

# SEMINARIO DI AGGIORNAMENTO PER ISPETTORI AMBIENTALI ISPRA ROMA, 18 MARZO 2022

---

**Esempi applicativi di monitoraggio e controllo  
effettuati durante le attività ispettive sugli impianti  
Claus-TGTU  
Michele Ilacqua**

# ***RIEPILOGO PRESENTAZIONE***

- 1) SRU 1 ed SRU 2 ( controllo ordinario 2015  
Raffineria di Milazzo)
- 2) Unità di lavaggio e rigenerazione ammina  
OGA 28( controllo ordinario 2015  
Raffineria di Milazzo)
- 3) Degradazione ammine

Autorizzazioni Ministeriali DVA DEC-2011 – 0000042 del 14 febbraio 2011 e DVA DEC-2011 – 0000255 del 16 maggio 2011

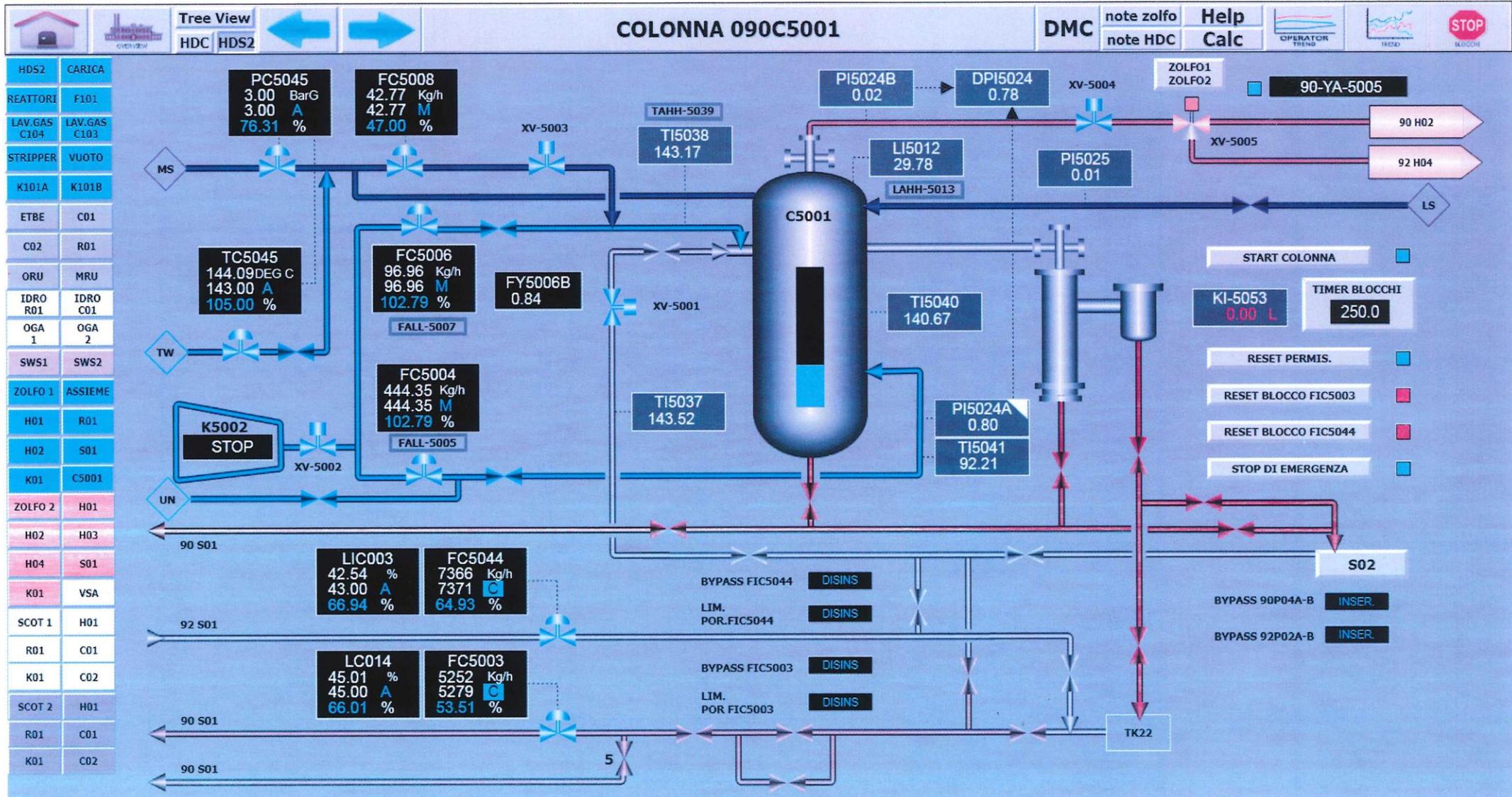
## SRU 1 –SRU 2 –TRATTAMENTO OSSIDAZIONE TERMICA – CATALITICA DI GAS ACIDI CONTROLLO ORDINARIO 2015 RAFFINERIA DI MILAZZO

Il G.I., dalla documentazione disponibile in sede di rilascio AIA (anno 2007 relazione tecnica processi produttivi B18), ha appreso per quanto riguarda SRU1 con particolare riferimento all'operazione di degasaggio che lo zolfo liquido prodotto dei vari stadi di reazione perviene alla vasca di accumulo 90-S-01. Lo zolfo contiene **circa 300 ppm** in peso di H<sub>2</sub>S disciolto. La vasca è divisa da un setto di separazione in due zone, rispettivamente di accumulo e di degasaggio dell'H<sub>2</sub>S. Lo zolfo perviene per stramazzo dai sifoni alla zona di accumulo. Quando la zona di accumulo è piena, lo zolfo è trasferito al compartimento di degasaggio. Il trattamento di degasaggio viene attuato spruzzando lo zolfo liquido prelevato dal fondo nella fase gas sovrastante. Per favorire la scissione dei polisolfuri è possibile iniettare piccole quantità di ammoniaca (prelevata da bombole). **Dopo 12 ore di trattamento il tenore residuo di H<sub>2</sub>S dello zolfo è ridotto a meno di 10 ppm.** Lo zolfo viene quindi aspirato dalla vasca ed inviato al serbatoio di stoccaggio zolfo liquido 90-S-02.

