



**ISAB**

**OSSERVAZIONI TECNICHE**

*Controllo qualità effluenti gassosi ai camini da Unità recupero zolfo 3600/3700 (Complesso IGCC) – Impianto CR41 (Impianti Nord)*

*Controllo qualità effluenti gassosi da Impianti Desolforazione CR40/CR31*

*Controllo qualità effluenti gassosi ai camini da Unità recupero zolfo U1200 Impianti Sud*

**TECPRO**



# ISAB

## **INDICE**

### **1. Controllo qualità flue gas ai camini Unità 3600/3700 – Impianto CR41**

#### **1.1 Premessa**

#### **1.2 ISAB Impianti Sud – Complesso IGCC – Unità 3600/3700**

##### **1.2.1 Descrizione Generale**

##### **1.2.2 Parametri principali da controllare**

#### **1.3 ISAB Impianti Nord – Impianto CR41**

##### **1.3.1 Descrizione Generale**

##### **1.3.2 Parametri principali da controllare**

### **2. Controllo qualità effluenti gassosi da Impianti Desolforazione CR40 – CR31**

### **3. ISAB Impianti Sud: Unità 1200 e Unità 1200MAXI**

### **4. Report analitici**



# ISAB

## **1. Controllo qualità effluenti gassosi ai camini: Unità 3600/3700 – Impianto CR41**

### **1.1 Premessa**

Con riferimento agli Impianti di recupero Zolfo presenti in entrambi i siti, ISAB Impianti Nord e ISAB Impianti Sud - Complesso IGCC, la presente nota tecnica fornisce una descrizione generale del processo e indica dettagliatamente quali sono i parametri operativi fondamentali per la corretta conduzione delle suddette Unità, per assicurare la minimizzazione del contenuto di questi ultimi negli effluenti gassosi, con particolare riferimento all'H<sub>2</sub>S.

Nel complesso IGCC, sito ISAB Impianti Sud, il recupero dello zolfo dai composti solforati avviene nelle seguenti Unità:

- Unità 3600 Impianto Claus (SRU – Sulfur Recovery Unit)
- Unità 3700 Impianto TGT (Tail Gas Treatment) & Combustore Finale

L'efficienza di recupero zolfo complessiva attraverso le due Unità 3600 e 3700 è superiore al 99.7%.

Nel sito ISAB Impianti Nord il recupero dello zolfo dai composti solforati (in particolare dall'H<sub>2</sub>S), contenuti nel gas acido proveniente dall'impianto di rigenerazione ammina (AAG) e dall'impianto di strippaggio acque acide (SWSAG), avviene nell'Impianto CR 41.

Il suddetto Impianto è costituito dalle seguenti tre sezioni:

- Sezione Claus
- Sezione RAR TGT
- Combustore finale

L'efficienza di recupero zolfo complessiva garantita da progetto dell'Impianto è del 99.8%.



## 1.2 ISAB Impianti Sud – Complesso IGCC- Unità 3600 -/3700

### 1.2.1 Descrizione Generale

L'Unità 3600, recupero zolfo (Impianto Claus), tratta la corrente principale di gas acido proveniente dalla sezione di rigenerazione dell'Unità 3500 (rimozione gas acido con MDEA), insieme a diverse altre piccole correnti di flash gas e offgas provenienti da altre unità, più la corrente di gas acido riciclato proveniente dall'Unità 3700 (Impianto TGT), posizionata a valle dell'Unità 3600.

L'Unità 3600 è progettata in tre linee parallele o treni, ognuno avente una capacità produttiva nominale di 95 t/giorno di zolfo, corrispondente approssimativamente al 50% della massima quantità di zolfo da recuperare.

Il funzionamento normale è sia con due treni recupero zolfo operanti ognuno a quasi il 100% di capacità ed un treno di riserva, che con tutti e tre i treni operanti ognuno a circa il 67% di capacità.

L'efficienza di recupero di zolfo nella sola unità Claus 3600:

- SOR (Start of Run) = 97,75%

- EOR (End of Run) = 96,75%

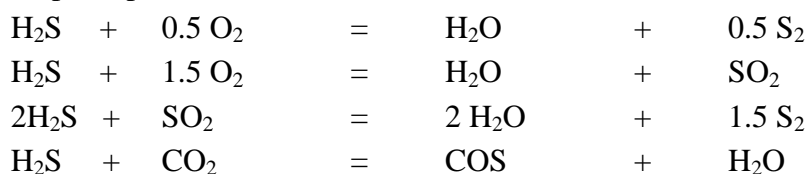
Il recupero di zolfo globale nelle Unità 3600 e 3700 è definito dall'H<sub>2</sub>S residuo garantito in uscita dall'assorbitore selettivo dell'H<sub>2</sub>S nel tail gas dell'Unità 3700, Sez. TGT (max 10 ppm(v), vedi paragrafo 3).

Ogni treno di recupero zolfo dell'unità 3600 ha un turndown fino al 20% della capacità di progetto di produzione zolfo.

La descrizione del processo di seguito riportata è riferita al treno 1 dell'Unità 3600, ma si applica anche ai treni 2 e 3 della stessa Unità.

Il Claus gas, una miscela di 3 correnti (gas acido dall'Unità 3500, sour gas dall'Unità 3200 e recycle-sour gas dall'Unità 3700) viene fatto passare attraverso il separatore 3600-D-101/1, dove viene eliminato il liquido residuo e giunge all'acid gas heater 3600-E-101/1. Il Claus gas lascia l'acid gas heater 3600-E-101/1 ad una temperatura di circa 200°C e va verso il bruciatore OxyClaus® Lurgi della camera di combustione 3600-F-101/1 (reattore termico). All'interno di diversi singoli bruciatori viene mescolato all'ossigeno e alla portata d'aria stechiometrica fornita dall'air blower 3600-B-101/1 e viene fatto reagire ad una temperatura di circa 1080°C.

