



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

**DIPARTIMENTO DI DIPARTIMENTO DI PRINCIPI E IMPIANTI DI INGEGNERIA CHIMICA
"I. Sorgato"**

TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA

**CLASSE 10 INGEGNERIA INDUSTRIALE
(DM 509/99)**

**BILANCIO DI MATERIA ATTRAVERSO RICONCILIAZIONE DEI
DATI DI UN IMPIANTO INDUSTRIALE DI DESOLFORAZIONE**

Relatore: Ing. Fabrizio Bezzo

Correlatore: Ing. Francesco Da Villa

Laureando: MATTEO FACCA

ANNO ACCADEMICO 2010 – 2011

Riassunto

Nel progetto di tesi viene implementato un bilancio di materia per l'impianto di materia per l'impianto industriale di desolforazione HF2 della Raffineria Eni di Venezia – Porto Marghera. Il bilancio è ottenuto utilizzando delle tecniche di riconciliazione dei dati sperimentali di impianto, in grado di tenere in considerazione le caratteristiche tecniche degli strumenti di misura. Per ultimo viene discusso l'approccio necessario all'implementazione del bilancio di energia.

Desidero ringraziare ENI S.p.A. per la possibilità datami di svolgere il tirocinio presso la Raffineria di Venezia – Porto Marghera. In particolare desidero esprimere gratitudine all'ing. Francesco Da Villa per la sua supervisione per i consigli dati e all'ing. Rodolfo Piccinno per l'aiuto offertomi durante tale periodo.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – La Raffineria ENI e la Desolforazione nell’Impianto HF2	3
1.1 Lo schema della Raffineria	3
1.1.2 Distillazione primaria – DP2-DP3	4
1.1.3 Reforming Catalitico – RC3.....	4
1.1.4 Isomerizzazione catalitica – ISO	5
1.1.5 Visbreaking - Thermal Cracking – VB/TC	5
1.1.6 Desolforazione Catalitica – HF1 - HF2.....	6
1.1.7 Recupero Zolfo (RZ1 – RZ2) – Trattamento gas di coda da impianti Claus (HCR)	6
1.1.8 Sour Water Stripper – SWS.....	6
1.1.9 Rigenerazione Ammina.....	7
1.1.10 Impianto di Cogenerazione	7
1.1.11 Impianto di Depurazione delle Acque.....	7
1.2 La desolforazione e l’impianto HF2	7
1.2.1 Un’introduzione all’impianto HF2.....	7
1.2.2 Il forno.....	9
1.2.3 Il reattore	10
1.2.3.1 I Catalizzatori e la cinetica di reazione.....	11
1.2.4 I Separatori	12
1.2.5 La colonna di strippaggio e l’essiccatore.	12
1.2.6 L’assorbimento amminico	13
1.2.7 I compressori	13
CAPITOLO 2 – Tecniche di riconciliazione dei dati	15
2.1 La gestione dei dati d’impianto.....	15
2.1.1 La lettura del dato.....	15
2.1.2 Il DCS.....	17
2.2 I bilanci di materia e di energia.....	18
2.3 La riconciliazione dei dati.....	20

2.4 La ricerca del minimo	22
2.5 La classificazione dei dati e la ridondanza.....	23
2.5.1 La tolleranza degli strumenti.....	25
CAPITOLO 3 – Il bilancio di materia e di energia dell’impianto HF2	27
3.1 Il bilancio di materia	27
3.1.1 Il modello con apparecchiature e nodi	27
3.1.2 L’inserimento degli strumenti nel modello	29
3.2 La riconciliazione dei dati per il Bilancio di Materia	31
3.2.1 Analisi preliminare	31
3.2.2 Trattazione dei flussi di acqua demineralizzata	33
3.3 Effetto della strumentazione	40
3.4 Il bilancio di energia	43
3.4.1 Gli scambiatori di calore	45
3.5 L’elaborazione del bilancio di energia e le analisi.....	47
CONCLUSIONI	51
NOMENCLATURA	53
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	55

Introduzione

L'obiettivo di questa Tesi è la costruzione di un modello per un bilancio di materia e di energia per un impianto di idrodesolforazione della Raffineria Eni di Venezia – Porto Marghera. Il modello è realizzato attraverso tecniche di riconciliazione dei dati e l'analisi dei diagrammi P&I costruire lo schema raffigurante un modello valido a rappresentare l'impianto denominato dall'Azienda HF2.

Le informazioni relative ad un impianto, in particolare la caratterizzazione dei bilanci di materia ed energia, non possono essere rilevate considerando esclusivamente i dati derivanti dagli strumenti di misura in esso presenti. Infatti, l'imprecisione strutturalmente presente nella strumentazione, eventuali errori umani e malfunzionamenti, oppure semplicemente l'assenza di misure relative ad alcune variabili di processo critiche potrebbero rendere inaffidabile il bilancio risultante. L'obiettivo di questa Tesi è quindi di creare un modello che permetta di risolvere queste inconsistenze di misura e di implementare un bilancio di materia affidabile. La tecnica adottata a tale scopo prende il nome di *riconciliazione dei dati*.

La tesi è strutturata su tre capitoli.

Il Capitolo 1 descrive brevemente la Raffineria e i suoi impianti, soffermandosi in particolare sulla desolforazione e sull'impianto HF2, al fine di avere una conoscenza del processo e dell'impianto stesso, inserita nella situazione della Raffineria.

Il Capitolo 2 descrive le metodologie adottate per la riconciliazione dei dati, il software adottato e le problematiche relative alla tolleranza strumentale.

Nel Capitolo 3 è discussa l'implementazione di un bilancio di materia e di energia attraverso la riconciliazione dati nell'impianto della Raffineria HF2. Viene completato il bilancio di materia, mentre per l'analisi sull'energia, il bilancio è solo impostato.

Capitolo 1

La Raffineria ENI e la desolforazione per l'impianto HF2

In questo capitolo sarà trattata una breve descrizione della Raffineria Eni di Venezia - Porto Marghera e dei suoi impianti. La raffineria tratta petrolio grezzo per scomporlo nei suoi prodotti finiti, destinati ad usi industriali e civili: gpl, benzina, kerosene, gasolio, olio combustibile, zolfo e bitume. Tutti questi prodotti, per la posizione strategica del sito, forniscono circa il 65% del Triveneto, oltre ad Austria e Slovenia. Nello specifico, sarà approfondita in modo dettagliato, l'unità HF2 (*HydroFinining 2*), oggetto di questa tesi e quindi anche della idrodesolforazione.

1.1 Lo schema della Raffineria

La Raffineria, operante in continuo, 24 ore su 24, è un complesso industriale finalizzato alla trasformazione del greggio in combustibili e carburanti commerciali. La raffinazione è un insieme di processi che portano alla trasformazione del greggio in prodotti commerciali

La Raffineria è dotata degli impianti di processo, raffigurati in Figura 1.1. In essa sono presenti tutte le unità fondamentali di una Raffineria, con la simbologia indicante i diversi impianti referente alla Raffineria Eni di Venezia - Porto Marghera, mentre le varie linee, collegano i diversi impianti. Esse sono di colore differente a seconda del prodotto che si ottiene. Tutti i flussi uscenti dai diversi impianti, prima di entrare in quello successivo, sono stoccati in dei serbatoi, isolati dal resto della Raffineria

Oltre agli impianti di processo, riportati nella Figura 1.1 esistono attrezzature ausiliarie, per la produzione e distribuzione di utilities (vapore, energia elettrica, acqua refrigerante e industriale e aria compressa), per la movimentazione e miscelazione dei prodotti e per il trattamento delle acque reflue di Raffineria.

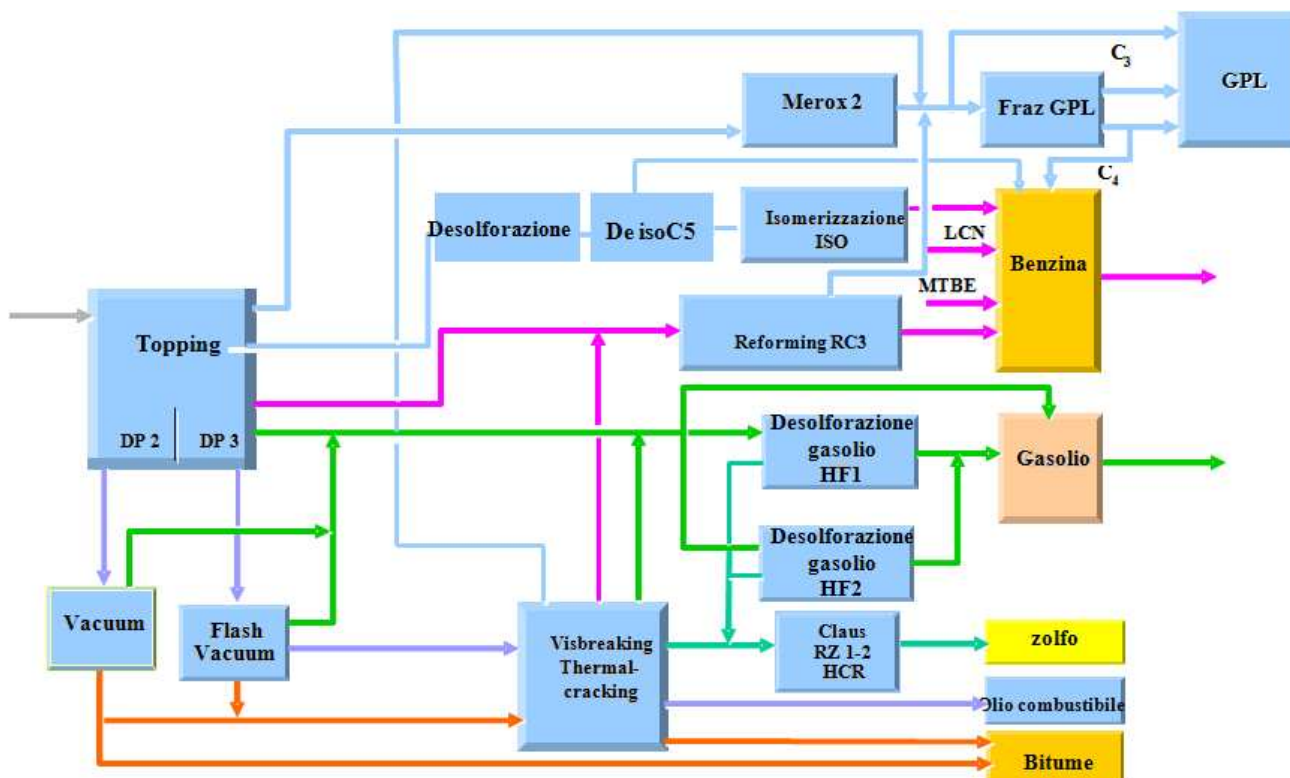


Figura 1.1 Schema del Sito della Raffineria ENI di Venezia – Porto Marghera

Nei seguenti sottoparagrafi è trattata una descrizione sintetica degli impianti di processo presenti nella Raffineria Eni di Venezia - Porto Marghera.

1.1.2 Distillazione primaria – DP2-DP3

I due impianti di distillazione primaria, aventi una capacità di lavorazione complessiva di 13800 t/d, esplicano la funzione di frazionare l'olio grezzo, separando dal residuo i distillati leggeri e medi. Entrambi gli impianti sono caratterizzati da una serie di scambiatori di calore e di forni, seguiti da una colonna di frazionamento e di una successiva sotto vuoto o *vacuum* (per avere una maggiore resa), che permettono di separare i vari componenti. Nel processo di frazionamento, attraverso una serie di operazioni di vaporizzazione e condensazione, si attua la separazione degli elementi: prodotti di testa più leggeri e una serie di prodotti sempre più pesanti andando verso fondo colonna. La DP3 è dotata inoltre di una stazione di stabilizzazione, alla quale arriva anche la benzina leggera di testa colonna della DP2, e una di splittaggio benzine.

In questi impianti è inoltre rimosso lo zolfo presente e i mercaptani dal Gas di Petrolio Liquefatti (GPL) per assorbimento alcalino tipo Mercox.

I distillati sono inviati ai successivi processi per il miglioramento qualitativo (*up-grading*).

1.1.3 Reforming Catalitico – RC3

L'impianto di *Reforming Catalitico* serve a migliorare le caratteristiche "ottaniche" della benzina pesante e della nafta, uscenti dalla distillazione primaria. Con una capacità di 1780 t/d di benzina

pesante, esso è caratterizzato da una sezione di desolforazione, da una di *reforming*, caratterizzata da forni e colonne di reazione, ed una di frazionamento.

Il processo di *reforming* catalitico consiste essenzialmente nell'utilizzare dei catalizzatori, in particolare Pt e Re, e sfruttare la loro attitudine sotto pressione e ad alta temperatura (circa 500 °C) al fine di convertire idrocarburi naftenici e a catena lineare in idrocarburi con migliori caratteristiche "ottaniche" (aromatici e isoparaffine). Una reazione secondaria è dovuta al cracking della carica con formazione di idrocarburi (HC) leggeri e H₂ (idrogeno), che fanno abbassare la resa dell'impianto.

Prima del *Reforming*, la carica deve essere desolforata perché il catalizzatore viene rapidamente avvelenato dallo zolfo e dall'azoto basico (in forma reversibile, con la rigenerazione "in situ") e da metalli pesanti quali As, Pb, Cu (in forma irreversibile).

1.1.4 Isomerizzazione catalitica – ISO

L'impianto di Isomerizzazione, analogamente a quello di *reforming* catalitico, è utilizzato a migliorare le caratteristiche "ottaniche" della benzina leggera uscente dall'impianto di distillazione primaria. Esso tratta 620 t/d di benzina leggera e comprende un'unità di desolforazione e di dearomatizzazione, per eliminare zolfo e benzene che avvelenano il catalizzatore, una deisopentanatrice, al fine di rimuovere tramite una colonna il pentano dalla benzina desolforata, e una di isomerizzazione, necessaria a questo impianto. In tale unità, per azione catalitica in ambiente ricco d'idrogeno e a determinate condizioni di temperatura e pressione, si trasformano le molecole di pentano ed esano lineari nelle loro forme isomeriche a catena ramificata. Le principali reazioni secondarie (ovviamente indesiderabili nel processo) sono costituite da *hydrocracking* e disproporzionamento del pentano e dell'esano che vanno a diminuire le rese in benzine e a disattivare il catalizzatore. Si deve quindi utilizzare un catalizzatore molto attivo e selettivo.

1.1.5 Visbreaking - Thermal Cracking – VB/TC

L'impianto di *Visbreaking - Thermal Cracking* è finalizzato a convertire parte del residuo proveniente dagli impianti di distillazione primaria in prodotti leggeri (GPL, benzina e gasolio).

Nella sezione *Visbreaking* le molecole del residuo dell'olio grezzo subiscono un processo di rottura in molecole più piccole, per effetto della temperatura. In quella di *Thermal Cracking* è il gasolio pesante a subire una il frazionamento. Il cracking termico è una reazione a catena in cui interagiscono radicali liberi di idrocarburi. Durante la reazione, le molecole più grandi si rompono formandone di più piccole a minor punto di ebollizione e, contemporaneamente, alcune di queste molecole, che rimangono reattive, si combinano tra di loro per dare molecole più grandi di quelle di partenza.

L'impianto della raffineria tratta 3900 t/d di residuo e 1000 t/d di gasoli pesanti e comprende anche una stazione di idrogenazione benzine, lavaggio gas e trattamento acque.

1.1.6 Desolforazione Catalitica – HF1 - HF2

Gli impianti di desolforazione catalitica sono stati costruiti al fine di ridurre il contenuto di zolfo nei distillati medi uscenti dalla distillazione primaria. Sono caratterizzati un forno seguito da una colonna di reazione (due per l'HF1), una sezione di strippaggio e una di lavaggio amminico. L'HF1 tratta circa 2700 t/d di gasolio e 2400 t/d di petrolio, mentre l'HF2 circa 2880 t/d di gasolio e 2200 t/d di petrolio.

Il processo si realizza attraverso un'idrodesolforazione, attivata tramite dei catalizzatori, a pressione elevata e a temperature variabili in funzione del tenore di zolfo nelle cariche da trattare e della vita dei catalizzatori. Parallelamente alla desolforazione, si realizza anche una denitrificazione della carica. Lo zolfo estratto sotto forma di idrogeno solforato (H₂S) passa alle colonne di lavaggio gas, dove è assorbito da ammine, che andranno ad una sezione di lavaggio.

Una trattazione più dettagliata dell'impianto HF2 è contenuta in §1.2.

1.1.7 Recupero Zolfo (RZ1 – RZ2) – Trattamento gas di coda da impianti Claus (HCR)

Per convertire l'idrogeno solforato proveniente dai diversi impianti della Raffineria sono state costruite queste due unità che ossidano i composti per trasformarli in zolfo elementare.

Gli impianti sono entrambi dotati di una caldaia, due reattori, un forno inceneritore e un serbatoio di zolfo prodotto e producono complessivamente 80 t/g di zolfo. Utilizzano la reazione di Claus, così definita:



ove la SO₂ si ottiene per ossidazione parziale con aria dell'H₂S stesso. Essendo reversibile, con un grado di conversione dell'idrogeno solforato in zolfo dell'ordine del 95-98% peso, il prodotto appena formatosi è estratto e allontanato dal reattore.

In coda agli impianti Claus è messa una sezione di trattamento gas di coda che serve a rimuovere i composti dello zolfo dal gas di coda, attraverso una riduzione catalitica in presenza di H₂, per ottenere H₂S, assorbito in un lavaggio amminico.

1.1.8 Sour Water Stripper – SWS

Tale impianto raccoglie le condense acide di vapore dagli altri stabilimenti per poterne l'ammoniaca e l'idrogeno solforato. Nella prima sezione gli idrocarburi presenti nelle acque acide vanno a formare uno strato sull'interfaccia liquido-vapore e trascinano nel comparto oli, per ritornare a essere rilavorati in raffineria. In seguito le acque disoleate entrano in una colonna di strippaggio, al cui fondo entra vapore a bassa pressione. I vapori di testa sono inviati agli impianti lavorazione zolfo mentre le acque uscenti dal fondo colonna sono inviate all'impianto di trattamento effluenti.

