

Ciente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 1 di 27		

**SPECIFICA DI DETTAGLIO  
PER  
IL MONITORAGGIO RENDIMENTO IMPIANTI RECUPERO ZOLFO  
SRU/TGTU  
RAFFINERIA SARPOM  
TRECATE**

**ATTENZIONE**

Ing. Matia Mazzocco  
Ing. Paolo Rossi  
Ing. Paolo Monza

1	Emissione finale	Gallo	SS	Salvaggio	09/09/21
0	Emissione per commenti	Gallo	SS	Salvaggio	13/08/21
Rev.	Descrizione	Prep.	Verif.	Approv.	Data

Ciente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 2 di 27		

## TABELLA DEI CONTENUTI

1.0	INTRODUZIONE.....	3
2.0	BASE DELLO STUDIO per la RAFFINERIA SARPOM .....	4
3.0	PROTOCOLLO DI CALCOLO E MONITORAGGIO .....	6
3.1	INTRODUZIONE.....	6
3.2	FORMULE DI CALCOLO RENDIMENTO DI RECUPERO ZOLFO RAFFINERIA SARPOM .....	8
3.2.1	Compensazione STRUMENTI DI MISURA .....	10
3.2.2	INCERTEZZA MISURA.....	12
3.2.3	Determinazione Analitiche DEGLI STREAM DI PROCESSO.....	13
3.3.3	CALCOLO DEL FLUSSO WET e del FLUSSO drY .....	15
3.3.4	CALCOLO PER LA DETERMINAZIONE DEI FLUSSI IN USCITA da SRU/TGTU.....	17
4.0	MODELLO PER LA DETERMINAZIONE DELLA PORTATA IN USCITA T3903.....	18
4.1.1	DATI DI MARCIA ED ASSETTO CONSOLIDATO .....	19
4.1.2	SIMULAZIONI DI PROCESSO SRU/TGTU .....	20
4.2	Procedura di Calcolo da Implementare a DCS.....	26
4.3	INTERVENTI DI MANUTENZIONE E INSTALLAZIONE NUOVI ITEM .....	26
4.4	COMMISSIONING .....	27
4.5	VALIDAZIONE.....	27
4.6	ALLEGATI.....	27

Cliente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 3 di 27		

## 1.0 INTRODUZIONE

L'obiettivo del presente studio è quello di realizzare le specifiche e la metodologia di calcolo per la definizione di un sistema di calcolo per la determinazione del rendimento del recupero zolfo di Raffineria per gli impianti:

- SRU Unit 3800: Unità di conversione Gas Acidi in Zolfo liquido;
- TGTU Unit 3900: Unità di recupero composti solforati dal gas di coda impianto U3800;

Gli Impianti U3800 e U3900 convertono i composti solforati gassosi provenienti da altri impianti di produzione del sito, in zolfo liquido che viene stoccato e poi venduto.

Il Protocollo di Calcolo e Monitoraggio Rendimento Zolfo per la Raffineria SARPOM di Trecate entrerà a far parte integrante del "Sistema Integrato per la Gestione della Produzione e Controllo della Raffineria SARPOM e del Sistema Integrato per la Gestione delle Emissioni Ambientali" di cui la Raffineria SARPOM è già dotato. In particolare, tale documento, si propone di fornire elementi, poi approfonditi nelle diverse procedure di Sistema, in relazione a:

- Tipologia e caratteristiche delle fonti/flussi di combustibile;
- Rispetto dei livelli di approccio indicati nella normativa applicabile per ciascuna fonte/flusso di combustibile censito;
- Censimento degli strumenti attualmente disponibili e determinazione dei livelli di accuratezza, ivi compreso il calcolo dell'accuratezza composita derivante da stime indirette del dato di attività; Assegnazione di un fattore di stima conservativa dell'incertezza di calcolo ( +/- 5%) nel caso in cui le informazioni sulla strumentazione siano insufficienti;
- Caratterizzazione qualitativa degli stream di processo con riferimento a piani analitici e attività di laboratorio;
- Valutazioni tecniche e modalità di monitoraggio alternative adottate per garantire un elevato livello di accuratezza, laddove si dovesse evidenziare inapplicabilità dei livelli di approccio indicati dalla normativa;

Lo scopo del Protocollo di Monitoraggio per il monitoraggio in continuo del rendimento degli impianti SRU/TGTU è quello di:

- Calcolare (come media oraria) il Rendimento di Conversione e Recupero dello zolfo della Raffineria in accordo con allegato M dell'ISPRA e successive revisioni;
- Verificare che i valori di recupero siano in linea con i rendimenti minimi ammessi dal Sistema di Gestione Ambientale e dai limiti di legge;
- Memorizzare per un lungo periodo i valori del rendimento e i parametri previsti dal sistema di calcolo per ogni stream di processo significativo ai fini della produzione di composti solforati;
- Consentire una facile analisi a posteriore sui dati di recupero e sui dati di partenza utilizzati per il calcolo;

Gli obiettivi del Protocollo di Monitoraggio sono raggiunti attraverso la realizzazione di una procedura di calcolo che prevede di:

- Utilizzare metodi di calcolo standard in linea con i criteri e le normative di riferimento, facilmente riconfigurabili per la determinazione di una incertezza accettabile a partire dalle informazioni già disponibili dei database della Raffineria;
- Integrare il calcolo del Rendimento con il processo di validazione e riconciliazione già in essere nello Stabilimento SARPOM;

Ciente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	SGS
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 4 di 27		

Il modulo di calcolo per garantire risultati congruenti, efficaci e robusti dal punto di vista numerico, richiede procedure di controllo e verifica funzionale periodica relativamente agli strumenti di misura del loop di calcolo. Inoltre, sarà necessario aggiornare periodicamente alcuni dati di processo che caratterizzano la qualità dei combustibili e degli stream di processo degli Impianti SRU/TGTU. E' possibile elencare in maniera sintetica che i contenuti minimi di un programma di controllo e verifica riguarderanno:

- Elementi di misura degli streams di processo coinvolti nelle Unità SRU/TGTU;
- Dati di composizione per ogni stream di processo utilizzato come fonte in ingresso e in uscita all'SRU/TGTU (composizione, umidità, PCI e stechiometrico richiesto, fattore di ossidazione);
- Valutazione e determinazione di possibili inquinanti (NOx, CO, SOx);
- Calcolo del Rendimento istantaneo, consuntivo e di target;

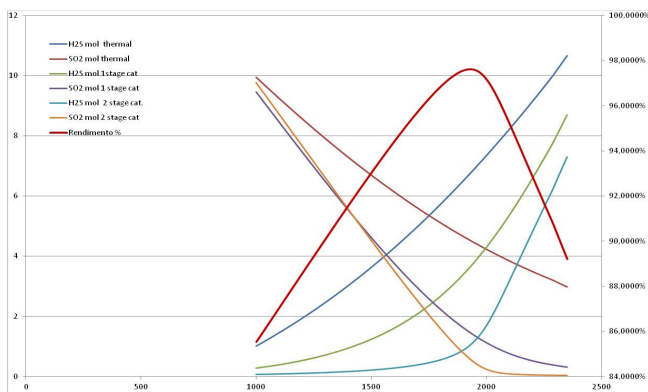
Nelle sezioni tecniche dello Studio sono sviluppati tutti i criteri, le assunzioni e le validazioni del modello di calcolo e la gestione del protocollo di calcolo. Le specifiche prodotte dallo studio permettono l'implementazione del modello di calcolo al DCS dell'impianto per il controllo puntuale del rendimento di recupero. Inoltre, al fine di rendere il modello aggiornabile e puntuale nell'ultima parte dello studio sono stati individuati degli interventi di miglioramento impiantistico da realizzare per rendere il sistema compliance con le normative di riferimento per il calcolo dell'incertezza e dell'affidabilità.

## 2.0 BASE DELLO STUDIO PER LA RAFFINERIA SARPOM

La Raffineria SARPOM di Trecate presenta una unità di processo per il recupero dello zolfo (SRU U3801) dai gas acidi provenienti dagli impianti di desolforazione e di strippaggio delle acque acide di Raffineria.

L' Impianto U3800 è costituito da uno stadio termico nel quale attraverso l'ossidazione parziale del gas acido viene convertito termodinamicamente circa il 70-75% del volume complessivo del gas acido ingresso in zolfo liquido che viene condensato e recuperato nella sezione finale della fornace. Il calore recuperato produce vapore a media pressione che viene riutilizzato nei circuiti di raffineria. La conversione viene ulteriormente incrementata al 95%-97% attraverso l'utilizzo di due stadi catalitici che attraverso riscaldamento indiretto e successiva condensazione assicurano la massima conversione termodinamica/cinetica. Anche in questo caso lo zolfo liquido prodotto viene condensato e separato dal gas esausto in ciascuna sezione di condensazione delle sezioni catalitiche. La massima efficienza di recupero viene garantita sia nella sezione termica che nella sezione catalitica dal controllo delle temperature di combustione e dalle temperature in ingresso ai letti catalitici.

Sullo stream gassoso in uscita dalla linea SRU U3800 è posto un analizzatore in continuo che calcola e assicura il massimo rendimento di conversione della linea zolfo con un rapporto  $H_2S / SO_2$  di 2:1.



Cliente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	SGS
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 5 di 27		

**Fig. 1.0** Curva massimo Rendimento SRU U3800

L'analizzatore viene controllato e tarato con bombole di gas standard con una miscela di gas certificata e rappresentativa. La frequenza di tale operazione risulta elevata perché è di fondamentale importanza evitare derive della misura dei analizzatori in modo da garantire la massima efficienza della conversione. Pertanto, il valore di concentrazione di H<sub>2</sub>S e SO<sub>2</sub> sul tail gas è affidabile ed è utilizzato per regolare l'aria di ossidazione dell'acid gas.

I flussi di alimentazione ( INPUT) di gas acido alle sezione termica sono le seguenti:

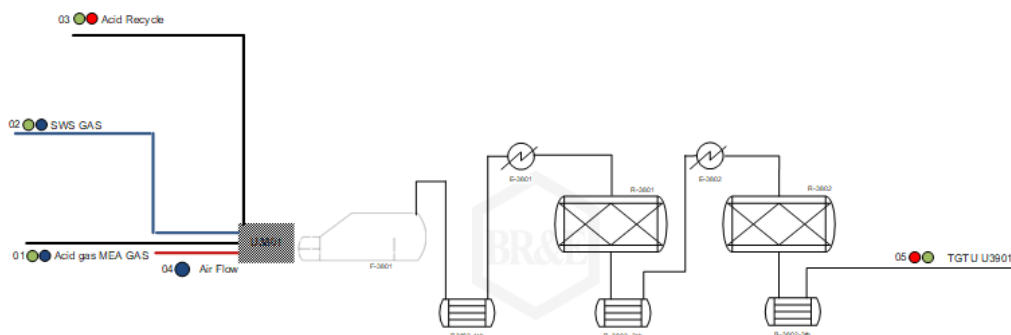
- Acid Gas MEA GAS che costituisce la corrente principale di gas acido;
- SWS Gas (Sour Water Stripper);
- Recycle Acid Gas proveniente dal Rigeneratore Amminico della sezione TGTU U3900;

Completano gli stream di ingresso il Fuel Gas di Preriscaldamento alla linea zolfo (normalmente chiuso durante la marcia normale) e l'Aria di Processo suddivisa in due stream MAIN e SPLIT per garantire il massimo controllo di processo.