Le principali reazioni nella camera di combustione sono:





# ISAB



Lo stripper offgas contenente  $\text{NH}_3$ , una miscela di 2 correnti (ammonia stripper offgas dall'unità 4800 ed offgas dall'unità 4810) viene fatto passare attraverso il separatore 3600-D-102/1, dove viene eliminato il liquido residuo, e giunge alla muffola centrale del bruciatore OxyClaus© Lurgi nella camera di combustione 3600-F-101/1. Qui viene combusto insieme all'aria stechiometrica ad una temperatura di circa  $1400^\circ\text{C}$ . Questa muffola centrale viene anche utilizzata per la combustione del fuel gas con funzione riscaldante durante l'avviamento, la fermata o il funzionamento con carico minimo. Durante il funzionamento senza stripper offgas la muffola del bruciatore OxyClaus© viene flussata con aria.

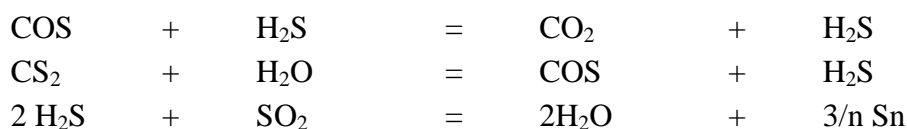
Le dimensioni della camera di combustione sono definite in modo da consentire un lungo tempo di residenza e quindi raggiungere l'equilibrio termodinamico negli offgas dalla muffola centrale e dai bruciatori di  $\text{H}_2\text{S}$ . Le diverse reazioni chimiche che si verificano nella camera di combustione e nella muffola centrale trasformano circa il 50% dell'  $\text{H}_2\text{S}$  in vapori di zolfo e di fatto tutta la  $\text{NH}_3$  in  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ .

Il process gas cooler 3600-E-102/1, collegato direttamente alla camera di combustione, ha la funzione di raffreddare il gas di processo a  $280^\circ\text{C}$  e di far condensare un'alta percentuale dei vapori di zolfo. Il calore recuperato viene utilizzato per generare vapore MP saturo (16 bar (g)).

Successivamente, nel primo sulphur condenser 3600-E-104/1, la maggior parte del gas di processo viene ulteriormente raffreddata fino a  $175^\circ\text{C}$  allo scopo di far precipitare la restante quantità di vapori di zolfo. Il calore recuperato viene utilizzato per generare vapore LP saturo (5 bar (g)). Il gas di processo raffreddato viene in seguito riscaldato fino a raggiungere la temperatura di ingresso di  $250^\circ\text{C}$  del primo Claus reactor 3600-R-101/1, usando il gas caldo proveniente dalla camera di combustione.

Il gas di processo che entra nel primo Claus reactor 3600-R-101/1 viene fatto reagire ed i composti di zolfo vengono poi trasformati in zolfo elementare grazie alla temperatura creatasi all'interno del reattore. Oltre a ciò la maggior parte di COS e di  $\text{CS}_2$  vengono trasformate in  $\text{H}_2\text{S}$  per idrolisi, utilizzando un apposito catalizzatore.

Le tre reazioni principali sono:



Tutte e tre le reazioni sono esotermiche. La temperatura del gas di processo in uscita dal reattore è circa  $320^\circ\text{C}$ .

Dopo aver lasciato il reattore 3600-R-101/1 il gas di processo passa nel secondo sulphur condenser 3600-E-105/1 e viene raffreddato fino a circa  $175^\circ\text{C}$  per far condensare i vapori di zolfo. Il calore



recuperato nel 3600-E-105/1 viene utilizzato per generare vapore LP saturo (5 bar (g)).

Il gas di processo in uscita dal sulphur condenser 3600-E-105/1 viene quindi riscaldato nel process gas heater 3600-E-106/1 tramite vapore a 27 bar (g) fino alla temperatura di 200°C di ingresso del secondo Claus reactor 3600-R-102/1. Il gas di processo entra nel secondo reattore 3600-R-102/1, all'interno del quale un catalizzatore all'ossido di alluminio converte i rimanenti composti di zolfo in zolfo elementare. Il gas di processo esce dal secondo reattore 3600-R-102/1 ad una temperatura di circa 230°C, viene poi raffreddato fino a raggiungere 135°C nel terzo sulphur condenser 3600-E-107/1, per far precipitare la maggior parte dei vapori di zolfo in esso contenuto. In seguito il gas di processo passa attraverso il sulphur separator 3600-E-103/1, dove tutti i trascinamenti di liquido vengono eliminati, e viene poi inviato all'Unità 3700 trattamento gas di coda.

Il calore recuperato nel terzo sulphur condenser 3600-E-107/1 viene utilizzato per generare vapore saturo a 1 bar (g), che è poi inviato all'unità di dissalazione.

Lo zolfo liquido che si ottiene nei diversi recipienti passa attraverso linee incamiciate riscaldate a vapore, che terminano con apposite estremità immerse nel liquido, nel sulphur degassing tank 3600-TK-101/1. Da qui lo zolfo liquido viene inviato per mezzo della pompa di circolazione 3600-P-102/1 verso il sulphur cooler 3600-E-109/1 e attraverso le pompe di trasferimento 3600-P-103/1 A/B verso lo stoccaggio zolfo.

