

■ Roberto Gusulfino,
Dino Mariani

R. Gusulfino, Marketing Manager,
D. Mariani, Product Manager misure di
Temperatura, Endress+Hauser Italia

Riduzione dello zolfo nei carburanti

La direttiva 98/70/CE emessa dal parlamento Europeo in data 13 ottobre 1998 definiva nuovi parametri per la qualità di benzina e diesel per autotrazione da produrre, commercializzare e utilizzare in Europa a partire dall'anno 2000. In particolare la direttiva stabiliva nuovi valori limite per il contenuto di zolfo, principale responsabile dell'inquinamento dell'aria, il cui

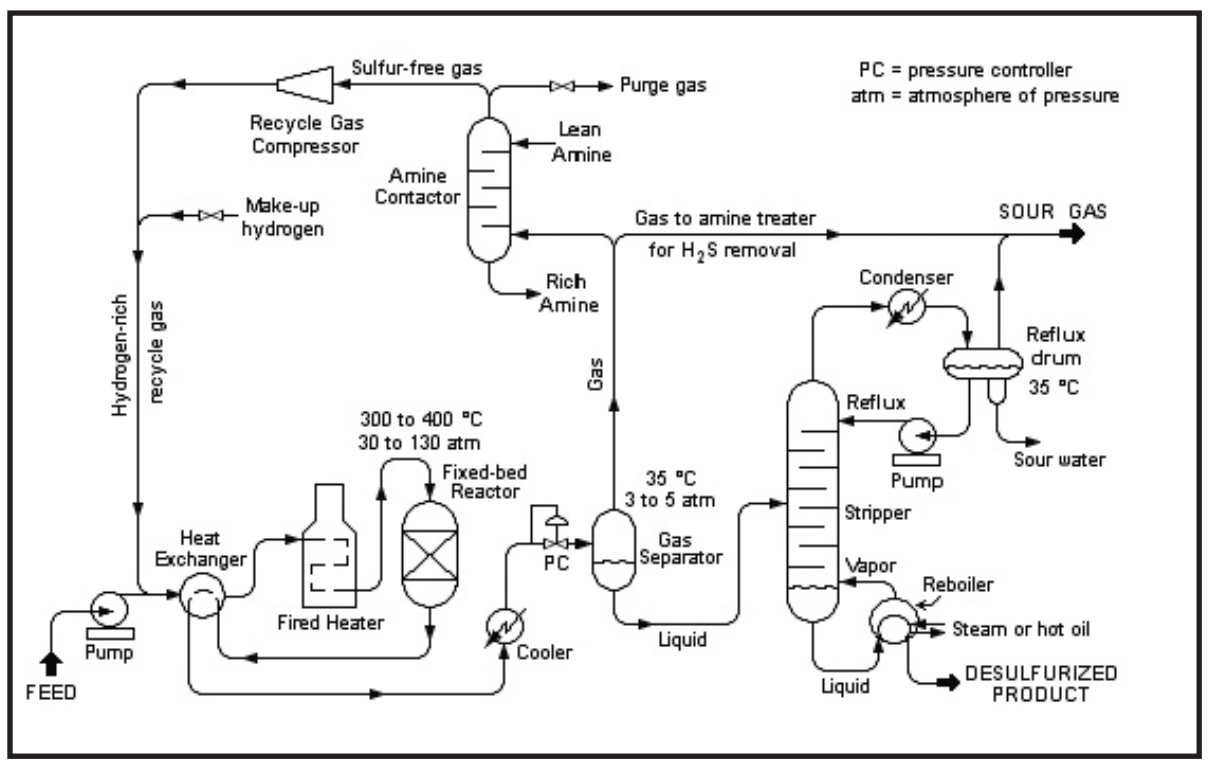
limite massimo veniva portato a 50 mg/kg (50 ppm).