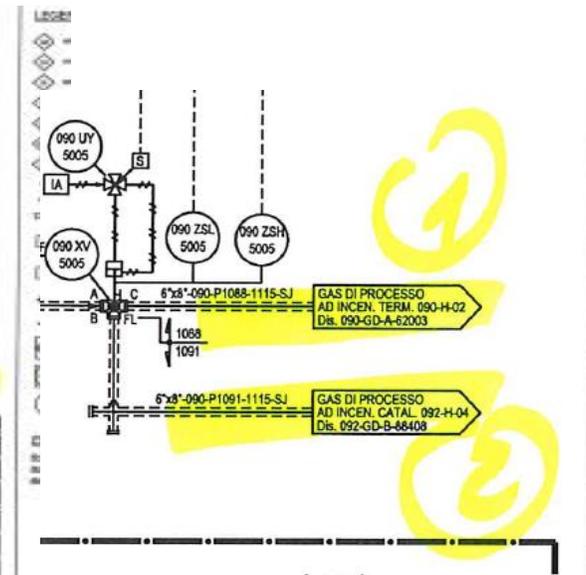
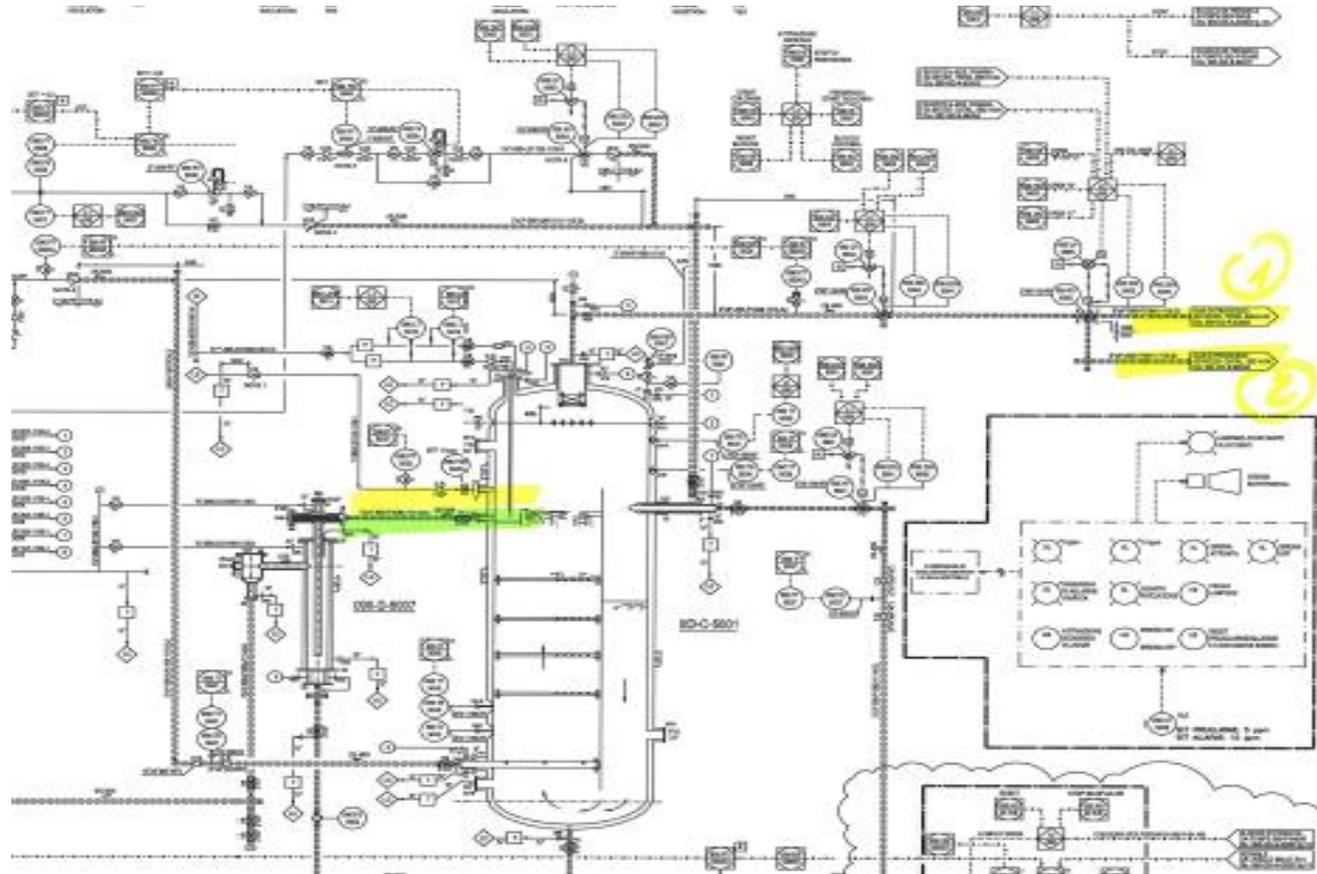
Il G.I. a tal fine richiede informazioni in merito al sistema di trattamento dell'H<sub>2</sub>S in uscita al degasaggio da SRU1. **Il Gestore riferisce che tale stream di H<sub>2</sub>S è diretto all'ossidatore termico assieme allo stream di H<sub>2</sub>S proveniente da colonna di lavaggio C5001. In particolare è possibile inviare lo stream di H<sub>2</sub>S proveniente dalla colonna C 5001 all'inceneritore catalitico dello SRU2 in caso di fermata dello SRU1 e viceversa, quando lo SRU2 è fermo.**

