaca, che viene poi condensata in E914A.

La soluzione in uscita da C908 contenente ancora tracce di NH₃ e tutta l'urea, tramite le pompe G966, previo riscaldamento in E940, viene inviata all'idrolizzatore R902.

In R902 a 32 bar e 230°C, raggiunti utilizzando vapore a 37 bar, avviene l'idrolisi dell'urea, con formazione di NH₃ e CO₂.

I vapori formati vengono condensati in E914A, mentre la soluzione esente da urea, previo raffreddamento in E940, viene inviata alla colonna di distillazione ammoniacale C904.

La C904 viene esercitata a 1,5 bar a 130°C.



Il riscaldamento avviene nel ribollitore E912 utilizzando vapore a 6 bar.
I vapori formati in C904 vengono utilizzati per il riscaldamento della soluzione in C908.

L'acqua in uscita da C904 esente da inquinanti, tramite le pompe G928, previo raffreddamento in E913, viene inviata al riutilizzo all'interno degli impianti ammoniacali ed urea.

2.f) Sezione stoccaggio urea/ripresa prodotto/insacco/spedizioni

L'urea granulare prelevata all'uscita dell'impianto viene inviata, mediante un sistema di nastri montati entro una passerella di servizio al magazzino alla rinfusa o direttamente alla confezione. Il magazzino è gestito da una società terza.

Dal magazzino il prodotto viene ripreso tramite una macchina raschiatrice-trasportatrice ed inviato per mezzo di nastri ad un gruppo di vagliatura per la separazione di eventuali grumi che vengono frantumati in un rompigrumi.

L'urea vagliata viene inviata, sempre per mezzo di nastri, alle tramogge di carico dei gruppi di pesatura e confezionamento.

La sezione di confezionamento del prodotto è costituita da:

- 4 linee di insacco in sacchi di polietilene da 50 kg;
- 2 linee di insacco in sacconi da 600 kg.

I sacchi da 50 kg possono essere caricati direttamente su automezzi o vagoni ferroviari, oppure preconfezionati in palette da 1600-2000 kg tramite due linee di palettizzazione.

L'urea può essere spedita anche alla rinfusa, su automezzi e appositi containers.

Le tramogge di carico, le pesatrici, le insaccatrici e le cadute dei vari nastri sono tenute sotto aspirazione per mezzo di ventilatori che aspirano l'aria contenente polveri di urea facendola passare, prima dello scarico all'atmosfera, entro filtri idonei all'abbattimento della polvere stessa che poi viene riciclata all'impianto.



3) IMPIANTO SOLUZIONE AMMONIACALE

L'impianto può produrre, secondo le esigenze di mercato, soluzione ammoniacale al 25% e al 31,7%.

La produzione della soluzione ammoniacale si ottiene miscelando ammoniaca anidra con acqua demineralizzata.

L'acqua demineralizzata utilizzata per la produzione della soluzione è inviata prima allo scrubber C1301 per assorbire l'ammoniaca gassosa che ritorna dal serbatoio di stoccaggio e dalla stazione di carico delle autobotti e quindi, tramite la pompa G1301, portata alla pressione richiesta.

L'ammoniaca anidra, prima della miscelazione, deve essere riscaldata a +33°C; ciò si ottiene facendola passare nello scambiatore E1302, dove raffredda la soluzione ammoniacale in produzione.

L'acqua e l'ammoniaca si miscelano nel miscelatore statico H1301.

La reazione comporta un aumento di temperatura fino a circa 85°C per la soluzione al 31,7%, che viene poi raffreddata fino a circa 20°C, prima passando da uno scambiatore ad acqua E1301 e successivamente dallo scambiatore con ammoniaca anidra E1302, citato in precedenza.

La soluzione ammoniacale prodotta e raffreddata, viene stoccata nel serbatoio D1301, cilindrico verticale da 170 m³ di volume geometrico.

Il serbatoio è coibentato per mantenere la temperatura del prodotto.

Il serbatoio ha una linea di polmonazione che lo collega allo scrubber C1301.

La soluzione viene caricata in autobotti per mezzo di un braccio di carico munito di una linea fase gas collegata allo scrubber C1301.

Lo scrubber C1301 è costituito da una colonnina con la parte superiore contenente un riempimento a film.