La riduzione del tenore di zolfo nelle benzine e nei gasoli ha effetti benefici sull'ambiente, non solo in quanto permette una riduzione diretta delle emissioni di anidride solforosa in atmosfera, ma anche perché consente una maggior durata dell'efficacia delle marmitte catalitiche, con conseguente riduzione delle emissioni di ossidi di azoto e PM10 in atmosfera. Successivamente, con la direttiva 2003/17/CE questo limite veniva ulteriormente ridotto a 10 ppm con introduzione temporale in due fasi:

- introduzione sul mercato di una quota di tali carburanti dal 1.1.2005;

Figura 1 - Tipico digramma di flusso di un processo di idrodesolforazione catalitica, largamente utilizzato nella raffinazione del petrolio.

Può essere attuata efficacemente col processo di idrodesolforazione catalitica, con indubbi vantaggi per l'ambiente. Aspetto cruciale del processo è la misura di Temperatura, per la quale Endress+Hauser ha messo a punto uno speciale sistema Multipoint, che sta dando ottimi risultati in un'importante raffineria italiana.



-passaggio totale a carburanti con contenuto di zolfo inferiore a 10 ppm dal 1.1.2009.

L'adeguamento delle produzioni di carburanti alle nuove e stringenti normative, oltre a rappresentare una scelta obbligata per i produttori che intendono vendere carburanti per autotrazione nei Paesi europei, ha l'obiettivo quindi di consentire un miglioramento complessivo della qualità dell'aria.

Tale adeguamento richiede necessarie modifiche agli impianti esistenti con conseguenti importanti investimenti nei siti produttivi.

IL PROCESSO DI DESOLFORAZIONE

Per quanto riguarda la desolfurazione delle frazioni petrolifere si parla più comunemente di idrodesolforazione catalitica (Hydrodesulphurization: Hds), così chiamata perché utilizza come agente desolforante l'idrogeno e poiché, per avvenire alle velocità richieste, deve essere opportunamente catalizzata. I catalizzatori utilizzati in questo processo sono prevalentemente ossidi di cobalto e molibdeno (o nickel molibdeno), posti su un substrato di allumina.

L'idrodesolforazione catalitica consiste nel miscelare la frazione petrolifera da desolforare (tipicamente gasolio, kerosene, olio combustibile e benzine) con idrogeno puro. Questo reagente inizialmente si ricava principalmente come sottoprodotto dei processi di reforming catalitico delle benzine, mentre ultimamente, con la sempre maggiore necessità di applicazione dei processi di desolfurazione, è divenuto necessario ottenerlo tramite il reforming catalitico del metano o (più raramente) delle nafta. La corrente di idrogeno e della frazione petrolifera da desolforare viene poi scaldata a fiamma diretta alla temperatura di 300-400 °C e mandata al catalizzatore.

Sul catalizzatore avviene quindi la reazione di desolfurazione, in cui vengono rotti i legami tra gli atomi di zolfo presenti negli idrocarburi che reagisce con l'idrogeno dando luogo alla formazione di acido solfidrico H₂S. L'acido solfidrico viene poi separato dalla frazione petrolifera desolforata, sfruttando il fatto che esso rimane gassoso anche a temperatura ambiente. La corrente di acido

solfidrico così ottenuta viene poi mandata in ulteriori reattori chimici dove hanno luogo le reazioni tipiche del processo Claus, che portano ad ottenere zolfo solido, molto meno pericoloso e più facile da stoccare.

VARIANTI DI PROCESSO

Esistono diverse varianti nella realizzazione a livello industriale di questo processo, sviluppate da vari licenziatori tra cui Texaco, ExxonMobil, ConocoPhillips, Axens, Shell, Chevron, Haldor Topsoe ecc.

Ciò che accomuna i vari processi è la presenza di specifici reattori di desolfurazione, idonei a realizzare la reazione chimica sopra descritta, reazione che avviene a temperature (300-400 °C) e pressioni (30-130 bar) di processo molto elevate.

mente e quindi di spessore elevato e costruiti con acciai speciali.