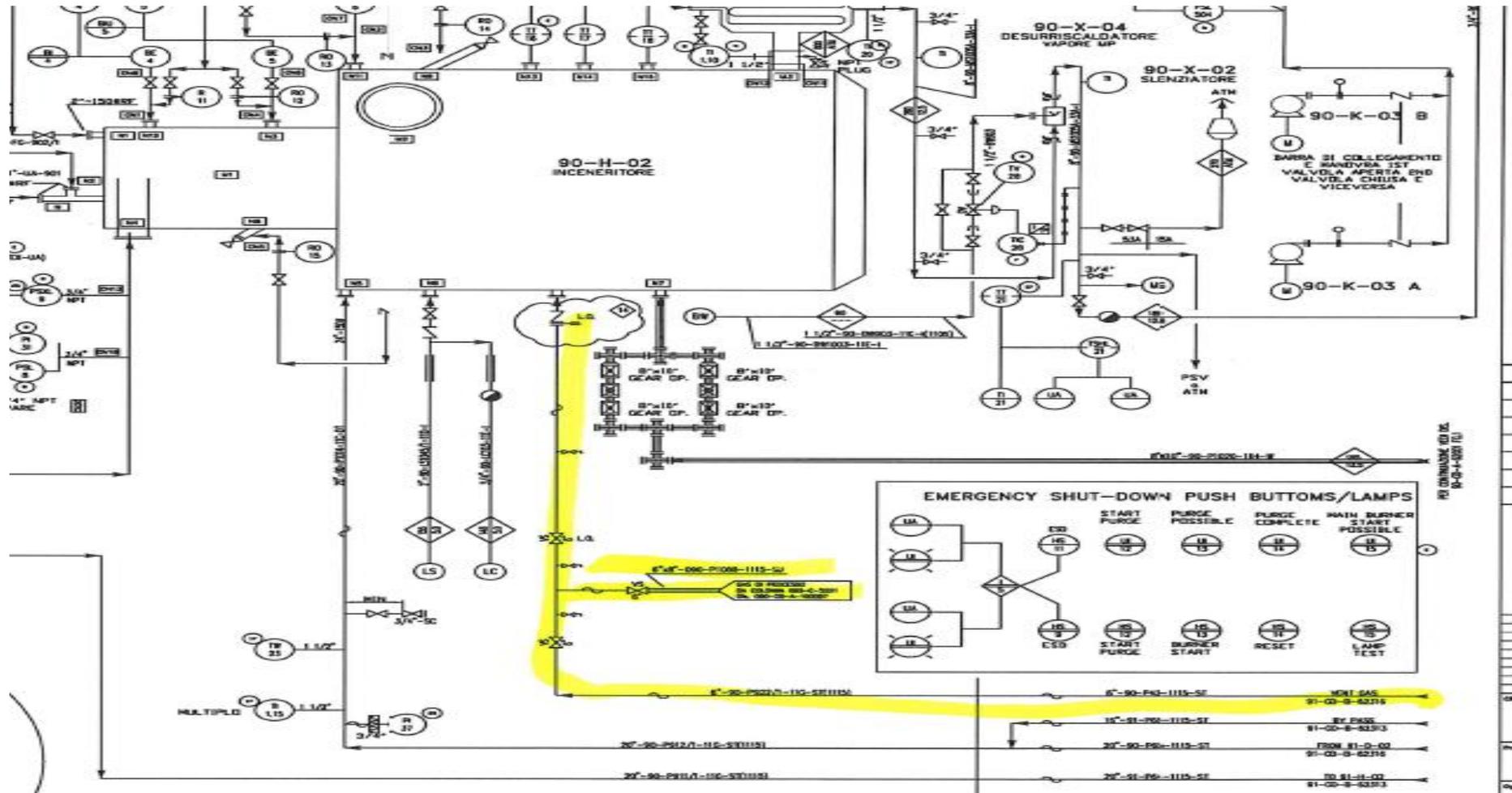
## **SRU 1 –SRU 2 –TRATTAMENTO OSSIDAZIONE TERMICA H<sub>2</sub>S GAS ACIDI CONTROLLO ORDINARIO 2015 RAFFINERIA DI MILAZZO**

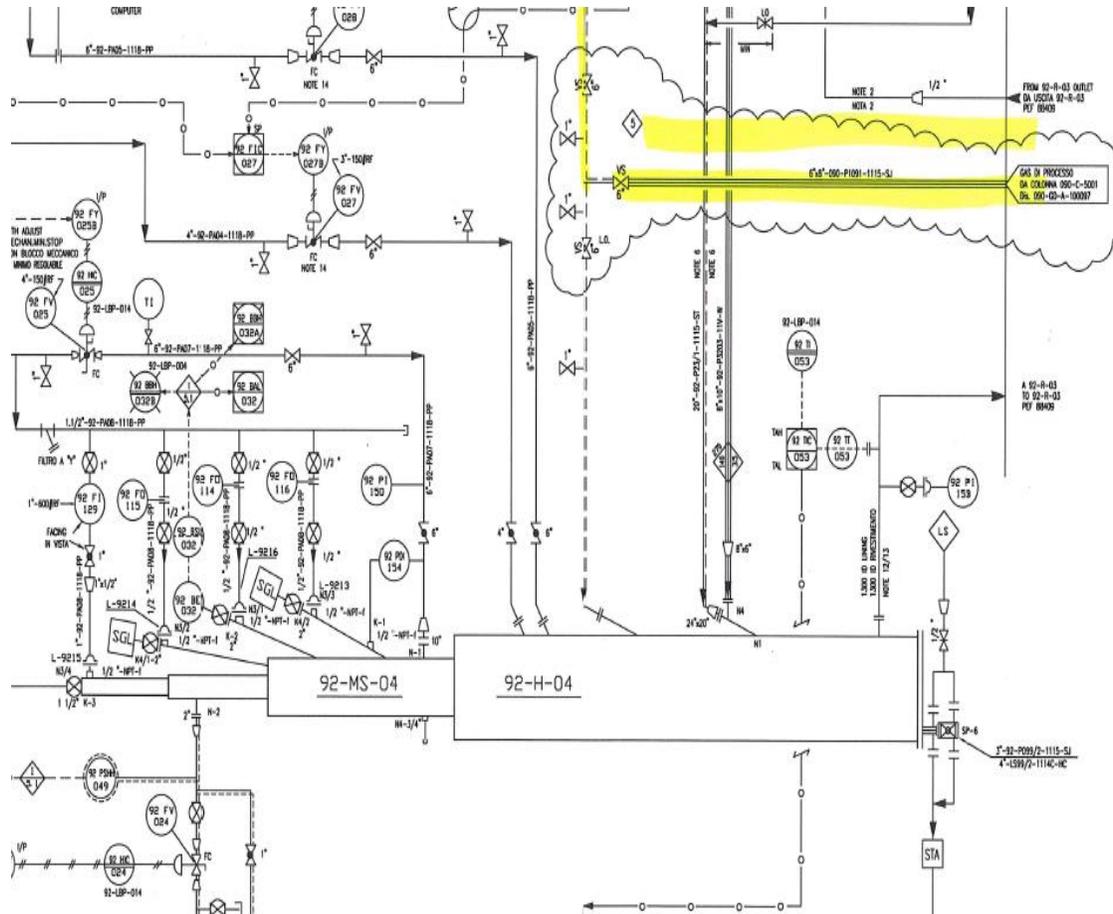
Il G.I. a tal fine acquisisce schemi P&I in cui sono evidenti in particolare gli streams di H<sub>2</sub>S in uscita da degasaggio SRU1 ed SRU 2 assieme agli altri streams facenti parte del Claus + SCOT per le due unità. Il G.I. richiede informazioni di dettaglio relative alla tipologia di inceneritori finali post SCOT 1 e SCOT 2, con particolare riferimento alla geometria della camera di combustione, alla temperatura di esercizio ed ai relativi tempi di residenza tipici degli streams di H<sub>2</sub>S in alimentazione, per l'unità di combustione catalitica asservita a SRU2 si richiedono le specifiche del catalizzatore utilizzato e le relative condizioni operative, inoltre si richiedono le modalità con cui vengono controllate le finestre di temperatura sul catalizzatore per mantenerne ottimizzato il regime di funzionamento senza far subire danni al catalizzatore, causa delle reazioni di tipo esotermico.