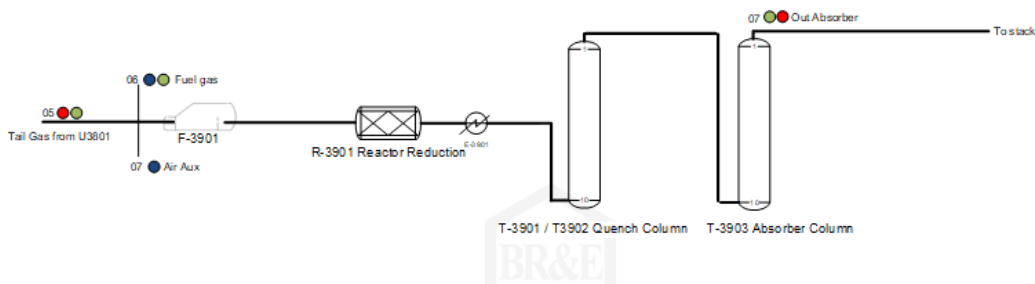
Il Tail Gas in uscita dallo stream SRU U3800 viene inviato all'unità (TGTU Treatment Gas Tail Gas Unit) per la conversione e successivo recupero dei composti solforati che non sono stati trasformati in zolfo elementare.

L'unità è costituita da due sezioni:

- Sezione di Conversione Catalitica
- Sezione di Assorbimento/ Lavaggio Gas H<sub>2</sub>S



**Fig 2.0** Schema Generale Alimentazioni Impianti Claus U3800



**Fig 3.0** Schema Generale TGTU U3900

Cliente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 6 di 27		

Nella Sezione di Conversione Catalitica, il Tail Gas opportunamente riscaldato e arricchito con H<sub>2</sub> subisce nel reattore di Riduzione la trasformazione della SO<sub>2</sub> residua in H<sub>2</sub>S. Nella sezione successiva, dopo il raffreddamento e la rimozione della condensa in eccesso, il gas viene lavato in una colonna con un solvente amminico che rimuove l'H<sub>2</sub>S. Il Tail Gas lavato viene inviato all'inceneritore termico per l'ossidazione delle tracce dei composti non recuperati. L'inceneritore Termico brucia Fuel Gas in eccesso di aria per portare la temperatura a livelli tali (>850 °C) da garantire l'ossidazione di tutte le specie presenti nel Tail Gas. Le condizioni di design dell'Inceneritore Termico sono tali da garantire l'ossidazione completa del gas proveniente direttamente dalla SRU U3800 senza la successiva fase di recupero nell'unità TGTU. Sull'Inceneritore Termico è prevista l'installazione di una cabina di analisi di tipo CEMS con misuratore di portata fumi e analizzatore in continuo di ossigeno, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>.

L'inceneritore termico di Raffineria è stato dimensionato per trattare nella sua interezza il TAIL GAS proveniente dalla linea zolfo. La massima portata in ingresso proveniente dall'impianto SRU in caso di blocco della sezione TGTU è pari a circa 10.000 Nm<sup>3</sup>/h. Il dimensionamento dell'inceneritore permette di ossidare dunque tutto l'H<sub>2</sub>S presente nello stream che ha una concentrazione massima di riferimento di 0.7%mol su base dry.

In queste condizioni di marcia è garantito dal costruttore l'abbattimento dell'H<sub>2</sub>S sotto i 5 ppm purchè la temperatura sia superiore agli 850 °C. Lo studio non riguarderà questa condizione di marcia per il calcolo del rendimento in quanto non è una condizione di marcia normale, né un assetto sostenibile per la Raffineria SARPOM. Tale assetto di marcia è da intendersi come assetto temporaneo /avviamento o fermata e per blocco spurio della sezione TGTU.

La base di calcolo pertanto riguarderà un assetto di marcia costituito da impianto SRU in marcia regolare con AG, AG di riciclo proveniente dal rigeneratore del Flexsorb e SWS. Impianto TGTU accoppiato regolarmente con circolante amminico

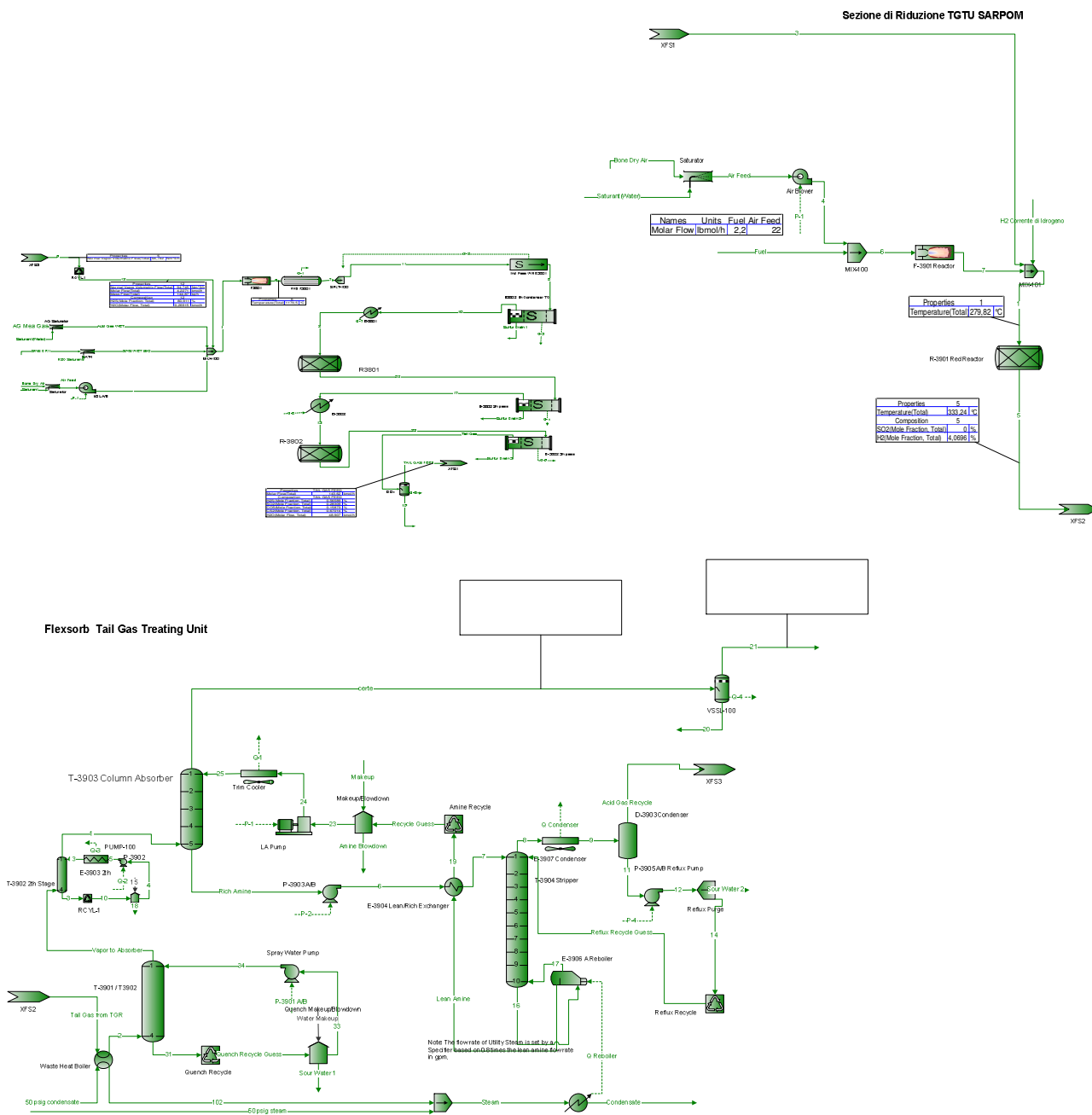
### 3.0 PROTOCOLLO DI CALCOLO E MONITORAGGIO

#### 3.1 INTRODUZIONE

Nelle seguenti sezioni dello studio sono discusse e mostrate tutte le assunzioni, le formule e le analisi numeriche per la determinazione e messa appunto del protocollo di calcolo. Il Protocollo è in linea con quanto previsto dalle best practices per la riconciliazione dei bilanci di materia. Il modello di calcolo viene validato attraverso scenari di simulazione con programmi specifici che valutano l'incertezza metodica.

Al fine di garantire la massima coerenza dei dati è stato realizzato un modello dell'impianto che per la natura del processo (ossidazione parziale) permette di simulare numericamente in maniera ottimale il gli impianti di processo e di calcolare tutti i parametri fisico-chimici, le composizioni e di redigere bilanci di materia e di energia sugli streams di processo e su ciascuna sezione di impianto. Il modello di simulazione è stato realizzato consultando i dati di progetto di ciascuna apparecchiatura di processo e i vari assetti di progetto sono stati verificati con i risultati del modello di simulazione. Il modello è molto flessibile ed è possibile simulare tutte le variazioni delle principali variabili di processo. Sulla base delle analisi fornite da un laboratorio di analisi è possibile aggiornare la composizione dei gas in ingresso all'impianto o degli stream ancillare e di affinare o modificare il risultato della simulazione in base al cambiamento di assetto della Raffineria.

Ciente Raffineria SARPOM Treccate srl	Comm. Ciente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	SGS
Impianto Raffineria	Località Treccate (PV)	SGS ITALIA	Rev.01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 7 di 27		



**Fig. 4.0** Modello SRU U3800 r TGTU U3900 realizzato con Promax 5.0

I dati di output delle simulazioni (circa 300 casi simulati) hanno permesso di determinare un modello numerico che permette di calcolare la portata e la composizione del gas in uscita dalla colonna T3903, diretta all'inceneritore, e di determinare il rendimento complessivo. Il modello numerico è basato su curve parametriche.

Si rimanda alle sezioni successive dello studio i dettagli e gli schemi di calcolo.