Oltre a ciò, la recente introduzione delle normativa Europea Ped (Pressure Euroean Directive) ha spinto i progettisti di reattori a considerare di minimizzare il numero di punti di accesso dei reattori verso l'esterno.

In particolare, mentre in passato era abbastanza comune installare molti punti di connessione meccanica (bocchelli flangiati, prese di pressione, ecc.) sui reattori per l'installazione di apparecchiature di controllo e regolazione, oggi si tende a diminuire questi punti di accesso poiché la normativa Ped prevede che tali punti vengano verificati e certificati in accordo alla normativa stessa, con impatto sui tempi e costi di produzione dei reattori stessi.

Endress+Hauser Diesel oil desulphurization plants

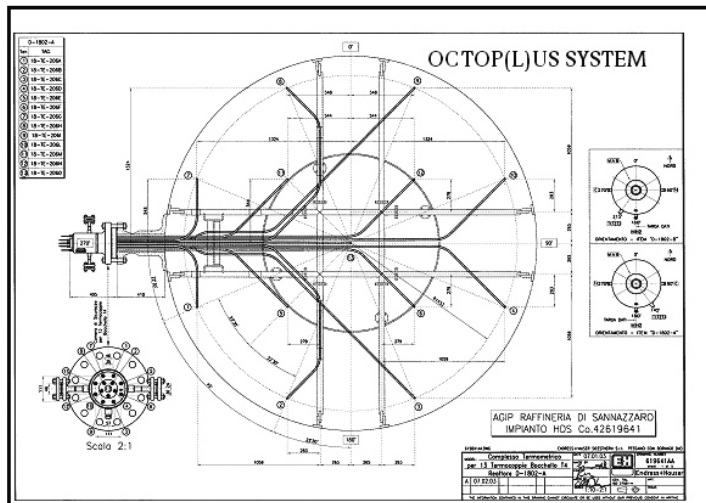


Figura 2 Sistema Octoplus per reattori di desolfurazione

I REATTORI HDS

I reattori per il processo di idrodesolforazione sono reattori verticali in grado di operare a condizioni di processo severe. Viste le portate in gioco, tali reattori sono di dimensioni ragguardevoli (altezza 18 - 30 metri, diametro 3 - 4 metri). Ovviamente, viste le condizioni di processo, si tratta di reattori molto robusti meccanica-



Figura 3 - Reattori di idrodesolforazione installati presso una primaria raffineria in Italia.

Figura 5 - La famiglia Octoplus.

MISURE DI TEMPERATURA CON OCTOPLUS

Endress+Hauser Italia ha colto la necessità proveniente dal mondo della raffinazione in Italia e collaborando con alcune raffinerie ha messo a punto un sistema per la misura di temperatura nelle applicazioni di idrodesolforazione catalitica, il sistema Octoplus. La misura di temperatura avviene nella zona della reazione chimica, ovvero in corrispondenza del letto catalitico che occupa fisicamente una sezione completa del reattore.

In ogni reattore sono presenti più letti catalitici a diverse quote e quindi esistono più sezioni da monitorare. Il fluido di processo viene fatto percolare attraverso il letto catalitico e la reazione esotermica di separazione dello zolfo dall'idrocarburo deve essere controllata accuratamente in temperatura.

Allo scopo di monitorare la temperatura di una sezione completa del reat-



Figura 4 - Sistema Octoplus, particolari di montaggio: a) attacco al processo con camera di sicurezza (in alto al centro); junction box per il collegamento dei sensori termometrici (in basso a destra); b) il fascio di pozzetti termometrici entranti da un singolo bocchello; c) la struttura di sostegno del sistema autoportante; la sagomatura dei termoelementi per raggiungere i punti di misura.