30/07/2015 11:23:03







### ELENCO APPARECCHIATURE

ITEM	DESCRIZIONE
92-MS-04	BRUCIATORE INCENERITORE
92-H-04	CAMERA DI MISCELAZIONE INCENERITORE

**Inceneritore Zolfo 1 090-H-02:** si tratta di un inceneritore termico.

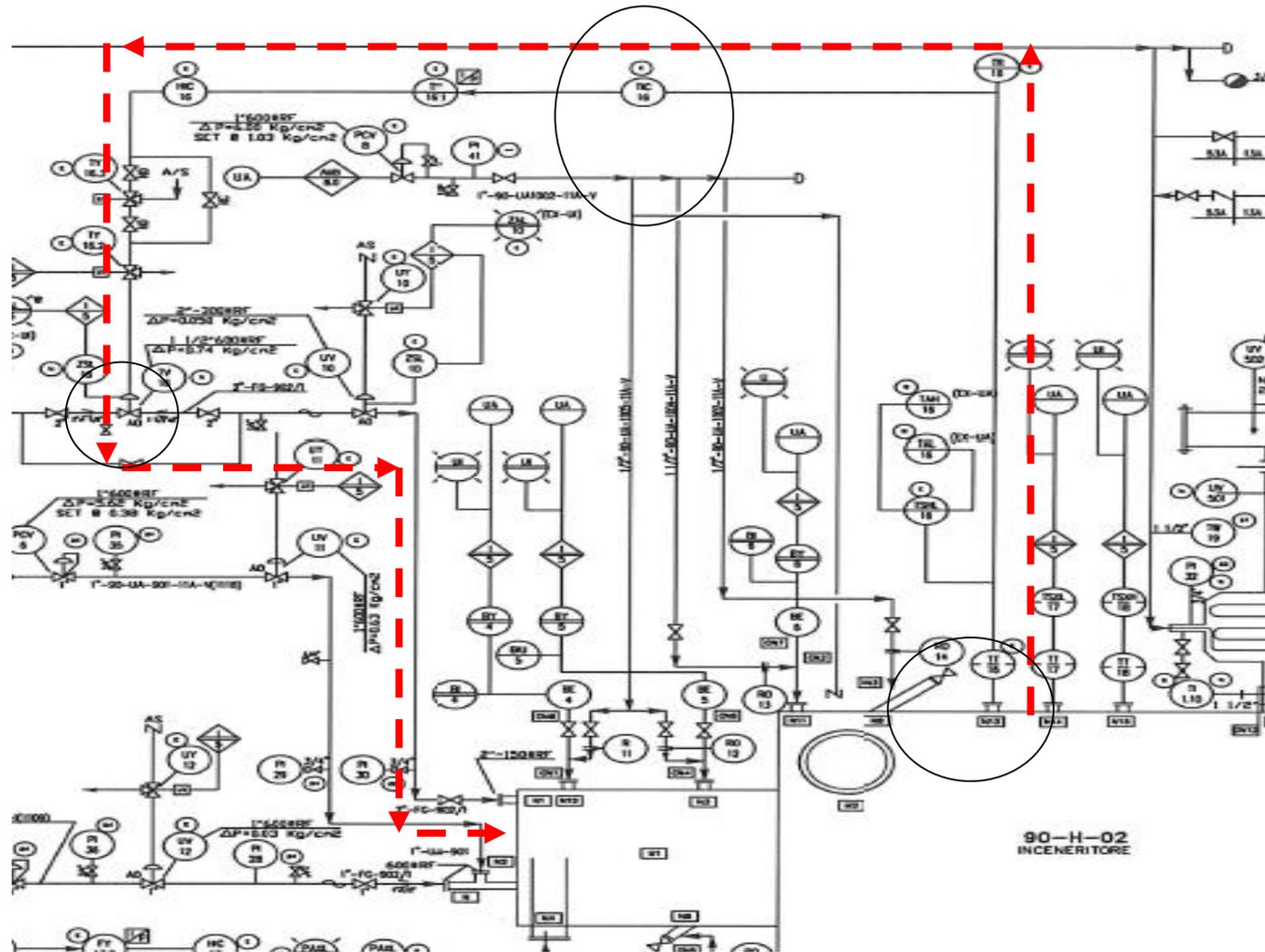
Geometria della camera di combustione: forno cilindrico orizzontale.

Temperatura di esercizio e descrizione della modalità di controllo

La temperatura all'interno dell'inceneritore viene mantenuta a valori superiori a 650°C, così come richiesto da best practice sulla trasformazione in SO<sub>2</sub> dei composti solforati [[www3.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch08/final/c08s13.pdf](http://www3.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch08/final/c08s13.pdf)].

La temperatura all'interno della camera dell'inceneritore è controllata da un apposito TIC, che, sulla base del set point di temperatura da mantenere in camera di combustione, regola la portata di fuel gas e aria al bruciatore dell'inceneritore stesso.

