



divisione refining & marketing

Raffineria di Livorno
Via Aurelia, 7
57017 Stagno Livorno
Tel. centralino +39 0586 948111
www.eni.it

Livorno, 28 Giugno 2011

RAFLI DIR 61/159/FM

Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e
del Mare - Direzione Generale Valutazioni Ambientali

E.prot DVA - 2011 - 0017111 del 14/07/2011

Spett.le **Istituto Superiore per la Ricerca Ambientale**
Via Vitaliano Brancati, 48
00144 Roma

Spett.le **Ministero dell'Ambiente e della Tutela del
Territorio e del Mare**
**Direzione Generale per la Salvaguardia
Ambientale**
Via Cristoforo Colombo, 44
00147 Roma

Spett.le **ARPA Toscana**
Via Porpora 22,
50144 Firenze

Spett.le **ARPA Toscana**
Dip. Provinciale di Livorno
Via Marradi, 144
57126 Livorno



Oggetto: Decreto DVA-DEC-2010-0000498 del 06/08/2010 - Autorizzazione Integrata Ambientale per l'esercizio della Raffineria ENI s.p.a. Div. R&M sita nel Comune di Livorno - Trasmissione documentazione per Valutazione Rendimento Recupero Zolfo

Con riferimento alla Autorizzazione Integrata Ambientale per l'esercizio della Raffineria Eni di Livorno ed in particolare a quanto segue:

- Piano di Monitoraggio e Controllo par. 7 pagg. 38-39 (Tabella 9 - Controllo del sistema di trattamento fumi);
- Piano di Monitoraggio e Controllo par. 7.4 pagg. 44-45 (Determinazione rendimento di desolfurazione);
- Verbale di Riunione del 09/12/2010 tra ISPRA, ARPA Toscana ed Eni di cui al punto 7;
- Nota ISPRA prot. N. 0018172 del 01/06/2011 di cui al punto M) Monitoraggio del rendimento di recupero zolfo nelle raffinerie (nuova),

eni spa

Sede legale in Roma,
Piazzale Enrico Mattei, 1 - 00144 Roma
Capitale sociale Euro 4.005.358.876,00 i.v.
Registro Imprese di Roma, Codice Fiscale 00484960588
Partita IVA 00905811005, R.E.A. Roma n.756453



EMAS
GESTIONE AMBIENTALE
VERIFICATA
1-99978

Raffineria
di Livorno



si inoltra la relazione tecnica illustrante la proposta della Raffineria Eni di Livorno per il calcolo del rendimento di recupero zolfo e precisamente:

Allegato A: Valutazione rendimento recupero zolfo;

Allegato B: Valutazione rendimento recupero zolfo - caso reale.

Distinti saluti

Eni S.p.A.
Divisione Refining & Marketing
Raffineria di Livorno
Il Direttore
(Ing. Paolo Leonardi)

RAFLI DIR 61/159/FM 28/06/2001



divisione refining & marketing

Allegato A

Valutazione rendimento recupero zolfo

Eni S.p.A.

Divisione Refining & Marketing

Raffineria di Livorno

TECON/ASTEC/IN



VALUTAZIONE RENDIMENTO RECUPERO ZOLFO

Livorno, Aprile 2011

Descrizione delle facilities

Il sistema di recupero zolfo della Raffineria di Livorno è composto di 4 unità Claus a due stadi, che alimentano con il loro gas residuo una unità di trattamento di tail gas (Unità SCOT, processo proprietario Shell).

Due delle linee Claus, Linea B e Linea C, processano soltanto il gas acido proveniente dalle unità di lavaggio amminico, ed hanno una capacità di produzione pari a 15 t/d di zolfo.

Le linee A e D sono invece state revampate negli anni '90 con riscaldatori elettrici e possibilità di utilizzare aria arricchita con ossigeno per la combustione. Per questo motivo, grazie alle temperature più elevate che è possibile raggiungere, in queste unità viene trattato anche il gas acido proveniente dal Sour Water Stripper (il gas da SWS è infatti più ostico da trattare a causa della presenza di NH₃).

Quando il carico alle unità aumenta, mediante l'integrazione di ossigeno (fino al 30%) all'aria utilizzata le linee A e D possono produrre fino a 23 t/d di zolfo.

La produzione totale massima delle unità è dunque di circa 76 t/d di zolfo.