L'acqua demineralizzata (materia prima per la soluzione ammoniacale) entra nella parte alta della colonnina e, opportunamente distribuita, incrocia i vapori provenienti dal serbatoio di stoccaggio e dalle autobotti in fase di carico.



4) IMPIANTO A MEMBRANE E IMPIANTO IGI

Nella sezione in oggetto si vuole discutere come viene trattato il gas estratto dall'impianto ammoniacca allo scopo di tenere sotto controllo gli inerti e mantenere nel loop di sintesi una pressione operativa di 180 bar. Dovuto a queste variazioni operative la quantità del gas da trattare è aumentata per cui la sola separazione criogenica si è rilevata insufficiente e quindi è stata inserita una nuova unità di separazione a membrane; quest'ultima separa una corrente ricca in idrogeno che è riciclata direttamente al compressore P431 ed una parte ricca di inerti che è inviata alla separazione criogenica in modo da recuperare componenti valorizzabili (argon, azoto, fuel gas per impianto ammoniacca).

Di seguito descriveremo in sintesi i due tipi di separazione:

- **Separazione su membrane semipermeabili**
- **Separazione criogenica**

Separazione su membrane semipermeabili

Il gas di spurgo ($15000 \div 18000 \text{ Nm}^3/\text{h}$), dopo un primo trattamento per la riduzione del contenuto in NH_3 (E 507, D504) è ottenuto ad una pressione di 170 bar g, una temperatura di $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ e una composizione: H_2 59,58%, N_2 24,94%, Ar 3,74%, CH_4 9,20%, NH_3 1,85%, He 0,69%.

Esso è avviato in controllo di portata e a una pressione, anch'essa sotto controllo, di 140 bar a alla sezione di separazione a membrane semipermeabili.

Tale sezione è costituita da:

- un sistema di membrane semipermeabili (Z 3599) che permette il passaggio preferenziale delle molecole di piccola dimensione per cui separa la corrente in ingresso in una ricca di idrogeno ed una che contiene gran parte degli altri composti;
- una colonna di lavaggio (C3502) che serve ad allontanare l'ammoniaca residua che risulterebbe dannosa alle membrane stesse
- una serie di scambiatori che servono per ottenere la temperatura ottimale alle varie operazioni.

Il gas di spurgo entra nella sezione ad una temperatura di $-25 \text{ }^\circ\text{C}$, quindi viene riscaldato prima a $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ in E 3528 scambiando calore con la corrente meno ricca in H_2 proveniente dalle membrane, poi a $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ in E 3526 scambiando calore con vapore a bassa pressione.



L'ammoniaca contenuta nella corrente di spurgo è dannosa per le membrane, quindi è lavata con acqua (circa $0,7 \div 1,0 \text{ m}^3$ di BFW) a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ in una colonna C 3502 che contiene un pacco a riempimento. In uscita da essa il gas ha una temperatura di $13 \text{ }^\circ\text{C}$ ed un contenuto di NH_3 tra $0 \div 5 \text{ ppm}$. L'acqua proveniente dalle G701 è pompata fino alla pressione necessaria per entrare nella C3502 tramite due pompe dosatrici G 3504 A/S (una di riserva all'altra).

L'acqua ammoniacale che si raccoglie nel fondo della C 3502 viene avviata, in controllo di livello, al recupero nell'impianto Urea (distillazione).

Dopo la C 3502 il gas è portato alla temperatura ottimale di ingresso membrane ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) in E 3527 scambiando calore con vapore a bassa pressione quindi entra nel sistema a membrane.

Le membrane semipermeabili sono tali da far passare attraverso i propri pori i vari componenti in modo selettivo così che le molecole più piccole (H_2 , He) passano in modo preferenziale rispetto alle molecole più grandi (Ar, CH_4 e N_2).

Le membrane sono inserite in involucri cilindrici che costituiscono una colonnina; tre di queste colonnine costituiscono un gruppo di esse e vari gruppi sono percorsi in serie dal gas in ingresso e quello che non attraversa le membrane detto "non permeato". Il gas che attraversa le membrane detto "permeato" esce dal fondo di ogni colonnina e si riunisce in un collettore. Mentre il non permeato, non attraversando le membrane, mantiene una pressione simile al gas in ingresso; il permeato, attraversando le membrane, subisce una caduta di pressione (la differenza di pressione che si produce regola anche la purezza della corrente ricca in H_2 ; maggiore ΔP da luogo a maggiore purezza).