A valle del separatore 3600-D-103/1, sulla linea gas in uscita, è installato un analizzatore fotometrico che misura  $H_2S$  e  $SO_2$ , con lo scopo di ottimizzare la resa di zolfo dell'unità Claus, che richiede un rapporto di 2:1 tra  $H_2S$  e  $SO_2$ . Questo si ottiene con un controllo retroattivo dell'aria di correzione (o secondaria) al bruciatore OxyClaus®, utilizzando il segnale proveniente dall'analizzatore posto a valle del secondo reattore catalitico. Il suddetto parametro, rapporto tra  $H_2S$  e  $SO_2$ , come più dettagliatamente indicato nel paragrafo successivo, è uno dei parametri fondamentali per la corretta conduzione dell'impianto, il cui controllo assicura la massima resa dell'Unità in termini di recupero zolfo dai composti solforati e pertanto minimizzazione del contenuto degli stessi negli effluenti gassosi.

L'Unità 3700, trattamento gas di coda, che tratta i tail gas provenienti dai 3 treni dell'Unità 3600, ha lo scopo di massimizzare il recupero dello zolfo e di minimizzare la quantità di composti solforati inviati al combustore finale. Tale Unità include uno stadio di idrogenazione per convertire lo zolfo residuo, gli ossidi di zolfo ed il COS nuovamente in  $H_2S$ , seguito da una sezione di rimozione dell' $H_2S$  altamente selettiva basata sull'uso di solventi selettivi (MDEA) e infine un combustore, che assicura la riduzione del contenuto di idrogeno solforato ad un valore prossimo a zero.

L'Unità 3700 è progettata come unità su singolo treno che tratta tutto il tail gas proveniente da due treni di recupero zolfo (Unità 3600), più il 20% di capacità; in altre parole è progettata per trattare il 120% della massima quantità di tail gas proveniente da due treni di recupero zolfo. Alla piena potenzialità dell'IGCC funziona pertanto circa all' 83% della sua capacità.



Il processo utilizzato è il processo **RAR** Reduction, Absorption, Recycle del Licenziatario Mannesman Engineering KTI DEMAG.

L'unità può essere suddivisa in cinque sezioni:

- sezione di riscaldamento Tail Gas;
- sezione di reazione;
- sezione di raffreddamento del gas e condensazione del vapore;
- sezione di assorbimento/rigenerazione e riciclo;
- sezione di incenerimento.

### Sezione di riscaldamento

Nella sezione di riscaldamento il Tail Gas proveniente dalla Unità 3600 (contenuto  $\text{H}_2\text{S}$  pari a 0.54% vol) viene riscaldato nell'In-line Heater mediante miscelazione con i fumi caldi prodotti dalla combustione del fuel gas (gas della rete Snam) con l'aria di combustione proveniente dalla Unità 3600.

Il bruciatore installato consente una combustione leggermente sub-stechiometrica del fuel gas per evitare di avere ossigeno nei prodotti di combustione che potrebbe disattivare il catalizzatore installato nel Reattore di Riduzione.

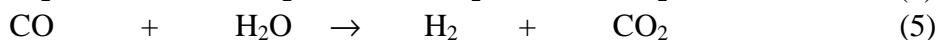
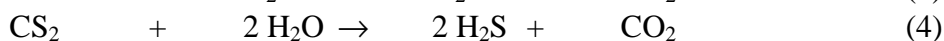
### Sezione di reazione

Nella sezione di reazione avviene la conversione dei composti solforati e dei vapori di zolfo presenti nel gas di coda in idrogeno solforato, utilizzando le reazioni di idrogenazione ed idrolisi che si sviluppano sul letto catalitico del Reattore di Riduzione quando il gas di coda viene preriscaldato ad una temperatura adeguata ed in presenza di idrogeno (contenuto nel syngas utilizzato).

Reazioni di idrogenazione:



Reazioni di idrolisi:



L'effetto globale delle reazioni è un innalzamento della temperatura del gas, dell'ordine di 20-30 °C.

Il reattore di idrogenazione contiene un catalizzatore al cobalto-molibdeno che promuove le reazioni sia di idrogenazione che di idrolisi. Le reazioni (1), (2), (4) e (5) sono praticamente complete mentre la reazione (3) di idrolisi del COS è limitata dalle condizioni di equilibrio a 10-40 ppm(v).



## Sezione di raffreddamento

La sezione di raffreddamento del gas è dotata di una caldaia a tubi di fumi e di una Colonna di Quench.

Nella caldaia a tubi di fumi parte del calore del gas di coda viene recuperato generando vapore a bassa pressione. Il raffreddamento finale del gas di coda viene realizzato nella Colonna di Quench mediante contatto diretto tra il gas di coda ed una certa quantità di acqua di riciclo.

La Colonna è dotata di due sezioni, una sezione di saturazione ed una sezione di raffreddamento; ciascuna sezione è dotata di una zona per l'accumulo del liquido ed una zona per il contatto tra il gas ed il liquido.

Nella sezione di saturazione parte dell'acqua messa in contatto con il gas di coda evapora provocando un primo raffreddamento del gas di coda; l'acqua evaporata viene reintegrata utilizzando acqua di reintegro proveniente dalla sezione di raffreddamento.

Nella sezione di raffreddamento, il gas di coda viene ulteriormente raffreddato utilizzando acqua di riciclo che viene raffreddata in uno scambiatore di calore esterno. In questa parte della Colonna si verifica la condensazione di una gran parte del vapore d'acqua contenuto nel gas di coda.