1.1.9 Rigenerazione Ammina

Questa sezione, non raffigurata nella Figura 1.1, tratta 70 t/h di ammina ricca di H₂S, proveniente dagli impianti di desolforazione HF1 e HF2 al fine di migliorare il lavaggio dei gas acidi di Raffineria. L'ammina entra in una colonna di rigenerazione dove, per effetto della temperatura, i composti dell'ammina si decompongono, liberando acido solfidrico che esce dalla testa ed è mandato negli impianti Claus.

1.1.10 Impianto di Cogenerazione

Al fine di fornire energia elettrica a tutto la Raffineria è stata costruita una centrale termoelettrica a ciclo combinato cogenerativo (COGE). Una parte di energia (25.6 MW) è prodotta utilizzando una turbina a gas, alimentata dal gas di Raffineria e dall'idrogeno proveniente dal *reforming* catalitico. I fumi del motore alternativo vengono convogliati attraverso un condotto fumi in una caldaia a recupero ed al suo interno, permettono di produrre vapore da acqua demineralizzata, tramite turbina. In tal modo si ottengono altri 8.1 MW.

L'energia elettrica in eccesso è immessa in RTN (Rete di Trasmissione Nazionale).

1.1.11 Impianto di Depurazione delle Acque

Non presente nella Figura 1.1, è il trattamento di tutti i reflui liquidi della Raffineria, oltre che delle acque meteoriche. L'impianto Trattamento Effluenti (T.E.) comprende una linea biologico (in continuo), con un trattamento a fanghi attivi in vasche di denitrificazione-ossidazione/nitrificazione, ed una linea chimico-fisico (in discontinuo), caratterizzata da una vasca di flottazione.

L'acqua uscente conforme alle norme di legge è convogliata ai punti di scarico interni della Raffineria, ed eventualmente riutilizzata, mentre i fanghi estratti dai separatori sono disidratati tramite una centrifuga e trasportati all'esterno della Raffineria.

1.2 La desolforazione e l'impianto HF2

La Raffineria Eni di Venezia – Porto Marghera ha realizzato gli impianti di desolforazione HF1 (*HydroFinning* 1) e HF2. *Hydrofinning* è un processo di purificazione del petrolio, che lo tratta con idrogeno gassoso in presenza di un catalizzatore. Prima di poter creare un modello che rappresenti tale impianto, è necessaria una descrizione delle sue unità, che sarà trattata nei seguenti sottoparagrafi.

1.2.1 Un'introduzione all'impianto HF2

Lo zolfo presente nei prodotti finiti, una volta bruciato, finisce nell'ambiente sotto forma di anidride solforosa e solforica, le quali possono provocare intossicazioni alle vie respiratorie nell'essere umano o, alla presenza di acqua, contribuiscono alla formazione delle piogge acide. L'impianto è

stato costruito principalmente al fine di rientrare la percentuale di zolfo presente nei prodotti nei limiti previsti dalle leggi di emissione. Il trattamento consente di raggiungere tenori residui di zolfo nel prodotto trattato normalmente inferiori a 50 ppm, con possibilità di eseguire periodi di lavorazione con tenore di zolfo inferiore a 10 ppm.

I composti di zolfo sono maggiormente concentrati nelle frazioni più pesanti del petrolio. Di conseguenza la desolforazione delle frazioni più leggere (benzine) risulta più facile che nei gasoli e nelle frazioni altobollenti, dove sono richieste condizioni di maggiore pressione e temperatura e per le quali la Raffineria Eni ha costruito due impianti di Desolforazione. Essi riducono il contenuto di zolfo presente nei distillati medi ottenuti dal petrolio grezzo nella Distillazione Primaria al fine di avere una concentrazione uscente dell'ordine di ppm. L'impianto della Raffineria ha una capacità di trattamento di circa 2880 t/g di gasolio e di 2200 t/g di petrolio.

In Figura 1.2 è raffigurato lo schema di flusso dell'impianto HF2 nella Raffineria. Tale schema indica le principali apparecchiature presenti in un generico impianto di desolforazione, ma è stato modificato opportunamente, aggiungendo dei codici (una lettera e tre numeri), ciascuno indicante il nome per il quale ciascun'apparecchiatura è distinta all'interno dell'Azienda. Sono indicati il forno (B), il reattore (D), i compressori (J), unità di deposito e di separazione (E, F) e alcuni scambiatori di calore che saranno soggetti ad un'analisi più approfondita nel Capitolo 3 (C). Alcuni codici sono indicati tra parentesi nella posizione in cui dovrebbero essere e che non sono presenti nella figura. E' presente nello schema anche il sistema di rigenerazione ammine, ma che non è compreso dall'impianto HF2.

Attraverso la descrizione delle unità dell'impianto, i sottoparagrafi successivi approfondiscono i processi che avvengono nell'HF2.

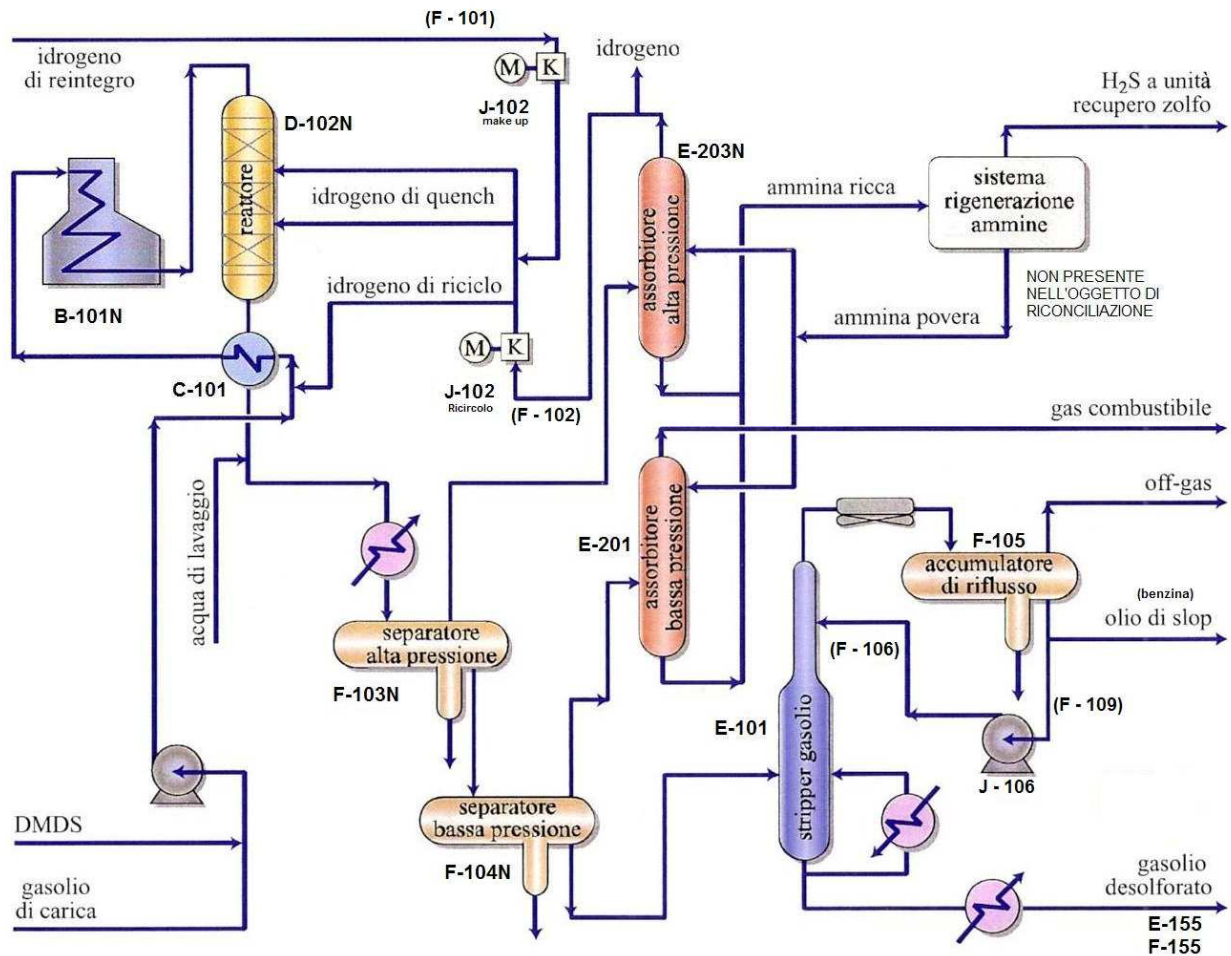


Figura 1.2 Impianto generico di desolfurazione con aggiunte le denominazioni usate nella Raffineria Eni per l'HF2.

1.2.2 Il forno

L'impianto tratta il gasolio proveniente dalla Distillazione Primaria (§1.1.2) che, prima di entrare subire i diversi processi, è unito con un blu diesel e degli additivi. La carica, ossia il fluido entrante, è miscelata con idrogeno e, dopo una serie di scambiatori, entra nel forno B-101N. L'idrogeno entrante nell'impianto proviene dal *reforming* catalitico.

Il forno è alimentato principalmente da *fuel oil* e da *fuel gas*¹, mentre una parte trascurabile proviene dal metano e dagli incondensabili provenienti da F-155. Al suo interno sono presenti cinque bruciatori che riscaldano il gasolio miscelato con l'idrogeno che scorre, diviso in due flussi, in una serpentina, al fine di portarlo alla temperatura necessaria per il reattore. Il fluido uscente supera i 300 °C.

¹ *Fuel oil* è l'olio combustibile, un distillato pesante ottenuto dal petrolio e *fuel gas* è il gas combustibile, comunemente usato nelle abitazioni

Sulla parte alta del forno si riscalda per via convettiva l'idrogeno che si unirà con la carica per entrare nella successiva unità. La sua temperatura è minore della miscela scaldatasi nelle serpentine, ma supera 250 °C.

1.2.3 Il reattore

La miscela così riscaldata, passa nel reattore D-102N, dove avvengono le reazioni di idrodesolforazione nelle quali, per mezzo di un catalizzatore, l'idrogeno va a scindere lo zolfo presente nei composti dei gasoli. Il reattore è di tipo tubolare a letto fisso con tre letti di catalizzatore. Le reazioni avvengono in più stadi e sono spesso controllate dalla diffusione cinetica. Con i catalizzatori tradizionali, a base di molibdeno e cobalto (vedi §1.2.3.1) le reazioni procedono principalmente per via idrogenolisi diretta, ossia si scindono per mezzo dell'idrogeno. Ad esempio per il dibenzotiofene (DBT) si possono ipotizzare due schemi di reazione, ma il meccanismo più in basso è più lento e si tende a favorire la formazione di bisfenile (BP) come prodotto intermedio tramite idrogenolisi, come si può osservare nella Figura 1.3.

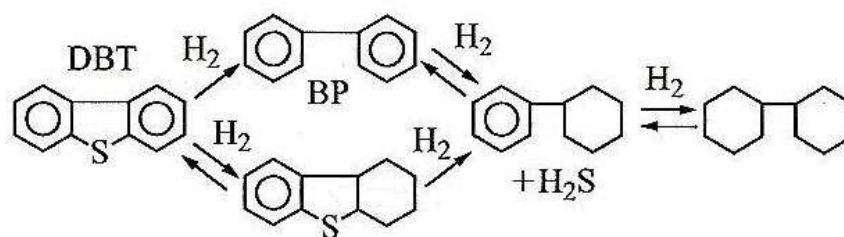


Figura 1.3 Reazione di trasformazione dei dibenzotiofene in bisfenile tramite idrogenolisi, in presenza di un catalizzatore, al fine di rimuovere lo zolfo in esso presente

Molto più difficile risulta l'eliminazione dello zolfo dalle molecole con impedimenti sterici, come nel caso del 4,6-dimetildibenzotiofene (DMDBT), dove è ristretto l'angolo di contatto tra zolfo e catalizzatore, ma che è necessario effettuarle per i bassi livelli di zolfo richiesti dalle specifiche attuali. Si deve, in questo caso, considerare l'idrogenazione dell'anello benzenico, per aumentare l'angolo di accesso, da parte dello zolfo, a un sito attivo del catalizzatore. Il processo da attivare è raffigurato nella Figura 1.4.

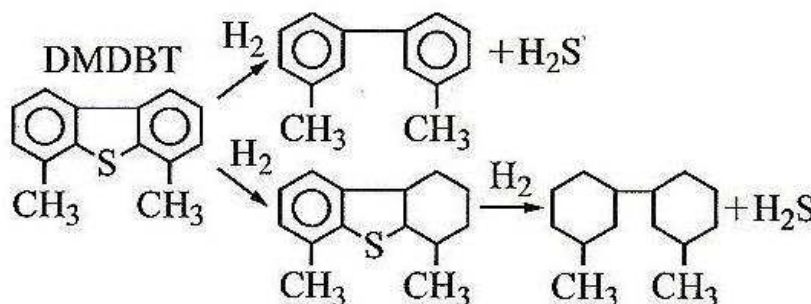


Figura 1.4 Reazione di desolforazione 4,6-dimetildibenzotiofene tramite idrogenolisi in presenza di catalizzatore

Diventa decisiva, quindi, la pressione dell'idrogeno che va a reagire e la dimensione dei pori del catalizzatore, che devono essere maggiori della struttura della molecola.

Essendo le reazioni esotermiche è necessario aggiungere dell'idrogeno con un *quench* per raffreddare. Le temperature all'interno del reattore devono essere comprese tra 350 °C, per ragioni cinetiche, e 400 °C, per motivi termodinamici e per evitare reazioni secondarie. Oltre tali temperature, infatti, le costanti di equilibrio tendono a rallentare le reazioni e si possono avere fenomeni di *hydrocracking*, che danno luogo a formazione indesiderata di coke e fanno aumentare il consumo d'idrogeno. L'idrogeno, presente in elevata quantità ha la duplice funzione di favorire le reazioni e ridurre la formazione di coke. Le pressioni, invece, sono superiori ai 40 bar.

Parallelamente alle reazioni di desolforazione, si rimuovono anche azoto, ossigeno e metalli, i quali sono presenti in minore quantità rispetto allo zolfo e sono meno soggette a vincoli ambientali e commerciali.

1.2.3.1 I Catalizzatori e la cinetica di reazione

L'esigenza termodinamica di condurre i processi a temperature più basse possibili, ha reso necessaria l'utilizzo di catalizzatori per aumentare le velocità di reazione. Nell'HF2 e nella maggior parte degli impianti di desolforazione, gli elementi attivi per l'*hydrofining* sono a base di cobalto-molibdeno (Co/Mo) e nichel-molibdeno (Ni/Mo). Le loro differenze riguardano la reattività e la selettività: i primi sono ottimi per i processi d'idrodesolforazione, mentre la coppia Ni/Mo è più specifica per l'idrodeazotazione e per l'idrogenazione, preposta quindi a trattare le frazioni insature, ma che provoca un conseguente aumento del consumo di idrogeno. La coppia Ni/Co rimuove facilmente lo zolfo presente nelle molecole senza impedimenti sterici, come quelle del DBT (vedi §1.2.3). I catalizzatori di Ni/Mo, invece, favoriscono gli stadi d'idrogenazione per ridurre la rigidità degli anelli aromatici, come quelli del DMDTB (vedi §1.2.3), permettendo l'avvicinamento dell'anello al sito attivo del catalizzatore.

Durante il funzionamento il catalizzatore si disattiva a causa dal deposito di coke e di metalli, che vanno a inibire i siti attivi. Mentre la disattivazione per assorbimento di metalli è irreversibile, quella dovuta al deposito di coke può essere eliminata tramite rigenerazione *ex situ*.

Tale processo va realizzato in un periodo compreso tra qualche mese e alcuni anni, a seconda del tipo di carica, e si realizza, dopo aver raffreddato e bonificato con azoto il reattore, insufflando aria in condizioni controllate, al fine di ottenere una combustione del coke. Durante la rigenerazione, se la temperatura supera i 480 °C, il catalizzatore sinterizza e si disattiva in modo permanente, e se si oltrepassano i 550 °C, l'ossido di molibdeno può vaporizzare.

I catalizzatori fanno variare la cinetica della reazione e i meccanismi risultanti sono complessi e passano attraverso vari stadi. Per le frazioni leggere la cinetica è spesso del primo ordine rispetto agli idrocarburi e all'idrogeno e si esprime nel seguente modo (Heinrich e Kasztelan, 2001):

$$r = kp_{HC}p_{H_2}, \quad (1.2)$$

dove r è la velocità di reazione ($\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^3)$), k la costante cinetica apparente, mentre p_{HC} e p_{H_2} (Pa) sono le pressioni parziali rispettivamente degli idrocarburi (HC) e dell'idrogeno (H_2).

Altre formule cinetiche studiate sono empiriche e dipendono da diversi parametri. Come riferimento a queste equazioni si prende il contenuto iniziale e finale di un singolo elemento, lo zolfo nella maggior parte dei casi. Un esempio relativo al processo di desolforazione è: (Heinrich e Kasztelan, 2001):

$$r = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot S^n. \quad (1.3)$$

E_a è l'energia apparente di attivazione (J/Kmol), k_0 la costante cinetica (mol/m^3) $^{1-n}/(\text{s})^{-1}$, R la costante cinetica dei gas ($8314.3 \text{ J}/(\text{Kmol K})$), T la temperatura (K), S è il parametro di riferimento (mol/m^3) e n l'ordine apparente di reazione (-).

La conversione si esprime come

$$\text{conversione} = \frac{S_0 - S_f}{S_0}, \quad (1.4)$$

dove S_0 e S_n (mol/l) sono rispettivamente la concentrazione di zolfo nell'alimentazione e nel prodotto. Il primo ordine ($n=1$) è valido per gli idrocarburi più leggeri, mentre va salendo, per frazioni più pesanti, fino a valori di n prossimi a 2.