Tutte le unità hanno un analizzatore sul tail gas che controlla l'afflusso di aria di combustione alle caldaie.

I quattro stream di tail gas sono poi trattati in un'unità SCOT: mediante un reattore catalitico, l'SO₂ ancora presente viene ridotta ad H₂S. A valle della sezione di reazione, c'è una colonna di lavaggio che utilizza una soluzione di MDEA come fluido per l'assorbimento delle tracce di H₂S nel gas trattato.

A questo punto, il gas ulteriormente lavato viene combusto ai fornelli I201 e I231 che lavorano in parallelo, ed i relativi fumi sono convogliati al camino 4 di Raffineria, che raccoglie anche i fumi di diverse unità dell'area Carburanti (Platformer, Unifiner 1).

Si riporta in Figura 1 uno schema semplificato della sezione di recupero Zolfo della Raffineria di Livorno.

Severino

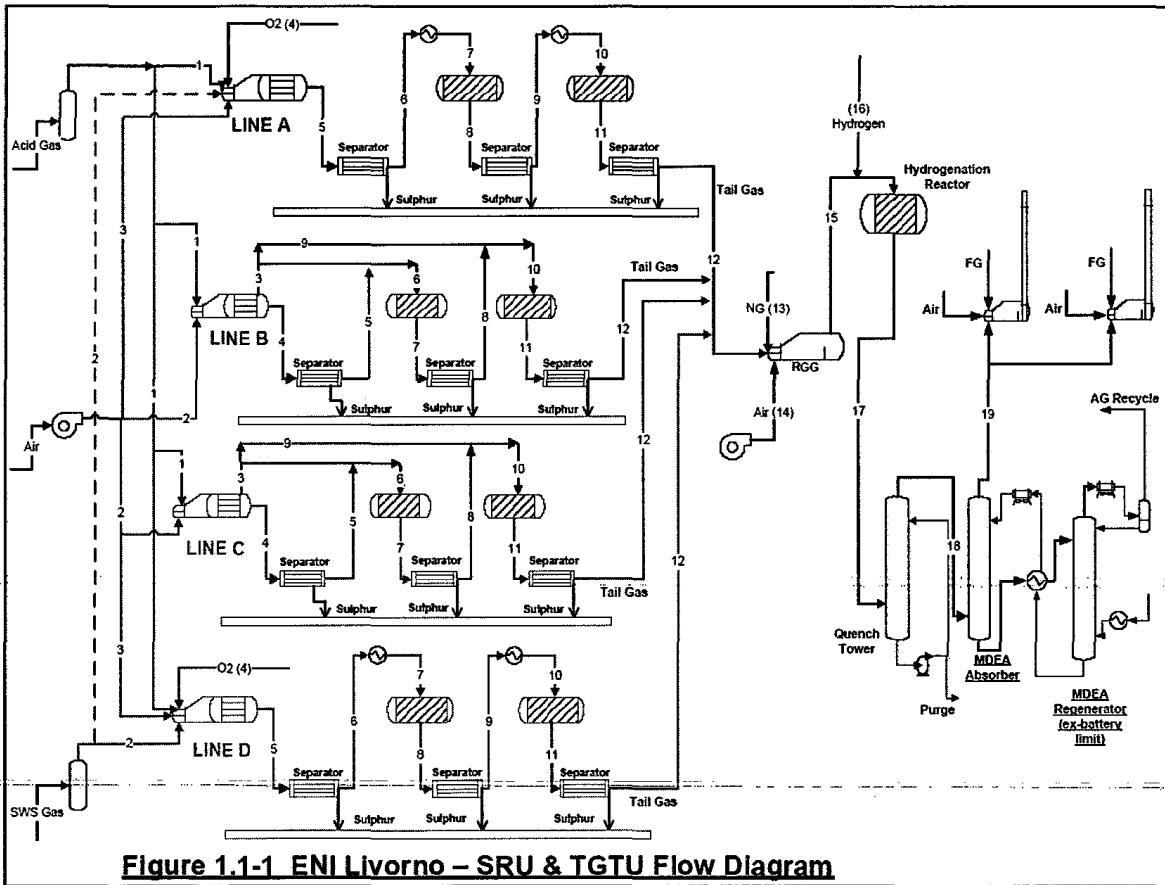


Figure 1.1-1 ENI Livorno - SRU & TGTU Flow Diagram

Figura 1

Acquarone

Eni S.p.A.