## Sezione di assorbimento/rigenerazione

Nella sezione di assorbimento/rigenerazione il gas di coda viene messo in contatto con una soluzione amminica con lo scopo di eliminare l'idrogeno solforato contenuto nel gas di coda.

La soluzione circolante è una soluzione acquosa al 30-50% in peso di MDEA (metildietanolammina). Il prodotto garantisce una notevole selettività nei confronti dell'idrogeno solforato minimizzando l'assorbimento di anidride carbonica.

La caratteristica principale di una soluzione di MDEA è quella di reagire velocemente con l'idrogeno solforato mediante trasferimento di protone.

Poiché la MDEA è una ammina terziaria e non dispone quindi di un atomo di idrogeno legato all'atomo di azoto, la reazione della CO<sub>2</sub> con l'ammina può avvenire soltanto dopo la formazione di bicarbonato con l'acqua.

La formazione del bicarbonato è lenta quindi tutta la cinetica di assorbimento della CO<sub>2</sub> è lenta; utilizzando questo meccanismo e giocando sul tempo di permanenza della soluzione nella Colonna è possibile massimizzare la selettività della soluzione nei confronti dell'idrogeno solforato.

La soluzione amminica utilizzata nell'Unità 3700 è una soluzione di MDEA al 30-50% additivata; gli additivi consentono di esaltare la selettività della MDEA nei confronti dell'idrogeno solforato e grazie alla particolare progettazione del sistema assorbimento/rigenerazione è possibile produrre un Tail Gas dalla testa dell'assorbitore con una concentrazione massima di H<sub>2</sub>S pari a 10 ppm volume, assorbendo soltanto il 20% in volume della CO<sub>2</sub> alimentata alla Colonna di assorbimento.

L'elevata selettività della soluzione amminica è richiesta per aumentare da una parte l'efficienza dell'impianto recupero zolfo, al quale viene riciclata una corrente il più possibile ricca in idrogeno solforato (9.4 % vol) riducendo il più possibile gli inerti, e dall'altra per avere conseguentemente uno





# ISAB

stream gassoso in uscita dall'assorbitore ed in ingresso al combustore finale con pochissimi ppm di  $H_2S$ .

### Sezione combustore finale

Nella sezione finale di combustione avviene l'ossidazione termica con formazione di anidride solforosa delle ultime tracce dei composti solforati ( $H_2S$ , etc.).

Poiché il potere calorifico del gas di coda non sarebbe in grado di mantenere una fiamma stabile e di raggiungere quelle temperature necessarie a garantire la conversione termica delle ultime tracce di composti solforati e la combustione delle tracce di CO a  $CO_2$ , è necessaria la combustione di un fuel ausiliario.

Il contenuto di ossigeno nei fumi e la temperatura di combustione sono parametri fondamentali per il buon funzionamento del combustore finale.

Nella caldaia a tubi di fumo installata a valle del combustore finale, parte del calore dei fumi viene recuperato generando vapore ad alta pressione.

Il catalizzatore installato nel Reattore di Riduzione è un catalizzatore dell'ultima generazione più resistente ai picchi di temperatura.



## 1.2.2 Parametrici principali da controllare

Si riportano di seguito i parametri fondamentali per la corretta conduzione dell'Unità 3600/3700, il cui monitoraggio e conseguente mantenimento ai valori target indicati dal Licenziatario del processo assicurano la minimizzazione dell'emissione dei composti solforati negli effluenti gassosi, con particolare attenzione all'H<sub>2</sub>S.

Il controllo dei suddetti parametri rappresenta di fatto lo strumento più efficace per garantire l'effettivo raggiungimento delle performance attese.

### 1) Temperatura del combustore finale

Nella sezione finale di combustione avviene l'ossidazione termica con formazione di anidride solforosa delle ultime tracce dei composti solforati, tra cui l'H<sub>2</sub>S, la cui concentrazione nel gas in uscita dalla testa della colonna di lavaggio con MDEA T-102 ha un valore massimo di 10 ppm(v).

La temperatura di combustione è un parametro fondamentale per il buon funzionamento dell'apparecchiatura e pertanto il monitoraggio dello stesso e il mantenimento del valore target ottimale definito dal Licenziatario, intorno a 850°C, garantisce che sia di fatto completa l'ossidazione termica dei composti solforati, in particolare riducendo ad un valore infinitesimale, prossimo a zero, il contenuto dell'idrogeno solforato.

### 2) Eccesso d'aria del combustore finale

Il contenuto di ossigeno nei fumi in uscita dal combustore è un parametro altresì fondamentale per il buon funzionamento dell'apparecchiatura e pertanto il monitoraggio dello stesso e il mantenimento del valore target ottimale definito dal Licenziatario, nel range del 3-3.5 %, garantisce che sia di fatto completa l'ossidazione termica.

Il controllo dei parametri sopra descritti consente di mantenere il contenuto di H<sub>2</sub>S nel flue gas a valori < 5ppm, come evidenziato dai risultati delle campagne di campionamento e analisi riportati in allegato.



## 1.3 ISAB Impianti Nord – Impianto CR41

L'Impianto CR 41, recupero zolfo, è costituito dalle seguenti tre sezioni:

- Sezione Claus: N° 2 treni identici
- Sezione RAR TGT
- Combustore finale

La capacità di progetto dell'impianto è di 150 t/d di zolfo elementare liquido recuperato. Ogni treno Claus è in grado di produrre 75 t/d di zolfo liquido.

La conversione garantita dall'impianto CR41 è maggiore del 99.94% circa (come confermato da ultimo test run effettuato nel Dicembre 2013).