Endress+Hauser

Sistema di misura multipoint di temperatura Octoplus

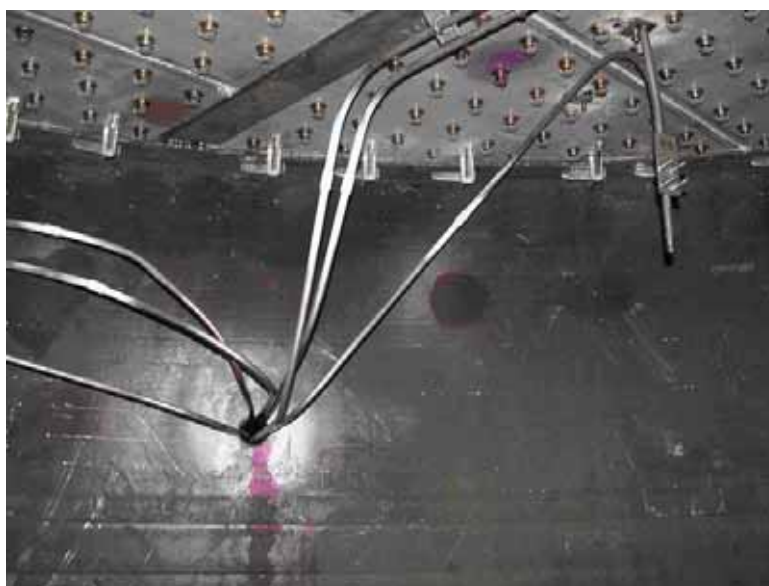
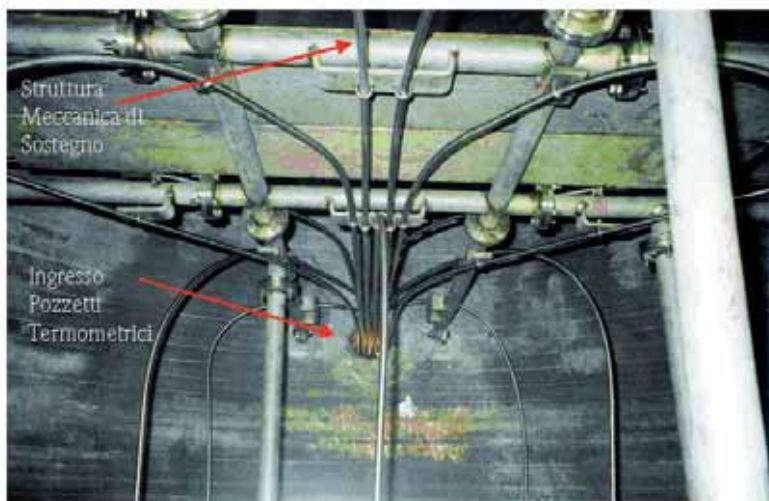


Figura 6 - Due particolari dei pozzetti termometrici sotto la piastra di distribuzione del flusso.



tore utilizzando un numero di accessi al reattore estremamente limitati, Endress+Hauser ha sviluppato una soluzione di misura di temperatura multipoint denominata Octoplus che, attraverso un solo bocchello di accesso, permette di monitorare un numero di punti di misura estremamente variabile, a seconda dell'applicazione e delle necessità di processo. In pratica si va dai 4 punti di temperatura agli oltre 50 per ogni singolo bocchello di accesso.

Il nome Octoplus (dall'inglese Octopus, piovra) deriva dalla forma con cui è stato realizzato il primo "esemplare" di apparecchiatura. La testa della "piovra" è rappresentata dalla camera di sicurezza, esterna al reattore; i tentacoli della "piovra" sono i pozzetti termometrici, opportunamente sagomati per raggiungere i punti di misura definiti dalla specifica tecnica.

UNA STORIA DI SUCCESSO

Il 23 Maggio 2005 l'importante progetto Saras Mhc1 è stato completato da Endress+Hauser. Il progetto del valore di circa 120.000 € comprendeva la progettazione, costruzione e installazione di dieci assiemi termometrici Multipoint per due reattori di 4 metri di diametro e 19,5 metri di altezza per la raffineria Saras di Cagliari, una delle raffinerie più grandi d'Europa.