Ciente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 8 di 27		

### 3.2 FORMULE DI CALCOLO RENDIMENTO DI RECUPERO ZOLFO RAFFINERIA SARPOM

Secondo quanto previsto dalle linee guida previste per la realizzazione dei bilanci di materia ed energia per sistemi complessi il calcolo del Rendimento sul Recupero zolfo viene effettuato secondo al seguente formula:

$$\text{Rendimento di Conversione} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n [R_i] [\sum_j^m \alpha_j C_{Ri,j}^S]}{\sum_{i=1}^n [P_i] [\sum_j^m \beta_j C_{Pi,j}^S]}$$

**Eq. 1.0**

dove

R<sub>i</sub> – Flussi di materia in ingresso dry

P<sub>i</sub> – Flussi di materia in uscita dry

C<sub>R,i</sub><sup>S</sup> – Concentrazione molare/volumetrica della specie solforata dello stream in ingresso

α<sub>j</sub> – Fattore di conversione stechiometrico della specie solforata

C<sub>P,i</sub><sup>S</sup> – Concentrazione molare/volumetrica della specie solforata dello stream in uscita

β<sub>j</sub> – Fattore di conversione stechiometrico della specie solforata

Per il calcolo del rendimento si considerano i flussi degli streams di processo come flussi dry. L'aliquota di H<sub>2</sub>O viene calcolata in funzione dei dati di temperatura e pressione secondo la curva sperimentale di equilibrio. La ragione di tale assunzione dipende dal fatto che le concentrazioni delle specie sono su base secca e che in ogni caso i flussi coinvolti provengono da apparecchiature di separazione a stadi di equilibrio dove il contenuto di acqua è in equilibrio di saturazione.

Per ogni flusso di materia in ingresso all'Impianto SRU in fase gassosa viene calcolato l'ammontare di zolfo elementare equivalente e rapportato alle quantità in uscita dall'impianto e che vengono inviate all'inceneritore termico.

In particolare, per l'impianto SRU U3800 i flussi di materia in ingresso sono i seguenti:

- Acid Gas Main [Nm<sup>3</sup>/h]
- SWS Acid Gas [Nm<sup>3</sup>/h]
- Acid Gas Recycle [Nm<sup>3</sup>/h]
- Portata di Aria Complessiva [Nm<sup>3</sup>/h]

Per ogni flusso di alimentazione si prevede la memorizzazione dei seguenti valori:

- Portata volumetrica oraria
- Temperatura [°C]
- Pressione [bar(g)]
- Portata massica calcolata [kg/h]

Per quanto riguarda invece il flusso di materia in uscita si considera il flusso in uscita dall'inceneritore termico per il quale si prevede la memorizzazione dei seguenti valori:

- Portata volumetrica oraria [Nm<sup>3</sup>/h]
- Temperatura [°C]
- Pressione [bar(g)]
- Portata massica calcolata [kg/h]

Ciente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 9 di 27		

I flussi ancillari di gas Fuel Gas e Idrogeno presenti nell'unità SRU/TGTU saranno considerati minori e ininfluenti a livello di calcolo in quanto la portata massica è inferiore a livello di rilevanza.

Inoltre, la qualità del gas ancillari presenta una concentrazione di composti solforati talmente bassa da non influenzare significativamente il calcolo del rendimento sul recupero zolfo.

Sono stati individuati tutti gli strumenti di misura per la determinazione del bilancio di materia complessivo dell'unità SRU U3800 e TGTU U3901.

Descrizione	Amine acid gas total	Amine acid gas lateral	Amine acid gas direct	TGU Acid gas	Fuel gas	SWS Acid Gas	Spent gas to incinerator	Main air
Nome strumento	FI-3809	FI-3821	FI-3816	TGF032	FR-3813	FL-3812	TGF018	FI-3818
Nome a TDC	S2F109	S2F021	S2F016	TGF032	S2F013	S2F112	TGF018	S2F018
Diametro interno (mm)	154,05	102,28	154,05	146,33	49,26	77,94	482,6	260,34
Fondo scala (Nm <sup>3</sup> /h)	2600	850	2600	210	500	840	12,95 (km <sup>3</sup> /h)	5500
Diametro orifizio (mm)	108,9	55,43	109,5	50,3	24,585	41,061	Venturi 332,5	176,506
Taratura dp Cell (mmH <sub>2</sub> O)	662,5	1270	664	127	2500	423	100	450
Compensato a TDC	S2F109	S2F021	S2F016	Non compensato	S2F013	S2F112	Non compensato	Non compensato
Pressione upstream	0.83 (bar)	1.8 (kgf/cm <sup>2</sup> -a)	0.78 (bar)	0.85	1.8 barg	0.96 barg	0.02 barg	0.57
Temperatura	49	49	49	49	38	49	49	76
MW	34,14	34,1	34,14	34,14	10.37 (calcolata)	25,22	27,4	28,63
Viscosità	0,012	0,025	0,012	0,013	0,015	0,02	0,017	-
Pressione di riferimento (se presente)	S2P112	S2P112	S2P112	TGP030	S2P081	S2P043	TGP010	S2P035
Range	0-3.5	0-3.5	0-3.5	-	0-6	0-4	-	-
Temperatura di riferimento	S2T080	S2T080	S2T080	TGU044	S2u081	S2u082	TGU024	S2T012
Range	0-100	0-100	0-100	-	0-100	0-200	-	-

**Tabella 1.0** Lista Strumenti di Misura

In Tabella 1.0 sono riportati le flange di misura e i dati degli strumenti che saranno utilizzati per il calcolo del bilancio di materia online. Ciascun misuratore di portata è dotato di trasmettitore di portata a DCS ed il valore di portata è misurato in Nm<sup>3</sup>/h. Sono presenti inoltre strumenti di misura in temperatura e pressione per la compensazione del valore del valore misurato.

I dati del rendimento calcolato saranno validi se le seguenti variabili di stato non presentano anomalie:

- Temperatura ingresso Reattore di Riduzione > 150 °C
- H<sub>2</sub> Uscita Colonna Quench > 3%mol
- Temperatura uscita Colonna T3903 < 70 °C
- Rapporto TAIL GAS < 0.1 or > 10

Si tratta di variabili di processo che hanno una influenza importante sulla conversione processo.

Inoltre, tutte le valvole di alimentazione dovranno essere OPEN e le valvole di controllo delle sovrappressioni a monte degli impianti SRU dovranno essere CLOSED per almeno 1h, in modo da non inficiare il calcolo online per aperture spurie.

Cliente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 10 di 27		

### 3.2.1 COMPENSAZIONE STRUMENTI DI MISURA

Le misure di portata volumetrica di norma non sono compensate per temperatura e pressione rispetto alle condizioni di progetto. Dunque limitatamente ai gas sarà necessario utilizzare una formula di compensazione che in funzione dell'equazione dei gas può essere generalizzata come segue:

$$Z = \frac{P V}{n R T}$$

dove

P- Pressione Assoluta del gas [bar]

V- Volume Occupato dal gas [Nm<sup>3</sup>/h]

n- numero di moli del gas [kmol]

R- Costante universale dei gas

T- Temperatura assoluta del gas [°K]


Z- fattore di compressibilità del gas che risulta coincidente con quello di progetto

Composizione	PM
H <sub>2</sub> O(*)	18,02
Hydrogen	2,01
Carbon Dioxide	44,01
Methane	16,04
Ethane	30,07
ethylene	28,05
Propane	44,10
Propylene	42,08
H <sub>2</sub> S	34,10
Isobutane	58,12
n-Butane	58,12
Propadiene	40,03
Acetylene	26,04
Trans-2-Butene	56,11
1-Butene	56,11
Iso-Butylene	56,11
Cis-2-Butene	56,11
Isopentane	72,15
n-Pentane	72,15
Oxygen	16,00
Argon	39,95
Nitrogen	14,01
1,3-Butadiene	54,09
Carbon Monoxide	28,01
Trans-2-Pentene	70,13
2-Methyl-2-Butene	70,13
1-Pentene	70,13
Cis-2-Pentene	70,13
n-Hexane	86,18
SO <sub>2</sub>	64,07
COS	60,07
CS <sub>2</sub>	76,14
C <sub>6</sub>	78,00
NH <sub>3</sub>	17,03

**Tabella 2.0** Tabella Pesì Molecolari Gas

Il peso molecolare della miscela sarà dato da:

$$PM_{gas} = \frac{\sum PM_i y_i}{\sum PM_i} \quad \text{Eq. 2.0}$$

Ciente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 11 di 27		

In Tabella 2.0 sono mostrati i Pesi molecolari delle specie gassose presenti negli stream gassosi degli impianti SRU/TGTU.

Esprimendo il numero di moli in funzione della massa M e del peso molecole PM si ha la seguente formula:

**Eq 3.0**

$$Z = \frac{P V PM}{M R T}$$

**Eq 4.0**

$$\rho = \frac{P PM}{Z R T}$$

Indicando rispettivamente con  $P_{op}$ ,  $PM_{op}$ ,  $T_{OP}$  pressione, peso molecolare e temperatura assoluta nelle condizioni operative ( registrate dagli strumenti di misura in linea) e con  $P_p$ ,  $PM_p$ ,  $T_P$  le corrispondenti grandezze relative alle condizioni di progetto della flangia, dato che R è una costante e che si suppone che Z non vari passando dalle condizioni di progetto alle condizioni operative si ha che :

**Eq 5.0**

$$M_{OP} = \sqrt{\frac{T_P PM_{OP} P_{OP}}{T_{OP} PM_P P_P}} M_P$$

Per passare da portata volumetrica non compensata in Nm<sup>3</sup>/h a portata in massa non compensata basterà utilizzare il peso molecolare di progetto con la seguente formula se non è disponibile il peso molecolare del gas misurato.

**Eq 6.0**

$$Mp = \frac{PMp}{Vp / 22414}$$

La temperatura e la pressione di compensazione vanno espresse in gradi K e in bar assoluti.

La compensazione di flange di misura è utilizzata nel caso in cui le portate presenti al DCS non sono compensate correttamente per pressione e temperatura. La frequenza di compensazione sarà la stessa di quella di acquisizione delle variabili al DCS.

La portata compensata per temperatura, pressione e peso molecolare di un gas è calcolata come:

**Eq 7.0**

$$F_C = \sqrt{\frac{(P+1.013)}{(P_P+1.013)} \frac{(T_P+273.15)}{(T+273.15)} \frac{PM}{PM_P}} C_F F_{SC}$$

Ciente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 12 di 27		

dove i coefficienti dell'equazione hanno il seguente significato:

Fc - Portata Compensata [Nm<sup>3</sup>/h]

Fsc - Portata non compensata o parzialmente compensata a DCS [Nm<sup>3</sup>/h]

P - Pressione di linea [bar(g)]

Pp - Pressione di progetto dello strumento di portata [bar(g)]

T - Temperatura di linea [°C]

Tp - Temperatura di progetto [°C]

PM – Peso Molecolare di progetto

PMp – Peso Molecolare calcolato da analisi

C<sub>F</sub> – Fattore di conversione

Quando la portata non compensata è in Nm<sup>3</sup>/h per passare in ton/h il coefficiente di compensazione sarà calcolato come segue:

$$\text{Eq 8.0} \quad C_F = \frac{PMp}{22414}$$

La procedura di calcolo tiene conto delle formule e dei tag presentati nell'**Allegato C**, nel quale vengono dichiarate tutte le variabili indipendenti e le costanti per implementare a DCS le modifiche software e la realizzazione di una pagina grafica dedicata con il calcolo del rendimento.