Tempo di residenza: maggiore di 1 secondo



**Inceneritore Zolfo 2 092-R03:** si tratta di un inceneritore catalitico.

**Tipologia del catalizzatore:** il catalizzatore è a base di Cu-Bi su allumina. La specifica tecnica del catalizzatore è riportata in Allegato 3 - Specifica tecnica del catalizzatore inceneritore.

**Geometria del reattore:** reattore a letto fisso, geometria cilindrica a sviluppo orizzontale.

**Temperatura di esercizio e descrizione della modalità di controllo**

Le reazioni di ossidazione catalitica cominciano ad aver luogo alla temperatura di 250-270°C e non si devono superare i 400°C, come indicato nel manuale operativo del catalizzatore riportato in Allegato 4 - manuale operativo del catalizzatore.

Il gas proveniente dall'unità SCOT, prima di entrare nel reattore catalitico 092-R03, viene riscaldato nella camera di miscelazione dell'inceneritore 092-H-04 ad una temperatura tra 270°C e 300°C; in particolare la temperatura in uscita dalla camera di miscelazione (temperatura in ingresso al reattore 092-R03) è controllata da un apposito TIC che regola la portata di fuel gas e aria al bruciatore dell'inceneritore (92-MS-04).

I gas caldi uscenti dalla camera di miscelazione entrano nel reattore dell'inceneritore (92-R-03) dove avvengono le reazioni di conversione dei composti solforati ad SO<sub>2</sub>: la temperatura del letto catalitico è monitorata in continuo attraverso termocoppie installate nel letto catalitico stesso.

**Tempo di permanenza:** maggiore di 1 secondo.

## 2.1. PROCESS CHEMISTRY

The four main reactions taking place upon the catalytic incineration of Claus tail gas over C-099 catalyst at 300-400°C are:



To initiate these oxidation reactions a minimum temperature of about 250-270°C is required for a fresh C-099 catalyst.

A shutdown should be scheduled for inspection and possibly catalyst replacement. Normally, the C-099 catalyst will maintain its high activity/selectivity for a period of 5-6 years, and even longer periods have been experienced upon careful operation.

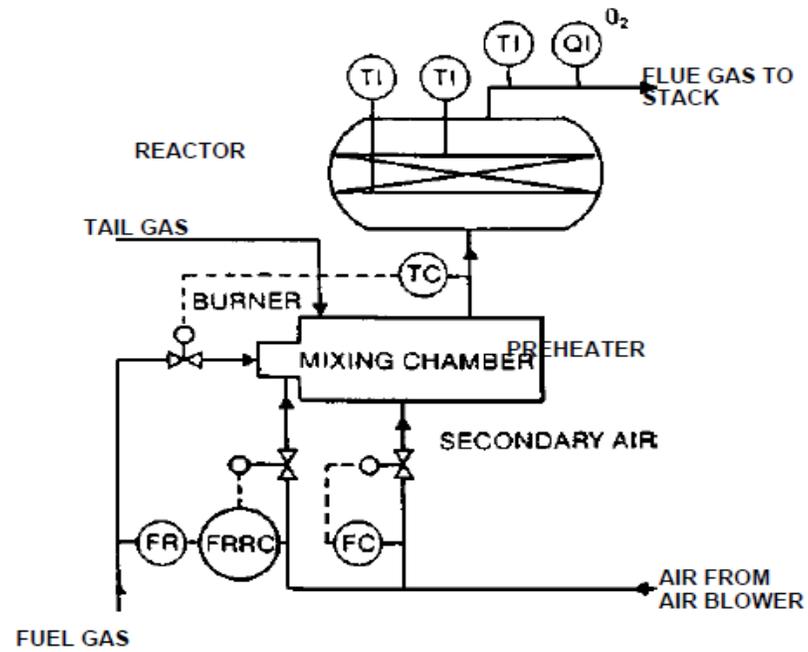


FIG.1 SIMPLIFIED FLOW DIAGRAM OF CATALYTIC INCINERATOR

### EFFECT OF TEMPERATURE ON CONVERSION

Claus Tail Gas  
Space Velocity: 5000 ACTM<sup>3</sup>/M<sup>3</sup>H (Reactor outlet)  
Excess O<sub>2</sub>: 50% (on total combustibles in tail gas)

Product Quality		340 °C	400 °C
H <sub>2</sub> S	ppm vol	<5	<1
CS <sub>2</sub>	conv %	>90	>90
COS	conv %	>40	>40
SO <sub>3</sub>	ppm vol	<10	<10

As the COS conversion increases significantly with temperature, in the case of Claus tail gas containing large amounts of COS, a higher incinerator temperature may be desirable. However, the temperature should preferably not exceed the value of 400°C, because above this temperature the catalyst starts to lose its selectivity for sulphur compounds. Other compounds, e.g. H<sub>2</sub> and CO, will also be oxidised, which may result in an undesired increase in reactor temperature. A short-cut method to estimate the temperature increase to be expected over the catalyst bed is given in Appendix I on page 26.

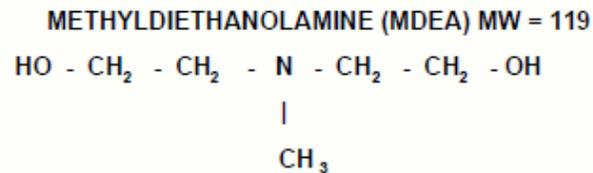
It should be noted that for most catalysts the SO<sub>3</sub> formation increases with temperature and oxygen content. C-099 has the unique property that SO<sub>3</sub> formation remains below the detection limit throughout the normal range of operating conditions, i.e. below 400°C.

Excessive temperatures above 500°C should be avoided since sulphate formation might occur which impairs catalyst activity. Moreover, extended exposure to these and higher temperatures will result in sintering of the catalyst (reduction in surface area) and an irreversibly reduced activity. Furthermore, equipment may be damaged.

## UNITÀ LAVAGGIO GAS E RIGENERAZIONE AMMINE OGA – UNITÀ 028

Il Gestore deve utilizzare come combustibile gassoso, gas di raffineria con contenuto massimo di zolfo, espresso come H<sub>2</sub>S inferiore a 200 mg/Nm<sup>3</sup> (gas secco) come valore medio giornaliero e/o gas naturale come combustibile di supporto per integrare il gas di raffineria.