### 1.3.1 Descrizione Generale

#### Sezione Claus

Lo scopo dei due treni Claus è di convertire in zolfo liquido l'idrogeno solforato ( $H_2S$ ) contenuto nei gas acidi provenienti dagli impianti di rigenerazione ammine e dei gas acidi provenienti dallo strippaggio delle acque acide. A seconda del carico di gas acido disponibile, si può avere un solo treno o entrambi i treni in marcia.

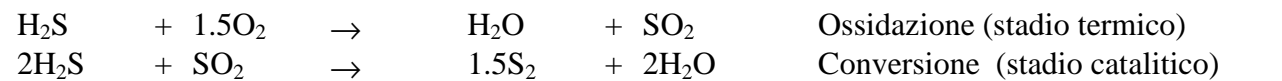
In ciascun treno la conversione dell' $H_2S$  avviene in due step:

- Fase di conversione termica
- Fase di conversione catalitica: due reattori in serie.

Durante la fase di conversione termica circa un terzo di tutto l' $H_2S$  contenuto nel gas acido d'alimentazione è convertito a  $SO_2$ ; mentre nella fase di conversione catalitica la  $SO_2$  prodotta reagisce con l' $H_2S$  non convertito formando vapori di zolfo e vapore d'acqua. Ogni stadio di conversione, sia termica sia catalitica è seguito da uno stadio di raffreddamento del gas di processo per ottenere la condensazione dello zolfo prodotto che è separato dal gas e recuperato sotto forma liquida.

Conducendo ogni singolo treno Claus nel rispetto dei parametri di processo indicati nel manuale operativo (i quali saranno descritti successivamente in dettaglio), il quantitativo di  $H_2S$  in uscita dalla linea Claus risulta ridotto del 97% rispetto alla quantità in ingresso.

Le reazioni principali che avvengono nei due stadi della reazione Claus sono sotto riportate:





E' importante sottolineare che la reazione di ossidazione è una reazione di combustione che avviene in difetto d'aria in modo tale da garantire la corretta stechiometria alla reazione catalitica, ovvero un rapporto  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2 = 2$  nel gas di processo diretto alla sezione catalitica. Assicurare che tale rapporto venga rispettato significa massimizzare la conversione della sezione Claus e dunque rimuovere la massima quantità possibile di  $\text{H}_2\text{S}$ .

La reazione di conversione termica avviene nei reattori termici B4101/B4151. Ogni reattore termico è diviso in due zone: ciò consente di controllare opportunamente la temperatura di fiamma, semplicemente variando la quantità di gas acido d'ammina alimentato alla prima zona. Il raggiungimento della temperatura di fiamma in prima zona viene inoltre favorito dalla presenza di un preriscaldatore aria di combustione E4107, operante con vapore ad alta pressione.

In uscita da ogni reattore termico B4101/B4151 è presente una caldaia di recupero E4101/E4151, dove il gas acido uscente viene raffreddato generando vapore ad alta pressione, che viene in parte utilizzato come fluido riscaldante nei preriscaldatori del primo e secondo reattore catalitico.

Il gas di processo prima di entrare nel primo reattore catalitico R4102/R4152 attraversa un primo condensatore di zolfo E4102/E4152 e successivamente è preriscaldato con vapore ad alta pressione nel preriscaldatore del primo reattore catalitico E4104/E4154. Nel primo reattore catalitico l'idrogeno solforato ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e l'anidride solforosa ( $\text{SO}_2$ ) reagiscono formando vapori di zolfo ( $\text{S}_x$ ); inoltre eventuali altri composti solforati come il solfuro di carbonio ( $\text{COS}$ ) e il solfuro di carbonile ( $\text{CS}_2$ ) sono convertiti ad idrogeno solforato.

Il gas di processo in uscita dal primo reattore catalitico è inviato al secondo condensatore zolfo E4103/E4153 dove si verifica la condensazione dei vapori di zolfo e si produce vapore a bassa pressione. Il gas di processo prima di entrare nel secondo reattore catalitico R4103/R4153 è preriscaldato con vapore ad alta pressione nel preriscaldatore del secondo reattore catalitico E4105/E4155. Nel secondo reattore catalitico l'idrogeno solforato ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e l'anidride solforosa ( $\text{SO}_2$ ) reagiscono formando vapori di zolfo ( $\text{S}_x$ ). Il gas di processo dal secondo reattore catalitico è inviato all'ultimo condensatore, dove il gas è raffreddato producendo vapore a bassissima pressione.

### Sezione RAR TGT

Questa sezione ha lo scopo di aumentare il recupero in zolfo dell'unità CR 41 (fino al 99,8 %) convertendo l' $\text{SO}_2$  ed eventuali composti solforati ( $\text{S}_x$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ) in uscita dalla sezione Claus in  $\text{H}_2\text{S}$ , attraverso un processo di idrogenazione catalitica in presenza di  $\text{H}_2$ . L' $\text{H}_2\text{S}$  formato è assorbito selettivamente mediante una soluzione di MDEA (metildietanolammina). L' $\text{H}_2\text{S}$  rilasciato durante la rigenerazione della soluzione amminica, è riciclato alla sezione Claus per aumentare l'efficienza globale dell'Unità.

Le principali fasi della sezione trattamento gas di coda sono:

- Preriscaldamento del gas di coda;

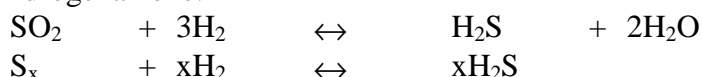


- Conversione catalitica;
- Raffreddamento ed Assorbimento del gas di coda.