Divisione Refining & Marketing

Raffineria di Livorno

TECON/ASTEC/IN



Verifica del rendimento degli impianti

Nel gennaio 2010 è stato effettuato un survey sulle unità Claus e SCOT con l'ausilio della società Sulphur Experts, società leader nel settore a livello mondiale.

I tecnici Sulphur Experts hanno ripetutamente effettuato controlli e campionamenti sugli stream di impianto, sia sui Claus sia allo SCOT.

Il Piano di Monitoraggio e Controllo collegato all'autorizzazione AIA della Raffineria di Livorno prevede (pagg. 44-45) la verifica del rendimento di desolfurazione tramite le quantità di zolfo entranti ed uscenti dalle unità di recupero Zolfo.

Metodologia semplificata di verifica rendimento

Valutazione della concentrazione composti solforati in uscita

La serie storica dei dati a disposizione conferma una composizione media per il tail gas in ingresso all'unità SCOT pari a:

	% mol
H2	5,5497
Ar	0,9410
O2	0,0000
N2	86,9673
CH4	0,2212
CO	0,9046
CO2	2,8946
C2H6	0,0612
H2S	1,5842
COS	0,0221
C3H8	0,0060
SO2	0,7945
CS2	0,0497
C4H10	0,0022
C5H12	0,0006
C6H14+	0,0014

L'unità SCOT ha come scopo quello di ridurre tutte le specie solforate ad H2S: questo è reso possibile dall'ambiente riducente che si crea nella sezione di reazione grazie

Desnard

Eni S.p.A.

Divisione Refining & Marketing

Raffineria di Livorno

TECON/ASTEC/IN



all'introduzione di un gas ricco di idrogeno; la condizione di atmosfera riducente è controllata in continuo mediante un controllore di rapporto aria/idrogeno.

Si riporta di seguito la serie storica dei dati a disposizione per lo stream in uscita dal reattore SCOT: si vede che COS e CS₂ sono presenti in quantità ai limiti inferiori della rilevabilità dello strumento, e che tutta l'SO₂ che era presente in ingresso è stata convertita ad H₂S.

	% mol
H ₂	4,7700
Ar	0,9304
O ₂	0,0000
N ₂	87,6050
CH ₄	0,2446
CO	0,0222
CO ₂	3,9097
C ₂ H ₆	0,0412
H ₂ S	2,4659
COS	0,0022
C ₃ H ₈	0,0058
SO ₂	0,0006
CS ₂	0,0001
C ₄ H ₁₀	0,0018
C ₅ H ₁₂	0,0005
C ₆ H ₁₄₊	0,0009

Dalle analisi e dalle considerazioni riportate, si desume che per controllare il tenore di composti solforati provenienti dal complesso zolfo e presenti nelle emissioni al camino, l'unica specie da monitorare è l'H₂S in uscita SCOT, a monte fornetti.