### 3.2.2 INCERTEZZA MISURA

Gli strumenti di misura che concorrono al bilancio di materia sono stati dichiarati in Tabella 1.0. Per tali strumenti è necessario valutare il livello di accuratezza e definire un programma di manutenzione e taratura adeguato al fine di evitare possibili deviazioni delle misure.

Per determinare l'accuratezza di uno strumento sarà necessario verificare l'intera catena della misurazione. L'elemento primario di misura della portata è generalmente la base di riferimento per il calcolo della catena degli errori. Per la tipologia di impianto e di stream oggetto dello studio, troviamo installati elementi passivi che generano un dP e che sono inseriti direttamente sulla linea di processo (orifizio calibrato o flangia tarata). Per completare inoltre tale valutazione sarà necessario determinare anche l'accuratezza rispettivamente degli elementi di misura della pressione differenziale e degli strumenti di compensazione in temperatura e pressione inclusi gli eventuali trasmettitori di segnale a DCS.

Pertanto, si assume che per il calcolo della accuratezza per ogni singolo stream è possibile utilizzare la seguente formula, nella quale l'incertezza complessiva è data da:

$$\varepsilon_{tot,i} = \sqrt{\varepsilon_{F,i}^2 + TPE_{PDT,i}^2/4 + \varepsilon_{TE,i}^2 + TPE_{PT}^2}$$

Cliente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 13 di 27		

$\varepsilon_{F,i}$  - Accuratezza elemento primario di misura, fornito dal costruttore;

$TPE_{PDT,i}$  - Total Probable error trasmettitore di pressione differenziale calcolato secondo la normativa UNI EN 13005:2000;

$\varepsilon_{TE,i}$  - Accuratezza misura di temperatura di compensazione calcolato secondo le seguenti norme IEC 751 per le termoresistenze e IEC584.2 per le termocoppie;

$TPE_{PT}$  - Total Probable error trasmettitore di pressione di compensazione calcolato secondo la normativa UNI EN 13005:2000;

La formula utilizzata per il calcolo dell'errore della catena di misura complessiva sarà mediata su base ponderale ed è la seguente:

$$Accuratezza\ Globale = \frac{\sum(\varepsilon Q)^2}{\sum Q}$$

L'accuratezza globale sarà data dalla sommatoria dei prodotti delle incertezze per la portata di ciascun stream sulla portata complessiva. Il valore deve essere inferiore al 2.5%.

La presenza di un sistema di gestione integrato Qualità, Ambiente e Sicurezza, conforme rispettivamente agli standard ISO 9001, ISO 14001 e OHSAS 18001, assicura il presidio delle attività di pianificazione, attuazione e controllo delle attività di taratura e manutenzione all'interno dello stabilimento del Gestore di Impianto.

Nel caso in cui per motivi tecnici risulti temporaneamente non realizzabile//raggiungibile l'accuratezza strumentale prevista, si utilizzeranno metodi alternativi di calcolo per garantire la qualità della misura.

Si evidenzia, che non è stato possibile ottenere le accuratezze dei primari dei misuratori e che in maniera cautelativa si attribuisce un fattore di incertezza penalizzante pari al 7.5%. Sarà necessario nel piano di miglioramento del Gestore di Impianto reperire o ricalcolare le flange di misure in modo da avere riscontro documentale sulla qualità degli elementi stessi, Per quanto riguarda gli strumenti di compensazione si osserva che è stato utilizzato un valore di accuratezza per ciascun elemento di misura pari allo 0.25% che è un valore cautelativo.

Nell'Allegato A sono stati ricalcolati e riverificati i dati di dimensionamento degli orifizi calibri per confermare la coerenza del dato di progetto con i dati costruttivi. Sono stati allegati i fogli di calcolo per ciascuno strumento. I valori di dP confermano quelli riscontrati in fase di taratura.

### 3.2.3 DETERMINAZIONE ANALITICHE DEGLI STREAM DI PROCESSO

Come già discusso nei paragrafi precedenti, con riferimento a ciascun flusso di combustibile/stream di processo necessario procedere alla determinazione del bilancio di materia per i composti solforati, e dunque sarà necessario fornire un dato di composizione rappresentativo per la determinazione dei parametri input del protocollo di calcolo.

Cliente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev.01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 14 di 27		

Per ciascuno streams di processo dovranno essere determinati attraverso prove o campagne analitiche i valori di composizione con metodiche che rispondano a standard internazionali di riferimento. Per quanto riguarda la composizione dei gas in Tabella 3.0 si evidenziano i componenti principali da Determinare ai fini del calcolo del bilancio zolfo di Raffineria. Attraverso l'analisi degli stream di processo è possibile determinare e aggiornare i parametri di compensazione al DCS degli strumenti di misura massici,

Componente	Acid Gas Amine	Acid Gas Recycle	SWS Gas	Testa Assorbitore T3903	Stack emission	
H <sub>2</sub>	X	X		X		
N <sub>2</sub>	X	X	X	X		
CO	X	X			X	
CO <sub>2</sub>	X	X	X	X		
C <sub>1</sub> ..C <sub>6</sub>	X	X	X			
NH <sub>3</sub>			X			
H <sub>2</sub> S	X	X	X	X	X	
SO <sub>2</sub>	X	X			X	
COS	X	X				
CS <sub>2</sub>	X	X				
H <sub>2</sub> O(*)	X	X	X	X	X**	
(*) Calcolata						
(**) Analisi						

**Tabella 3.0** Analisi Componenti per i flussi di processo

I risultati delle campagne analitiche eseguite durante i performance test, hanno permesso di calcolare a partire dal dato di composizione e attraverso un modello statistico, il numero minimo di test da effettuare su base annuale.

Nell'Allegato B, sono presenti le schede sulla valutazione degli intervalli di campionamento per AG MAIN e per OUT testa assorbitore. La prima osservazione discutibile in termini statistici sul calcolo del rendimento è che le concentrazioni dei composti solforati espressi in %mol. in carica all'unità SRU ( >60%mol) e in ppmv ( >80 ppmv) sull'uscita dell'assorbitore sono di circa 6 ordini di grandezza più bassi; e pertanto una piccola variazione % sulla qualità del gas in ingresso alla linea zolfo a parità di concentrazione in uscita non ha nessun riscontro numerico significativo se confrontato al possibile errore di rilevazione. Pertanto, l'attenzione numerica riferita al numero di campioni e quindi di osservazioni per validare il modello, si dovrebbe incentrare sul campione in uscita dalla Testa Assorbitore T3903. La seconda osservazione riguarda la curva di variazione della qualità dell'H<sub>2</sub>S in carica che subisce piccole variazioni statistiche nell'ordine di 1-2% per assetto di marcia consolidato e per tipologia di carica e pertanto rafforza l'idea che il modello di calcolo avrà una dipendenza debole dalla qualità dell'AG in carica alla linea zolfo. Per quanto riguarda l'installazione di strumenti per la determinazione della qualità dell'AG e della SWS, SGS sconsiglia l'installazione e la gestione per la tipologia di stream acido (altamente pericoloso e tossico, ndr le specifiche di progetto limitano l'installazione di valvole e intercetti e persino di accoppiamenti flangiati) sia per motivi di sicurezza sia per motivi tecnici. L'analizzatore lavorerebbe alta concentrazione e con variazioni di piccole %mol con un grado di incertezza molto alto che per uno

Ciente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	SGS
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 15 di 27		

stream al 70% in H<sub>2</sub>S si aggira nell'ambito del 2-3%mol che abbiamo discusso in precedenza non altera il valore del rendimento.

Le applicazioni proposte sono scarsamente affidabili e presentano un rischio per la sicurezza insuperabile in molti casi. La presenza di H<sub>2</sub>S con tenori maggiori del 80%, CO<sub>2</sub> e umidità rendono i sistemi soggetti a corrosione e sporcamento e successivo tappamento per via della presenza di Sali di ammonio che precipitano a bassa temperatura.

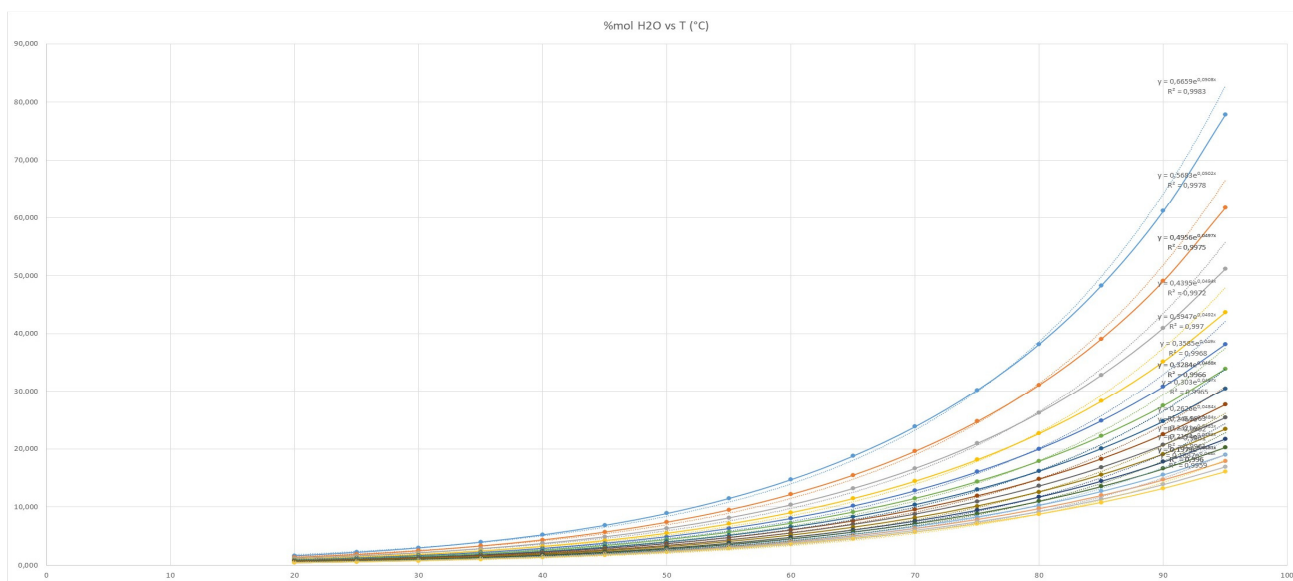
Tutti i tentativi di gestire in maniera affidabile e sicuri tali analizzatori sulla carica si sono rilevati inefficace. Attraverso la modellazione parametriche ed un controllo periodico della qualità del gas è possibile riconciliare il valore del calcolo del rendimento senza ridurre lo standard della sicurezza dell'impianto.