1.2.4 I Separatori

Uscita dal reattore la miscela è raffreddata dagli scambiatori di calore utilizzati per scaldare la carica entrante nel forno, e quindi entra in F-103N, un separatore ad alta pressione. La sua funzione è di separare l'idrogeno dai gasoli che entrano nel separatore a bassa pressione F-104N, dove estrae l'acido solfidrico (H_2S) e le frazioni leggere. L'idrogeno e l'acido solfidrico estratti vanno nel lavaggio amminico rispettivamente in E-203N e in E-201, descritti in §1.2.6.

1.2.5 La colonna di strippaggio e l'essiccatore.

I gasoli provenienti dai due separatori sono mandati a una colonna di strippaggio (E-101), alla quale arriva anche del vapore a bassa pressione (3.5 ata). Dal fondo colonna è rimosso il gasolio, mentre dalla testa esce del vapore con acqua, idrocarburi leggeri e l'acido solfidrico che non è stato estratto dai separatori. Il gasolio strippato passa in una sezione di essiccamento del gasolio desolforato comprendente una colonna sotto vuoto (E-155), dal cui fondo, è estratto il desolforato, e una di strippaggio (F-155) che separa gli incondensabili e di metano dagli HC leggeri (benzine). Il vuoto in E-155 è ottenuto tramite dei tubi Venturi collocati dopo la colonna. Le benzine e il gasolio desolforato vanno ai serbatoi della Raffineria, mentre il metano, che è in piccola quantità, è utilizzato come combustibile nel forno B-101N.

Dalla testa della colonna di strippaggio E-101, i vapori entrano in un separatore, F-105, dove si estrae l'acqua, che passa all'impianto di SWS (cfr.§1.8) per essere trattata, la benzina, che va alla

rete della Raffineria, e gli acidi solfidrici, i quali sono ricevuti dall'assorbitore amminico a bassa pressione (E-201).

I serbatoi F-106 e F-109 sono stati costruiti per motivi di sicurezza, al fine di evitare che una depressione possa far tornare indietro il gas. Tra i due serbatoi sono presenti dei compressori.

1.2.6 L'assorbimento amminico

L'idrogeno e l'acido solfidrico uscenti dai separatori contengono una quantità d'idrocarburi leggeri. Per ridurre la quantità, i gas passano per due colonne di assorbimento alcalino (con ammina): la colonna ad alta pressione (E-203N) e quella a bassa pressione (E-201). La prima raccoglie l'idrogeno proveniente dal separatore ad alta pressione, mentre per E-201 passano i gas provenienti dal separatore a bassa pressione.

Le colonne consistono in un sistema di lavaggio che utilizza una soluzione amminica che, in presenza di idrogeno solforato, dà luogo alla formazione di solfidrati amminici secondo la seguente formula:



I prodotti sono termolabili: l'equilibrio è tanto più spostato a destra quanto più bassa è la temperatura.

L'idrogeno estratto è mandato a dei compressori per esser riciclato nell'impianto, il *fuel gas* estratto entra nella rete gas della Raffineria, mentre la soluzione amminica assieme a quella proveniente dall'HF1 è inviata all'impianto per la rigenerazione. L'idrogeno solfidrico da lì estratto, è riconvertito in zolfo elementare nell'impianto Claus.

L'ammina maggiormente utilizzata per l'assorbimento è la dietanolammina, abbreviata anche in DEA, un composto organico, presente a temperatura ambiente come liquido incolore, dalle formula $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$.

1.2.7 I compressori

Per trasportare il gas presente nell'impianto HF2 sono necessari alcuni compressori, per i quali è necessaria una descrizione al fine di effettuare un bilancio di energia.

Nell'impianto HF2 sono presenti due terne di compressori: la prima, la cui sigla è J-102-A/B/C precede il forno B-101N, mentre la seconda J-106-A/B/C è situata tra i due separatori F-109 e F-106.

I primi tre compressori sono di tipo alternativo a due corpi pompanti e sono utilizzate per aspirare da una parte l'idrogeno di ricircolo proveniente dall'assorbitore ad alta pressione (E-203N) e dall'altra parte è pompato contemporaneamente l'idrogeno più puro di make-up, per reintegrare l'idrogeno consumato sia a causa delle perdite che per il consumo stechiometrico,



Generalmente è utilizzato solamente uno solo dei tre, più nuovo e con maggior portata, mentre gli altri sono posti in caso di necessità.

J106-A/B/C sono tre compressori alternativi a un solo corpo pompante per vincere le perdite di carico dei gas rimanenti, estratti dal separatore F-105, per essere mandati all'assorbitore amminico a bassa pressione (E-201). Uno di essi, raramente usato, pompa i gas a bassa pressione provenienti dagli impianti in caso di avarie ad uno situato nella DP3. Per gli altri due uno è di riserva all'altro, maggiormente in marcia.

Per preservare i compressori J-102 sono posti due serbatoi, F-104 per l'idrogeno di ricircolo e F-102 per il gas di reintegro, con la funzione di rimuovere la poca ammina che esce dalla colonna di strippaggio o eventuali presenze di condensa. Prima di J106, F-109 ha la funzione, oltre che per separare, di sicurezza per evitare che torni indietro acido solfidrico.

Capitolo 2

Tecniche di riconciliazione dei dati

In questo capitolo saranno spiegati gli strumenti necessari per poter eseguire un bilancio di materia e di energia per poterlo applicare sull'impianto HF2 descritto nel Capitolo 1. In particolare, saranno discusse le tecniche di riconciliazione dei dati applicata ai bilanci di materia e di energia.

2.1 La gestione dei dati d'impianto

Questo paragrafo serve a spiegare come un singolo dato, relativo ad esempio ad una portata o ad una temperatura, sia acquistato dall'impianto e come arrivi ad essere rielaborato e letto dal programma di riconciliazione. In ognuno di questi passaggi può aumentare l'errore relativo alla misurazione, ossia la differenza tra il valore misurato e successivamente rielaborato, rispetto al valore reale.

2.1.1 La lettura del dato

In tutti gli impianti della Raffineria sono presenti degli strumenti di misura posti per gestire i processi o per segnalare eventuali anomalie. Nella Raffineria sono prelevati circa 25000 dati al minuto per ogni indicatore, il quale può avere diverse caratteristiche, dalla temperatura alla quantità di flusso, dalla percentuale di ossigeno presente nei fumi alla pressione. Per ognuno di questi c'è uno strumento specifico che fornisce il numero misurato corrispondente.

A titolo esemplificativo, si prendono ora gli strumenti utilizzati per misurare la portata² di un fluido. La misura del flusso si ricava dalla differenza di pressione dovuta alle perdite di carico che sono volutamente causate da una flangia. Il valore così ottenuto è rapportato a una scala 0-100, dove 100 è il fondo scala, ossia valore massimo che può misurare lo strumento. L'errore strumentale che si viene a formare nella misurazione è il 4% del fondo scala. In generale la misurazione immette nel sistema un disturbo tale da variare le caratteristiche attorno al misuratore, seppur in modo trascurabile. Attraverso una rielaborazione del dato della differenza di pressione, si ottiene la portata passante per tale condotto in ton/h (per liquidi) o kg/h (per gas). Sia che il fluido è liquido che gassoso, in tale calcolo si necessita di conoscere la densità. Per un liquido, la densità mantiene le sue caratteristiche pressoché costanti e si mantiene in memoria un valore assunto costante e misurato saltuariamente. Al contrario, la densità di un gas è influenzata dalla temperatura e si necessita che allo strumento misurante la portata, ne sia associato uno misurante la temperatura. Lo

² La portata indica quanto scorre in una condotta e corrisponde al flusso moltiplicata la sezione (nota dai progetti costruttivi).

strumento utilizzato per prelevare i dati della temperatura è, per la maggior parte dei casi, una termocoppia, che va a riportare il valore in gradi centigradi ($^{\circ}\text{C}$). I dati, a loro volta, sono confrontati da un PID (proporzionale – integrale – derivativo), un regolatore che confronta il *Set Point* che è stato deciso, ossia quanto si vuole che passi attraverso la flangia, e il valore effettivamente misurato dallo strumento. Per confrontare i due valori, si utilizzano tre criteri: un'azione proporzionale, una integrale e una derivativo.

Nell'azione proporzionale l'uscita regolante la valvola (*CO, output signal*) è stabilita in base al valore del segnale di errore, secondo la formula:

$$CO = Bias \pm K_c(SP - PV) \quad , \quad (2.1)$$

dove *Bias* è una costante ed è il valore del misuratore in uscita se non sono presenti degli errori, *SP* è il valore di *set point*, *PV* è la variabile di processo, ossia il valore misurato. K_c è il *controller gain* ed è legato alla banda proporzionale (*PB*) dalla formula:

$$PB = \frac{100}{K_c} \quad . \quad (2.2)$$

K_c è l'azione di controllo che permette di correggere il sistema se ci sono delle differenze tra *SP* e *PV*: maggiore è K_c , più velocemente cambia il segnale di *output* per una qualunque variazione. Tuttavia non è possibile garantire, con solo questo criterio che il segnale d'errore converga a zero perché un'azione di controllo K_c è possibile solo se la differenza tra il valore di *Set Point* e la variabile di processo è diversa da zero.

Per risolvere l'incompletezza dell'azione proporzionale, il PID regola l'uscita in base ai valori passati del segnale di errore, ossia tramite un'azione integrale. In questo caso si utilizza una differente formula:

$$CO = Bias + \frac{1}{\tau_I} \int \varepsilon_{(t)} dt \quad , \quad (2.3)$$

dove τ_I è il tempo integrale nel quale si misura ed $\varepsilon_{(t)}$ il valore dell'errore al tempo t . Se non ci sono errori *CO* resta costante. Al contrario, se questi sono presenti degli errori in un periodo di tempo, l'azione integrale fa ridurre l'errore. Infatti, l'azione integrale fa sì che il controllore abbia memoria dei valori passati, quindi il valore dell'azione integrale non è necessariamente nullo se è pari a zero il segnale d'errore. Questa proprietà dà al PID la capacità di portare il processo esattamente al punto di riferimento richiesto, dove la sola azione proporzionale risulterebbe nulla. Quindi, nella maggior parte dei casi sussiste questo controllo con il precedente.

Il derivativo è aggiunto in alcuni casi, in particolare per sistemi inerziali e per misure di temperature, e ha lo scopo di prevedere il dato misurato e, di conseguenza, anticipare o ritardare la chiusura della flangia, in modo da non fare eccedere di troppo la differenza tra il valore misurato e quello voluto.

Esso si basa su quanto velocemente il segnale di errore varia, secondo la formula:

$$CO = Bias + \tau_D \frac{d\varepsilon}{dt} , \quad (2.4)$$

dove τ_D è il tempo derivativo nel quale si calcola la variazione dell'errore ε . L'idea è di compensare rapidamente le variazioni del segnale di errore: se si vede che ε sta aumentando, l'azione derivativa cerca di compensare questa deviazione in ragione della sua velocità di cambiamento, senza aspettare che l'errore diventi significativo (azione proporzionale) o che persista per un certo tempo (azione integrale). Se ben tarata e, se il processo è abbastanza "tollerante", l'azione derivativa può dare un contributo determinante alle prestazioni del controllore.

Un esempio di quest'ultimo può essere fatto con la temperatura uscente dal forno B-101N (v. Figura 1.2). La misura di temperatura, posta dopo il forno, regola la portata di combustibili (*fuel oil* e *fuel gas*) fino a raggiungere quella voluta. Se si dovesse aspettare che la temperatura raggiunga quella desiderata per ridurre la portata, sicuramente si avrebbe un ulteriore aumento, dovuto alla combustione di tutti i fluidi già entrati, ma che devono ancora riscaldare il gasolio. Il derivativo anticipa la riduzione della portata dei combustibili, così il valore non eccede di troppo quello voluto, riducendo inoltre i consumi.

2.1.2 // DCS

Il DCS rappresenta un sistema di gestione per:

- la gestione della ricezione dei segnali che arrivano dai sistemi di misura distribuiti nell'impianto;
- la trasmissione dei segnali alle unità di esecuzione dell'azione di controllo;
- il calcolo delle azioni di regolazione;

L'insieme comprende i misuratori di processo, gli archivi dei dati, la sala controllo e il sistema di elaborazione dei segnali analogici o digitali.

La sala controllo imposta il valore del Set Point per i dati e, tramite il DCS, il segnale arriva al sensore di processo. Il tutto è controllato da un sistema supervisore di controllo (*Supervisory Control System*), che vanno, collegati con un computer (*Workstation*). Così se un sensore (*Process Sensor*) segnala dei problemi, si può variare il flusso (*Stream*). Questo sistema è visibile nella Figura 2.1.

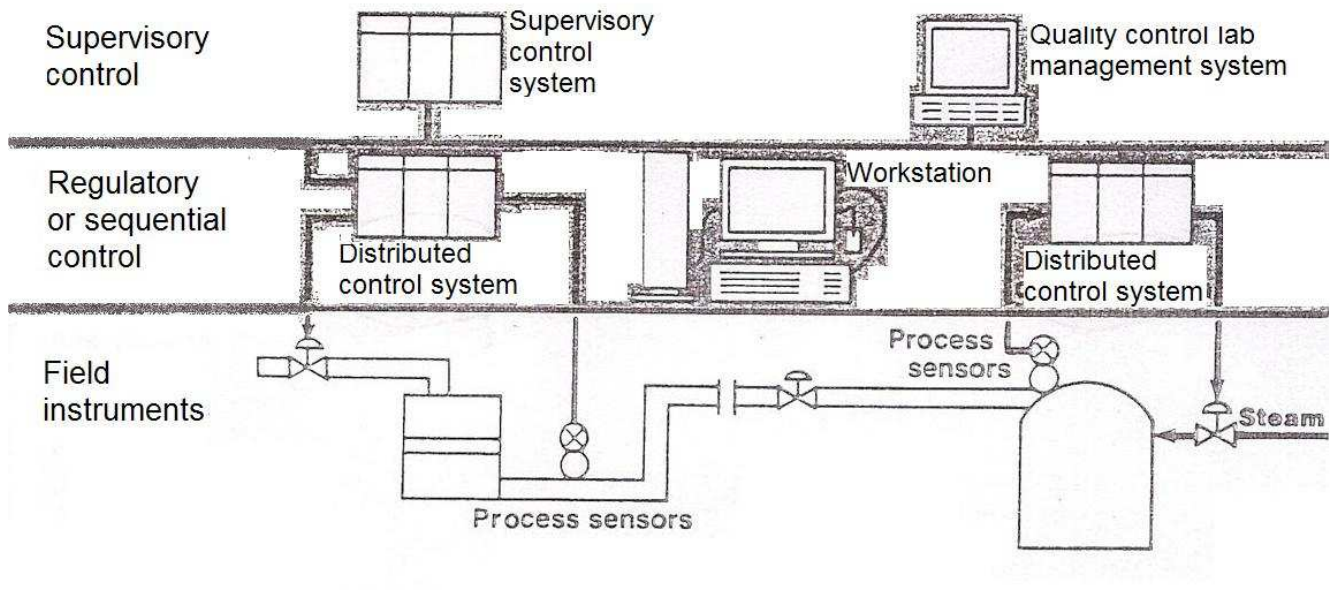


Figura 2.1 Uno schema rappresentante il sistema di analisi dati DCS

Una sintesi di questi dati presi in tempo reale dai processi devono essere disponibili in modo interattivo con gli altri sistemi. Così il DCS è collegato ad un sistema informativo per l'acquisizione dati ai calcolatori e li trasmette a dei database, sia per essere archiviati che per interfacciarsi con l'utente in diverse applicazioni. Una volta che il modello di riconciliazione è stato costruito si è dovuto configurare il collegamento tra il programma e questi database. Una volta fatto questo i dati possono essere importati sul software e rielaborati per la riconciliazione ed il bilancio di materia o di energia.

In tutti i passaggi sopra descritti, dall'analisi strumentale al percorso del segnale analogico e nella sua traduzione da analogico a digitale e viceversa, si introducono delle variazioni del valore reale rispetto a quello che viene riportato sul software. Le variazioni sono dovute a errori insiti negli strumenti, come starature o la presenza stessa del misuratore che fa variare il flusso presente in quel punto. Un secondo errore è introdotto nei convertitori tra il segnale digitale e analogico. Questi sono i primi motivi per cui è necessaria una riconciliazione dei dati.

2.2 I bilanci di materia e di energia

Un bilancio è una relazione che intercorre tra i flussi entranti ed uscenti di una certa grandezza fisica in esame (come massa o energia), la quantità che viene ad essere generata o distrutta e la quantità accumulata, in riferimento ad un intervallo di tempo e ad un dato volume che contiene il sistema fisico in esame, ossia il sistema di riferimento.

Il bilancio di materia si basa sul principio di conservazione della massa, per cui tutto quello che entra diviso tra i diversi flussi, in termini massivi, esce. La massa si conserva, mentre il numero di moli può calare o crescere se è presente una reazione. Il programma di riconciliazione si basa su un processo in stato stazionario, cosa necessaria per una Raffineria e valida per l'impianto di

desolfurazione. Essendo il processo nell'impianto in stato stazionario non c'è accumulo di materia nei vari impianti. Il bilancio è macroscopico, ossia il sistema di riferimento non considera il comportamento delle singole molecole, ma di uno spazio ben definito. In modo analogo quello di energia, esprime la distribuzione di energia interna nelle forme di calore e lavoro, legandole quindi alla temperatura, agli scambi termici e alle proprietà dei fluidi. Un bilancio prevede di eguagliare la somma di tutti i dati (entranti o uscenti) coi segni appropriati, a zero. Anche qui non c'è accumulo di energia nei vari processi.