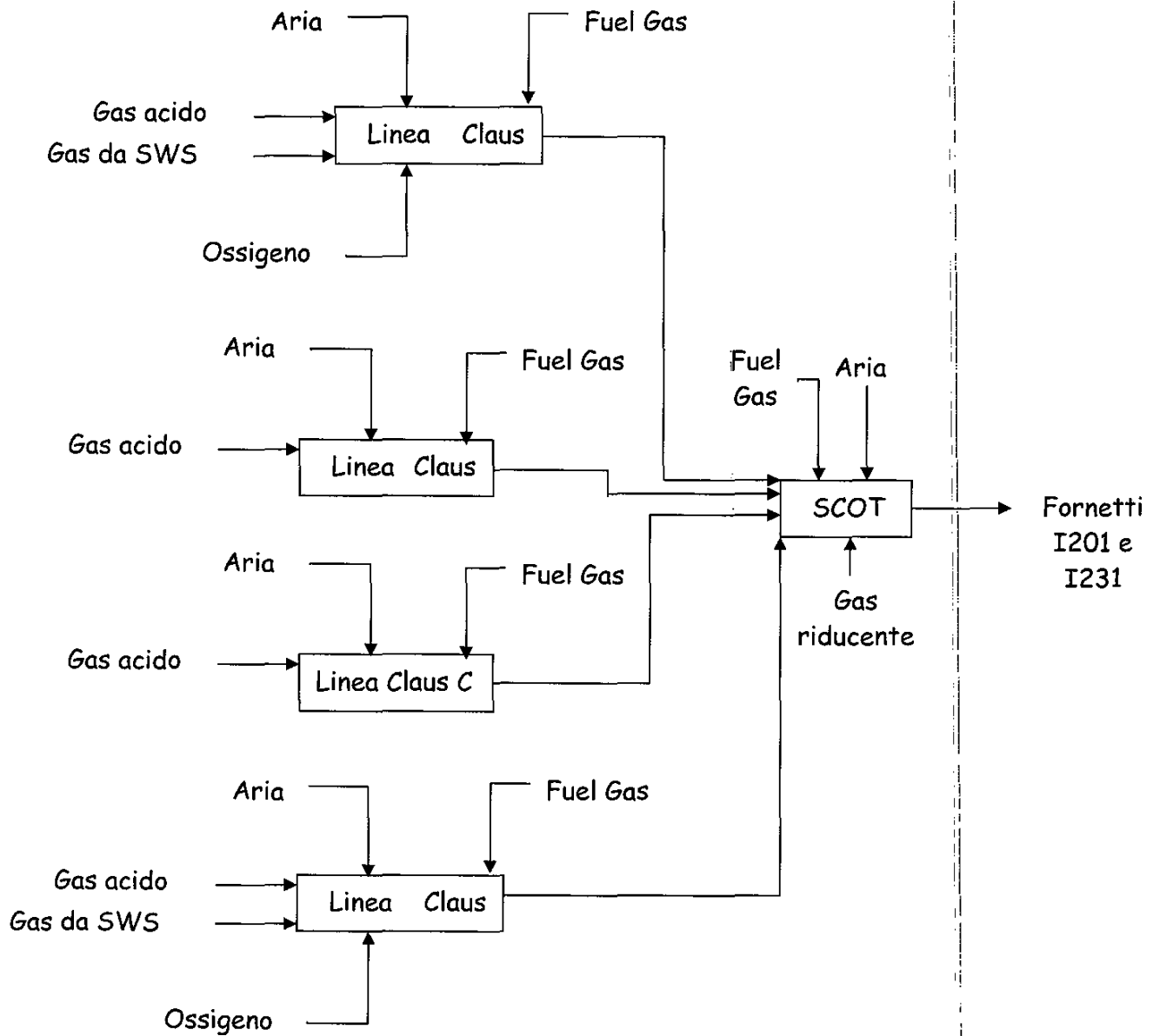
Valutazione della portata fumi

È possibile calcolare la portata di fumi in uscita, sono infatti misurati tutti gli stream in ingresso sia alle unità Claus sia allo SCOT: è possibile in questo modo effettuare un bilancio in peso sull'intero complesso zolfo, così da ricavare la portata ponderale dei fumi in uscita.

Zeolanda



Si riporta nello schema di seguito l'elenco degli stream in ingresso:



Scorcher



Per lo stream di gas riducente sono disponibili delle analisi storiche, mentre per il fuel gas viene effettuata una analisi cromatografica giornaliera.

Per ciascuno degli altri stream abbiamo a disposizione i dati storici di analisi, tramite cui possiamo ricavare dei valori molto attendibili di densità.

Si riportano di seguito le analisi medie ottenute per ciascuno stream, ed il corrispondente valore di densità.

% mol	Gas da MEA	Gas da SWS	Gas riducente	Fuel gas
H2	0,32	0,50	85,88	58,27
Ar	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	0,00	0,00	0,09	0,00
N2	0,02	1,55	0,20	0,28
CH4	0,08	0,15	5,18	7,94
CO	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2	2,39	0,63	0,00	0,05
C2H6	0,08	0,12	4,80	9,26
H2S	96,88	57,31	0,00	0,00
COS	0,00	0,00	0,00	0,00
C3H8	0,04	0,04	2,12	10,06
SO2	0,00	0,00	0,00	0,00
CS2	0,00	0,00	0,00	0,00
C4H10	0,04	0,04	1,45	11,77
C5H12	0,06	0,23	0,21	1,32
C6H14+	0,09	0,50	0,06	1,11
Densità (kg/Nm3)	1,520	1,209	0,257	0,782

In uscita dal complesso Claus + SCOT abbiamo un effluente gassoso che viene inviato ai fornetti I201 e I231 ed il prodotto finale.

