

Struttura Territoriale di Siracusa
UNITÀ OPERATIVA CONTROLLI
Via Bufardeci, 22 – 96100 Siracusa
Tel 0931.484410 – Fax 0931. 753455
dapchimicosr@arpa.sicilia.it
C.L. 01.09.00
U.O.S- 08.02.00.00



VERBALE DI RIUNIONE

In data 30/10/2012 alle ore 15:30 presso i locali della Struttura Territoriale di Siracusa dell'ARPA, si è svolta, su richiesta, per le vie brevi, della società ISAB Energy Srl, pervenuta a mezzo PEC in data 23/10/2012, recante prot. RICASS/DC/2012/109, una riunione per discutere dell'ottemperanza di cui al punto M) MONITORAGGIO DEL RENDIMENTO DI RECUPERO ZOLFO NELLE RAFFINERIE della Seconda Emanazione della Definizione di modalità per l'attuazione dei PMC – Rif. ISPRA Prot. 0018712 del 01/06/2011.

All'incontro sono presenti in rappresentanza della ISAB Energy Srl:

- l'ing. G. Consentino in qualità di Responsabile Relazioni Istituzionali
 - l'ing. W. Cardaci Responsabile Tecnologia
- per la Struttura Territoriale ARPA
- dott.ssa D. Profeta Responsabile UOS Controlli
 - TPA sig. Carmelo Pennisi

Durante l'incontro i rappresentanti dell'azienda hanno presentato la procedura operativa, allegata al presente verbale, per l'esecuzione di un *performance test* dell'impianto di recupero zolfo, per consentire di proseguire con l'adozione del calcolo del rendimento attraverso il bilancio di massa dello zolfo dell'intero impianto, in accordo e secondo le condizioni di cui al punto M) MONITORAGGIO DEL RENDIMENTO DI RECUPERO ZOLFO NELLE RAFFINERIE della Seconda Emanazione della Definizione di modalità per l'attuazione dei PMC – Rif. ISPRA Prot. 0018712 del 01/06/2011. In accordo al suddetto punto M), il *performance test* verrà condotto nelle condizioni più gravose, documentando e registrando le condizioni dell'impianto e di tutti i parametri chimico-fisici necessari alla esecuzione del test.

Pertanto ARPA acquisisce la procedura suddetta, che viene ritenuta applicabile per gli scopi dell'AIA, chiedendo di essere informata con congruo anticipo della esecuzione del test, riservandosi di proporre eventuali modifiche scaturenti dalla verifica in campo.

Il presente verbale, redatto in triplice copia, viene chiuso alle ore 16.50

Per la Società



Per ARPA ST di Siracusa




ISAB Energy Services

Procedura di monitoraggio del rendimento di recupero zolfo

TEST EFFICIENZA UNITÀ 3600/3700

Impianto IGCC

ISAB Energy Services srl

Stabilimento IGCC-SDA SP ex SS 114 Km 144 96010 Priolo G. (SR) Italia Tel +39 0931 739111 Fax +39 0931 761898

Impianti Nord SP ex SS 114 Litoranea Priolese Km 9.5 96010 Priolo G. (SR) Italia Tel +39 0931 207111 Fax +39 0931 207046

www.erg.it

Società soggetta all'attività di direzione e coordinamento di ERG spa



Sede Legale: SP ex SS 114 Km 144 96010 Priolo G. (SR) Italia Cap. Soc. euro 200.000.000 i.v. R.E.A. Siracusa 04645 Reg. Imp. SR 10520 Cod. Fisc./P.IVA (IT) 01131270902

Sommario

1.	PREMESSA	3
	UNITÀ 3300 RECUPERO DI CALORE E IDROLISI DELLA COS	4
	RIMOZIONE H ₂ S UNITÀ 3500	4
	UNITÀ CLAUS 3600.....	5
	UNITÀ 3700 TRATTAMENTO DEL GAS DI CODA	5
2.	TEST DI EFFICIENZA	Errore. Il segnalibro non è definito.
3.	ELABORATI DA PRODURRE	8

1. PREMESSA

L'impianto IGCC dell'Isab Energy è stato progettato per trattare i residui pesanti di idrocarburi del processo di raffinazione del petrolio provenienti dalla vicina raffineria ISAB.

La carica, costituita dai residui di raffinazione, viene prima trattata in una unità, chiamata SDA (solvent deasphalting), in cui si separa, attraverso un processo di estrazione con solvente, una corrente chiamata DAO (deasphalted oil), costituita da componenti leggeri e una corrente di prodotti pesanti, chiamata asfalto. La prima corrente ritorna in raffineria mentre la seconda costituisce la carica per l'impianto IGCC.