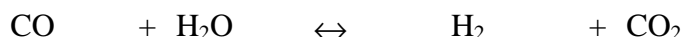
Tale sezione di trattamento del gas di coda è basata sul processo **RAR**, **Reduction Absorption Recycle** (Riduzione, Assorbimento, Riciclo) sviluppato dalla Technip KTI S.p.A.

Le reazioni principali del processo RAR sono:

Reazioni di Idrogenazione:



Reazioni di Idrolisi:



La corrente gassosa in uscita dal reattore catalitico del TGT R4104 viene raffreddata in una colonna di quench C4102 tramite contatto diretto con acqua. Nella colonna avviene anche la condensazione del vapore d'acqua contenuto nel gas di processo.

Il gas di processo dalla testa della colonna di quench è inviato alla colonna di assorbimento C4103. Nella colonna d'assorbimento, il gas di processo è lavato in controcorrente con una soluzione d'ammina con lo scopo di rimuovere selettivamente l'idrogeno solforato residuo. Le alcanol-ammine svolgono la loro azione di rimozione selettiva dell'H<sub>2</sub>S attraverso un processo di assorbimento chimico. Successivamente la soluzione di ammina ricca di H<sub>2</sub>S viene rigenerata mediante un processo di stripping. Il gas addolcito (gas di coda sezione TGT) uscente dalla testa della colonna di assorbimento C4103 è inviato al combustore finale B4103.

Il progetto della sezione TGT (reattore catalitico di idrogenazione, colonna di quench, colonna di assorbimento) e i parametri operativi sono adeguati per trattare il Tail Gas proveniente da entrambe le linee Claus (condizione più gravosa) e rimuovere l'H<sub>2</sub>S fino al raggiungimento dell'efficienza desiderata (99.8%). Attualmente la sezione TGT riceve solo il gas di coda del treno Claus in marcia.

### Combustore finale

Il gas di coda effluente dall'assorbitore C4103 contiene tracce di H<sub>2</sub>S (10 ppm(v)). Nel combustore finale B4103 tali tracce di H<sub>2</sub>S sono convertite termicamente (ad alta temperatura e in presenza di un adeguato eccesso di ossigeno) in SO<sub>2</sub>.

La caratteristica principale del gas di coda è quello di non consentire una combustione stabile a causa del bassissimo contenuto di componenti infiammabili in esso contenuti, è necessario pertanto supportare la combustione del gas di coda mediante combustibile di supporto, in particolare si utilizza gas combustibile proveniente dalla raffineria.

In caso di non disponibilità della sezione di trattamento dei gas di coda, il combustore finale è stato progettato in modo che sia in grado di ricevere direttamente il gas di processo dei treni Claus e



# ISAB

distruggere termicamente l' $\text{H}_2\text{S}$  in esso contenuta.

I fumi di combustione, prima di essere inviati ad un condotto fumi dal quale poi giungono ad un camino esistente, passano attraverso la caldaia del combustore finale E4115: in questa apparecchiatura il calore in essi contenuto è recuperato mediante la produzione di vapore a media pressione, immessa in rete.

La temperatura della camera di combustione del combustore finale che assicura l'ossidazione dell' $\text{H}_2\text{S}$  residuo a  $\text{SO}_2$  è di  $700^\circ\text{C}$ .

Questo valore sono quelli previsti da progetto nel caso in cui entrambe le linee Claus sono in marcia (caso più gravoso), e garantisce una concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}$  nei fumi al camino inferiore a 5 ppm.



### 1.3.2 Parametri principali da controllare

Si riportano di seguito i parametri fondamentali per la corretta conduzione dell' impianto, il cui monitoraggio e conseguente mantenimento ai valori target assicurano la minimizzazione del contenuto di  $H_2S$  nei fumi al camino.

Il controllo dei suddetti parametri rappresenta di fatto lo strumento più efficace per garantire l'effettivo raggiungimento delle performance attese.

#### 1. Temperatura del combustore finale

Nella sezione finale di combustione avviene l'ossidazione termica con formazione di anidride solforosa delle ultime tracce dei composti solforati, tra cui l' $H_2S$ .

La temperatura di combustione è un parametro fondamentale per il buon funzionamento del combustore finale e pertanto il monitoraggio dello stesso e il mantenimento del valore target ottimale definito dal Licenziatario, intorno a  $700^{\circ}C$ , garantisce che sia di fatto completa l'ossidazione termica dei composti solforati, in particolare riducendo ad un valore infinitesimale, il contenuto dell'idrogeno solforato.

#### 1. Eccesso d'aria nel combustore finale

Il contenuto di ossigeno nei fumi in uscita dall'inceneritore è un parametro altresì fondamentale per il buon funzionamento dell'apparecchiatura e pertanto il monitoraggio dello stesso e il mantenimento del valore target ottimale definito dal Licenziatario, valore minimo 3.5 %, garantisce che sia di fatto completa l'ossidazione termica.

Il controllo dei parametri sopra descritti consente di mantenere il contenuto di  $H_2S$  nel flue gas a valori inferiori a 5ppm, come evidenziato dai risultati delle campagne di campionamento e analisi riportati in allegato.

### 2. Controllo qualità effluenti gassosi da Impianti Desolforazione CR40 – CR31

Gli impianti di desolforazione del Sito Nord della raffineria Isab sono il CR40 e il CR31.

Ciascuno dei due impianti è dotato di un forno. Lo scopo dei forni è riscaldare la carica di alimentazione che viene inviata al reattore catalitico fino alla temperatura desiderata. In particolare, il forno B4001 dell'impianto CR40 riscalda la carica di alimentazione al primo reattore catalitico R4001A, mentre il forno B101 dell'impianto CR31 riscalda la carica di alimentazione al reattore



catalitico R301.