Invece, l'unica applicazione funzionale e importante che potrebbe portare beneficio sul controllo di processo e al controllo delle emissioni è la presenza di un analizzatore sulla linea del gas in ingresso all'inceneritore per misurare la concentrazione di H<sub>2</sub>S al fine di minimizzare eventuali sleep out di H<sub>2</sub>S durante la marcia normale dell'impianto. Tale analizzatore diventerebbe comunque una ridondanza dello SME che è installato sull'inceneritore termico della Raffineria e che ossida le tracce di inquinanti provenienti dal TGPU. In considerazione della stabilità dell'assetto della raffineria SARPOM e della presenza di una sola linea SRU, l'esecuzione di un Performance Test annuale è sufficiente per l'aggiornamento dei parametri indiretti al calcolo del rendimento.


### 3.3.3 CALCOLO DEL FLUSSO WET E DEL FLUSSO DRY

Con riferimento a ciascun flusso di combustibile/stream di processo necessario alla determinazione del bilancio di materia per i composti solforati, il dato rappresentativo di composizione di output dalla strumentazione da laboratorio secondo metodo sarà dry cioè privo dell'acqua caratteristica di ogni streams.

Il calcolo dell'umidità può essere ricavato dalle curve sperimentali in funzione della temperatura e della pressione dello stream.



**Grafico 1.0** Andamento %mol. H<sub>2</sub>O su stream di processo in funzione di T e P.

Cliente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 16 di 27		

Sulla base delle curve a saturazione è stata elaborata una curva sperimentale per la determinazione della percentuale molare di H<sub>2</sub>O sullo stream.

T	%mol H2O P:0	%mol H2O P:0.2	%mol H2O P:0.4	%mol H2O P:0.6	%mol H2O P:0.8	%mol H2O P:1	%mol H2O P:1.2	%mol H2O P:1.4	%mol H2O P:1.5	%mol H2O P:1.6	%mol H2O P:1.8	%mol H2O P:2	%mol H2O P:2.2	%mol H2O P:2.4	%mol H2O P:2.6	%mol H2O P:2.8	%mol H2O P:3
20	2,549	2,287	2,046	1,826	1,627	1,449	1,292	1,155	1,094	1,039	0,944	0,869	0,815	0,782	0,769	0,777	0,806
25	3,230	2,898	2,593	2,314	2,062	1,836	1,637	1,463	1,386	1,316	1,195	1,101	1,032	0,990	0,974	0,984	1,020
30	4,094	3,673	3,286	2,932	2,613	2,326	2,073	1,854	1,756	1,667	1,514	1,394	1,308	1,254	1,234	1,247	1,292
35	5,189	4,655	4,164	3,716	3,310	2,947	2,627	2,348	2,225	2,112	1,918	1,766	1,657	1,589	1,563	1,579	1,637
40	6,577	5,899	5,277	4,708	4,194	3,734	3,327	2,975	2,818	2,676	2,430	2,237	2,098	2,012	1,980	2,000	2,074
45	8,335	7,476	6,686	5,966	5,314	4,731	4,215	3,768	3,570	3,389	3,078	2,834	2,658	2,549	2,507	2,533	2,627
50	10,565	9,475	8,473	7,559	6,733	5,993	5,340	4,774	4,523	4,293	3,899	3,590	3,366	3,229	3,176	3,209	3,327
55	13,390	12,008	10,737	9,578	8,531	7,593	6,766	6,047	5,729	5,439	4,939	4,547	4,264	4,089	4,023	4,065	4,214
60	16,971	15,217	13,606	12,137	10,808	9,620	8,571	7,661	7,258	6,889	6,256	5,760	5,401	5,180	5,096	5,148	5,338
65	21,510	19,285	17,242	15,379	13,694	12,188	10,858	9,705	9,194	8,727	7,924	7,296	6,842	6,561	6,454	6,521	6,762
70	27,263	24,441	21,849	19,486	17,351	15,441	13,756	12,294	11,647	11,055	10,038	9,242	8,666	8,311	8,175	8,260	8,565
75	34,554	30,974	27,688	24,691	21,984	19,563	17,427	15,574	14,754	14,004	12,715	11,706	10,977	10,527	10,355	10,463	10,850
80	43,795	39,254	35,086	31,287	27,854	24,785	22,078	19,730	18,690	17,740	16,106	14,828	13,904	13,334	13,117	13,253	13,743
85	55,508	49,748	44,461	39,644	35,291	31,401	27,969	24,994	23,676	22,472	20,402	18,782	17,611	16,889	16,614	16,787	17,408
90	70,353	63,046	56,341	50,233	44,715	39,783	35,433	31,662	29,992	28,466	25,843	23,791	22,308	21,392	21,044	21,264	22,050
95	89,168	79,900	71,396	63,650	56,654	50,402	44,889	40,109	37,994	36,060	32,736	30,136	28,256	27,097	26,656	26,934	27,931

**Tabella 4.0** Datasheet %mol. H<sub>2</sub>O su T,P.

L'equazione per la determinazione della frazione molare di acqua nello stream sono le seguenti:

$$\ln P_T^{sat} = A - \frac{B}{T + C}$$

**Eq. 9**

I coefficienti A,B,C sono dei coefficienti empirici validi per l'acqua.

A= 16.3872

B= 3885.70

C= 230.17

$$y_{H_2O}^i = x_{H_2O}^i \gamma \frac{P_T^{sat}}{P}$$

**Eq. 10**

Supponendo che negli streams di processo sia trascurabile la condensazione di idrocarburi pesanti in modo da non alterare l'equilibrio di miscela, la frazione molare di acqua può essere assunta unitaria come anche il coefficiente di deviazione pertanto la frazione molare di acqua è pari al rapporto tra la tensione di vapore calcolata alla temperatura dello stream e alla pressione della linea di processo.

La portata del flusso netto sarà data dalla differenza tra la portata rilevata dal misuratore di portata meno la portata di acqua calcolata a saturazione dello stream.

$$P_{dry}^i = \%mol_{i,sat}^i P_{wet}^i$$

Per il calcolo della frazione in peso di acqua saranno utilizzati i pesi molecolari del gas calcolati a partire dalla composizione GC.

Dalla %mol. di H<sub>2</sub>O si normalizzerà la composizione con la seguente formula:

Ciente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 17 di 27		

$$\%mol[C_i^{wet}] = \frac{\%mol[C_i^{dry}]}{\sum \%mol[C_i^{dry}] + \%mol H_2O}$$

Definito  $PM_{wet}$  e  $PM_{dry}$  è possibile determinare le kmol/h dei flussi di materia di ciascuno stream e calcolare la portata del flusso molare corretta al netto dell'acqua di saturazione. I PM degli stream saranno aggiornati ogni volta sia necessario per un cambio assetto o per dati nuovi provenienti da un PT.

### 3.3.4 CALCOLO PER LA DETERMINAZIONE DEI FLUSSI IN USCITA DA SRU/TGTU

Con la portata dry di ogni singolo stream, è possibile, utilizzando il PM determinare le kmol/h dello stream che moltiplicato per la %mol. dell' $H_2S$  dry darà come risultato il totale di  $H_2S$  in kmol/h in ingresso agli impianti Recupero.

Le linee SRU e TGTU non sono dotate di strumenti di portata intermedi a causa delle difficoltà di misurazione dello stream perché il gas ha matrice fortemente sporcante e risulta pericoloso creare possibili punti di perdita di gas tossico dalla linea.

Tuttavia, il processo di trasformazione (si tratta di una ossidazione parziale) permette di determinare il valore per ogni singolo stream di processo sulla base dei risultati analitici.

Attraverso l'analizzatore di processo del TAIL GAS che fornisce il rapporto di conduzione  $H_2S/SO_2$  è possibile determinare in funzione di T e P dello stream la portata di TAIL GAS all'ingresso dell'unità TGTU. Il valore di portata in uscita dall'assorbitore amminico sarà calcolato in funzione dell'analizzatore  $H_2$  in uscita dal reattore di riduzione e dal valore di  $H_2S$  in uscita dalla testa assorbitore.

I valori di pressione e temperatura sullo stadio di Quench e di assorbimento amminico forniranno le condizioni di equilibrio per la determinazione del condensato e per le corrette condizioni di saturazione dello stream in uscita e diretto all'inceneritore termico.

Il rendimento potrà essere dunque calcolato attraverso due soluzioni di calcolo:

#### A) CALCOLO RENDIMENTO USCITA ASSORBITORE AMMINICO:

Il primo metodo di calcolo prevede il calcolo della portata della testa assorbitore su parametri elaborati dal modello sull'impianto SARPOM che andrà moltiplicato per l' $H_2S$  in uscita dalla testa assorbitore. Il Rapporto tra la portata di  $H_2S$  in uscita su quello in ingresso darà il valore del recupero di zolfo del complesso degli impianti di trattamento SRU+TGTU;

#### B) CALCOLO RENDIMENTO USCITA CAMINO CON CABINA SME

Il secondo metodo di calcolo prevede l'utilizzo del misuratore di portata dello SME che andrà moltiplicato per la concentrazione di  $SO_2$ . Il Rapporto tra la portata di  $H_2S$  in uscita su quello in ingresso darà il valore del recupero di zolfo del complesso degli impianti di trattamento SRU+TGTU; Al fine di rendere uniforme il contributo si convertirà in Sx equivalente l' $H_2S$  in ingresso e l' $SO_2$  in uscita.

Il valore di portata in uscita dall'assorbitore amminico sarà calcolato in funzione dell'analizzatore  $H_2$  in uscita dal reattore di riduzione e dal valore di  $H_2S$  in uscita dalla testa assorbitore

Ciente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 18 di 27		

Lo studio in oggetto, non analizzerò il secondo metodo di calcolo in quanto la cabina analisi non è ancora ultimata.

#### 4.0 MODELLO PER LA DETERMINAZIONE DELLA PORTATA IN USCITA T3903

La realizzazione del modello di calcolo ha previsto tre step importanti:

- A. Analisi dei dati consolidati di marcia
- B. Simulazione di Processo
- C. Calcolo Interpolato con dati di riferimento

L'analisi dei dati di processo su base oraria e dei dati di marcia degli ultimi 5 anni, ha permesso di verificare i set point delle variabili di processo e escludere eventuali assetti non consolidati o anomali.