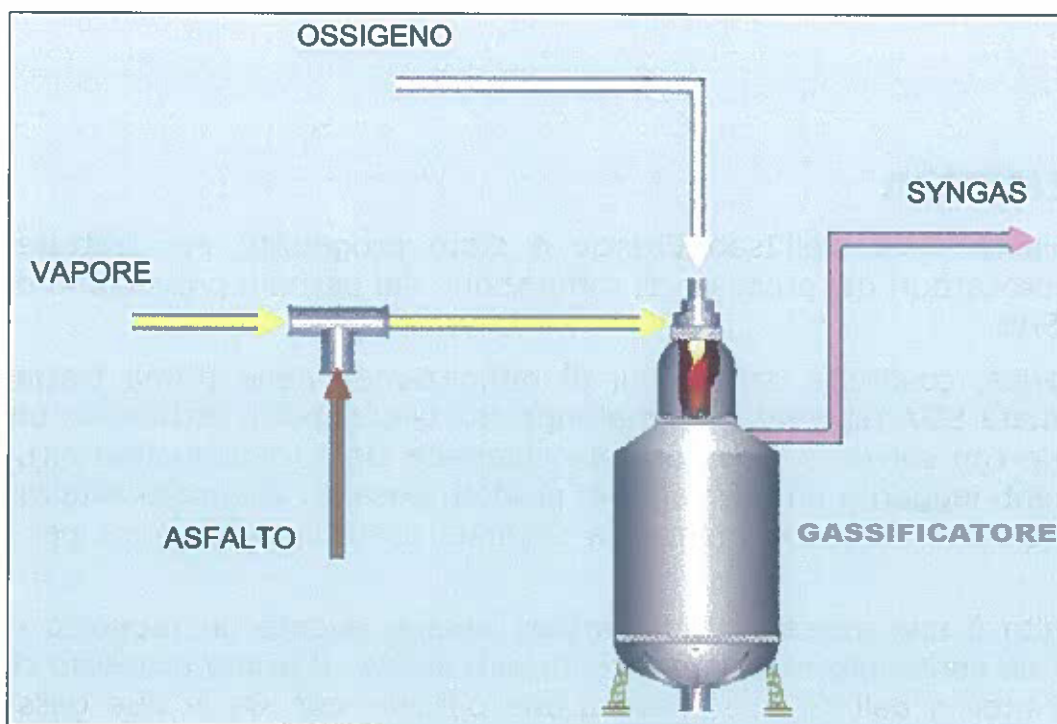
L'asfalto è una miscela di idrocarburi pesanti avente un rapporto medio C/H pari a 10 e un contenuto massimo di zolfo pari al 6%. Il primo processo che subisce l'asfalto all'interno dell'IGCC è l'ossidazione parziale con O_2 in due gassificatori di licenza Texaco (adesso GEE) dai quali si produce un syngas grezzo che subirà dei trattamenti successivi, come descritto in seguito, prima di essere inviato in alimentazione ai due Turbogas (TG) per la produzione di energia elettrica.

L'asfalto viene inviato insieme con ossigeno e vapore, in qualità di moderatore, all'interno dei due gassificatori.

Il vapore viene premiscelato all'asfalto in ingresso al gassificatore, e serve soprattutto come moderatore per le alte temperature che si stabiliscono. La reazione, infatti, è fortemente esotermica.

Dalla gassificazione viene prodotto syngas umido (circa 60% di umidità), che deve subire una serie di trattamenti prima di poter essere utilizzato in alimentazione ai TG.

Il syngas prodotto viene inizialmente lavato con acqua in uno scrubber al fine di eliminare la soot in esso contenuta, prima che lo stesso syngas vada nell'unità a valle dove avviene il recupero termico attraverso un progressivo raffreddamento (da circa $250^{\circ}C$ a circa $35^{\circ}C$). Lo schema di seguito riportato indica i flussi in ingresso/uscita gassificatore.



A valle del processo di gassificazione, il syngas grezzo prodotto subisce una serie di trattamenti nelle unità che di seguito vengono riportate:

UNITÀ 3300 RECUPERO DI CALORE E IDROLISI DELLA COS

In questa unità avviene il progressivo raffreddamento del syngas grezzo, in cui l'acqua di saturazione viene condensata e riciclata allo stesso processo di gassificazione.

Nel processo di raffreddamento e condensazione dell'acqua contenuta nel syngas, si recupera una significativa quantità di calore, utilizzato per la produzione di vapore che viene reimpiegato in altre fasi di lavorazione.