I bruciatori del forno B4001 e i bruciatori del forno B101 sono alimentati con Fuel Gas, e il riscaldamento della carica avviene attraverso trasferimento di calore per irraggiamento. I fumi prodotti dalla combustione del Fuel Gas sono emessi dai camini dei due forni.

All'interno della camera di combustione dei rispettivi forni non avviene commistione tra i fumi di combustione diretti al camino e le correnti di processo dell' impianto contenenti H<sub>2</sub>S. Pertanto i fumi emessi dai camini dei forni degli impianti CR40 e CR31 sono esenti da H<sub>2</sub>S, come, peraltro, evidenziato anche dai risultati delle campagne di campionamento e analisi riportate in allegato.

### **3. ISAB Impianti Sud: Unità 1200 e Unità 1200MAXI**

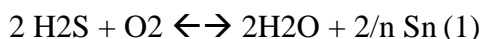
#### **3.1 Descrizione Generale U\_1200**

Il processo Claus comporta la conversione del gas acido, o MEA-GAS, proveniente dall'unità U\_1100, "Rigenerazione MEA", in un prodotto finito, adatto alle vendite, cioè lo zolfo elementare.

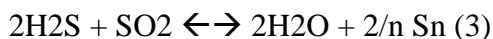
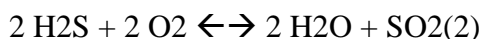
Il recupero termico del calore di reazione del processo, che è esotermico, è utilizzato per produrre vapore saturo a bassa pressione, 5.2 bar.

In termini chimici, il processo Claus consiste nell' ossidare l'H<sub>2</sub>S presente nel gas acido in zolfo elementare.

La principale reazione di ossidazione utilizzata dal processo Claus è la seguente:



Ulteriori reazioni concorrenti sono:



L'SO<sub>2</sub> gassosa in eccesso per la reazione (3) non è desiderata in quanto abbassa il rendimento del processo.

Il processo Claus avviene in tre stadi successivi, nel primo stadio avviene l'ossidazione termica e nei successivi due stadi avviene l'ossidazione catalitica.





# ISAB

L'ossidazione termica del gas acido è realizzata nella camera di combustione principale del F-101, in presenza d'aria, regolata stechiometricamente secondo la reazione (1). In tal modo si ottiene la conversione di circa il 70% dello zolfo totale presente nel gas acido.

Lo zolfo si forma, allo stato di vapore ed è raccolto per condensazione dai prodotti di combustione nella caldaia di recupero vapore (WHB) e precisamente nello 1200-E101.

L'ossidazione procede, quindi, in due stadi catalitici, posti l'uno in serie all'altro, con il compito di convertire la restante parte dello zolfo contenuto nei gas alimentati.

Si produce ancora zolfo in fase vapore che è recuperato per condensazione dai fumi, nei 1200-E102 e 1200-E103 che fanno parte del WHB.

I due stadi catalitici devono lavorare a temperatura superiore di quella di rugiada dello zolfo per evitare la condensazione del prodotto sul letto catalitico.

Il gas da convertire nel primo letto catalitico è preriscaldato utilizzando la miscelazione tra un flusso caldo di gas combustibili, che by-passa, in parte, la caldaia di recupero ed il flusso relativamente freddo dei gas che hanno attraversato la caldaia ed hanno rilasciato per condensazione lo zolfo.

Il gas uscente dal primo letto catalitico, che è riscaldato dal calore di reazione, è ulteriormente raffreddato nel WHB, nel 1200-E102 per condensare lo zolfo prodotto in questo primo stadio.

Il gas freddo, in uscita dal condensatore, è nuovamente preriscaldato, questa volta, nel passaggio attraverso un bruciatore in linea, che bruciando fuel gas metano, fornisce il calore necessario a raggiungere la temperatura adatta per la conversione. Il gas passa quindi, attraverso il secondo letto catalitico e attraverso il WHB, 1200-E103 per rilasciare lo zolfo prodotto.

Le altre variabili più rilevanti sono le temperature dei gas trattati nel processo come quella di combustione, quella d'ingresso del gas ai convertitori, quelle dei letti catalitici e quelle di uscita dai convertitori. Altro parametro importante per la conduzione dell'impianto è il rapporto aria/gas acido, è necessario controllare in continuo tale variabile, a tale scopo si usa un analizzatore in linea del tail gas (o gas di coda) per misurare il contenuto di H<sub>2</sub>S ed SO<sub>2</sub> e del loro rapporto.

Il gas di coda deve avere un rapporto ottimale  $H_2S/SO_2 = 2/1$ .

Il gas proveniente dallo SWS è bruciato in un bruciatore separato della camera di combustione, che utilizza aria in eccesso necessaria alla termodistruzione dell'ammoniaca presente, tale operazione consiste nella conversione dell'NH<sub>3</sub> in azoto o in ossidi d'azoto.



Il Tail-Gas o gas di coda del processo Claus, è inviato all'impianto 1200-M detto (Maxi Sulf).

### 3.2 Descrizione Generale U\_1200-M

L'impianto è stato realizzato allo scopo di incrementare la conversione totale in zolfo a valori superiori al 99 %.

L'impianto Maxisulf si inserisce nel sistema recupero zolfo della Raffineria immediatamente a valle degli impianti Claus, unità 1200/1/2/3/4. Il tail gas, proveniente dalle linee zolfo, prima di passare ai combustori di coda è inviato al Maxisulf ed i gas di coda passano ai combustori di coda.