Per un bilancio macroscopico di materia, in termini di massa ed in regime stazionario vale la formula 2.5.

$$\sum_{i=1}^{mt} \dot{m}_{i,in} - \sum_{j=1}^{nt} \dot{m}_{j,out} = 0 \quad , \quad (2.5)$$

dove con $\dot{m}_{i,in}$ (t/h) si intende la portata di massa entrante e con $\dot{m}_{j,out}$ (t/h) la portata uscente per ogni sistema di riferimento, sommate dal primo all' mt -esimo componente in ingresso e all' nt -esimo in uscita. In generale, e anche per l'HF2, il sistema di riferimento è l'intero impianto, una singola apparecchiatura o un qualsiasi nodo e le portate corrispondono a quelle che scorrono nei condotti e collegano le diverse unità.

Un bilancio di energia, nella sua formula generale per un flusso di processo in un sistema di riferimento è descritto dalla Formula 2.6:

$$\Delta \left[\left(H + \frac{1}{2}u^2 + zg \right) \dot{m} \right] = \dot{Q} + \dot{W}_{sh} \quad , \quad (2.6)$$

nella quale a sinistra dell'uguale è posta la differenza tra l'entrata e l'uscita dei diversi componenti esprimenti le diverse energie entranti/uscenti nel sistema. H (J) esprime l'entalpia, mentre u (m/s) è la velocità del fluido ed è contenuta nell'addendo che esprime l'energia cinetica. z (m) è l'altezza piezometrica rispetto ad un livello di riferimento e moltiplicata per l'accelerazione di gravità ($g=9.81 \text{ m/s}^2$) esprime l'energia potenziale. A destra, invece, sono espresse le quantità scambiate dal sistema, ossia il calore \dot{Q} (W) acquistato o ceduto e \dot{W}_{sh} (W) ossia il lavoro meccanico, di rotazione dovuto ad esempio a compressori o turbine che viene dato al sistema (*shaft work*). Secondo le convenzioni \dot{Q} e \dot{W}_{sh} sono positivi se assorbiti dal sistema.

Il bilancio che esegue il programma si effettua in una finestra di tempo impostata in automatico dal programma o variato in qualunque momento dall'utente. E' opportuno, per la riconciliazione scegliere un periodo non eccessivamente piccolo (minuti, secondi) in quanto possono essere maggiormente presenti errori dovuti a *blunders* dello strumento o a possibili variazioni momentanee del sistema. Al contrario, scegliendo un periodo troppo grande (anni, mesi, a volte anche settimane), si è soggetti ad errori strumentali o a variazioni delle condizioni di operatività dell'impianto per scelte degli operatori nella sala controllo. In questa tesi i dati per il bilancio sono relativi a un periodo di un giorno.

Le equazioni di bilancio sono già inserite nel programma e non è necessario introdurle per la calcolare la riconciliazione dati.

2.3 La riconciliazione dei dati

In questo paragrafo è descritta la procedura di riconciliazione dati e la ricerca di minimo che il programma attua per ottenere i dati maggiormente corretti. In generale, infatti, le misure di processo non rivelano completamente e correttamente le informazioni sui processi. Questo avviene a causa del limitato numero delle grandezze di processo accessibili dagli strumenti di misura, così come inevitabili errori di misura causati da strumenti imperfetti e da elaborazione del segnale.

Esistono tre tipi di errori che si possono creare nel riportare i dati o nella misurazione, e sono gli errori sistematici e quelli casuali o statistici e gli svarioni. A causa di errori sistematici gli strumenti non sempre riportano i dati in modo corretto. L'errore sistematico è definito come lo scostamento tra il valore ottenuto con una misurazione ed il valore reale della grandezza studiata. È costante al ripetersi della misura, e per questo, non può essere eliminato con la ripetizione della misurazione, come avviene per l'errore casuale. L'errore casuale o statistico è un qualsiasi errore di misurazione che può incidere con la stessa probabilità in aumento o in diminuzione sul valore misurato, influenzando la precisione del risultato, anche di una notevole quantità. In genere questi errori sono rientrano comunque nell'incertezza strumentale, che per tutti gli strumenti di default corrisponde al 3% del fondo scala. L'obiettivo, quindi è di rendere questi errori, benché comunque imprevedibili, quasi nulli per avere un valore più veritiero. Gli strumenti posseggono degli errori intrinseci, che sono molto difficili da determinare, così nei vari elaboratori, se ne possono creare altri, dovuti ad esempio ad errori macchina. Il programma assume che questi errori siano distribuiti normalmente. I *blunders*, invece, racchiudono tutti gli errori legati a errori umani o disservizi nella strumentazione: errori sulla lettura dello strumento, sulla trascrizione di dati, errori dovuti a problemi di trasmissione dati in strumenti digitali o a variazioni brusche nell'alimentazione degli apparati di misura. Essi non sono del tutto assimilabili né agli errori di tipo casuale, né del tutto a quelli sistematici. Spesso si notano su una scala dei tempi perché per tale dato è totalmente errato rispetto a quelli precedenti e successivi. Comunque gli errori totali risultanti non sono rilevati finché non è stata completata la riconciliazione ed è stato verificato se i dati funzionanti in regime stazionario sono posizionati in modo corretto.

Un errore (ε) è dato in generale dalla formula 2.7:

$$\varepsilon_i = x_i - \bar{x}_i, \quad (2.7)$$

dove \bar{x}_i è la misura mediata ed x_i è il valore reale. Maggiore è l'errore, e quindi la somma degli errori, maggiore è la deviazione del risultato ottenuto rispetto al valore reale. L'obiettivo è di minimizzare questi errori. Si deduce quindi che i dati sono generalmente differenti, rispetto al valore reale e, per poter cercare di ottenere un bilancio di materia, riducendo gli errori, è stato introdotto un nuovo metodo risolutivo: la riconciliazione. Il programma di riconciliazione assume che le misure sono soggette ad errore ε_i distribuito in maniera normale con media nulla e varianza stimabile.

Il fine principale della riconciliazione è la risoluzione, tramite strumenti matematici e statistici delle inconsistenze tra le misure dell'impianto ed il bilancio di materia (o di energia) conosciuto. Essa

permette di ridurre gli errori e rendere più reali i dati, stimando e riducendo gli errori di ogni strumento siano essi casuali o sistematici ed è utile, inoltre per determinare le rese di impianto.

Gli obiettivi di una riconciliazione, descritti in dettaglio, sono:

- Aumentare la sensibilità della misurazione: serve a migliorare la precisione degli strumenti di misura, utilizzando delle tecniche per la stima della tolleranza. L'obiettivo è quindi di variare l'intervallo di confidenza (l'intervallo di fiducia), ossia un insieme di valori plausibili entro i quali il dato misurato può ritenersi attendibile;
- Stima dei dati non misurati: ossia stimare il valore di un dato (generalmente la portata, ma può essere anche la temperatura) relativo a una grandezza, quando manca lo strumento associato ad essa;
- Identificazione di strumenti errati/non funzionanti: poiché la radice del problema è dovuta a errori di misura o perdite di potenziale dei segnali, un altro obiettivo è quello di riconoscere dove ci sono errori di misura significativi, che possono essere corretti;
- Identificazione delle perdite nel processo: un altro obiettivo è di identificare se la misura di livello per un qualsiasi serbatoio è erronea. Questo potrebbe essere dovuto ad una perdita o trasferimento di materiale non riconosciuto dal sistema.

Al fine di realizzare la riconciliazione sono state sviluppate diverse tecniche. Le più utilizzate sono la regressione lineare e la programmazione lineare.

La regressione lineare cerca, seguendo metodi statistici di trovare la soluzione corretta attraverso un problema di regressione nel quale tutti gli errori sono distribuiti in proporzione all'affidabilità dello strumento, in modo tale che tutti i bilanci siano soddisfatti. La formula utilizzata è:

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}_i) = \sigma^2 \quad , \quad (2.8)$$

dove N sono tutte le misurazioni e σ^2 la varianza. L'obiettivo è di ridurre al minimo la varianza degli strumenti, assicurando in tal modo che i dati risultanti siano precisi.

Questo metodo, però assicura di essere preciso solamente se si assume che gli strumenti siano approssimativamente accurati, escludendo errori di tipo sistematico e non prevedendo perdite o anomalie strumentali.

Il secondo metodo che si utilizza è la programmazione lineare. In questa tecnica sono impostati i bilanci come vincoli di uguaglianza ma, ad ogni strumento, è aggiunto un intervallo di validità, entro il quale il dato può oscillare. L'obiettivo è di riconciliare i dati, soddisfacendo tutti i vincoli di uguaglianza, con i valori che subiscono una variazione (definita deviazione) compresi nei vincoli di tolleranza imposti. Il vincolo per ogni valore, ossia l'intervallo di validità, corrisponde alla tolleranza e, generalmente, è standard nella macchina, ma può essere anche imposto dall'operatore. Il metodo è usato in impianti di processo e in molte raffinerie, tra le quali l'Azienda in cui si è svolto il tirocinio, poiché i concetti di programmazione lineare sono gli stessi impiegabili nella pianificazione e nella programmazione delle funzioni.

Entrambe le tecniche presuppongono però che il modello costruito sia corretto, ossia che i vincoli e le equazioni imposte rappresentino matematicamente l'oggetto della riconciliazione.

2.4 La ricerca del minimo

Per il calcolo della riconciliazione, il programma esegue una ricerca del minimo sul modello costruito. Quest'ultima consiste nel ricercare la combinazione di soluzioni che soddisfino tutte le equazioni di bilancio, con l'obiettivo di minimizzare l'errore. In tale operazione vengono considerate le tolleranze degli strumenti. Tutto questo può essere descritto dalla formula (2.9), inerente a un bilancio di materia:

$$f > \text{Min} \sum_{i=1}^{nmeas} \left[\frac{readmeas(i) - reconmeas(i)}{st(i)} \right]^2, \quad (2.9)$$

dove $nmeas$ è il numero di punti che si riconciliano nel bilancio nel sistema di riferimento considerato in quel momento, $readmeas(i)$ (t/h) indica il valore misurato dallo strumento in quel determinato punto i , $reconmeas(i)$ (t/h) è la misura riconciliata dal programma per il punto i . Così, gli errori sono distribuiti su tutto il modello, dovuti alle relative tolleranze³ in modo tale che l'errore totale sia minimo. L'obiettivo è, quindi di cercare le soluzioni migliori tali da rendere minima, tendente a 0, tale funzione. In generale non si raggiungerà lo 0 e il programma effettua il bilancio finché il minimo non sia inferiore ad un determinato valore, ossia ad una tolleranza f , impostata dal programma stesso o dall'operatore. Tuttavia per diversi problemi, come la non possibilità di risolvere il bilancio, il programma potrebbe non arrivare sotto il valore di impostato, neppure dopo infinite iterazioni. Si impone necessariamente anche un valore di iterazione massima, oltre il quale il programma non procede. La Figura 2.2 mostra la finestra proiettata all'inizio di questa operazione, quando il numero di iterazioni era ancora nullo.

³ Riguardo a questo si rimanda ad una descrizione più approfondita nell'ultimo paragrafo di questo capitolo.

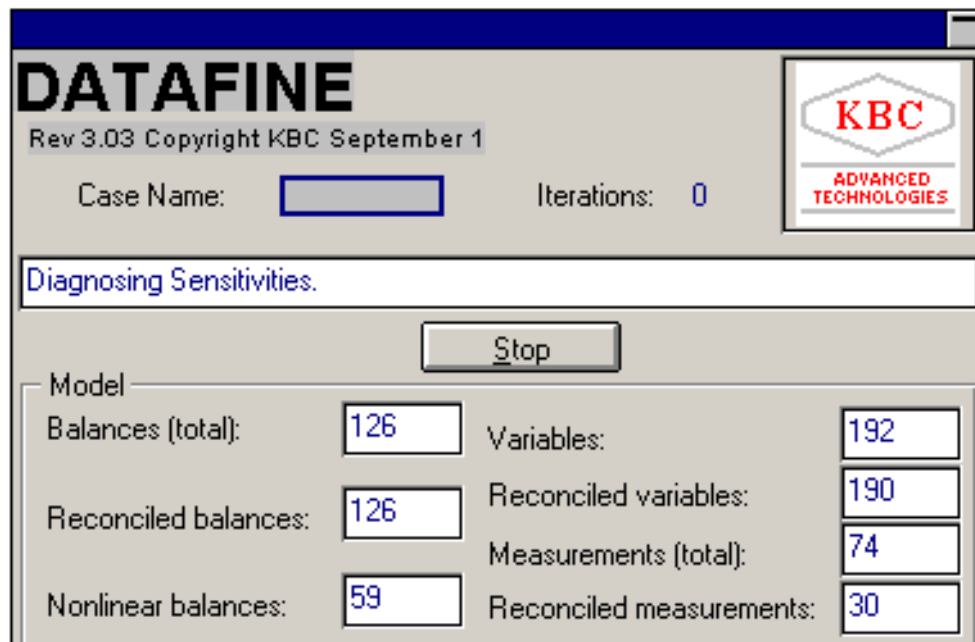


Figura 2.2 Rappresentazione dell'immagine visualizzata dal programma durante la riconciliazione.

Sulla colonna di sinistra è indicato il numero di bilanci che calcola il programma, e il numero di quelli che è possibile riconciliare. Sulla colonna di destra appaiono le variabili riconciliate, quelle totali e il numero di misuratori presenti nello schema di bilancio. Come si può osservare il programma, in questo caso, non riesce a riconciliare tutte le variabili.

2.5 La classificazione dei dati e la ridondanza

La Riconciliazione dei dati fornisce un insieme di misure riconciliate e una stima delle quantità non misurate, sulla base di un modello di processo in stato stazionario. I dati che sono prelevati dalle flange sono visualizzati dal software tramite dei tag. Un tag è una parola chiave o un “punto di misura” associato ad un’informazione (nello specifico un codice relativo allo strumento), che descrive l’oggetto rendendo possibile la ricerca di informazioni basata su tale parole chiave. Essi rappresentano quindi il collegamento tra gli strumenti schematizzati nel software e dati prelevati dall’archivio nel DCS. Ad ognuno di essi è associato un valore (il numero corrispondente nel periodo considerato) che è memorizzato dal programma e conservato anche dopo la riconciliazione. Per una riconciliazione dati e, più in generale per un bilancio, ciascun valore è classificato a seconda del fatto che sia misurato o meno, o se quel flusso sia risolvibile o no. I tipi di classificazioni che il programma fa sono di quattro tipi:

- Non ridondanti: dati che non possono essere omessi o si avrebbero flussi incogniti non risolvibili. Un esempio è nella Figura 2.3a, nella quale senza quel misuratore, non si potrebbe avere alcuna informazione sul flusso principale.

- Ridondanti: dati che, se omessi, possono essere dedotti dagli altri strumenti. In Figura 2.3b entrambi gli strumenti sono ridondanti: senza uno di essi, tramite un bilancio di materia, si riuscirebbe comunque a trovare, dall'altro quello che misurava. La ridondanza o meno di un dato si determina solamente in relazione con gli altri.
- Incognite risolvibili: dati senza strumento, ma che possono essere dedotti dalle altre misurazioni tramite la riconciliazione dei bilanci. Ad esempio nella Figura 2.3c il flusso più in basso, incognito può essere dedotto dagli altri.
- Incognite non risolvibili: dati senza strumento, ma che non possono essere dedotti per mezzo di una riconciliazione. Nel caso della Figura 2.3b i due flussi centrali non possono essere dedotti in alcun modo dagli strumenti presenti.

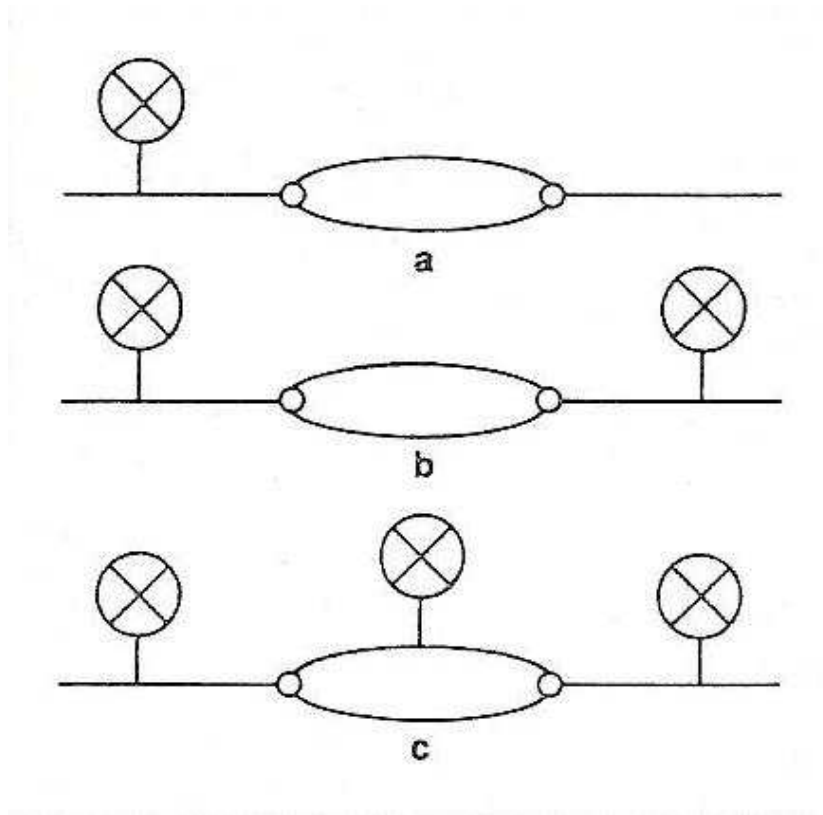


Figura 2.3 Analisi della risolubilità di quattro flussi e due nodi (a) con uno (b) con due o tre (c) misuratori.