Dunque, dato il totale ricavato come descritto sopra, la portata ponderale dell'effluente gassoso si può ricavare per differenza con lo zolfo prodotto.

Lo zolfo prodotto è stoccato dapprima in una vasca interrata rettangolare, e poi trasferito nell'unico serbatoio dedicato. Entrambi hanno installato un indicatore di livello, la cui misura è presente su DCS.

Tecon/astec

Eni S.p.A.

Divisione Refining & Marketing

Raffineria di Livorno

TECON/ASTEC/IN



Lo zolfo prodotto in continuo è misurabile mediante somma dei due delta livelli, conoscendo le caratteristiche geometriche del serbatoio e della vasca.

$$V_{\text{zolfo vasca}} = \Delta \text{Livello} \cdot \text{Lato}_1 \cdot \text{Lato}_2$$

$$V_{\text{zolfo serb}} = \Delta \text{Livello} \cdot \pi \cdot \frac{D^2}{4}$$

La densità assunta per lo zolfo liquido è pari a 1.819 kg/l.

A questo punto, per differenza tra la somma delle portate in ingresso e lo zolfo in uscita permette di ottenere la portata ponderale dei fumi.

Valutazione del rendimento

Il rendimento può a questo punto essere calcolato mediante la seguente formula:

$$\eta = 1 - \frac{M_{\text{fumi}} \times \text{ppmm}_{\text{H}_2\text{S}}}{M_{\text{fumi}} \times \text{ppmm}_{\text{H}_2\text{S}} + M_{\text{zolfo prod}}}$$

La concentrazione dell'H₂S nello stream di uscita SCOT, disponibile sotto forma volumetrica, può essere convertita in forma ponderale mediante l'utilizzo delle densità dell'H₂S stesso e dello stream di uscita dallo SCOT.

Per quanto riguarda lo stream di uscita SCOT, la densità può essere ricavata dalle analisi a disposizione, di cui si riporta di seguito la media: la variabilità di tale dato, infatti, considerando che quasi il 90% è composto da azoto, è sicuramente estremamente limitata.

	% mol
H ₂	5,5625
Ar	0,9075
O ₂	0,0000
N ₂	89,6241
CH ₄	0,2584
CO	0,0272
CO ₂	3,5490
C ₂ H ₆	0,0492
H ₂ S	0,0089
COS	0,0030

Scorcher



C3H8	0,0063
SO2	0,0000
CS2	0,0001
C4H10	0,0022
C5H12	0,0008
C6H14+	0,0012

Si assume per questo stream una densità di 1.213 kg/Nm³.

Frequenza di verifica proposta

L'effettuazione completa dei campionamenti sugli stream di impianto non è realizzabile internamente dalla Raffineria, dal momento che richiede know-how ed attrezzature specifici. Per questo motivo, la Raffineria effettua campagne periodiche di campionamento con Sulphur Experts (Performance Test), per le quali si propone una frequenza annuale.

L'unica misura di campo necessaria per la valutazione del rendimento come da metodo teorico esposto nei paragrafi precedenti è il tenore di H₂S presente sullo stream in uscita dall'assorbitore amminico dello SCOT.

Questa misura è possibile effettuarla, si propone con cadenza quindicinale, mediante fiala Draeger sullo stream in uscita dalla testa dell'assorbitore dello SCOT. La misura fornita è in ppmv.

L'utilizzo del metodo proposto prevede che nel periodo considerato non ci siano carichi di autobotti di zolfo; per questo motivo, si propone di effettuare il campionamento mediante fiala Draeger il lunedì prima dell'inizio del carico autobotti, e di prendere dunque in considerazione il fine settimana come periodo su cui valutare la produzione di zolfo.

A tutela del mantenimento dell'efficienza del sistema tra una verifica analitica e la successiva, sono monitorati i parametri di processo significativi.

I più importanti al fine di mantenere inalterata l'efficienza globale sono:

- Temperatura di ingresso reattore SCOT
- Rapporto aria / gas riducente in ingresso a SCOT

Deoanni

Eni S.p.A.

Divisione Refining & Marketing

Raffineria di Livorno

TECON/ASTEC/IN



In caso si rilevi uno scostamento significativo nei parametri sopra riportati, verrà aumentata la frequenza di monitoraggio al fine di verificare che sia comunque rispettata l'efficienza.