L'unità si compone anche di una sezione catalitica di trattamento syngas per l'idrolisi del COS, che si forma durante la fase di gassificazione, su un catalizzatore a base di allumina operante intorno ai 220-230°C.

Il syngas, raffreddato fino a circa 35°C, viene inviato alla successiva unità a valle dove avviene la rimozione del H₂S. La quantità di H₂S che contiene il syngas e che corrisponde al 6% di zolfo presente nell'asfalto è pari a 1.4 %vol.

RIMOZIONE H₂S UNITÀ 3500

In questa unità avviene il lavaggio del syngas dal H₂S attraverso un processo di assorbimento selettivo in una soluzione amminica, chiamata MDEA (metildietanolammina), in cui il syngas viene in contatto in controcorrente in una colonna a piatti che opera ad alta pressione con la MDEA fredda. L'H₂S viene assorbito nell'ammina con il syngas che esce dalla testa colonna avente un

contenuto minimale di H_2S . L'ammina ricca in H_2S che esce dal fondo colonna viene inviata nella colonna 3500T102 operante a bassa pressione in cui, per via di un riscaldamento intorno ai $120-125^{\circ}C$, l'ammina rilascia l' H_2S che esce dalla testa, mentre l'ammina rigenerata (esente da H_2S) viene inviata all'assorbimento a ciclo chiuso.

Il syngas, così lavato ed esente da H_2S , viene inviato all'unità a ciclo combinato per la produzione dell'energia elettrica.

Il gas acido, ricco in H_2S che esce dalla testa della colonna 3500T102, viene inviato agli impianti Claus, unità 3600.

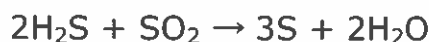
UNITÀ CLAUS 3600

In questa unità, costituita da tre linee identiche operanti in parallelo (due regolarmente in marcia e una tenuta calda pronta a ricevere carica), il gas ricco in H_2S attraverso il processo Claus viene trasformato in zolfo liquido, con una conversione dell'ordine del 96%.

In aggiunta, il forno è corredato anche di un bruciatore dedicato per la distruzione di una corrente ammoniacale, chiamata "off gas" che viene alimentata di regola ad una sola linea a causa della sua bassa portata. Questa corrente ammoniacale viene prodotta nell'unità 3300 (recupero calore e idrolisi) nel processo finale di raffreddamento, in cui la condensa finale a più basso livello termico che si forma, prima di essere riciclata al processo di gassificazione, viene strippata dalla presenza di ammoniaca.

L'unità è costituita essenzialmente da un forno e da due reattori catalitici.

Nel forno, attraverso un'ossidazione parziale con aria e ossigeno puro, solo una parte del H_2S presente nel gas viene trasformata in SO_2 , in quantità stechiometriche tali da avere nei gas in uscita un terzo di SO_2 e due terzi di H_2S , in modo tale da avere la miscela di gas predisposta per le reazioni catalitiche nei reattori che avvengono secondo la reazione:



Lo zolfo che si forma viene condensato e allontanato in fase liquida nei serbatoi di stoccaggio attraverso le guardie idrauliche.

Il gas di coda in uscita dalle linee zolfo, poiché contiene ancora presenza di H_2S e SO_2 non convertiti nei catalizzatori, essendo la reazione di cui sopra una reazione all'equilibrio e quindi non completa, viene inviato all'unità a valle (unità 3700) di trattamento finale per la rimozione completa della H_2S e della SO_2 residua.

UNITÀ 3700 TRATTAMENTO DEL GAS DI CODA

L'unità 3700 è costituita essenzialmente da una sezione catalitica di riduzione della SO_2 ad H_2S , da una sezione di lavaggio gas acido con una soluzione amminica (come per l'unità 3500) e da un inceneritore finale del gas trattato per l'abbattimento della CO prima che il gas venga inviato alla ciminiera.



Il gas di coda proveniente dall'unità 3600 viene riscaldato in un fornello fino a circa 300°C e, in miscela con una corrente di dry syngas (presenza di H₂), viene inviato al reattore di riduzione in cui la SO₂, reagendo con l'H₂ presente in miscela, secondo la reazione:



In più si rileva che in questo reattore, eventuali tracce di composti solforati residui, COS, Sx, CS₂, alle condizioni termiche di reazione vengono trasformati completamente in H₂S.

Pertanto tutta la SO₂ presente nel gas più gli eventuali composti solforati residui vengono trasformati in H₂S che, sommata a quella tal quale in ingresso al reattore dopo il raffreddamento dei prodotti di reazione, viene inviata alla colonna 3700T102 di assorbimento con ammina (MDEA), per la rimozione totale del H₂S.