Prescrizione AIA



Il G.I. chiede di poter visionare ed acquisire uno schema di flusso semplificato della sezione di lavaggio e rigenerazione ammina delle unità OGA unità 28, DEA 1 e DEA 2 e DEA 122 (unità 67 e 68 e 122), con particolare riferimento alle condizioni operative adottate durante la rigenerazione. Il G.I. richiede inoltre in merito alla gestione del processo di rigenerazione ammina, quali sono gli accorgimenti tecnici adottati dal Gestore per contrastare i seguenti problemi:

- 1) Perdita di ammina dal sistema
- 2) Formazione di schiume dovute a reazione tra soluzione amminica ed acidi organici o altri contaminanti
- 3) Problemi di corrosione
- 4) Concentrazione di gas residuo nell'ammina rigenerata

Il Gestore fornirà entro ottobre 2015 apposita relazione tecnica in merito ai controlli di routine ed alle loro frequenze adottati per prevenire i suddetti problemi, con particolare riferimento alla frequenza di campionamento del titolo dell'ammina rigenerata (target) per massimizzare l'efficienza delle colonne di lavaggio, e alla concentrazione residua di H<sub>2</sub>S (target, moli H<sub>2</sub>S/moli di MDEA) per verificare l'efficienza di rigenerazione e alle azioni da intraprendere per ripristinare la corretta efficienza del sistema di rigenerazione in caso di scostamento da target (temperature ottimali in colonna rigeneratrice).

## UNITÀ LAVAGGIO GAS E RIGENERAZIONE AMMINA OGA – UNITÀ 028

Le colonne di rigenerazione amminica vengono esercite a pressione di circa 1.3 barg e temperatura tali da garantire il desorbimento dell'H<sub>2</sub>S dall'ammina. In particolare la temperatura di testa colonna viene mantenuta a circa 100-120°C in modo da garantire un adeguato riflusso in colonna rigeneratrice; la temperatura di fondo colonna viene mantenuta a temperature inferiori a 130°C per minimizzare i fenomeni di degradazione termica dell'ammina.

Il G.I. chiede di poter visionare ed acquisire uno schema di flusso semplificato della sezione di lavaggio e rigenerazione ammina delle unità OGA unità 28, DEA 1 e DEA 2 e DEA 122 (unità 67 e 68 e 122), con particolare riferimento alle condizioni operative adottate durante la rigenerazione. Il G.I. richiede inoltre in merito alla gestione del processo di rigenerazione ammina, quali sono gli accorgimenti tecnici adottati dal Gestore per contrastare i seguenti problemi:

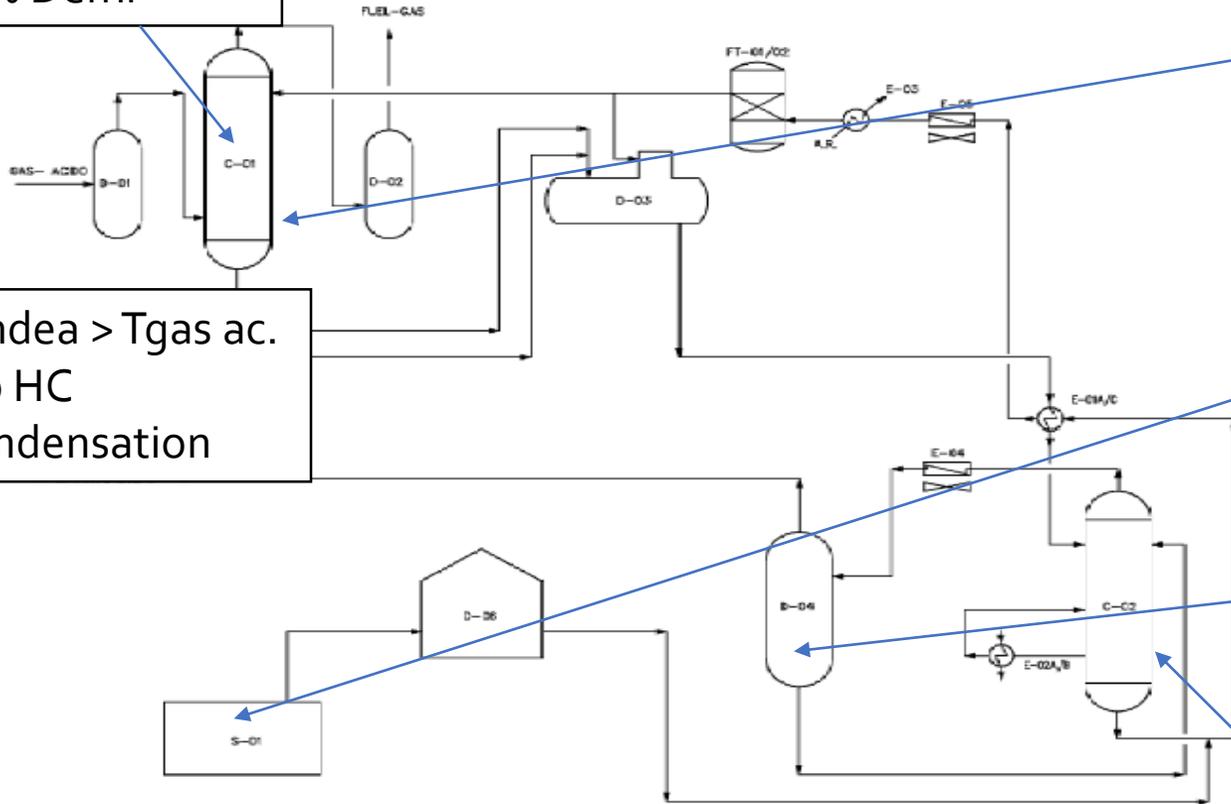
- 1) Perdita di ammina dal sistema
- 2) Formazione di schiume dovute a reazione tra soluzione amminica ed acidi organici o altri contaminanti
- 3) Problemi di corrosione
- 4) Concentrazione di gas residuo nell'ammina rigenerata

Il Gestore fornirà entro ottobre 2015 apposita relazione tecnica in merito ai controlli di routine ed alle loro frequenze adottati per prevenire i suddetti problemi, con particolare riferimento alla frequenza di campionamento del titolo dell'ammina rigenerata (target) per massimizzare l'efficienza delle colonne di lavaggio, e alla concentrazione residua di H<sub>2</sub>S (target, moli H<sub>2</sub>S/moli di MDEA) per verificare l'efficienza di rigenerazione e alle azioni da intraprendere per ripristinare la corretta efficienza del sistema di rigenerazione in caso di scostamento da target (temperature ottimali in colonna rigeneratrice).