Dalla Figura 2.3 si può avere una descrizione della ridondanza dei dati strumentali. Così, confrontando i dati visibili nella Figura 2.2 si può dedurre che durante quella riconciliazione le due variabili non riconciliabili siano incognite non risolvibili. La ridondanza indica sia il grado di influenza di uno strumento sia se un flusso può essere risolubile o meno, il che impedirebbe in questo secondo caso di risolvere completamente i calcoli dei flussi. L'unica possibilità di evitare questa ultima possibilità è di non considerare i punti non risolvibili, ad esempio, in un caso come quello in Figura 2.3a e 2.3b non si rappresentano i due flussi minori. Se si aggiunge il bilancio di energia, si introduce una variabile in più per ogni flusso, più un bilancio di energia per ogni nodo. Il

numero di misurazioni note che si introducono dipende dal numero di strumenti che sono collegati al programma.

Idealmente la ridondanza dei dati dovrebbe corrispondere al 100% di tutti i dati, ma ciò non avviene quasi mai. Può essere ritenuta accettabile che, per 100 flussi, 75 siano associati a dei dati misurati, dei quali circa la metà ridondanti, mentre 25 siano incogniti ma risolvibili e, necessariamente, lo 0 sono dati non risolvibili. Ma tuttavia ciò non sempre è possibile.

La Figura 2.3c rappresenta questa situazione. I flussi periferici, ossia quelli uscenti o entranti nell'impianto, devono essere il più possibile ridondanti. Fortunatamente tutti i flussi entranti o uscenti dall'impianto HF2 sono misurati, ad eccezione di quelli di ammina ricca uscente dagli assorbitori e destinata alla rigenerazione, ma che comunque sono risolvibili.

Per poter mantenere tale livello di ridondanza, bisogna analizzare in modo approfondito gli schemi di processo ed escludere tutti quei flussi non dotati di uno strumento di misura o nei quali scorre una percentuale di flusso ininfluente ai fini della riconciliazione. La costruzione del bilancio per l'HF2, dopo un opportuno studio, è stata fatta evitando la presenza di incognite non risolvibili, rappresentando comunque fedelmente il bilancio. Si vedrà, infatti che per aumentare la ridondanza è stato omissa il misuratore per l'acqua demineralizzata, ma contemporaneamente due flussi incogniti e risolvibili.

2.5.1 La tolleranza degli strumenti

Una successiva considerazione sulla complessità del bilancio è data dai vincoli che sono imposti. Finora, infatti, a meno di errori di elaborazione, si è supposto che il programma arrivi a un'esatta soluzione, ma i diversi errori e i differenti tipi di dato, come le ridondanze, possono far traslare leggermente i valori. Dal valore misurato, infatti, attraverso la riconciliazione si ricava un valore aspettato, che è la sua misura reale, ma con un intervallo di confidenza attorno ad esso. Questo implica che il vero valore giace dovunque in una vasta regione, caratterizzata dalla tipica forma a campana. La riconciliazione prende altre informazioni per supportare queste misurazioni, aumentando l'intervallo di sicurezza della misura.

Per ogni strumento è stabilito o dal software o dall'utente un intervallo di affidabilità, entro il quale far oscillare il valore riconciliato. L'intervallo di fiducia riguardante ogni strumento è definito come la tolleranza. Dopo la riconciliazione è possibile osservare se il valore rilevato dallo strumento rientra nell'intervallo stabilito o se il valore è fuori. In quest'ultimo caso, il programma comunque risolverebbe la riconciliazione, anche in modo corretto, ma i risultati potrebbero essere meno attendibili degli altri o totalmente errati.

La riconciliazione, infatti, semplicemente migliora la precisione dei risultati, riducendo la perturbazione, ma non segnala quanto sarebbe necessario ridurre, lasciando all'operatore l'interpretazione dei risultati.

Per individuare il valore reale o prossimo a esso, a seguito della riconciliazione sarà quindi necessario analizzata la tolleranza dello strumento, facendola variare in modo opportuno. Si vedrà

in §3.3.1 come variando la tolleranza relativa ai singoli strumenti, si migliori la precisione del bilancio di materia.

Tutte le considerazioni fatte in questo capitolo possono essere estese in modo analogo anche per il bilancio di energia, ma ogni flusso necessita di un dato (misurato o incognito) in più, cambiando così la percentuale di ridondanza dei dati e la loro esattezza. Il programma è in grado di riconciliare bilanci di materia o di energia, ma anche di quantità di moto, densità e composizione, ma questi ultimi non sono oggetto della tesi.

Capitolo 3

Il bilancio di materia e di energia dell'impianto HF2

Dopo aver descritto l'oggetto della tesi, l'impianto di desolfurazione HF2 (§1) e discusso degli strumenti di riconciliazione dei dati (§2), in questo capitolo, sono applicate le conoscenze acquisite per costruire il bilancio di materia e di energia tramite l'utilizzo del software. Si descrive, quindi, il modello per il bilancio di materia, i primi risultati e le correzioni per incrementare l'affidabilità dei risultati. Viene formulato anche qualche cenno sulla modellazione del bilancio di energia.

3.1 Il bilancio di materia

Un bilancio di materia, come spiegato in §2.2, deve soddisfare le leggi di conservazione della massa per un determinato sistema di riferimento. Per poter risolvere le equazioni che si instaurano nei diversi sistemi e riconciliare tutti i diversi dati, si necessita di un software adatto a questo scopo. Attraverso un'interfaccia grafica l'utente può rappresentare nodi, apparecchiature, tubature, misuratori, test, formule, serbatoi, carichi da navi o da camion e flussi temporanei⁴.

3.1.1 Il modello con apparecchiature e nodi

Il punto di partenza per costruire questo modello, che il programma utilizza nella riconciliazione, sono gli schemi P&I (*Piping and Instrumentation* o anche *Process and Instrumentation*) e dai sinottici, nello specifico quelli relativi all'impianto HF2. I diagrammi P&I si utilizzano in ambito industriale per descrivere in modo chiaro un impianto ed i molteplici controlli che in esso sono presenti. Questi diagrammi descrivono i componenti dell'impianto, le loro connessioni ed inoltre riportano i componenti del sistema di controllo, specificandone le funzioni. I sinottici sono degli schemi riepilogativi che danno un insieme di informazioni di base sull'impianto, come una specie di "carta d'identità". Questi, inclusi nel DCS ed associati ad una *Graphical User Interface* (GUI), sono utilizzati dagli operatori nella sala controllo per regolare le varie valvole e le temperature degli impianti.

Tramite questi diagrammi si riesce ad avere una accurata descrizione dell'impianto di desolfurazione, individuando i principali impianti dell'HF2 e gli strumenti di misura, eventualmente verificando, con l'aiuto del personale tecnico, la posizione degli strumenti e dei diversi flussi nello

⁴ Questo tipo di flussi può essere utilizzati se per tali condotti scorrono del fluido solamente in alcune condizioni (es. per un arco di tempo).

schema dell'impianto. Un passaggio molto utile a comprenderli è stato quello di abbozzare su carta ogni unità e ciascun flusso con i relativi strumenti, ove presenti, per avere una rappresentazione schematica e semplificata prima di schematizzarla sul programma di riconciliazione. Per il bilancio di materia sono stati selezionati solamente gli strumenti misuranti una portata, escludendo tutti quelli di allarme, di livello e gli altri, compresi i misuratori di temperatura, superflui al fine di calcolare il bilancio di materia, ma necessari a quello di energia.

In accordo con l'obiettivo della riconciliazione, sono state considerate solamente le apparecchiature comprese nella Figura 1.2 escludendo il sistema di rigenerazione ammine. Tutti i flussi entranti e uscenti dall'impianto HF2 passano per dei serbatoi che non sono stati considerati nel bilancio.

Nei diagrammi di flusso sopra citati, al fine di fare il bilancio di materia sono stati esclusi diversi flussi e condotti, non raffigurati nella Figura 1.2. Le semplificazioni comprendono quei flussi che hanno una portata piccola, o assente e che non sono dotati di uno strumento di misura. Sono stati esclusi ad esempio tutti i condotti che a normale regime non sono attraversati da alcun flusso, come i by-pass, generalmente utilizzati per isolare un'apparecchiatura o gli scarichi di sicurezza o flussi aperti in alcune particolari necessità durante l'anno. Oltre a condotti generalmente vuoti, si sono esclusi quelli in cui non è presente un misuratore di portata, ma nei quali la quantità passante è irrilevante al fine del bilancio di materia: l'errore che si fa nel non considerarla è minore rispetto a quello strumentale e di riconciliazione. Comuni a tutte le strutture sono gli scarichi di condensa, gli sfiati, o gli spurghi uscenti dall'HF2. Un'ultima semplificazione riguarda il vapore entrante prima dei tubi Venturi tra E-155 e F-155, circa 150 kg/h, utilizzato a favorire la creazione del *Vacuum* in E-155. La quantità è irrilevante rispetto alle tonnellate entranti nell'unità. Un altro caso di questi è il flusso di circa 20/30 Kg/h di *fuel gas* di reintegro posto per i vapori uscenti da F-205. In caso contrario, se si presenta un eccesso di gas da F-205, questo è bruciato in una torcia. In prima analisi è stata considerata l'acqua demineralizzata che si miscela con il fluido uscente dalla colonna di reazione che corrisponde circa al 3.5 % della carica, ma per la quale è presente un misuratore, 26FI403.⁵ Nel bilancio di materia sono stati inoltre esclusi tutti gli scambiatori di calore, gli *air cooler* e tutte le apparecchiature nelle quali non c'è uno scambio di materia, come ad esempio il forno B-101N, che saranno inclusi necessariamente nel bilancio di energia.

Individuate, quindi, tutte le unità dell'impianto e i flussi necessari, si è costruita la rappresentazione, ossia il disegno dello schema a blocchi, in accordo con gli strumenti di misura per permettere di avere una elevata ridondanza e una descrizione dell'impianto completa. Le diverse apparecchiature sono stati suddivise o riunificate al fine di ottimizzare la riconciliazione per il software. Ad esempio nel bilancio di energia si è ipotizzato di dividere il forno B-101N in tre parti, ciascuna per ogni flusso. Al contrario, nel bilancio di materia il forno B-101N è un'apparecchiatura che può essere esclusa, non essendoci miscele di fluidi.

Sulla base di tutte le considerazioni, individuate quindi i blocchi, i box ossia "scatole chiuse", dentro le quali il programma non descrive cosa accade, comprendenti gli impianti e i nodi, è stato

⁵ Riguardo ad una analisi più approfondita di tale misuratore e, più in generale dell'acqua demineralizzata che entra nell'impianto, si rimanda a §3.2.2

costruita la rappresentazione da adottare dal programma sull'interfaccia grafica. Tale modello è il centro delle operazioni e del sistema e tramite quello sia l'utente riesce ad interfacciarsi col software, sia il programma può decifrarlo per effettuare la riconciliazione.

3.1.2 L'inserimento degli strumenti nel modello

Il passaggio successivo consiste nell'inserire nel modello tutti i misuratori necessari, disegnati nella rappresentazione cartacea. Tra le impostazioni, poi si indica il nome relativo dello strumento e si sceglie a che tipo di misuratore corrisponde (flusso, pressione, temperatura ...). Nel caso di un bilancio di materia sono sufficienti solamente quelli di flusso. Ogni strumento con una precisa funzione viene contrassegnato da un *tag number*: un codice alfanumerico di lettere e numeri. I diversi tipi di tag per gli indicatori di portata sono distinti in diverse categorie, corrispondenti alle seguenti:

- 26FI102 *Flow Indicator*, ossia un manometro che indica il flusso misurato passante per tale punto, in questo caso una parte dell'idrogeno uscente dai compressori che va a mescolarsi con il gasolio prima del treno di scambio C-101A:F e del forno B-101N; e le variabili manipolate, *L* e *W*, possano variare al più del $\pm 100\%$ rispetto al valore nominale;
- 26FC131 *Flow Controller*, che indica il flusso misurato, ma che può essere imposto dalla sala controllo; per tale regolatore passa l'idrogeno uscente dai compressori che va a scaldarsi direttamente nella zona convettiva del forno B-101N, prima di miscelarsi col gasolio ed entrare nel reattore D-101N;
- 26FI102 *Flow Flowrate Controller*, come il precedente; nello specifico l'altra parte dell'idrogeno uscente dai compressori che va a mescolarsi con il gasolio prima del treno di scambio C-101A:F

Essi sono individuati in modo univoco dal programma, evitando così che si possano avere, per errate digitazioni o per vari problemi, due misuratori di due flussi differenti, associati allo stesso strumento dell'impianto. Tale restrizione, necessaria al programma per distinguere due misuratori, può essere elusa associando a un misuratore il dato di un altro. Questo è stato utilizzato nel bilancio di energia per indicare la temperatura uguale in due flussi che sono stati divisi per ridurre la ridondanza.

Il passaggio successivo, a modello ultimato e, dopo aver controllato che i tag siano stati associati ai relativi flussi e che siano correttamente riportati, consiste nel collegare per via informatica il programma di riconciliazione ed i dati che vengono prelevati dagli strumenti reali per andare ad interagire con il DCS. Tramite ciò si è dovuto scegliere il periodo che sarebbe riportato dal DCS al software, ossia di un'ora, per i motivi spiegati nel capitolo precedente. I tag, sono quindi il collegamento tra il modello e gli strumenti reali.

L'interfaccia grafica risultante è rappresentata nella Figura 3.1.

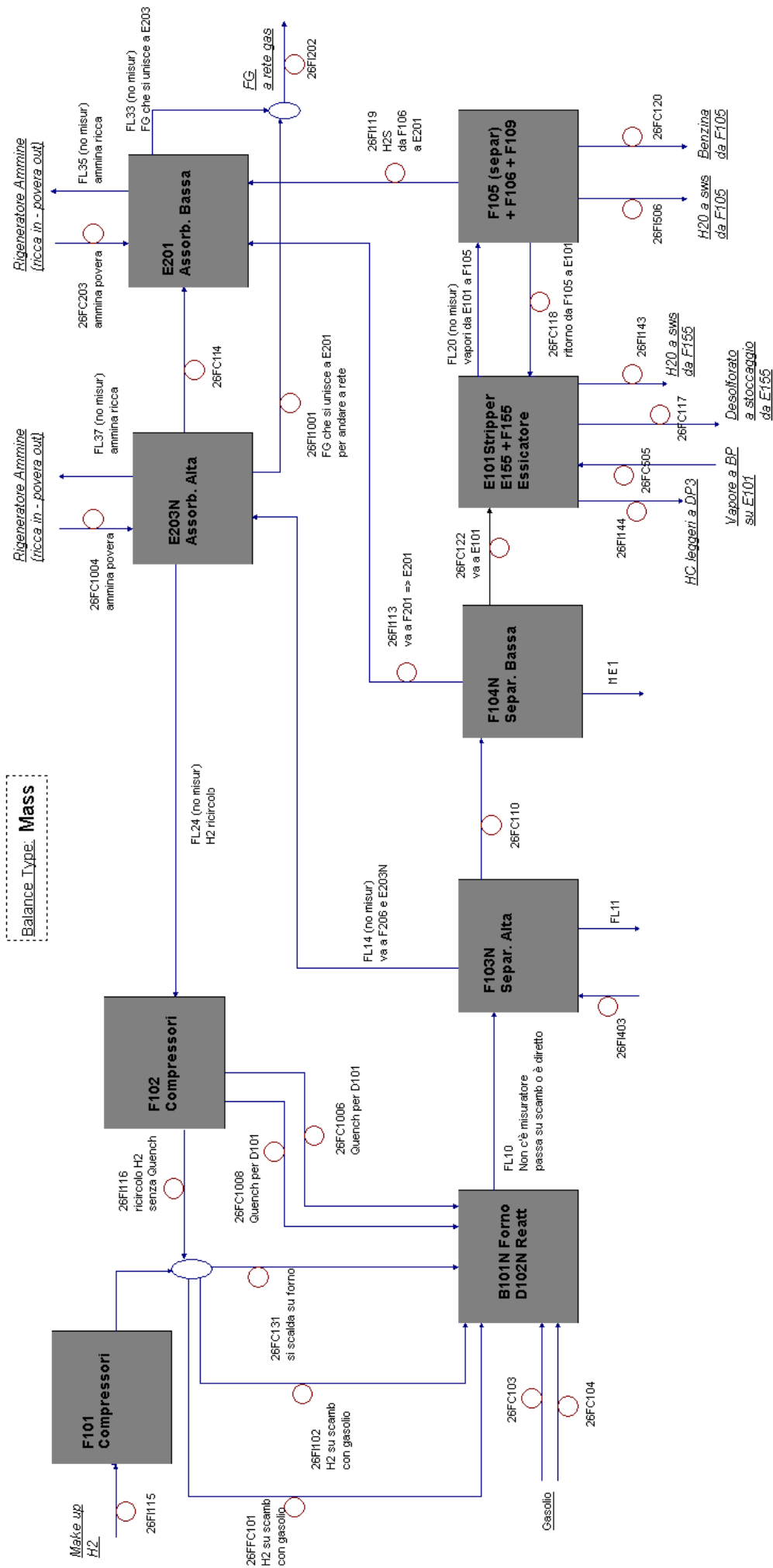


Figura 3.1 Lo schema del bilancio di materia dell'HF2 alla prima riconciliazione

Nella Figura 3.1 si possono distinguere:

- i box, quadrati, comprendenti le apparecchiature dell'impianto, nelle quali è presente la descrizione delle unità considerate al loro interno;
- le linee che collegano box o nodi che sono i condotti dell'impianto;
- i nodi, rappresentati dagli ovali dello stesso colore dei flussi, senza alcuna descrizione;
- i misuratori, indicati con dei cerchi, presente in molti condotti con a fianco il nome del loro tag.

Per avere una maggior chiarezza nella comprensione immediata della figura, si è preferito aggiungere su ogni flusso, compresi quelli non dotati di strumento di misurazione, la descrizione di cosa scorra al suo interno e cosa colleghi. In particolare, tutti i flussi entranti o uscenti dall'impianto HF2 sono sottolineati, affinché siano più evidenti.

Su tale rappresentazione è stata svolta la prima riconciliazione del bilancio di materia, alla quale sono seguiti dei miglioramenti descritti nel paragrafo successivo.