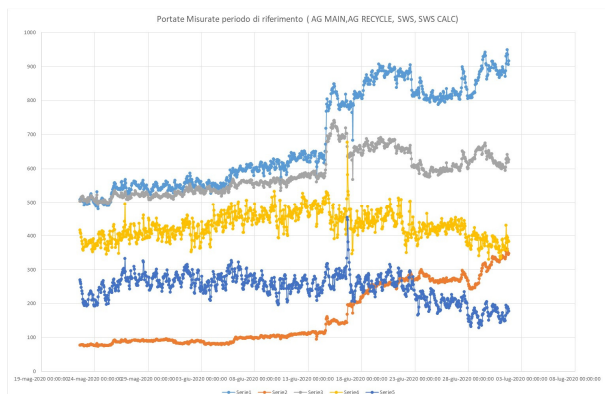
Attraverso questa analisi è stato messo appunto il modello di simulazione dell'Impianto e sono state realizzate degli scenari simulati con lo scopo principale di calcolare la portata in uscita dalla testa assorbitore T3903 variando composizioni e portate delle cariche e mantenendo inalterata contestualmente la struttura di controllo di processo dell'SRU e del TGTU. Nel terzo step infine si sono costruite le curve interpolanti per determinare delle correlazioni empiriche per il calcolo della portata che rispettassero i requisiti di accettabilità e di errore.

Nei paragrafi successivi è sviluppata l'analisi tecnica dei tre step con le assunzioni e i risultati.

Ciente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	SGS
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 19 di 27		

#### 4.1.1 DATI DI MARCIA ED ASSETTO CONSOLIDATO

I dati di marcia su base oraria sono stati filtrati in modo da selezionare periodi durante i quali le oscillazioni dei valori di portata fossero trascurabili e sufficientemente lontani da transitori o ripartenza da impianti di processo a monte delle linee SRU.



**Grafico 2.0** Andamento Cariche AG MAIN, AG RECYCLE, SWS A SRU

Sono stati esclusi inoltre i periodi di marcia nei quali si è registrato un controllo di processo non efficace dovuto a manovre improvvise e/o problematiche improvvise di item di impianto che non hanno determinato blocchi spuri ma solamente variazioni repentine di assetto (esempio Grafico 3). Inoltre, negli assetti scelti tutte le correnti acide sono allineate alla fornace U3800.

I periodi esaminati hanno evidenziato una buona stabilità di tutti i parametri e di tutte le variabili, in quanto per tipologia di carica e di portata, le perturbazioni all'Unità SRU e TGTU sono sporadiche e le composizioni sono pressochè costanti da non richiedere radicali interventi di correzione sull'Air demand alla combustione della linea. Per quanto riguarda la configurazione del TGTU, l'utilizzo della doppia colonna di Quench con soda e l'utilizzo sulla colonna di lavaggio amminico del @Flexsorb permettono di minimizzare le perdite di selettività sull' $H_2S$  in testa assorbitore e di essere stabili in ogni condizione di marcia.

Cliente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	SGS
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 20 di 27		

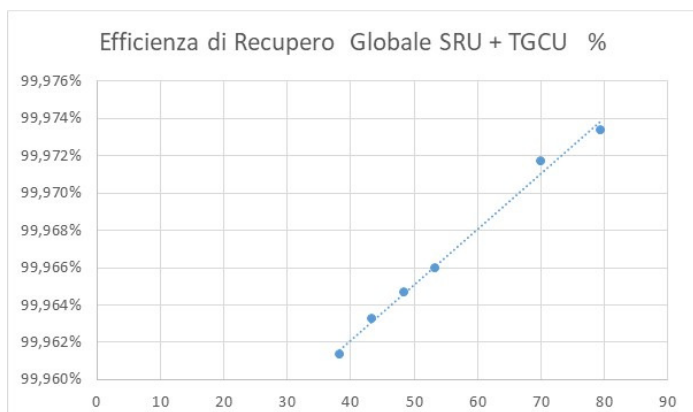
#### 4.1.2 SIMULAZIONI DI PROCESSO SRU/TGTU

Il flusso massico in uscita dalla colonna di assorbimento T-3902 è stato determinato attraverso simulazioni di processo in condizioni di marcia stazionarie che tengono conto delle seguenti assunzioni tecniche:

- Rapporto di marcia SRU 2:1  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ ;
- Temperatura in camera di combustione stadio di conversione termica  $> 1.100^\circ\text{C}$ ;
- Temperatura del Reattore di Riduzione  $> 150^\circ\text{C}$ ;
- Concentrazione di  $\text{H}_2$  sul gas in uscita dalla sezione di Quench  $> 3.5\%$ ;
- Temperatura di Uscita Colonna inferiore ai  $38^\circ\text{C}$ ;
- Valvole di sezionamento e controllo di pressione CHIUSE;

Sulla base di queste variabili di processo si sono simulate delle curve di prestazione impiantistica cercando di determinare il valore di portata in uscita dall'assorbitore al variare della concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}$  nello stream di ingresso.

Si è considerato una concentrazione media in uscita dalla colonna T3903 (contenuto di  $\text{H}_2\text{S}$  residuo nel gas esausto) di circa 140 ppm.



**Grafico 3.0** Andamento Rendimento Impianto SRU+TGTU vs %H<sub>2</sub>S AG MAIN

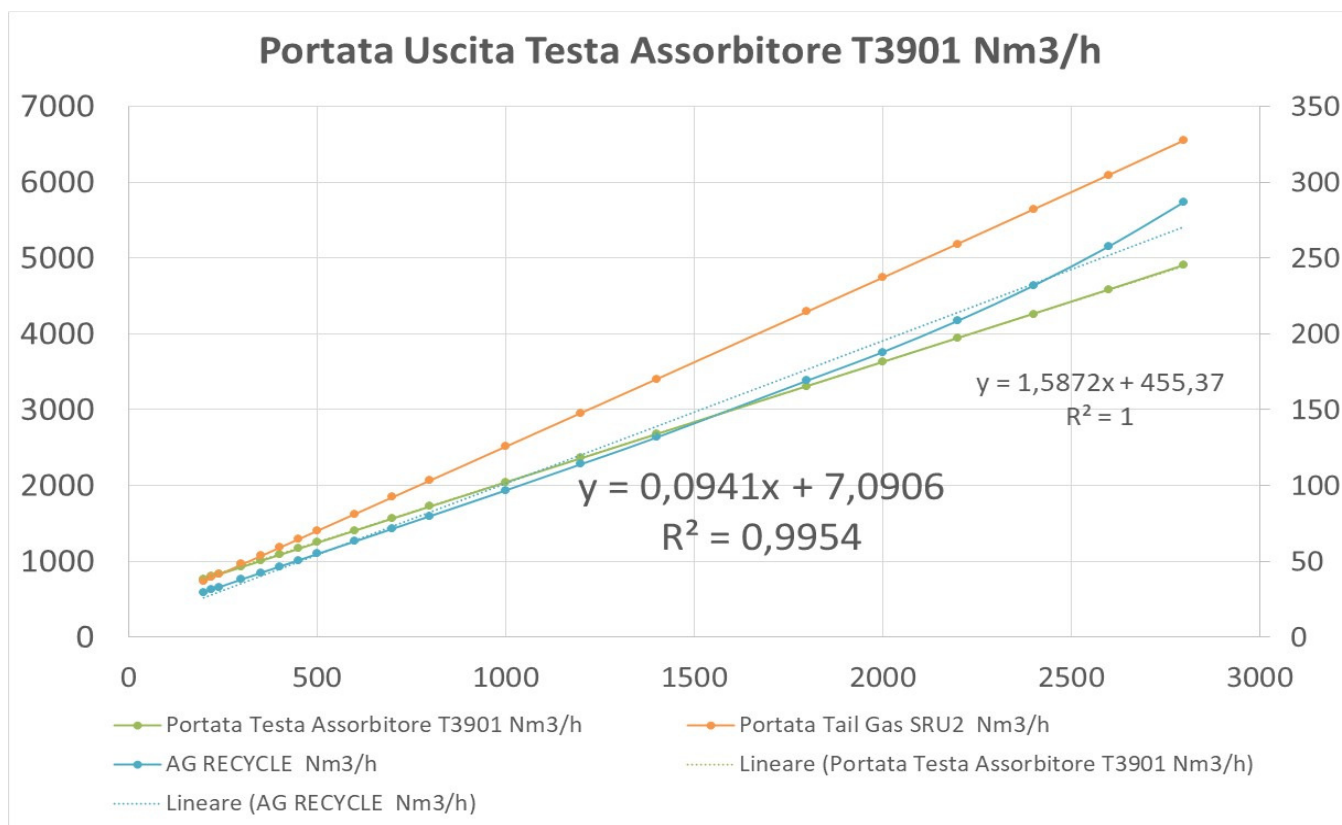
I risultati evidenziano che il rendimento di conversione diminuisce al diminuire della concentrazione del gas in ingresso ma si mantiene a livello soddisfacenti. Pertanto, come già evidenziato nei paragrafi precedenti, la dipendenza del rendimento di conversione è funzione forte del valore dell' $\text{H}_2\text{S}$  in uscita dalla colonna T3903.

I casi simulati scelti per la costruzione di curve prestazionali sono parametrizzate sui seguenti casi:

- Qualità AG (CASO A  $\text{H}_2\text{S}$  55%mol. dry basis)
- Qualità AG (CASO B  $\text{H}_2\text{S}$  95%mol. dry basis)

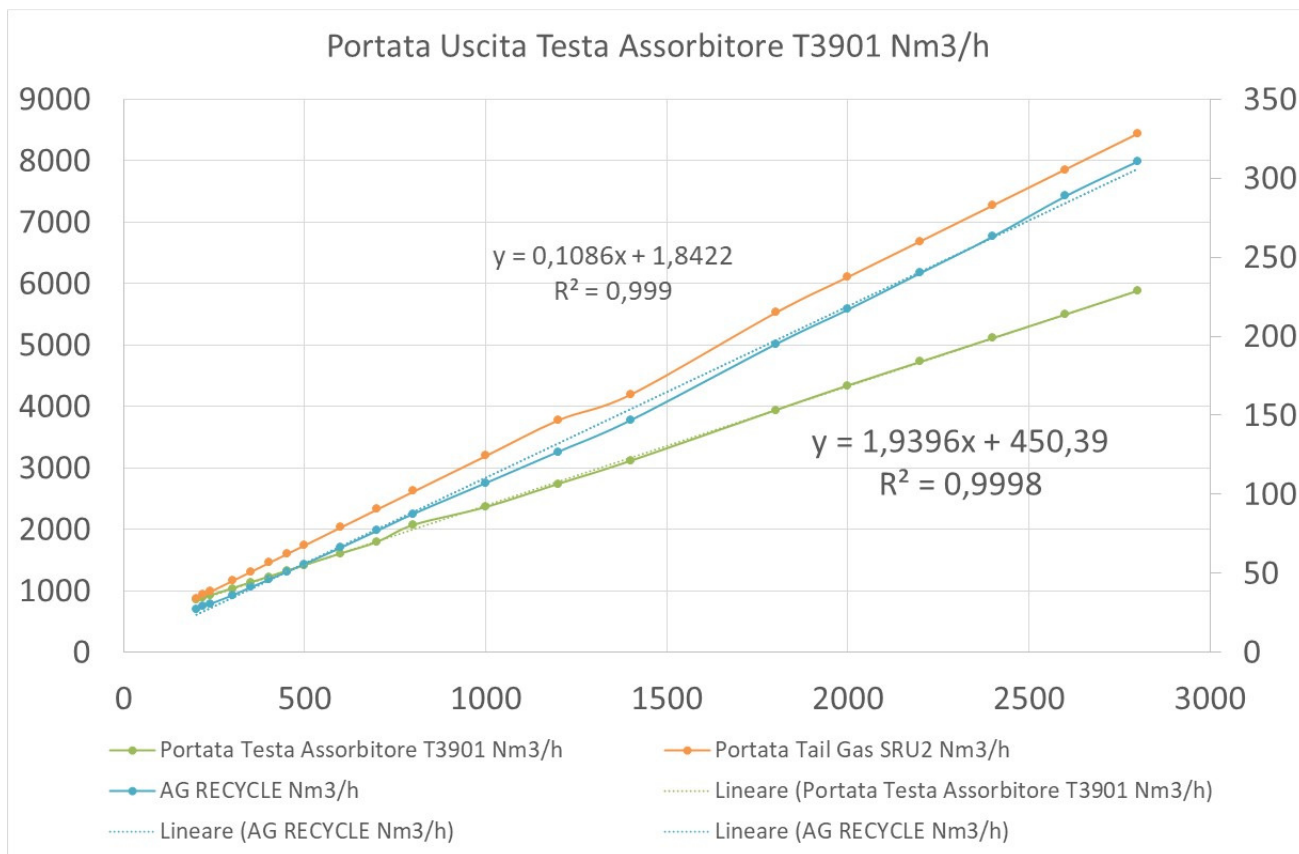
Cliente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	SGS
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev.01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 21 di 27		