## Unità Lavaggio Gas e Rigenerazione Ammine OGA – unità 028

35 % MDEA H<sub>2</sub>O  
65 % Demi

$T_{mdea} > T_{gas\ ac.}$   
No HC  
condensation



L'unità di lavaggio gas risulta costituita da:

1. sezione di lavaggio gas;
2. sezione di rigenerazione;
3. sezione di recupero scarichi e stoccaggio della soluzione amminica.

Accumulatore di riflusso rigeneratore  
Separazione condensato H<sub>2</sub>O da H<sub>2</sub>S

La rigenerazione della soluzione di MDEA avviene con i due ribollitori 28-E-02 A/B della rigeneratrice per riscaldamento indiretto con vapore a bassa pressione.

# Unità Lavaggio Gas e Rigenerazione Ammine OGA – unità 028

## 1) Perdita di ammina del sistema.

In ogni impianto di rigenerazione amminica vengono costantemente monitorati i livelli operativi di colonne e accumulatori e quotidianamente misurato il titolo dell'ammina circolante: tale monitoraggio permette di evidenziare l'eventuale perdita di ammina nel circuito. Qualora si riscontrasse perdita di ammina nel circuito, si cerca di rimuoverne la causa.

## 2) Formazione di schiume dovute a reazione tra soluzione amminica ed acidi organici o altri contaminanti.

In ogni impianto di rigenerazione amminica la formazione di schiuma si monitora quotidianamente prelevando un campione di ammina povera ed effettuando test di schiumeggiamento sull'ammina rigenerata.

Lo schiumeggiamento dovuto a particelle solide o idrocarburi si previene tramite filtrazione dell'ammina rigenerata su filtri meccanici (rimozione di solidi) e filtri a carbone attivo (rimozione di idrocarburi).

Il trascinarsi di idrocarburi nell'ammina si previene mantenendo la temperatura dell'ammina negli assorbitori superiore alla temperatura del gas in modo da evitare fenomeni di condensazione.

## Unità Lavaggio Gas e Rigenerazione Ammine OGA – unità 028

### 3) Problemi di corrosione.

I fenomeni di corrosione si manifestano a seguito del protrarsi di condizioni anomale per diversi mesi: in particolare tali fenomeni sono dovuti alla formazione di sali termostabili, che quando superano una concentrazione limite all'interno della soluzione amminica, la rendono corrosiva.

Pertanto in ogni impianto amminico viene monitorato settimanalmente:

- il tenore di sali termostabili nella soluzione amminica: qualora questo contenuto di sali fosse tale da rendere l'ammina corrosiva, si procede ad eliminarli con una procedura che utilizza il processo di reclaiming che si attua con il fornitore dell'ammina stessa;
- il tenore di ammoniaca nell'acqua di riflusso della rigeneratrice, rappresentativo della formazione di sali di ammonio: tale valore viene controllato spurgando periodicamente tale acqua e integrando acqua demineralizzata.

Inoltre, ogni impianto di rigenerazione amminica è inserito in un programma di Risk Based Inspection (RBI); sulla base dell'analisi di rischio e dei meccanismi tipici di corrosione è stata definita una strategia di ispezione di tali unità.

## Unità Lavaggio Gas e Rigenerazione Ammine OGA – unità 028

### 4) Concentrazione di gas residuo nell'ammina rigenerata

Il tenore di  $H_2S$  nell'ammina rigenerata, ovvero il carico molare acido dell'ammina, è monitorato quotidianamente in ogni impianto di rigenerazione amminica. Tale parametro è direttamente correlato alla capacità di adsorbimento dell'ammina povera e quindi all'efficienza degli assorbitori.

Nel caso in cui il carico molare acido fosse superiore a quello di target si aumenta la portata di vapore al ribollitore della colonna di rigenerazione amminica fino a raggiungere il carico molare acido ottimale.

## Unità Lavaggio Gas e Rigenerazione Ammine OGA – unità 028

### Carico molare acido ammina povera

Il carico molare acido dell'ammina in tutti gli impianti di rigenerazione è mantenuto pari a 0.01 mol H<sub>2</sub>S/mol ammina o inferiore: il monitoraggio di tale variabile viene effettuato giornalmente tramite campionamento e successiva analisi in laboratorio.

Nel caso in cui il carico molare acido fosse superiore a quello di target si aumenta la portata di vapore al ribollitore della colonna di rigenerazione amminica fino a raggiungere il carico molare acido ottimale. In particolare, aumentando la portata di vapore al ribollitore, viene aumentata la temperatura di testa e quindi il riflusso in colonna rigeneratrice: tale parametro permette di migliorare l'efficienza dello stripping.

## Degradazione ammine

### AMINE DEGRADATION CAUSED BY CONTAMINANTS

CONTAMIN. AMINE	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	COS	O <sub>2</sub>
MEA	NO	YES	YES	YES
DEA	NO	YES	YES	YES
DGA	NO	YES	YES	YES
DIPA	NO	YES	YES	YES
MDEA	NO	NO	NO	YES

---

## Degradazione ammine

### CORROSIVE CONTAMINANTS

CONTAMINANT	TYPICALLY FOUND IN .....
<b>HYDROGEN SULPHIDE (H<sub>2</sub>S)</b>	ALL Units
<b>CARBON DIOXIDE (CO<sub>2</sub>)</b>	Gas Plant, FCCU, DCU
<b>CARBON MONOXIDE (CO)</b>	FCCU
<b>CARBONYL SULPHIDE (COS)</b>	Gas Plants, FCCU, DCU, SRU
<b>AMMONIA (NH<sub>3</sub>)</b>	HDS, MHC, FCCU, DCU, VB
<b>HYDROCYANIC ACID (HCN)</b>	HDS, MHC, FCCU, DCU, VB
<b>OXYGEN (O<sub>2</sub>)</b>	Gas Plant, FCCU, DCU, VACUUM
<b>ORGANIC ACIDS (RCOOH)</b>	Gas Plants, FCCU, DCU, VB

1/15

# Degradazione ammine

## CONSEQUENCES OF AMINE DEGRADATION

- Low pH of the amine solution.
- HSAS formation.  Sali amminici stabili al calore
- Reduced acid gas removal capacity.
- Corrosion.
- High suspended solids concentration.
- Foam formation and stabilization.