3.2 La riconciliazione dei dati per il Bilancio di Materia

La riconciliazione dei dati, viene effettuata al fine di risolvere in modo corretto il bilancio di materia o di energia. Il sistema di riferimento per i bilanci sono i singoli nodi o i box. In un bilancio di materia non è stata impostato, non essendo necessario, alcun criterio per suddividere i flussi. Durante tutte le operazioni di calcolo, il software di riconciliazione assume che il modello costruito e rappresentato sull'interfaccia sia esatto. Un eventuale errore del modello potrebbe portare ad una riconciliazione corretta, ma non rappresentante l'impianto HF2. Per fare fronte a questo è stata necessaria tutta la fase iniziale di analisi e di rappresentazione cartacea descritta nel paragrafo precedente.

Una necessaria operazione è la lettura degli strumenti dal DCS nel periodo per il quale è stata deciso di calcolare la riconciliazione, ossia di un giorno. Prima della riconciliazione è stato analizzata la risolubilità (*Solvability*) del modello, per vedere se il programma riuscisse a riconciliare i dati o c'erano delle incognite tali da non potere essere risolte, ed eventualmente analizzato e poi corretto i punti segnalati con eventuali problemi.

3.2.1 Analisi preliminare

Eseguita la riconciliazione, già osservando lo schema del bilancio riportato in Figura 3.1 è possibile percepire se il esso sia corretto e se il bilancio di materia possa ritenersi corretto o se sono presenti dei punti che debbano essere implementati o modificati. Questo perché il programma segnala in rosso i misuratori e i box che escono dai valori di tolleranza stabiliti in principio, 3% di default all'inizio. Si possono inoltre visualizzare i numeri confrontanti i dati dei risultati dei misuratori prima della riconciliazione e dopo di questa, per quantificare in dettaglio le differenze dei dati e i

misuratori erranti. Un estratto di ciò è riportato nelle Tabelle 3.1 e 3.2 nel confronto per l'acqua distillata.

Dopo la prima riconciliazione si è potuto osservare alcune scorrettezze o imprecisioni, in particolare alcuni flussi erano non risolvibili o segnavano un valore irrealistico, pari a zero. Da qui l'osservazione che il *validity flag* di alcuni strumenti era tale da non essere attendibile o il valore riconciliato non era compreso nell'intervallo della tolleranza. Per la trattazione della tolleranza si rimanda a §3.3.1. Una maggiore attenzione e una nuova analisi, confrontandosi con i tecnici della sala controllo, ha potuto osservare alcune modifiche da poter fare per migliorare la riconciliazione.

La prima osservazione è relativa alla flangia 26FC114, rappresentata nella Figura 3.2.

Il fluido che scorre nella tubazione e calcolato con tale strumento è l'idrogeno di ricircolo corrisponde a uno sfioro utilizzato per sicurezza al fine di depressurizzare il circuito ad alta pressione. Il fluido esce dall'assorbitore ad alta pressione (E-203N) ed entra nel box comprendente l'assorbitore a bassa pressione (E-201). Per la maggior parte delle volte, in tale flusso non passa nulla, come effettivamente lo strumento misura prima della riconciliazione. Essendo quindi uguale a zero, il programma lo ha considerato come non funzionante (*out of service*), risolvendo il bilancio di materia senza tale tag e con un'incognita in più. Dopo la riconciliazione, però, il programma ha calcolato che passasse una quantità rilevante di fluido, andando, quindi, a errare tutto il bilancio.

E' stato deciso, allora, di eliminare tale misuratore ed il flusso ad esso inerente dallo schema di bilancio come rappresentato nel dettaglio della Figura 3.2.

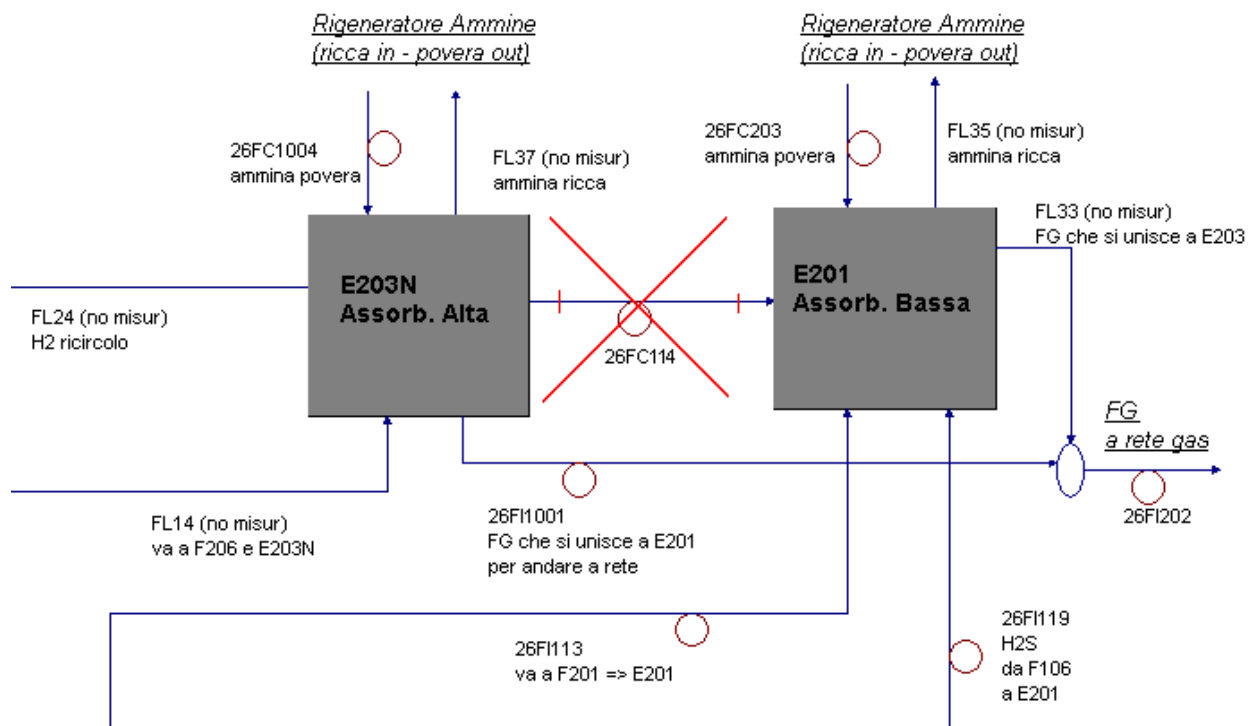


Figura 3.2 Semplificazione del bilancio di materia dell'HF2, rimuovendo il misuratore 26FC114 e il suo relativo flusso.

Dopo questa modifica è stata eseguita una nuova riconciliato del bilancio e si è potuto osservare che potevano essere fatti ulteriori miglioramenti, osservando ad esempio l'acqua distillata che entra nell'impianto.

3.2.2 Trattazione dei flussi di acqua demineralizzata

Nel treno di scambiatori (C-101A-F) che riscalda la carica entrante nell'impianto, il fluido uscito dal reattore, prima dell'ultimo scambiatore, viene miscelata con acqua demineralizzata corrispondente a circa il 3.5% del flusso. La funzione principale dell'acqua è di diluire i sali ammoniacali presenti, in modo che non si depositino, rischiando di bruciare gli scambiatori posti a valle della miscelazione. L'acqua entrante, per non ridurre le perdite di calore, entra solamente una parte prima dell'ultimo condensatore e il resto, una minima parte, va a miscelarsi col gasolio prima di un *Air Cooler* (non considerato per il bilancio di materia), per poi entrare nel separatore ad Alta Pressione. Di questa, ne esce circa il 95% dal separatore ad alta pressione F-103N e la restante da quello a bassa pressione, F-104N con una piccola parte in più, ossia l'acqua presente nel gasolio. Il tutto è visualizzabile in Figura 3.3.

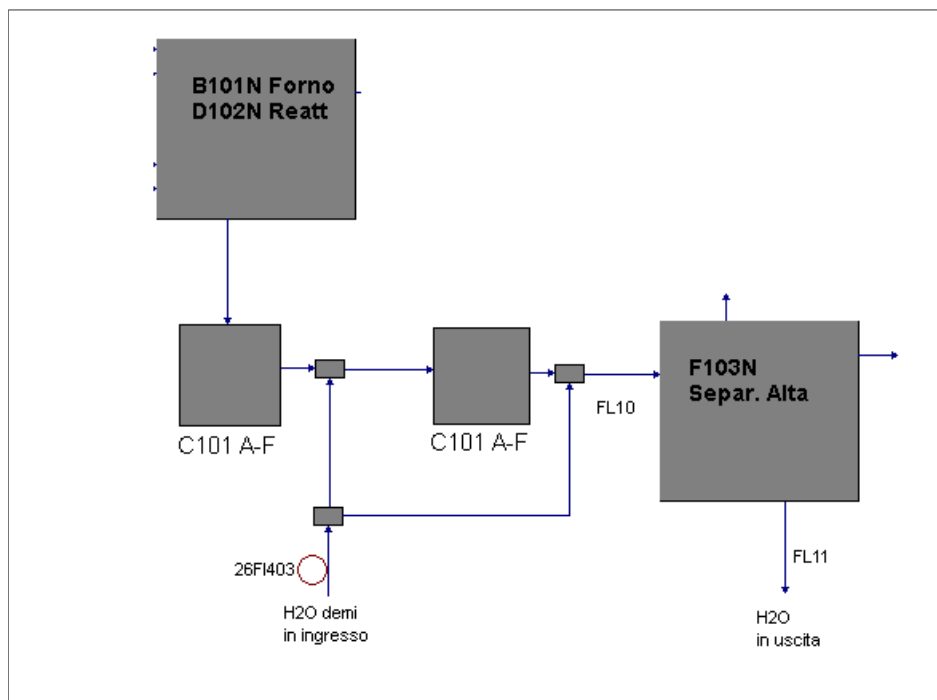


Figura 3.3 Immagine inerente a come l'acqua demineralizzata entra nell'impianto di desolfurazione HF2.

Non essendo considerati gli scambiatori di calore per un bilancio di materia, è stata considerato nel bilancio di materia che l'acqua demineralizzata entri totalmente nel separatore di Alta Pressione, in F103. L'immagine include anche gli scambiatori, per avere una maggiore comprensione del contesto e per l'utilizzo nel successivo bilancio di energia.

L'acqua entrante nella prima analisi è stata considerata, in quanto è presente un indicatore di flusso all'ingresso (26FI403), ma questo ha introdotto due flussi uscenti dai separatori ad alta e bassa pressione per i quali non è presente alcun misuratore di portata. In totale si aggiungono tre dati, due incogniti ed uno non ridondante, peggiorando la Riconciliazione.

Sono riportati nella Tabella 3.1 i dati di riconciliazione delle unità (*Unit Report*) relativi al bilancio di materia dell'HF2 con l'acqua demineralizzata.

Tabella 3.1 Reports riportate dal programma indicanti la portata prima e dopo la riconciliazione per ogni box per l'impianto di desolfurazione HF2 con l'acqua demineralizzata entrante.

UNITS	UNIT REPORTS			WGT %
	MEASURED MASS	RECONCILED MASS	ON FEED	
		te	te	
B101N-D102N				
	--* CHARGES --*			
	LIQ METERS			
	26FC1006	5	5	0,2
	26FC1008	8	8	0,4
	26FC103	875	875	44,5
	26FC104	876	876	44,5
	26FC131	43	42	2,2
	26FFC101	83	81	4,1
	26FI102	83	81	4,1
	-TOTAL CHARGES-	1971	1967	100,0
	--* YIELDS --*			
	UNMETERED FLOWS			
	FL10	0	1967	100,0
	- TOTAL YIELDS-	0	1967	100,0
E101-E155-F155				
	--* CHARGES --*			
	LIQ METERS			
	26FC118	59	59	3,1
	26FC122	1800	1806	96,2
	26FC505	12	12	0,6
	-TOTAL CHARGES-	1871	1876	100,0
	--* YIELDS --*			
	LIQ METERS			
	26FC117	1753	1685	89,8
	26FI143	6	6	0,3
	26FI144	17	17	0,9
	UNMETERED FLOWS			
	FL20	0	168	8,9
	-TOTAL YIELDS-	1776	1876	100,0
E201				
	--* CHARGES --*			

	LIQ METERS			
	26FC203	264	264	83,4
	26FI113	7	7	2,2
	26FI119	46	46	14,5
	-TOTAL CHARGES-	316	316	100,0
	--* YIELDS --*			
	UNMETERED			
	FLOWS			
	FL33	0	19	6,2
	FL35	0	297	93,8
	-TOTAL YIELDS-	0	316	100,0
E203N	--* CHARGES --*			
	LIQ METERS			
	26FC1004	288	288	65,0
	UNMETERED			
	FLOWS			
	FL14	0	155	35,0
	-TOTAL CHARGES-	288	443	100,0
	--* YIELDS --*			
	LIQ METERS			
	26FI1001	0	0	0,0
	UNMETERED			
	FLOWS			
	FL24	0	173	39,2
	FL37	0	269	60,8
	-TOTAL YIELDS-	0	443	100,0
F101	--* CHARGES --*			
	LIQ METERS			
	26FI115	43	44	100,0
	-TOTAL CHARGES-	43	44	100,0
	--* YIELDS --*			
	UNMETERED			
	FLOWS			
	FL31	0	44	100,0
	-TOTAL YIELDS-	0	44	100,0
F102	--* CHARGES --*			
	UNMETERED			
	FLOWS			
	FL24	0	173	100,0
	-TOTAL CHARGES-	0	173	100,0
	--* YIELDS --*			
	LIQ METERS			
	26FC1006	5	5	2,7
	26FC1008	8	8	4,5
	26FI116	155	161	92,8
	-TOTAL YIELDS-	167	173	100,0
F103	--* CHARGES --*			

	UNMETERED FLOWS FL10		0	1967	100,0
		-TOTAL CHARGES-	0	1967	100,0
	--* YIELDS --*				
	LIQ METERS 26FC110		1750	1812	92,1
	UNMETERED FLOWS FL14		0	155	7,9
		-TOTAL YIELDS-	1750	1967	100,0
F104					
	--* CHARGES --*				
	LIQ METERS 26FC110		1750	1812	100,0
		-TOTAL CHARGES-	1750	1812	100,0
	--* YIELDS --*				
	LIQ METERS 26FC122		1800	1806	99,6
	26FI113		7	7	0,4
		-TOTAL YIELDS-	1807	1812	100,0
F105-F106					
	--* CHARGES --*				
	UNMETERED FLOWS FL20		0	168	100,0
		-TOTAL CHARGES-	0	168	100,0
	--* YIELDS --*				
	LIQ METERS 26FC118		59	59	35,2
	26FC120		25	25	14,9
	26FI119		46	46	27,2
	26FI506		38	38	22,7
		TOTAL YIELDS-	168	168	100,0

The following meters are using corrected measurements:

26FC203
26FC1004

Sono riportati di nella Tabella 3.2 i dati di riconciliazione delle unità (*Unit Report*) relativi al bilancio di materia dell'HF2 senza l'aggiunta dell'acqua demineralizzata nell'unità X-2645.

Tabella 3.2 Reports riportate dal programma indicanti la portata prima e dopo la riconciliazione per ogni box per l'impianto di desolfurazione HF2 senza l'acqua demineralizzata entrante e i relativi flussi uscenti.