Parametri operativi valutati

- Temperatura di ingresso reattore SCOT: lo strumento monitorato è il C68TIC02A. Il valore normale è di circa 240°C, ed è da ritenersi una normale variazione di impianto ogni oscillazione di $\pm 8^\circ\text{C}$ intorno a tale valore.
- Rapporto aria / gas riducente in ingresso a SCOT: lo strumento monitorato è il C68FFC06. Il valore normale è di circa 0,93, ed è da ritenersi una normale variazione di impianto ogni oscillazione di $\pm 0,05$ intorno a tale valore. La cosa importante è che tale rapporto sia inferiore ad 1, per garantire le condizioni sub stechiometriche al reattore dello SCOT.

La Raffineria manterrà a disposizione un registro con i valori di media oraria di tali strumenti, su cui saranno riportati anche i valori analitici ottenuti in corrispondenza dei controlli effettuati.

Scorvanti



Allegato B

Valutazione rendimento recupero zolfo Caso reale

Eni S.p.A.
 Divisione Refining & Marketing
 Raffineria di Livorno
 TECON/ASTEC/IN



VALUTAZIONE RENDIMENTO RECUPERO ZOLFO CASO REALE

Livorno, Aprile 2011

Periodo scelto

Date le condizioni di stabilità di funzionamento delle unità di recupero zolfo, e l'assenza di caricazione di autobotti nel periodo, il momento scelto per la valutazione del rendimento è sabato 26 marzo 2011.

Verifica del rendimento

Si riportano di seguito i valori operativi necessari al calcolo del rendimento, valutato secondo quanto previsto dall'apposita procedura approntata dalla Raffineria. Nel corso della domenica mattina è stata effettuata la misurazione del tenore di H₂S sull'effluente SCOT verso i fornetti, che ha dato come risultato 95 ppm_{vol}.

$$\eta = 1 - \frac{M_{\text{fumi}} \times \text{ppmm}_{\text{H}_2\text{S}}}{M_{\text{fumi}} \times \text{ppmm}_{\text{H}_2\text{S}} + M_{\text{zolfo prod}}}$$

Massa zolfo prod Serbatoio				
Livello iniziale =	16,45	%	Altezza zolfo prodotto =	0,96 cm
Livello finale =	17,03	%		
Vasca				
Livello iniziale =	22,76	%	Altezza zolfo prodotto =	6,63 cm
Livello finale =	26,78	%		
V zolfo =	2,66	m ³		
M zolfo prod =	4,83	t		

Massa fumi			Densità (kg/Nm ³)		
Mea 1	1014,18	Nm ³ /h	1,52	= kg	1541,55
Mea 2	821,69	Nm ³ /h	1,52	= kg	1248,96
SWS	0,00	Nm ³ /h	1,21	= kg	0,00
Aria linea A	813,64	Nm ³ /h	1,29	= kg	1046,37

Storvick

Eni S.p.A.

Divisione Refining & Marketing

Raffineria di Livorno

TECON/ASTEC/IN



Aria linea B	905,80	Nm3/h	1,29	= kg	1164,89
Aria linea C	1038,95	Nm3/h	1,29	= kg	1336,12
Aria linea D	674,31	Nm3/h	1,29	= kg	867,18
Ossigeno linea A	82,90	Nm3/h	1,43	= kg	118,30
Ossigeno linea D	67,35	Nm3/h	1,43	= kg	96,10
Fuel Gas linea A	0,86	Nm3/h	0,56	= kg	0,49
Fuel Gas linea B	0,00	Nm3/h	0,56	= kg	0,00
Fuel Gas linea C	8,57	Nm3/h	0,56	= kg	4,83
Fuel Gas linea D	1,89	Nm3/h	0,56	= kg	1,07
Fuel Gas SCOT	27,65	Nm3/h	0,56	= kg	15,60
Aria SCOT	437,03	Nm3/h	1,29	= kg	562,04
Gas riducente SCOT	27,89	Nm3/h	0,26	= kg	7,17

ppmv H2S fumi = 95 ppm volume = 118,4589 ppm peso
Totale ingresso = 8,010655 t
M fumi = 3,177081 t

Rendimento = 99,99221 %

Conclusion

Il rendimento registrato è superiore a 99,99%.

Acquaroli