Sono stati calcolati le curve prestazionali con H<sub>2</sub>S in uscita invariante (circa 145 ppm) a temperatura costante con portata da 100 Nm<sup>3</sup>/h a 2.700 Nm<sup>3</sup>/h massima portata operativa dell'impianto. Il contributo della SWS è stato in questo caso parzializzato con un valore di 100 Nm<sup>3</sup>/h ed una concentrazione di H<sub>2</sub>S del 45%mol dry basis.



**Grafico 4.0 Portata Uscita Colonna Assorbitore T3903 AG CASO A 55%mol UDM m<sup>3</sup>/h**

Ciente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	SGS
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 22 di 27		

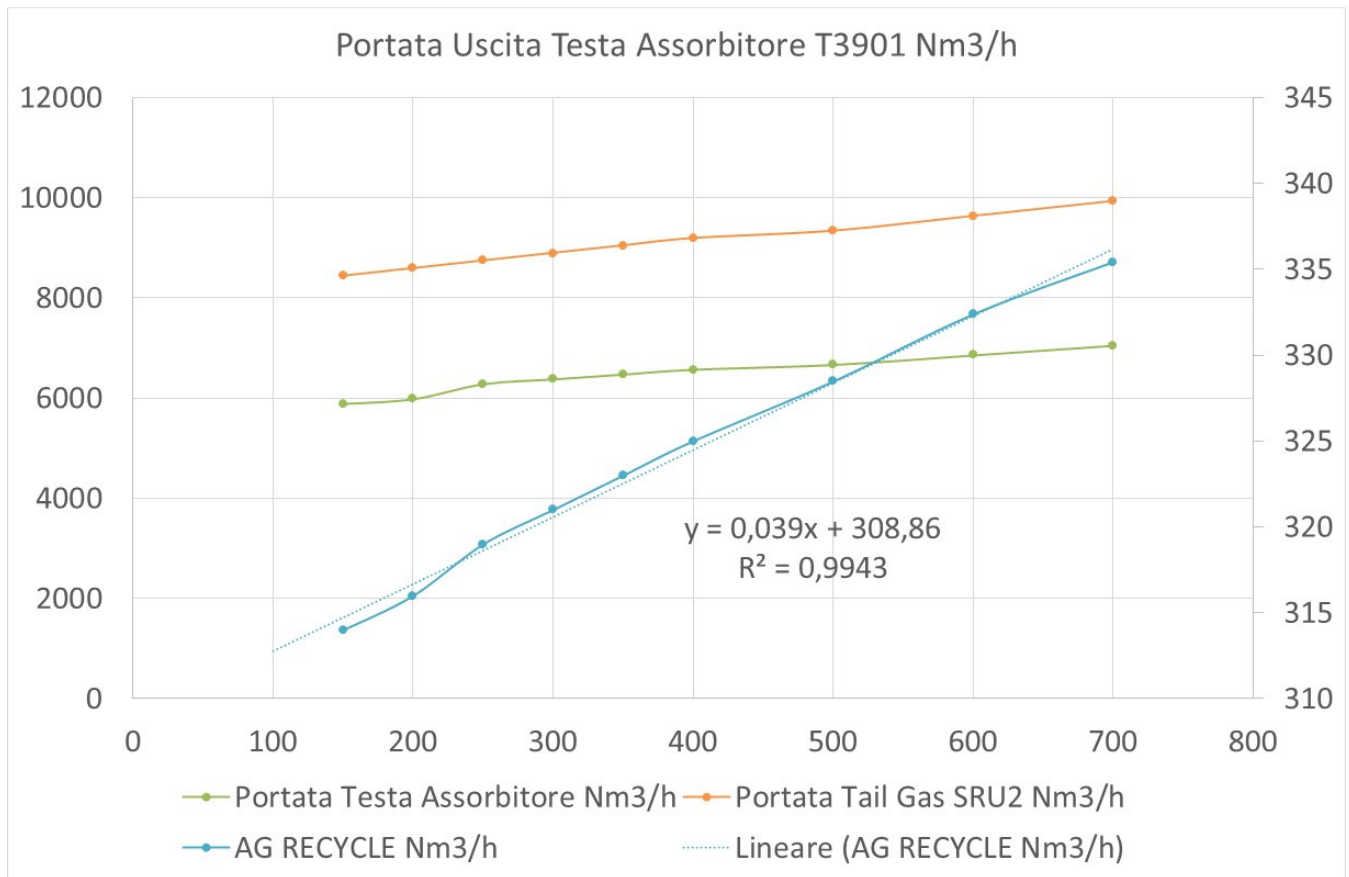


**Grafico 5.0 Portata Uscita Colonna Assorbitore T3903 AG CASO A 95%mol UDM Nm3/h**

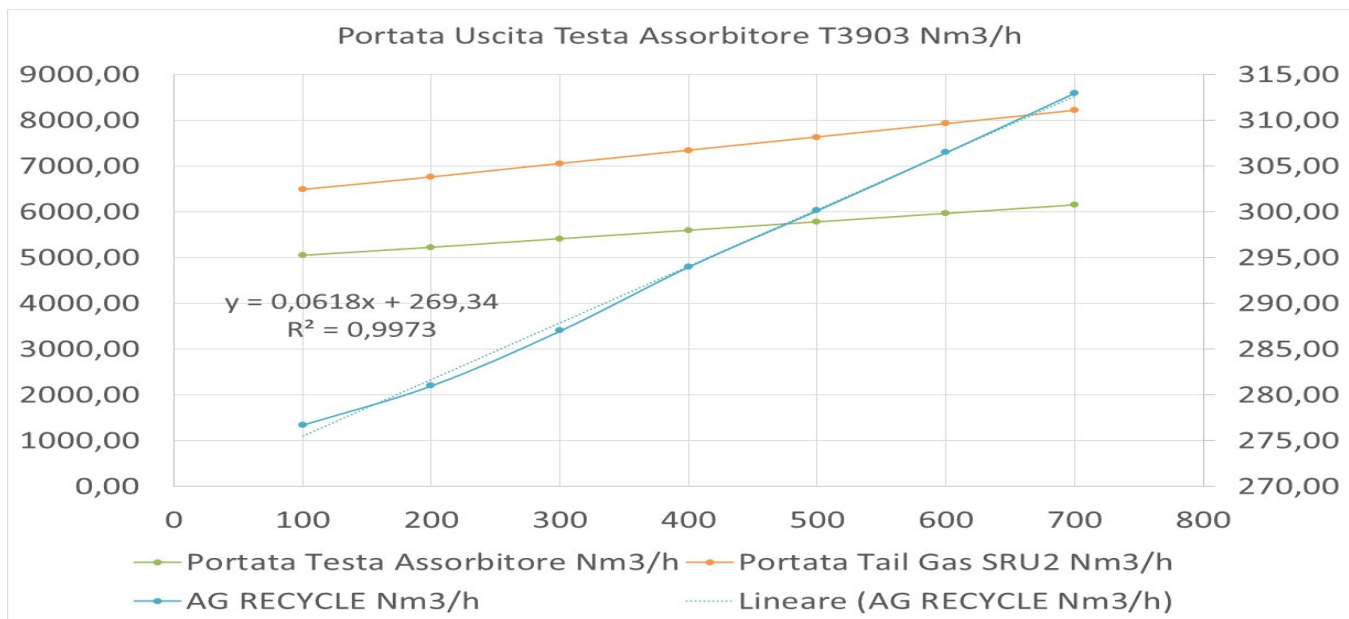
I risultati evidenziano un'ottima correlazione lineare.

Determinati e caratterizzati gli scenari A e B, si è passato a introdurre con una portata di 2.700 Nm3/h di AG l'effetto numerico della portata di SWS sulla testa assorbitori T3903. Attraverso la sommatoria e la proporzionalità del gas prodotto a causa del contributo aggiuntivo della SWS è stato possibile determinare il contributo sulla testa assorbitore.

Ciente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	SGS
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev.01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 23 di 27		



**Grafico 6.0 Portata Uscita Colonna Assorbitore T3903 AG CASO A 95%mol SWS variante**



**Grafico 7.0 Portata Uscita Colonna Assorbitore T3903 AG CASO D 95%mol SWS variante**

Cliente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	SGS
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 24 di 27		

Le simulazioni hanno ricalcolato la portata di AG di Riciclo in carica all'impianto SRU in modo azzerare l'incertezza di calcolo sul valore di portata in uscita alla colonna. In generale in valore del Gas di Riciclo è lineare al carico di carica acida alla colonna di rigenerazione. Il valore di H<sub>2</sub>S in concentrazione sullo stream è risultato costante, il valore degli inerti invece è proporzionale alla portata di gas trattato nel rigeneratore. Nel caso in cui il sistema di rigenerazione del solvente fosse affetto da problematiche sulla rigenerazione la portata sarebbe leggermente più bassa mentre il valore di portata sull'assorbitore registrerebbe un innalzamento significativo dell'H<sub>2</sub>S di testa e pertanto un calo di rendimento.