UNITS	UNIT REPORT		
	MEASURED	RECONCILED	WGT %
	MASS	MASS	ON FEED
	te	te	
B101N-D102N			
--* CHARGES --*			
LIQ METERS			
26FC1006	5	5	0,2
26FC1008	8	8	0,4
26FC103	875	875	44,5
26FC104	876	876	44,5
26FC131	43	42	2,2
26FFC101	83	81	4,1
26FI102	83	81	4,1
-TOTAL CHARGES-	1971	1967	100,0
--* YIELDS --*			
UNMETERED FLOWS			
FL10	0	1967	100,0
-TOTAL YIELDS-	0	1967	100,0
E101-E155-F155			
--* CHARGES --*			
LIQ METERS			
26FC118	59	59	3,1
26FC122	1800	1804	96,2
26FC505	12	12	0,6
-TOTAL CHARGES-	1871	1875	100,0
--* YIELDS --*			
LIQ METERS			
26FC117	1753	1684	89,8
26FI143	6	6	0,3
26FI144	17	17	0,9
UNMETERED FLOWS			
FL20	0	168	9,0
-TOTAL YIELDS-	1776	1875	100,0
E201			
--* CHARGES --*			
LIQ METERS			
26FC203	264	264	83,4
26FI113	7	7	2,2
26FI119	46	46	14,5
-TOTAL CHARGES-	316	316	100,0
--* YIELDS --*			
UNMETERED FLOWS			

	FL33	0	19	6,2
	FL35	0	297	93,8
	-TOTAL YIELDS-	0	316	100,0
E203N	--* CHARGES --*			
	LIQ METERS			
	26FC1004	288	288	65,1
	UNMETERED			
	FLOWS			
	FL14	0	154	34,9
	-TOTAL CHARGES-	288	442	100,0
	--* YIELDS --*			
	LIQ METERS			
	26FI1001	0	0	0,0
	UNMETERED			
	FLOWS			
	FL24	0	173	39,2
	FL37	0	269	60,8
	-TOTAL YIELDS-	0	442	100,0
F101	--* CHARGES --*			
	LIQ METERS			
	26FI115	43	44	100,0
	-TOTAL CHARGES-	43	44	100,0
	--* YIELDS --*			
	UNMETERED			
	FLOWS			
	FL31	0	44	100,0
	-TOTAL YIELDS-	0	44	100,0
F102	--* CHARGES --*			
	UNMETERED			
	FLOWS			
	FL24	0	173	100,0
	-TOTAL CHARGES-	0	173	100,0
	--* YIELDS --*			
	LIQ METERS			
	26FC1006	5	5	2,7
	26FC1008	8	8	4,5
	26FI116	155	161	92,8
	-TOTAL YIELDS-	167	173	100,0
F103	--* CHARGES --*			
	LIQ METERS			
	26FI403	72	72	3,5
	UNMETERED			
	FLOWS			
	FL10	0	1967	96,5
	-TOTAL CHARGES-	72	2039	100,0
	--* YIELDS --*			
	LIQ METERS			

	26FC110	1750	1815	89,0
	ME2	70	70	3,4
	UNMETERED FLOWS FL14	0	154	7,6
	-TOTAL YIELDS-	1820	2039	100,0
F104	--* CHARGES --*			
	LIQ METERS 26FC110	1750	1815	100,0
	-TOTAL CHARGES-	1750	1815	100,0
	--* YIELDS --*			
	LIQ METERS 26FC122	1800	1804	99,4
	26FI113	7	7	0,4
	ME1	4	4	0,2
	-TOTAL YIELDS-	1810	1815	100,0
F105-F106	--* CHARGES --*			
	UNMETERED FLOWS FL20	0	168	100,0
	-TOTAL CHARGES-	0	168	100,0
	--* YIELDS --*			
	LIQ METERS 26FC118	59	59	35,2
	26FC120	25	25	14,9
	26FI119	46	46	27,2
	26FI506	38	38	22,7
	-TOTAL YIELDS-	168	168	100,0

**The following meters are using
corrected measurements:**

26FC203
26FC1004
26FI403
ME2
ME1

Le Tabelle 3.1 e 3.2 riportano alcune informazioni che il programma di riconciliazione può dare come risultati. Si leggono, infatti, i dati relativi ai flussi entranti (*charges*) o uscenti (*yields*) alle unità (*units*). Nella colonna dei dati misurati (*measured mass*) è indicato il flusso massivo dello strumento associato a quel flusso e riportato sul programma. È zero dove non ci sono strumenti. Dopo la riconciliazione, i nuovi valori ricorretti sono quelli indicati nella colonna successiva (*reconciled mass*) e, nell'ultima colonna (WGT %), è indicata la percentuale di massa entrante/uscente. Alla fine delle tabelle, sotto la riga, “*The following meters are using corrected measurements:*”, è scritto l'elenco dei flussi che sono rimasti invariati dopo la riconciliazione. L'impianto che considera l'acqua demineralizzata, benché sia più preciso nell'indicare le portate in

entrata e in uscita dall'impianto, introduce un flusso noto e due incogniti, come in parte osservabile anche in Figura 3.3. Le considerazioni sono indicate alla fine della Tabella 3.1 dove sono riportati solamente due misuratori che mantengono un valore uguale dopo la riconciliazione e quindi possono essere considerati corretti. Escludendo, per i motivi già espressi, l'acqua demineralizzata, sono cinque i flussi rimasti invariati dopo la riconciliazione. Tutti gli altri flussi non subiscono variazioni eccessive, oltre una certa percentuale dal valore misurato.

In conclusione, togliere i flussi inerenti all'acqua demineralizzata non comporta un errore, ma, anzi, facilita la riconciliazione avendo ridotto il numero di dati incogniti ed aumentato la percentuale dei dati ridondanti. Questa semplificazione si può estendere anche al bilancio di energia, per il quale i vantaggi sono più evidenti. Infatti, si sarebbero dovuti considerare gli scambiatori, e, la divisione che l'acqua immette, aumentando il numero di flussi incogniti e, di conseguenza, la riconciliazione.

3.3 Effetto della strumentazione

Dopo tutte le considerazioni fatte dalla prima riconciliazione, alla quale fa riferimento la Figura 3.1, avendo corretto tutti i punti sopra segnalati, si giunge all'immagine conclusiva (Figura 3.4), rappresentante il bilancio di materia dell'impianto di desolforazione HF2.

Il modello, raffigurato nella Figura 3.4, rappresenta correttamente l'impianto di desolforazione HF2, con le opportune semplificazioni giustificate nei paragrafi precedenti. Si analizza ora la tolleranza strumentale, per implementare la precisione della riconciliazione.

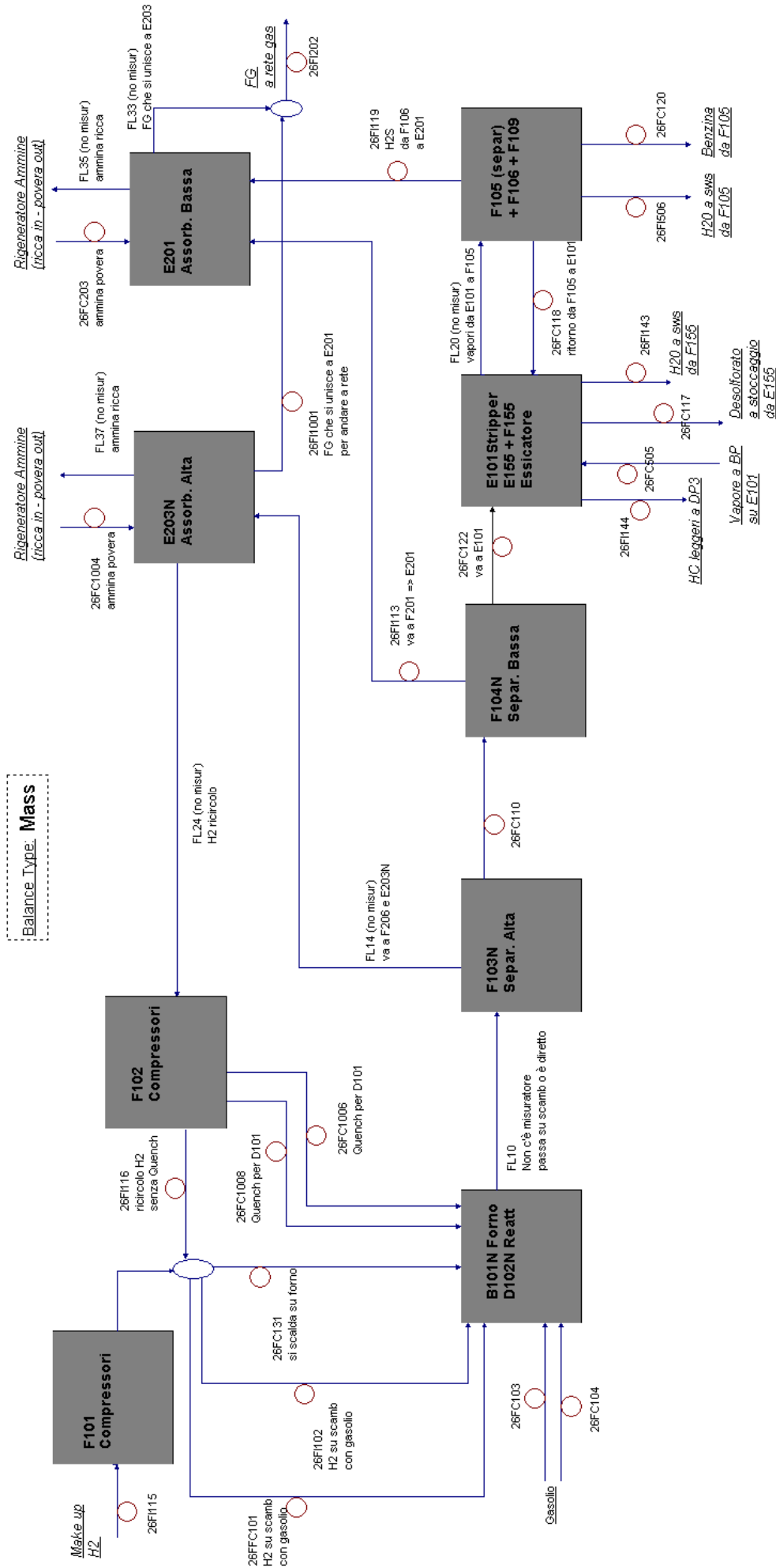


Figura 3.4 Il bilancio di materia corretto dell'impianto HF2

Fino a questo momento della riconciliazione le tolleranze impostate dal programma (3% del valore di fondo scala) non sono state variate. La tolleranza, come descritto §2.5.1 è un intervallo di affidabilità, entro il quale un valore perturbato durante la riconciliazione può essere ritenuto attendibile. Se, dopo aver effettuato la riconciliazione, il valore risulta al di fuori dell'intervallo, ossia all'esterno della percentuale di variazione rispetto al valore misurato, i valori che ne risultano potrebbero essere poco attendibili o totalmente errati. Per migliorare la precisione della riconciliazione, sono state variate in maniera opportuna le tolleranze, al fine di migliorare la precisione dei risultati e verificare l'attendibilità di ogni strumento.

Si devono considerare due questioni: l'effettiva precisione degli strumenti e l'importanza dei flussi misurati.

Nel primo caso si va a osservare, consultandosi con i tecnici, l'effettiva precisione dello strumento o se esso, per un qualsiasi motivo, segnali una misura poco precisa. Così è stata aumentata la tolleranza, dove gli strumenti associati ai flussi sono soggetti a maggiori errori (come nel caso di gas), e ridotta dove il misuratore fosse ritenuto più corretto. Ad esempio nel flusso che si riferisce ai gas leggeri ricchi di zolfo uscenti dal separatore a bassa pressione (F-104N) e destinati all'assorbitore amminico (E-201), c'è lo strumento 26FI113. Esso risulta preciso solamente appena installato e pochi mesi dopo, col passare dell'acido solfidrico, aumenta e la corrosione degli strumenti di analisi e di conseguenza si riduce la precisione. Per contrastare questo pericolo, in questo caso si è dovuto alzare il valore della tolleranza, ma comunque non oltre il 10%.

La seconda questione riguarda l'importanza del flusso passante per gli strumenti. La tolleranza è stata ridotta dove scorrono flussi petroliferi ed aumentata dove scorrevano gas o flussi che, se risultassero di poco errati, non sarebbe rilevante per il bilancio e per la Raffineria. Di conseguenza i flussi in cui scorrono gasoli, benzine hanno una minima tolleranza, mentre quelli di ricircolo di quench o di idrogeno uscente dai compressori hanno un valore di tolleranza più elevato.

In questo caso l'esempio va posto su 26FC117, misurante il desolforato destinato allo stoccaggio, uscente dall'essiccatore E-155 si può ritenere più preciso, sia perché il fluido non danneggia lo strumento di misura, sia perché un eventuale errore si noterebbe subito, in quanto il livello del serbatoio non varierebbe in modo proporzionale a quanto scorre.

La tolleranza generalmente, tranne per 26FI113, non supera il 6% del fondo scala, e, in alcuni casi, vista l'importanza di conoscere il dato preciso dei fluidi, è dell'1% o 2%. La riconciliazione con le diverse modifiche della tolleranza risulta corretta, ossia nessun strumento da segnali di anomalie e i bilanci ai nodi o ai box si chiudono, ossia riescono ad essere risolti.

Il bilancio di materia può quindi essere ritenuto completo ed utilizzabile dall'Azienda, con risultati attendibili per un normale funzionamento dell'impianto, che non preveda, quindi anomalie o situazioni di emergenze. Le considerazioni finali sono descritte sulle Conclusioni, nel quale è rapportato il confronto con il bilancio di energia.

3.4 Il bilancio di energia

Una volta terminato il bilancio di materia, si può iniziare ad progettare quello di energia per l'impianto di desolforazione HF2. Si premette il fatto che il modello adattato al bilancio di energia non è stato completato, per alcune difficoltà incontrate, che saranno discusse successivamente. Il bilancio di energia confronta le forme di calore e lavoro, legandole alle proprietà dei fluidi e alla temperatura, misurata dalle termocoppie presente in molti punti dell'impianto. Esso serve a vedere gli scambi termici e ad implementare la precisione del bilancio di materia che viene contemporaneamente calcolato nel nuovo modello. Infatti, per costruire il modello, si necessita di tutte le informazioni prese dal bilancio di materia, ma con alcune modifiche, a partire dal bilancio di materia e dagli schemi P&I.

Nello schema P&I dell'impianto HF2 si devono identificare, oltre alle flange misuranti il flusso, termocoppie per indicare la temperatura. Esse, in modo analogo ai misuratori di flusso, hanno diverse denominazioni a seconda della funzione che svolgono e, necessariamente, per essere distinte. In tutti i casi i numeri distinguono la termocoppia, mentre le lettere il tipo di misuratore. Alcuni esempi dei tag relativi possono essere:

- 26TI421A : *Temperature Indicator*, ossia la termocoppia che rivela la temperatura, nello specifico quella uscente dal reattore D-102N che va ad entrare nello scambiatore C-107 e successivamente in C-101A:F;
- 26TCXXX : *Temperature Controller*, ossia indica la temperatura associata alla termocoppia, ma che si può regolare dalla sala controllo, ad esempio variando la portata di *fuel oil*, non presenti nella rappresentazione parziale creata.

Attraverso questi strumenti, individuati negli schemi P&I si è potuto costruire l'interfaccia grafica per il software, ma necessariamente vanno approfonditi nuovamente tutti gli impianti, raccolti nei box, oggetto del successivo capitolo.

È necessaria un'analisi più dettagliata delle singole apparecchiature da comprendere nei box, prima di costruire il bilancio di energia.

Una delle unità nelle quali è presente uno scambio di calore è il forno (B-101N), il cui scopo principale è di fornire calore alla carica e all'idrogeno prima di entrare nel reattore. Nel forno entrano tre fluidi che si scaldano: due del gasolio ricco di idrogeno proveniente dal treno di scambio (C-101A:F) e prima ancora dall'impianto di distillazione primaria, mentre nella parte convettiva si scalda idrogeno puro che va poi ad unirsi al gasolio per entrare nel reattore. Per calcolare questo si è rappresentato il forno come tre unità divise, ciascuna per ogni fluido e rappresentare il forno come fosse uno scambiatore di calore. Il calcolo del calore fornito è fatto considerando gli strumenti misuranti la temperatura entrante e uscente per ciascun flusso, tutti inseriti nell'impianto e riportati nel modello.

Un'altra unità da rivalutare è il reattore D-102N, nel quale avvengono le reazioni d'idrodesolforazione, per cui lo zolfo si scinde dai composti del gasolio per mezzo di un catalizzatore e va a legarsi all'idrogeno per avere l'acido solfidrico. Le reazioni sono esotermiche e vanno a liberare del calore nel reattore. Per raffreddare sono stati inseriti due *quenches* con l'idrogeno

proveniente dal ricircolo. Quest'apparecchiatura va trattata come un'unica unità, ma la discussione su quest'ultima deve ancora essere completata, in particolare sorge la difficoltà nel quantificare il calore sviluppato durante le reazioni.

Nell'impianto è necessaria la presenza di compressori e di pompe per portare la carica e l'idrogeno nel circuito ad alta pressione, a circa 70 bar. Il calore fornito dalle pompe, per lo più di tipo centrifugo, è relativamente piccolo rispetto a tutti gli errori che si possono introdurre e quindi è trascurabile. Tuttavia tale considerazione non può essere ripetuta nel considerare i compressori, per i quali, durante il tirocinio, si è arrivati ad avere una descrizione e ad individuare tutti i misuratori ad essi associati, ma non ad una formulazione tale da essere inserita nella riconciliazione. Uno dei problemi incontrati, individuati anche in altri impianti, è innanzitutto di riuscire a dimensionare quanto calore essi apportano. Inoltre un'altra difficoltà è dovuta al fatto che, per necessaria sicurezza e per evitare che se abbiano un problema, si fermi tutto l'impianto, esistono tre compressori che lavorano in parallelo (o uno o gli altri due). Le possibili soluzioni a quest'ultimo problema possono essere di considerare solamente il compressore che lavora per maggior tempo, essendo gli altri usati circa due mesi l'anno, spesso di riserva, ma in tale considerazione ci sono periodi in un anno in cui il bilancio non sarebbe funzionante. In alternativa, misurando la differenza di temperatura o di pressione tra monte e valle dei compressori, per le quali esistono gli strumenti, si può impostare che il flusso passi solamente per i compressori nei quali tale differenza sia maggiore a zero, ossia quelli funzionanti⁶. Al posto di zero, si può imporre che la differenza sia maggiore ad esempio di dieci o venti affinché, durante la riconciliazione siano evitati errori di misura degli strumenti. Utilizzare il flusso che relativo a ogni compressore, potrebbe essere più semplice, ma non è realizzabile poiché non sono installati dei misuratori per i singoli compressori. Questa soluzione appena descritto, si potrebbe adottare sia per i compressori J-101 (con il serbatoio F-101), nei quali scorre l'idrogeno di *make up*, sia per J-101, accoppiato al precedente (e serbatoio F-102), ossia quello in cui scorre idrogeno di ricircolo. Non va bene per J-106, ossia i compressori che vincono le perdite di carico tra F-109 e F-106, dove non è presente un indicatore di pressione e di temperatura su tutti e tre i compressori, ma o uno o l'altro. Tali compressori, però non apportano un'elevata quantità di calore e per la prima analisi sono stati esclusi.

Al fine di facilitare la separazione del desolforato in E-155, è posto un condensatore a valle di questo per poter recuperare il vapore uscente dallo stripper E-101. Necessariamente questa condensazione e tutte le altre non citate, non possono essere escluse, a causa del calore latente, che in alcuni casi non è trascurabile. Da notare che, mentre nel bilancio di materia, E-155 ed E-101 sono stati uniti, in questo caso devono essere necessariamente scissi, sia per le diverse osservazioni sul loro utilizzo che per la presenza di scambiatori di calore tra le due apparecchiature.

In tutti gli impianti, nel calcolo del bilancio, è stato escluso ogni scambio di calore con l'ambiente. Tale semplificazione, essendo l'impianto coibentato, può essere accettabile per il bilancio.

⁶ La differenza di pressione tra monte e valle è di circa 50 bar, mentre quella di temperatura di oltre 50°C per i compressori con F-101, mentre di 20 bar e un salto termico di 20-30°C per quelli con F-102.