Nelle condizioni operative scelte, il permeato ha un contenuto di H_2 pari circa al 90 % vol (secondo le simulazioni effettuate la composizione completa dovrebbe essere H_2 90,04%, N_2 5,39%, Ar 1,51%, CH_4 1,99%, NH_3 5 ppm, He 1,03%, H_2O 398 ppm) mentre nel non permeato il contenuto di H_2 è di circa il 30 % (secondo le simulazioni effettuate la composizione completa dovrebbe essere (H_2 30,68%, N_2 45,87%, Ar 6,15%, CH_4 16,93%, NH_3 <1 ppm, He 0,36%, H_2O 75 ppm).

La corrente ricca in H_2 (circa $7500 \div 8500 \text{ Nm}^3/\text{h}$) è inviata in aspirazione al 2° stadio di P 431 dopo essersi riunita alla corrente analoga in arrivo dall'IGI plant.



Come detto, oltre a H₂, le membrane sono attraversate anche dall'elio che, a lungo andare, si accumulerebbe nel loop di sintesi abbassando l'efficienza dei convertitori di sintesi. Per evitare questo effetto, una certa quantità della corrente è spurgata verso la corrente del fuel gas a B201.

La corrente del non permeato (circa 8500÷9500 Nm³/h) si raffredda a 20 °C in E 3528, prima di essere avviato verso l'impianto di separazione criogenica a monte degli essiccatori a setacci molecolari.

Separazione criogenica

Il non permeato è inviato alla separazione criogenica (impianto IGI) ad una temperatura di 20 °C circa ed in esso è separato nelle varie componenti.

L'impianto è in grado di produrre 400 Nm³/h di Argon Liquido a -180°C. Questa operazione avviene in un "cold box" mediante condensazione frazionata e distillazione a bassa temperatura (-185° C).

Le sezioni che costituiscono l'impianto sono:

- Purificazione;
- Cold-box;
- Stoccaggio Argon.

Purificazione

E' essenzialmente costituita da:

- due reattori a setacci molecolari;
- un compressore alternativo per il gas di rigenerazione;
- scambiatori vari.

Il gas non permeato viene inviato ai reattori purificatori che provvedono all'eliminazione per separazione delle ultime tracce di umidità (e anche alle tracce residue di NH₃) presente nel gas.

I reattori sono alternativamente uno in assorbimento ed uno in rigenerazione.

L' umidità e le residue tracce di ammoniaca separate si uniscono al gas di rigenerazione che viene recuperato come gas combustibile al Reformer Primario dell'impianto NH₃.

Cold-box

E' essenzialmente costituita da:

- due colonne di frazionamento gas;
- una colonna di stripping;
- un compressore rotativo per azoto;
- una turbina ad espansione per azoto;
- scambiatori vari.

Il gas purificato viene raffreddato gradualmente da temperatura ambiente a -190°C.

Tutti i gas così contenuti, tranne l'idrogeno, vengono liquefatti e separati fra di loro nelle colonne di stripping e di frazionamento.



Una volta separate le varie correnti vengono riscaldate di nuovo a temperatura ambiente, tranne l'argon e danno origine ai seguenti gas:

- N_2 con purezza pari a 99,9%, e viene riutilizzato negli impianti NH_3 ed Urea;
- H_2 con purezza pari a 90% circa, e viene riutilizzato direttamente nella Sezione Sintesi NH_3 riunendosi alla corrente in arrivo dall'unità di separazione a membrane semipermeabili;
- CH_4 con purezza pari a 60% circa, e viene riutilizzato come gas combustibile nel Reformer Primario dell'impianto HN_3 ;
- Ar con purezza >99,9%, e viene commercializzato come Argon Liquido a $-180^\circ C$.

Per ottenere le frigorifiche necessarie alla distillazione frazionata dei vari gas si comprimono $8.000\text{ m}^3/h$ di azoto mediante un compressore centrifugo a quattro fasi che si fanno espandere all'interno del Cold-box attraverso una turbina a due fasi.