I risultati della prima simulazione CASO A evidenziano che l'equazione interpolante la portata della testa assorbitore è la seguente:

$$[PORTATA GAS OUT TO STACK Nm3/h] = 1.5872 \times [PORTATA AG MAIN Nm3/h] + 455.73$$

$$R^2=1$$

Il fitting della curva per un range compreso tra 100 e 2800 Nm3/h è perfetto

Mentre il valore della portata di Gas Acido di Riciclo è dato dalla seguente equazione di calcolo:

$$[PORTATA TGPU AG Recycle Nm3/h] = 0.0941 \times [PORTATA AG MAIN Nm3/h] + 7.09$$

$$R^2=0.9954$$

Effettuando una seconda parametrizzazione con AG principale con H<sub>2</sub>S al 95%mol dry si ottengono le seguenti curve caratteristiche interpolanti:

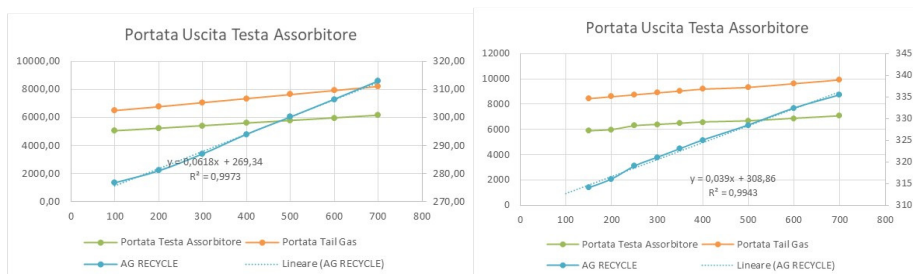
$$[PORTATA GAS OUT TO STACK Nm3/h] = 1.9396 \times [PORTATA AG MAIN Nm3/h] + 450.39$$

$$R^2=0.9998$$

$$[PORTATA AG Recycle Nm3/h] = 0.1086 \times [PORTATA AG MAIN Nm3/h] + 1.8482$$

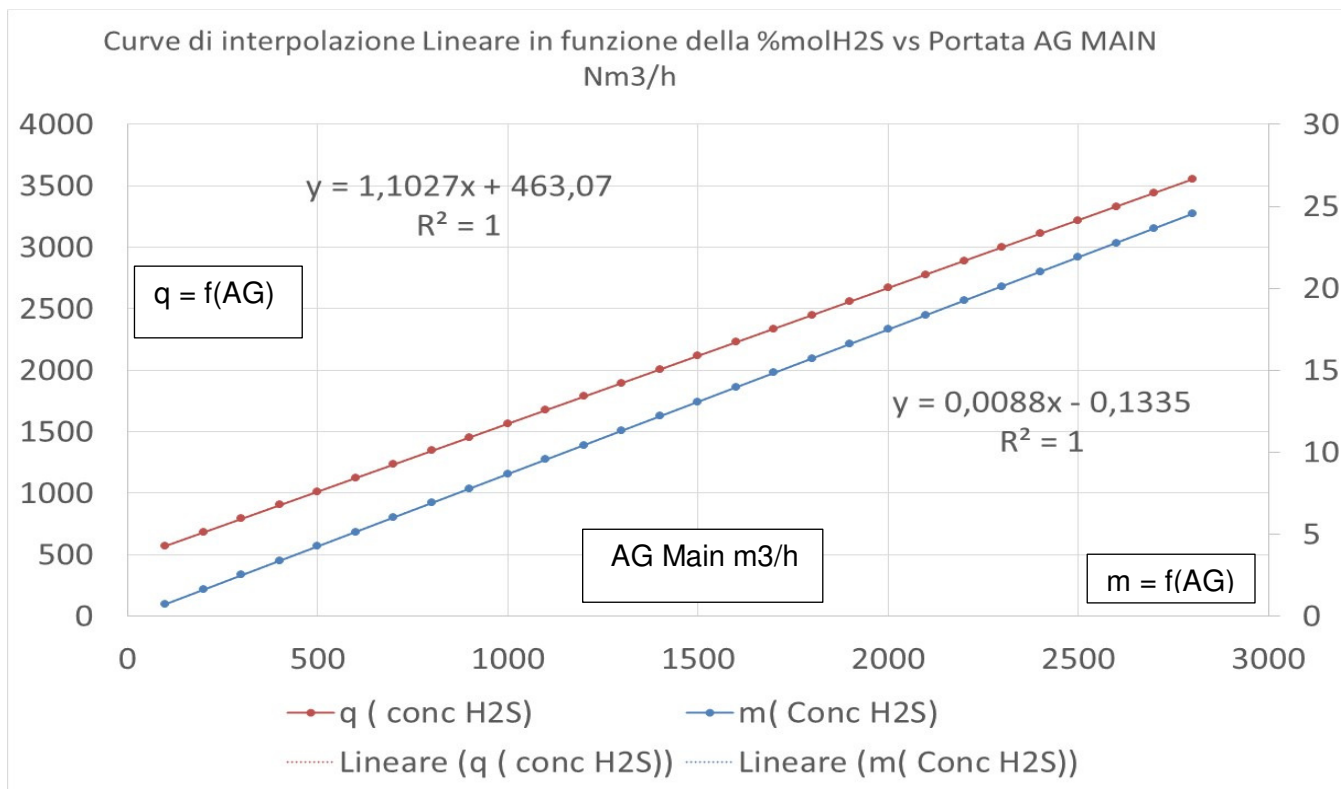
$$R^2=0.9999$$

Da queste correlazioni per i due casi A e B con concentrazione di H<sub>2</sub>S nella carica principale si è riusciti a trovare una correlazione lineare tra la concentrazione di H<sub>2</sub>S e la portata di AG MAIN



**Grafico 8.0 Portata Uscita Colonna Assorbitore in funzione della Portata di SWS con AG**

Cliente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	SGS
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev.01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 25 di 27		



## Grafico 9.0 Portata Uscita Colonna Assorbitore T3903 AG CASO D 95%mol SWS variante

Dunque l'equazione finale diventa:

$$\begin{aligned}
 [PORTATA USCITA STACK T3903 Nm^3/h] &= (0.0088 \times [PORTATA AG MAIN] - 0.1335) \times [Conc H_2S Dry AG] \\
 &+ (1.027 \times [PORTATA AG MAIN] + 463.07)
 \end{aligned}$$

### Eq. 11.0

Con  $R^2=1$  ( Rapporto quadratico di varianza)

In questo modo sarà possibile calcolare la portata della testa assorbitore in funzione della concentrazione dell'H<sub>2</sub>S e della portata di AG MAIN.

Al fine di completare il modello aggiungiamo la portata di SWS per aggiungere il termine noto considerando la composizione della SWS invariante viste le caratteristiche dello stream di equilibrio. Il valore di portata aggiuntivo alla Testa Assorbitore sarà data dalla seguente formula:

$$P2 = (20.9475) \times [H_2S] + 3895.23$$

### Eq. 12.0

Dove P2 è un termine per la determinazione della portata differenziale alla portata in uscita

Cliente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 26 di 27		

dipendente dalla concentrazione di H<sub>2</sub>S nell'Acid Gas Main.

$$DP_{OUT\ SWS} = (0.021 \times [PORTATA\ SWS] + 26.034) \times [H_2S] + 1.7284 \times [Portata\ SWS] + 3423.6 - P2$$

### Eq 13.0

$$R^2 = 0.0998$$

Con questa equazione sarà possibile determinare il differenziale alla portata in uscita dalla testa assorbitore in funzione della portata di SWS alimentata alla linea zolfo.

Per la configurazione impiantistica utilizzata è stata riscontrata un'ottima linearità dalle variabili di processo coinvolte nelle simulazioni.

## 4.2 PROCEDURA DI CALCOLO DA IMPLEMENTARE A DCS

La procedura di calcolo tiene conto delle formule e dei tag presentati nell'allegato C, nel quale vengono dichiarate tutte le variabili indipendenti e le costanti per implementare a DCS le modifiche software e la realizzazione di una pagina grafica dedicata con il calcolo del rendimento.

I dati calcolati saranno validi se saranno verificate le seguenti variabili di stato saranno valide che riguardano sia l'impianto SRU che l'impianto TGTU:

- ✓ Temperatura ingresso Reattore di Riduzione > 150 °C
- ✓ H<sub>2</sub> Uscita Colonna Quench > 3%mol
- ✓ Temperatura uscita Colonna T3903 < 70 °C
- ✓ Rapporto TAIL GAS < 0.1 or > 10

Inoltre, tutte le valvole di alimentazione a file bruciatore dovranno essere OPEN e le valvole di controllo delle sovrappressioni a monte degli impianti SRU dovranno essere CLOSED per almeno 1h, in modo da non inficiare il calcolo online per aperture spurie.

## 4.3 INTERVENTI DI MANUTENZIONE E INSTALLAZIONE NUOVI ITEM

La procedura di calcolo evidenzia in assenza di funzionamento della cabina SME la necessità di un frequente controllo del tenore di H<sub>2</sub>S sulla testa colonna dell'assorbitore amminico per controllare il valore residuo di H<sub>2</sub>S e per effettuare il calcolo del rendimento. Pertanto, si raccomanda l'installazione di un analizzatore online di H<sub>2</sub>S o alternativamente di un sistema di aspirazione con pompa ATEX isocinetica per effettuare misurazioni SPOT con fialetta colorimetrica per determinare con una frequenza giornaliera la concentrazione di H<sub>2</sub>S. Inoltre, non è stato possibile individuare i dati di progetto dei primari di misura degli strumenti. Pertanto, la valutazione dell'incertezza sul primario è stata cautelativamente dichiarata paria al 7.5%. Sarà necessario definire un piano di controllo e sostituzione dei 4 elementi di misura con la realizzazione di elementi primari con una accuratezza dichiarata del 2.5% sul primario di misura.

Queste modifiche permetteranno di rendere ancora più robusto e meno incerto il modello di calcolo in accordo con le normative vigenti.

Ciente Raffineria SARPOM Trecate srl	Comm. Cliente SARPOM	Commessa ID27821	Data 09/09/2021	
Impianto Raffineria	Località Trecate (PV)	SGS ITALIA	Rev. 01	
Progetto Protocollo Monitoraggio Rendimento Recupero Zolfo		Pag. 27 di 27		

#### 4.4 COMMISSIONING

Dopo la realizzazione delle pagine grafiche al DCS, SGS fornirà assistenza alla committente per un periodo pari a due settimane nel quale analizzerà i dati di processo degli impianti controllando la coerenza e l'efficacia del sistema di calcolo, verificando al tempo stesso lo scostamento dai dati simulati.

#### 4.5 VALIDAZIONE

Durante il Performance Test annuale sarà validato il sistema di rendicontazione con l'aggiornamento di tutti i parametri di calcolo e delle curve di interpolazione.

#### 4.6 ALLEGATI

Allegato A TAG strumentali SARPOM ID27821  
 Allegato B Valutazione Incertezza e Osservazioni ID27821  
 Allegato C Funzionale e schema a blocchi DCS ID27821