Nel bilancio di energia sono stati esclusi tutti i flussi già tolti dal bilancio di materia e si è fatta la costruzione del bilancio considerando un normale funzionamento. Tutte queste semplificazioni non apportano o sottraggono una quantità di calore rilevante, giacché è bassa la portata.

3.4.1 Gli scambiatori di calore

Gli scambiatori presenti sono posti sia tra fluidi interni sia con quelli di servizio, per lo più acqua per raffreddare. In quest'ultimo caso, è sufficiente valutare la differenza di temperatura del fluido raffreddato. In tutti i calcoli, è stato considerato lo scambio termico solamente tra i due fluidi, escludendo le minime cessioni di calore all'esterno. In tale semplificazione possono essere compresi gli *Air Cooler* presenti nell'impianto i quali utilizzano elevate quantità di aria come fluido raffreddante. In quasi tutti gli scambiatori di calore è posta una termocoppia sia prima che dopo ogni scambiatore. Nel modello del software, i box che sono stati utilizzati per il bilancio di materia, possono essere imposti, dall'utente come scambiatori di calore.

Una maggiore attenzione si è posta sul treno di scambio C-101A:F.

Esso è contraddistinto da cinque scambiatori di calore in serie, aventi nel lato tubi una miscela d'idrogeno, acido solfidrico e gasolio uscente dal reattore D-102N e destinata a entrare nel separatore ad alta pressione F-103N, mentre nel lato mantello la carica entrante nell'impianto miscelata con l'idrogeno che va a scaldarsi e nel lato tubi per entrare nel forno B-101N.

La miscela uscente da D-102N, negli ultimi due scambiatori è unita ad acqua demineralizzata.⁷ Per i motivi già discussi in precedenza, l'acqua può non essere considerata nel bilancio di energia, come realizzato in quello di materia. Il lato mantello di ogni scambiatore è diviso per metà lungo la sua direzione principale e in ciascuna sezione scorrono contemporaneamente i due fluidi che si devono scaldare. Nel lato tubi, invece, il fluido compie quattro passaggi per ogni singolo scambiatore (Figura 3.5a). La Figura 3.5b mostra come sono disposti i passaggi per questo lato: il fluido che si raffredda nei primi due passaggi riscalda solamente un fluido di carica e negli ultimi due riscalda l'altra carica. Non avviene uno scambio di calore tra i due fluidi che scorrono nel mantello. I due flussi che si riscaldano nel bilancio di energia non possono essere riunificati poiché la differenza di temperatura misurata dai due fluidi uscenti dal forno è di circa 20°C.

⁷ Sull'acqua demineralizzata si rimanda a §3.2.2.

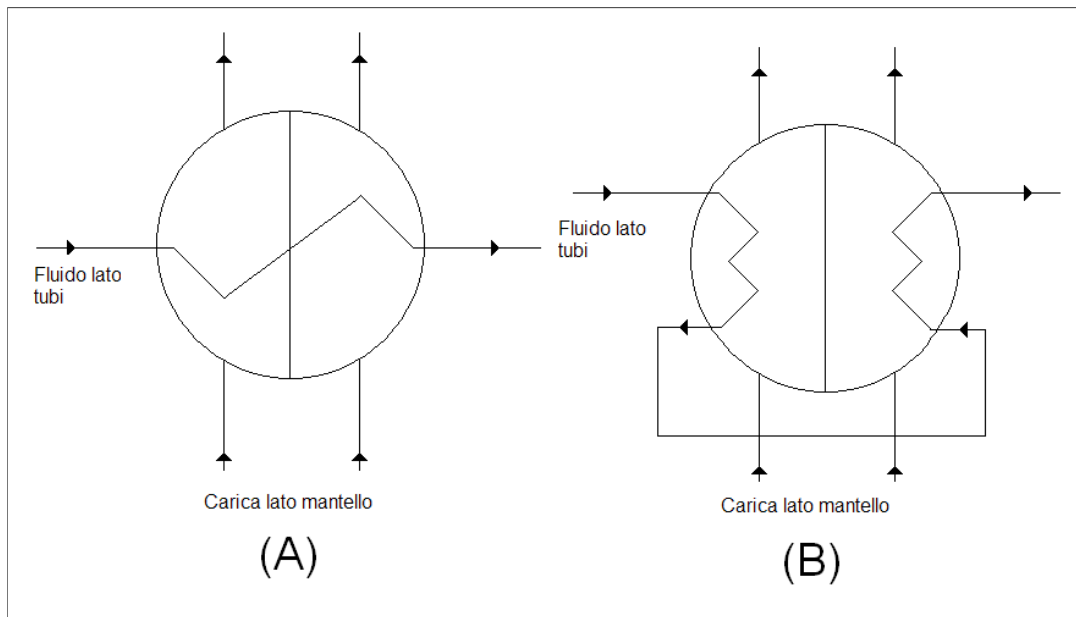


Figura 3.5 Schema di uno scambiatore di calore del treno di scambio C-101A:F, come visualizzato dai sinottici (a) e come effettivamente passa il fluido nel lato tubi(b)

Per poter calcolare il calore scambiato, allora, ogni scambiatore è stato diviso in due in cui i due fluidi che scorrono nel mantello dello scambiatore reale, fluiscono nel mantello dei due scambiatori fittizi e il fluido passante nel lato tubi, riscalda prima uno scambiatore e poi l'altro, come in Figura 3.6.

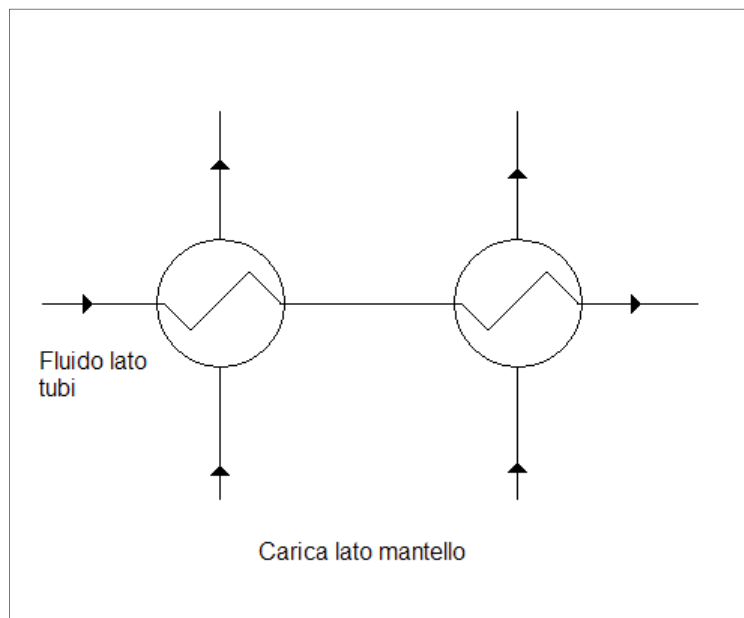


Figura 3.6 Come è stato suddiviso lo scambiatore C-101A:F per inserirlo nel modello di riconciliazione

In tal modo si creano dieci scambiatori che risultano essere troppi per un bilancio. Sono stati quindi raggruppati in due scambiatori aventi nel mantello i due fluidi di carica, considerati in modo indipendente. Il fluido caldo, attraversa sul lato tubi prima uno, poi il successivo scambiatore. Su

tutti i punti tranne i due scambiatori fittizi creati, sono presenti degli strumenti indicanti la temperatura. Mediante tale semplificazione si può raffigurare, nello schema di bilancio, il treno di scambio C-101A:F. Ciò può essere analogamente effettuato in tutti gli altri scambiatori di calore.

3.5 L'elaborazione del bilancio di energia e le analisi.

Nel calcolo della riconciliazione, la formula del bilancio di energia (2.6), può essere semplificata. Infatti, si trascurano le energie potenziali e cinetiche. Analogamente al precedente, anche il bilancio di energia è stato sviluppato in stato stazionario, escludendo la possibilità che si possa accumulare il calore o la materia. Essa diventa, quindi:

$$\Delta H = \Delta \dot{Q} + \Delta \dot{W}_{sh} \quad , \quad (3.1)$$

con le convenzioni già descritte in §2.2. In base alle considerazioni di §3.5, ossia che l'impianto è o coibentato o la temperatura è prossima a quella atmosferica, gli scambi di calore con l'esterno possono essere trascurati, quindi $\dot{Q} = \dot{Q}_{int}$. Vanno però esclusi da quest'ultima semplificazione gli scambiatori che raffreddano il sistema con fluidi di servizio oppure con aria (ossia *Air Cooler*).

Anche il lavoro di rotazione \dot{W}_{sh} , nella maggior parte dei casi, non è necessario considerarlo.

Lo schema a blocchi del bilancio di materia in Figura 3.4 va, come accennato precedentemente, completamente rivalutato. Infatti, si deve spezzare tutti i box e va associato ad ognuno una singola apparecchiatura. Il metodo utilizzato per costruire il modello grafico è come quello adottato per il bilancio di materia, ossia partendo da un abbozzo cartaceo indicante anche gli indicatori di temperatura, e via via fino ad avere una rappresentazione. Si arriva, quindi alla Figura 3.7, dove è riportata una sezione dello schema del bilancio di energia.

La Figura 3.7 riporta solo una parte del modello, ossia quella in cui la costruzione può essere ritenuta corretta in modo da poter eseguire una prima riconciliazione. Sono raffigurati gli scambiatori C-101A:F, discussi in precedenza, il forno (diviso in tre parti), lo scambiatore C-107, il separatore ad alta pressione, le cariche di gasolio e il flusso di idrogeno uscente dai compressori.

Un altro esempio può essere fatto per il gasolio entrante. Nell'impianto reale è un unico fluido, associato ad una termocoppia (26TI109), che si divide in due condotti, su ciascuno dei quali è presente un misuratore di portata, ma nessuna termocoppia. Nello schema del modello si sono mantenuti solamente i condotti divisi e creato una termocoppia fittizia (X26TI109) riportante lo stesso valore di 26TI109. Tale sistema, permette di aumentare la ridondanza e facilitare la riconciliazione. Si nota, inoltre, dalla Figura 2.1 che il forno B-102 sia stato diviso in tre parti, come descritto in §2.4.

Come già accennato in precedenza, il modello per il bilancio di energia, non è stato completato, a causa di diversi problemi sorti. La difficoltà principale è stata di come quantificare la potenza di alcune apparecchiature, come compressori, reattori o condensatori. Per questi si potrebbe impostare un criterio per calcolare l'energia che è apportata al fluido nei diversi punti.

Si è quindi provato a simulare il processo attraverso un simulatore rigoroso tramite il quale si possono ricavare delle correlazioni empiriche da includere nel modello di riconciliazione adattato al bilancio di energia.

Per avere un'idea delle quantità e delle differenti proprietà si sono inserite le caratteristiche dei fluidi, con una misura mediata in diversi giorni, ricavate o dai dati dell'impianto (come le portate o le temperature dopo gli scambiatori) dalle analisi che periodicamente il laboratorio esegue. Tali analisi riportano l'evaporato in funzione della temperatura dei gasoli, oppure la composizione dei gas. Inseriti nel simulatore rigoroso, si sono avute le caratteristiche dei fluidi entranti. In tal modo, dopo l'esecuzione del simulatore, si possono avere i dati esatti del calore apportato e dello scambio termico nei diversi punti. Necessariamente per poter riportare i dati sul modello è necessario che la riproduzione su schermo risulti completa su tutto l'impianto HF2.

Il modello rigoroso, tuttavia non è stato completato sia per ragioni di tempo sia per alcuni problemi incontrati durante il suo utilizzo, ma seguendo questo percorso si può arrivare a una soluzione precisa riguardo al bilancio di energia per l'impianto di desolforazione HF2.

Conclusioni

Obiettivo di questo lavoro è stato di costruire un modello che possa essere utilizzato dall'Azienda per rappresentare un bilancio di materia e di energia. Tali bilanci sono stati sviluppati, attraverso un programma di riconciliazione dei dati, per l'impianto di idrodesolforazione HF2 presso la Raffineria Eni di Venezia – Porto Marghera. Si sono individuate delle inconsistenze tra le misure dell'impianto e il bilancio di materia (o di energia) conosciuto, identificando eventuali strumenti errati o non funzionanti, o la presenza di eventuali perdite nell'impianto, oltre che per determinare le rese. È stata quindi creata l'interfaccia grafica nel programma di riconciliazione dei dati sulla quale eseguire una rappresentazione. Introdotti i dati d'impianto, dopo un'analisi critica degli stessi, è stato possibile realizzarne la riconciliazione. Il bilancio di materia descritto nella Tesi può essere ritenuto completo ed utilizzabile dall'Azienda, con la necessaria premessa che l'impianto sia in condizioni di normale funzionamento.

Il modello ottenuto consente di verificare il corretto funzionamento degli strumenti; quantificare quanto gasolio viene purificato dall'impianto; stimare (alcuni) flussi non misurati; identificare eventuali fuoriuscite dall'impianto. Gli sviluppi successivi possono consistere nell'inserimento dei risultati ottenuti dalla riconciliazione all'interno di una banca dati, al fine di poter essere consultati dal personale dell'Azienda e studiarne la variazione nel tempo.

Raffigurato il modello per il bilancio di materia è stato iniziato il bilancio di energia riguardante il medesimo impianto. Tuttavia non è stato possibile completare modello perché, benché siano stati risolti alcuni dei punti critici, come i bilanci relativi agli scambiatori, non si è riusciti a quantificare lo scambio termico di alcune apparecchiature (compressori, reattori ...) per l'assenza di un numero adeguato di misure disponibili.

La proposta per la risoluzione a tale problema è stata quella di creare, attraverso un simulatore rigoroso, un modello dell'impianto ed individuare i dati mancanti da inserire nel programma di riconciliazione dei dati. Il lavoro futuro prevede pertanto di terminare il modello di simulazione per la stima dei valori delle variabili critiche non misurate e di inserire tali valori nel software di riconciliazione dei dati.

Con i due bilanci completati è ragionevole pensare di ottimizzare il processo e valutare le rese dell'impianto di desolforazione HF2.

Nomenclatura

$Bias$	=	Costante di regolazione (t/h)
CO	=	segnale di output (t/h)
Ea	=	energia apparente di attivazione (J/Kmol)
f	=	valore massimo sotto il quale il programma deve portare la minimizzazione (t/h)
g	=	accelerazione di gravità ($g=9.81 \text{ m/s}^2$)
H	=	Entalpia (J)
k	=	costante cinetica apparente della reazione $(\text{mol/m}^3)^{1-n}*(\text{s})^{-1}$
k_0	=	fattore di frequenza (-)
K_C	=	<i>controller gain</i> , azione di controllo (-)
$\dot{m}_{i,in}$	=	portata di massa entrante per il relativo punti i (t/h)
$\dot{m}_{j,out}$	=	portata di massa uscente per il relativo punti j (t/h)
n	=	l'ordine apparente di reazione (-)
$nmeas$	=	numero di punti che il modello deve riconciliare (-)
PB	=	banda proporzionale (-)
p_{H_2}	=	pressione parziale dell'idrogeno. (Pa)
p_{HC}	=	pressione parziale degli idrocarburi (Pa)
PV	=	valore misurato dallo strumento (t/h)
\dot{Q}	=	calore acquistato o ceduto dal sistema (W)
R	=	costante cinetica dei gas (8314.3 J/(Kmol K))
r	=	velocità di reazione ($\text{mol}/(\text{s}*\text{m}^3)$)
$readmeas$	=	misura letta dallo strumento e riportata sul programma (t/h)
$reconmeas$	=	misura riconciliata dal programma (t/h)
S	=	parametro di riferimento per la reazione (mol/m^3)
S_0	=	concentrazione di zolfo nell'alimentazione (mol/l)
S_f	=	concentrazione di zolfo nel prodotto (mol/l)
SP	=	valore di set point in uno strumento (t/h)
st	=	deviazioni standard per ogni misurazione (-)
T	=	Temperatura (K)
u	=	velocità del fluido (m/s)
\dot{W}_{sh}	=	lavoro di <i>shaft</i> , di rotazione (W)
x_i	=	valore misurato (t/h)
\bar{x}_i	=	valore effettivo (t/h)

Z = altezza piezometrica rispetto ad un livello di riferimento (m)

Lettere greche

ε_i = errore sulla misura (t/h)

σ^2 = varianza della misurazione (t^2/h^2)

τ_I = tempo di integrale nell'azione proporzionale (h)

τ_D = tempo derivativo nell'azione derivativa (h)

Riferimenti Bibliografici

1. Dale E. Seborg, Duncan A. Mellichamp, Thomas F. Edgar, Francis J. Doyle III., *Process Dynamics and Control, 3rd ed.*, Wiley, New York (2010).
2. D. R. Snyder, (1989), Understanding distributed control, *Chemical Engineering*, May 1989, 87-96.
3. ENI R&M, (2009), *Vista triennale, Relazione Vigili del Fuoco*
4. F. Di Felice, (2010) Bilanci di materia di raffineria: riconciliazione dati per l'impianto VB/TC, *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica, DIPIC, Università di Padova.*
5. J. E. Alberts, (1994), Data reconciliation with unmeasured variables, *Hydrocarbon processing*, March 1994, 65-70.
6. OSIsoft, Inc, (1997). *Sigmafine 3 Reference Manual.*
7. OSIsoft, Inc, (1997), *Sigmafine 3 User Guide.*
8. P. J. Laurence, (1989), Data reconciliation: Getting better information, *Hydrocarbon processing*, June 1989, 55-60
9. R. H. Perry, D. W. Green, (2008), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw Hill international edition, New York (U.S.A.)
10. T. Binder, L. Blank, W. Dahmen, W. Marquardt, (2002), On the regularization of dynamic data reconciliation problem, *Journal of Process Control*

Siti web

http://www.treccani.it/portale/opencms/handle404?exporturi=/export/sites/default/Portale/sito/altre_aree/scienze_della_terra/enciclopedia/italiano_vol_2/113-136ITA3.pdf (ultimo accesso: settembre 2010)