## Degradazione ammine

### WHAT ARE HEAT STABLE SALTS (HSAS) ?

- Organic or inorganic salts are formed by
  - Oxidative degradation of the amine (reaction with oxygen),
  - Irreversible reaction between amine and organic and inorganic acids,
  - Other side reactions due to contaminants like CO or HCN.
- Once HSAS are formed, they cannot be regenerated under normal regenerating conditions in the Stripper.
- Neither mechanical nor activated carbon filters can remove them from solution.

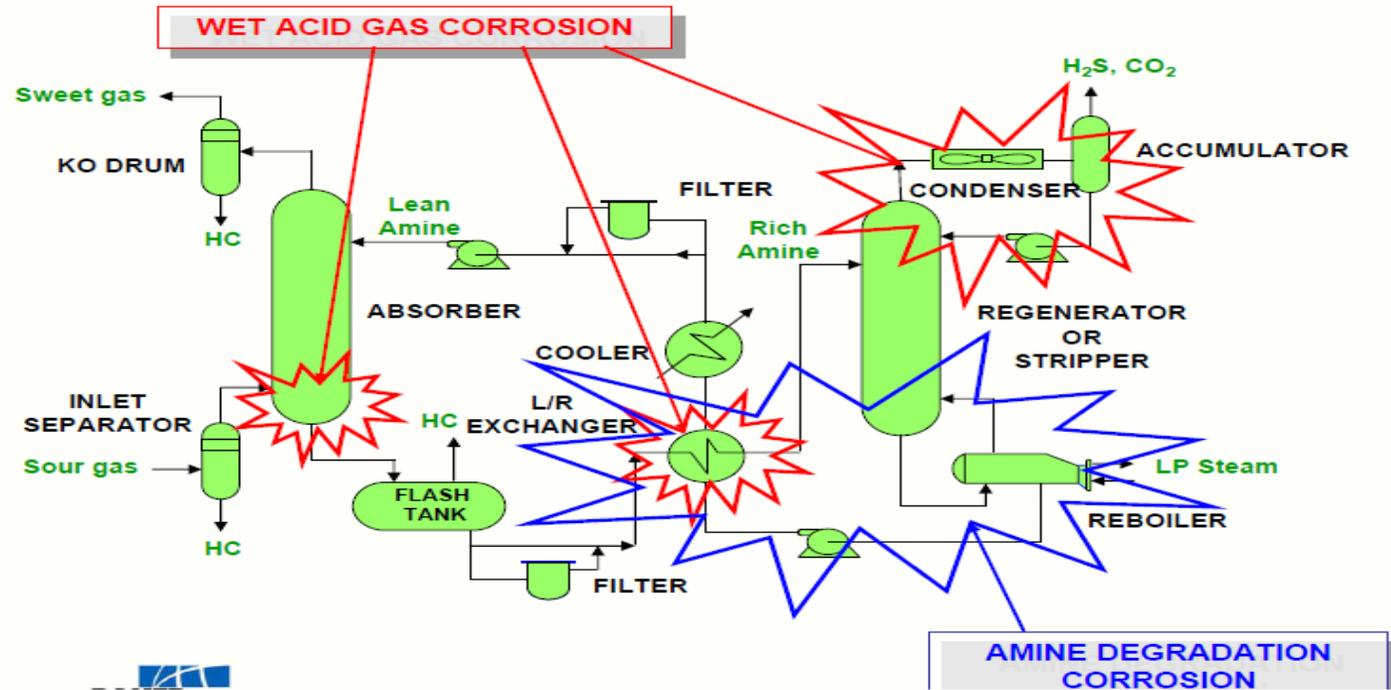
# Degradazione ammine

## IMPACTS OF HSAS

- HSAS reduce the effective amine strength by the irreversible reaction of the amine with acids.
  - HSAS can cause corrosion
    - When under specific operation conditions they dissociate, releasing ionic acids, i.e. Reboiler (highest temperature and lowest pressure).
    - By precipitation of the corrosive salts
- ⇒ If HSAS concentration exceeds a critical level, it is necessary to remove or neutralize them:
- ⇒ To avoid corrosion
  - ⇒ To restore the proper acid gas removal capacity of the solution.

# Degradazione ammine

## TYPICAL CORROSION LOCATIONS



## Degradazione ammine

### CORROSION IMPACTS

- Increase in foaming and loss of amine solution.
- **Equipment fouling** due to accumulation of corrosion products (“black shoe polish” formation).
- Increased filtration cost (due to more frequent filter replacements).
- High concentration of corrosion products: Fe, Cr, Ni and Mn.
- **Equipment (exchangers, pumps) and pipe failures.**

## Degradazione ammine

### CORROSION CONTROL – CORROSION INHIBITOR BPR 81330

- Additional dosages may be required in corrosive areas
  - Regenerator O/H System and/or Reboiler.
  - Dosage adjusted according to corrosion monitoring results.
- Use of a slip stream is recommended for better dispersion and performance of the additive.
- Fresh amine can be delivered with the corrosion inhibitor to protect the system. Once the amine is diluted to its proper strength, the corrosion inhibitor protects the system at the recommended dosage.

## Degradazione ammine

### EFFECTIVE CHEMICAL TREATMENT PROGRAM

#### FOAM CONTROL – ANTIFOAM PROGRAMS

- Amine degradation and corrosion products can result in foam formation and stabilization.
- BPC has developed different types of antifoams.
- Most appropriate additive selection requires lab screening
  - Foam and stability test of amine solution.
- Antifoams:
  - BPR 45004 (silicon base)
  - BPR 45145 (glycol base)
  - BPR 41903 (non silicon base)

Michele Ilacqua: [michele.ilacqua@isprambiente.it](mailto:michele.ilacqua@isprambiente.it)