I dieci assiemi installati, sei unità sul reattore HR101 e quattro sul reattore HR102, appartengono alla famiglia Octoplus (Figura 5), idonei a misurare la temperatura in diversi punti della stessa sezione del reattore su diverse sezioni del reattore stesso. Ogni dispositivo, costruito completamente in acciaio inox Aisi 316L, permette di misurare sei punti di temperatura a diverse quote con la possibilità di sostituire il termoelemento (inserto termometrico) senza interrompere il processo.

Già assiemi termometrici sono stati sviluppati per soddisfare le condizioni di processo alle quali operano i

due reattori del processo Mhc (Mild-Hydro-Cracking).

Nello specifico, questo processo di idrodesolforazione, che permette di ottenere distillati intermedi sino al Diesel di alta qualità e basso tenore di zolfo, è caratterizzato da condizioni di temperatura e pressioni molto elevate e dalla presenza contemporanea di sottoprodotti aggressivi e letali. Per questo specifico caso le condizioni di processo erano:

- pressione: 110 barg;
 - temperatura: 440°C;
 - fluidi: idrocarburi, NH₃, H₂, H₂S.
- Sulla base delle specifiche del cliente la soluzione Octoplus permette di migliorare il controllo della reazione mediante la misura di temperatura in molti punti di contatto tra il fluido e il catalizzatore.

Inoltre, la costruzione tramite inserti sostituibili, permette al sistema di aumentare la disponibilità delle misure e dell'impianto anche in caso di un eventuale guasto, non richiedendo di interrompere il processo per la sostituzione di un singolo termoelemento.

Mediante la lettura di ogni singolo punto di misura, è possibile prevenire l'eventuale surriscaldamento del catalizzatore e di rilevare locali variazioni di flusso o turbolenze che farebbero diminuire l'efficienza del processo.

Ogni soluzione Octoplus viene fornita con una struttura meccanica interna per il montaggio dei pozzetti termometrici all'interno del reattore, struttura in grado di resistere alla pressione statica di processo e al carico idraulico del processo (Figura 7).

Al fine di garantire il massimo grado di sicurezza, il sistema Octoplus è progettato per assicurare un doppio livello di tenuta verso l'ambiente esterno.

Ciò significa che un eventuale guasto (rottura di una saldatura nella parte "bagnata" o di un tubo di protezione) può avvenire senza che questo pregiudichi il funzionamento del sistema, progettato per una tale evenienza. Ciò è reso possibile dalla presenza della camera di sicurezza, do-

tata di valvole e della predisposizione meccanica per sensori di pressione per il monitoraggio dello stato della camera stessa.

La condizione di sicurezza del sistema Octoplus è una delle specifiche di design del sistema stesso e fa ricadere questa apparecchiatura sotto la normativa Europea Ped "Pressure Equipment Directive" Ped (Dir. 97/23/EC) che per tale motivo viene rilasciata con il marchio CE.

La certificazione e marcatura CE secondo la direttiva Ped, è stato un requisito "obbligatorio" del cliente e ha determinato la scelta del cliente verso la soluzione Endress+Hauser, rispetto alle soluzioni dei concorrenti. I servizi offerti da Endress+Hauser (prove e certificati) includono anche la supervisione e il coordinamento alle attività di installazione, realizzate in impianto da società terze parti specializzate.

A seguito di incontri tecnici e analisi della documentazione sulle capabilities di varie società specializzate in montaggi industriali, Endress+Hauser ha selezionato le società di servizio, tra quelle già qualificate presso l'utente finale, in grado di realizzare la costruzione del sistema Octoplus nei reattori Mhc1.

La fornitura dei sistemi Octoplus per il progetto Mhc1 è stata molto apprezzata dai responsabili del coordinamento del progetto di revamping del reattore della raffineria Saras e dal supervisore della Shell, licenziataria del processo Mhc; entrambe le società confidano in future cooperazioni con Endress+Hauser.