Stoccaggio Argon

E' essenzialmente costituita da:

- un serbatoio criogenico;
- una pompa di carico.

L'Argon Liquido separato a $-180^\circ C$ viene inviato nel serbatoio di stoccaggio che ha una capacità di circa 100 m^3 , per la successiva vendita.

Il serbatoio, per evitare dispersione di frigorifiche verso l'esterno, è costituito da due serbatoi uno all'interno dell'altro con intercapedine nella quale è stato realizzato il vuoto.



5) IMPIANTO LIQUEFAZIONE ANIDRIDE CARBONICA

L'impianto in oggetto viene alimentato da anidride carbonica grezza (CO₂) proveniente dall'impianto NH₃.

La presente sezione è utilizzata per depurare e liquefare il prodotto grezzo.

L'impianto è dimensionato per una portata massima di CO₂ grezza pari a \cong 12.000 kg/h e può lavorare 24 ore al giorno.

La CO₂ grezza proveniente dall'impianto NH₃, viene convogliata ad una torre di lavaggio, dove eventuali polveri ed impurezze solubili in acqua vengono eliminate.

L'anidride carbonica viene convogliata ad un compressore alternativo, di tipo non lubrificato, a cilindri orizzontali contrapposti.

La macchina è articolata su tre stadi ed è completa di refrigeranti interstadio, per consentire l'aumento della pressione del fluido gassoso senza raggiungere temperature finali eccessive e con un consumo specifico di energia elettrica relativamente basso.

Le pressioni aspirazione-mandata relative alla CO₂ sono le seguenti:

1 ^a fase	:	60 mbar	-	2 bar
2 ^a fase	:	2 bar	-	8 bar
3 ^a fase	:	8 bar	-	20 bar

Tali pressioni possono variare a seconda della pressione finale che dipende dalle condizioni di liquefazione della CO₂.

Il gas compresso viene inviato ad un desurriscaldatore.

Questo apparecchio è collegato al circuito frigorifero ad ammoniaca, ed ha la funzione di abbassare la temperatura della CO₂ da 35-40°C fino a 6-8°C, permettendo di eliminare l'acqua presente nel gas compresso e quindi migliorare l'efficienza del funzionamento della batteria di essiccamento.

L'apparecchiatura consiste in uno scambiatore a fascio tubiero NH₃/CO₂.

La CO₂ compressa arriva quindi alla depurazione nelle condizioni fisiche di pressione pari a 20 bar, e temperatura intorno ai 7-8°C.

Il gas viene convogliato all'interno di una batteria di depurazione costituita da due torri intercambiabili contenenti carboni attivi rigenerabili (rispettivamente: una in servizio e l'altra in rigenerazione o in stand-by) e successivamente nella terza torre sempre a carboni attivi ma del tipo non rigenerabile.

Per liquefare la CO₂ occorre sottrarre calore a mezzo di un impianto frigorifero in modo che il fluido passi dallo stato gassoso allo stato liquido.

Nel contempo si deve ottenere la totale purificazione del gas provocando la rettifica della miscela "CO₂ + gas incondensabili".



L'impianto frigorifero è costituito da 3 liquefattori:

- ◆ n° 1 fluido frigorifero : NH₃
- ◆ n° 2 fluido frigorifero : NH₃
- ◆ n° 3 fluido frigorifero : CO₂

e da una colonna di rettifica.

La parte dell'impianto frigorifero ad ammoniaca è gestita da un compressore frigorifero in blocco unico con il compressore CO₂.

I serbatoi di stoccaggio sono 2, con una capacità di 300 t ciascuno.

Tramite un pompa di trasferimento la CO₂ viene inviata dalla sezione di liquefazione al parco stoccaggi dedicati alla distribuzione.

Ogni tank ha la possibilità di intercettazione.

Il sistema di controllo gestisce in automatico il riempimento dei serbatoi, fermando l'impianto qualora si raggiungesse la massima capacità.

- ◆ Pressione di stoccaggio : 15 - 17 bar
- ◆ Temperatura : circa -20°C

Il mantenimento dei suddetti valori di pressione avviene per recupero della CO₂ gas, che viene reimpressa in ciclo nelle fasi CO₂ del compressore, e/o con l'ausilio di un gruppo frigorifero.