Il gas così lavato dalla presenza di H₂S viene inviato all'inceneritore 3700F104 per la riduzione della CO a CO₂ e da qui inviato al camino.

In definitiva, attraverso i due trattamenti in serie all'unità 3600 e all'unità 3700, lo zolfo presente nel gas acido in ingresso alla 3600 sotto forma di H₂S e in minima parte sotto forma di COS (ppm), viene convertito quasi completamente a zolfo liquido con una efficienza di conversione del 99.8÷99.9%.

2.TEST DI EFFICIENZA

Lo scopo dell'attività è di effettuare un test complessivo sulle due unità 3600/3700 con la finalità di accertare il grado di conversione e se in linea con i valori di riferimento di progetto.

Per il test si prevede il complesso in marcia regolare con due gassificatori al massimo di carica e con una qualità dell'asfalto che abbia una percentuale di zolfo che può raggiungere un valore massimo progettuale del 6%.

Il test sarà condotto sulla base di un assetto stabile in un periodo temporale di 8 ore con doppi campionamenti effettuati a distanza di 4 ore per le correnti numerate indicate nello schema semplificato d'insieme, riportato in allegato A.

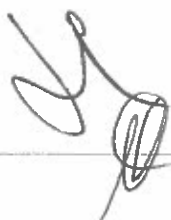
In particolare, i doppi campionamenti di gas, i cui punti di prelievo sono evidenziati con le "X" nell'allegato A, riguarderanno:

- GAS ACIDO DA 3600 D101
- OFF GAS DA 3600 D102
- TAIL GAS IN INGRESSO 3700
- GAS IN INGRESSO 3700T102
- GAS IN USCITA 3700T102

Le prove analitiche dei campioni prelevati, riportate nella tabella di cui all'allegato B, saranno condotte in laboratorio.

Attraverso il set di analisi previsto sarà possibile quantificare sia lo zolfo totale in ingresso che quello in uscita.

I campionamenti, le analisi e il rapporto finale di bilancio zolfo, saranno condotti da una società terza esterna specialista del settore, che certificherà l'effettiva efficienza di recupero.



3. ELABORATI DA PRODURRE

Dovrà essere prodotto un bilancio di materia complessivo fra le unità 3600 e 3700 che tiene conto, oltre che delle correnti di gas acido e off gas, anche del metano utilizzato ai forni, dell'aria di combustione, del dry syngas e dell'ossigeno.

Nella tabella di cui all'allegato B sono state già predisposte e indicate le varie correnti, in modo da riportare sia i valori analitici dei vari componenti che le portate in volume e in massa oltre che le condizioni operative. Si dovranno produrre due elaborati relativi ai due campionamenti.

Quanto sopra indicato, dovrà essere contenuto in un rapporto finale opportunamente elaborato e dettagliato che riporti come macro titoli i seguenti punti:

- ASSETTO DELL'IGCC NEL GIORNO DEL TEST (con indicazioni della marcia, quantità e qualità dell'asfalto, cromatografia syngas, e cromatografia dry syngas in carica all'unità 3700)
- ASSETTO DELL'UNITÀ 3500 (portate MDEA, syngas trattato, condizioni dell'assorbitore e della rigeneratrice, analisi MDEA ricca e povera contenente CO₂ e H₂S, condizioni delle PCV di invio gas alla 3600 e di scarico a Blowdown acido)
- ASSETTO DELL'UNITÀ 3600 (linee in marcia, pressione operativa, gas acido alimentato, off gas alimentato)
- ASSETTO DELL'UNITÀ 3700 (condizioni di esercizio, analisi MDEA ricca e povera con i valori di CO₂ e H₂S residui).

Illustrate le condizioni di marcia come sopra indicato, il rapporto sarà completato con il calcolo della conversione complessiva previa elaborazione del bilancio di materia, attraverso il calcolo della resa come:

$$(S_{in} - S_{out}) / S_{in}$$

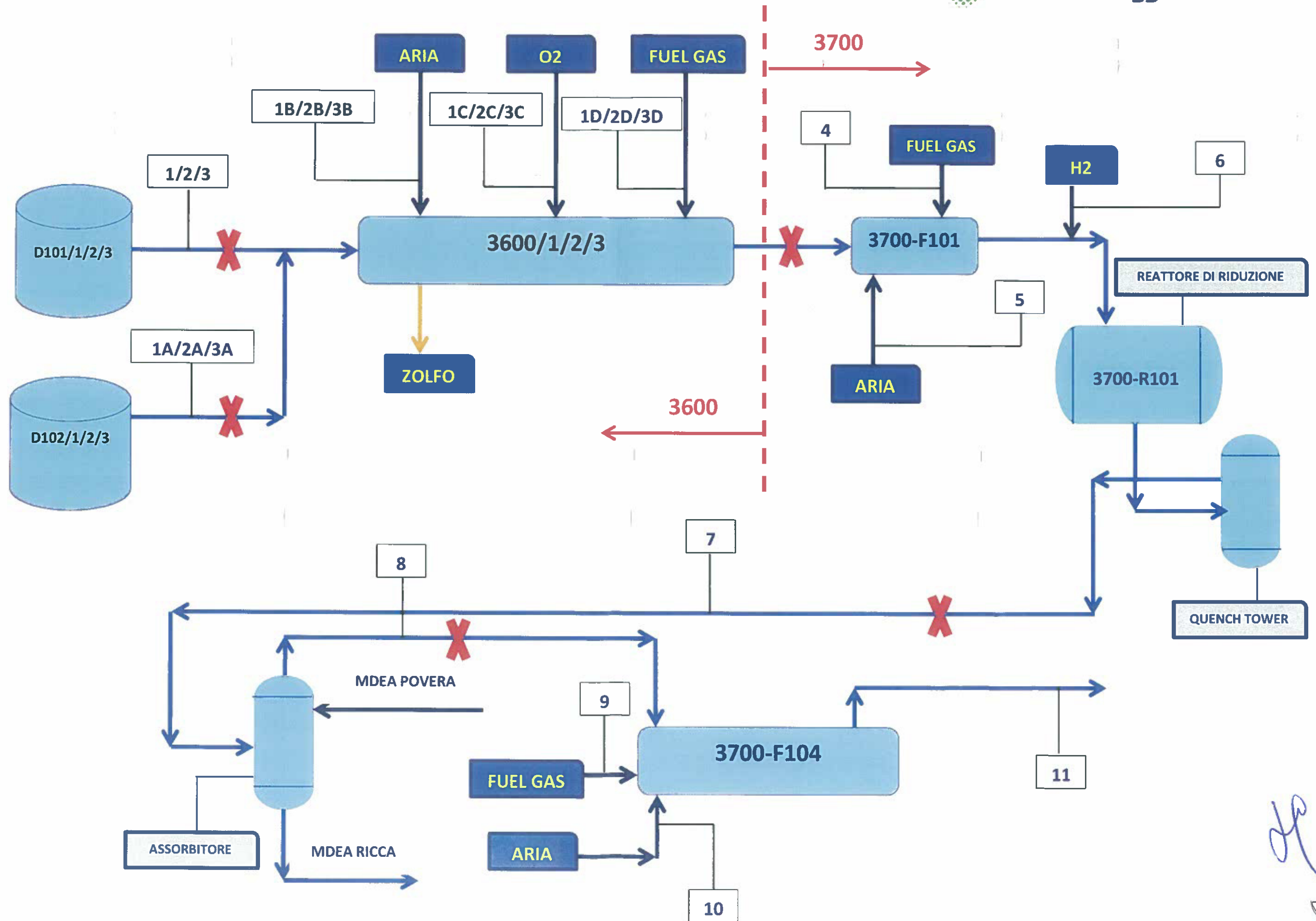
Lo zolfo espresso in kg/hr dovrà essere determinato sulla base del bilancio di materia e analitico, come somma dei contributi delle specie presenti in generale, come H₂S, COS, SO₂, CS₂.

ALLEGATO A



ISAB Energy Services

PER TRE LINEE



Handwritten signature

	3600 LINEA 1					3600 LINEA 2					3600 LINEA 3					IMPIANTO 3700							
in % volume	gas acido 1	off gas 1A	aria 1B	ossigeno 1C	f.gas 1D	gas acido 2	off gas 2A	aria 2B	ossigeno 2C	f.gas 2D	gas acido 3	off gas 3A	aria 3B	ossigeno 3C	f.gas 3D	f.gas F101 4	aria F101 5	idrogeno 6	uscita T101 7	uscita T102 8	f.gas F104 *9	aria F104 10	gas a camino 11
H2																							
Ar																							
O2																							
N2																							
C1																							
CO																							
CO2																							
C2																							
H2S																							
COS																							
SO2																							
CS2																							
H2O																							
NH3																							
C3																							
IC4																							
NC4																							
IC5																							
NC5																							
C6																							
Benzene																							
Temperatura °C																							
Pressione barg																							
peso molecolare																							
Portata kmoli/hr																							
Portata kg/hr																							
zolfo kg/hr																							

HP
DP