Il processo è basato sul principio dell'assorbimento dell'H<sub>2</sub>S e SO<sub>2</sub>, contenuti nel tail gas delle unità Claus, su un opportuno catalizzatore a letto fisso, con flusso ascendente. La reazione di conversione di H<sub>2</sub>S ed SO<sub>2</sub> a zolfo avviene in fase gassosa, all'interno dei pori del catalizzatore. Lo zolfo prodotto, quindi condensa allo stato liquido per effetto delle basse temperature del catalizzatore, ~150°C, e resta assorbito all'interno dei pori, fino a completa saturazione del catalizzatore.

In seguito, nella fase di disassorbimento il catalizzatore è riattivato per azione di una frazione di tail gas caldo, ~350°C, che trascina con flusso discendente lo zolfo prodotto sul fondo del reattore, e progressivamente desassorbe lo zolfo liquido dalla superficie del catalizzatore per parziale evaporazione.

I reattori di conversione sono due e alternativamente funzionano sia da assorbitore sia da deassorbitore. Il processo discontinuo d'assorbimento e disassorbimento sui reattori è reso continuo, nei confronti del gas che attraversa l'impianto, da un sequenziale che effettua il controllo delle valvole (apertura e chiusura) per l'inversione dei flussi che attraversano i reattori.

Le correnti gassose delle quattro linee Claus, di recupero zolfo, entrano in impianto con un unico collettore.

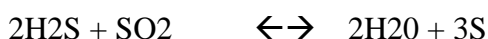
In origine il gas fluiva attraverso un primo separatore di fase, 1200/M-D-205, ed una soffiante, 1200/M-C-202, oggi si preferisce marciare con tali apparecchiature by-passate durante la marcia normale, tenendo però leggermente più alta la pressione del tail gas proveniente dagli impianti Claus. Il separatore di fase 1200/M-D105 e la soffiante booster 1200/M-C-202 sono utilizzati solo in fase d'avviamento per poter effettuare il riciclo per il preriscaldamento dell'impianto.



Il gas è quindi raffreddato a ~148-150°C nel condensatore 1200/M-E-201, che è munito di separatore di fase con coalescer, 1200/M-D-201, dove si separa una prima quantità di zolfo.

Successivamente, la corrente di tail gas è divisa in due:

- una parte di gas, la corrente “fredda”, costituita dal 60% circa, della carica nominale, è inviata direttamente al reattore in assorbimento dove avviene la conversione di H<sub>2</sub>S e SO<sub>2</sub> a zolfo, sfruttando la seguente reazione, che avviene in fase gas:



La produzione di zolfo è termodinamicamente favorita dalla bassa temperatura essendo la reazione esotermica, inoltre la formazione di zolfo è favorita sottraendo all'equilibrio chimico lo zolfo in fase vapore per via della condensazione in fase liquida.

Il gas effluente dal reattore in assorbimento è quindi suddiviso nei forni in linea F103 degli impianti Claus in marcia.

il rimanente gas, circa il 40% della carica nominale, che costituisce la corrente “calda”, previo preriscaldamento nel forno in linea 1200/M-F-201 a ~350°C, attraversa il secondo reattore operando il disassorbimento dello zolfo depositato durante la fase precedente.

### 3.3 Parametrici principali da controllare

Si riportano di seguito i parametri fondamentali per la corretta conduzione dell'Unità 1200 e 1200MAXI, il cui monitoraggio e conseguente mantenimento ai valori target indicati dal Licenziatario del processo assicurano la minimizzazione dell'emissione dei composti solforati negli effluenti gassosi, con particolare attenzione all'H<sub>2</sub>S.

Il controllo dei seguenti parametri rappresenta uno strumento efficace per garantire l'effettivo raggiungimento delle performance attese.

#### 1) Temperature dei letti catalitici dei reattori MAXI R201/202/203

Le temperature dei letti catalitici, monitorate in continuo, sono operativamente mantenute nel range ottimale 130°C - 150°C.

#### 2) Temperatura del combustore finale

Nella sezione finale di combustione ovvero all'interno del combustore finale F103 di ciascuna linea Claus avviene l'ossidazione termica con formazione di anidride solforosa delle ultime tracce dei composti solforati, tra cui l'H<sub>2</sub>S.



# ISAB

La temperatura di combustione è un parametro fondamentale per il buon funzionamento dell'apparecchiatura; il monitoraggio della stessa e il mantenimento al valore target superiore a 600°C, garantisce l'ossidazione termica dei composti solforati.

La gestione dei parametri operativi con i valori sopra indicati consente di mantenere il contenuto di H<sub>2</sub>S nel flue gas in uscita combustori a valori < 5 mg/Nm<sup>3</sup>.

#### **4. Report analitici**

L'Allegato 1 alla presente Nota Tecnica, per entrambi i siti, ISAB Nord e ISAB Sud Complesso IGCC, contiene i report analitici, con riferimento al contenuto di H<sub>2</sub>S, relativi ai camini nei quali vengono convogliati rispettivamente gli effluenti gassosi provenienti dagli Impianti Recupero Zolfo CR 41 (sito Nord) e Unità 3600-3700 (sito SUD-IGCC).



## Allegato 1

Risultati analitici dei campionamenti eseguiti sul flue gas proveniente dalle unità di recupero zolfo del complesso IGCC:

### ***CAMINO MULTICANNA "HOT-OIL "***

---

I risultati sono espressi su fumi secchi con un tenore di Ossigeno pari al 3%

<b>Data di campionamento</b>	<b>N° Relazione Tecnica/Rapporto di prova</b>	<b>H<sub>2</sub>S (mg/Nmc)</b>
settembre-10	RT/47/10	< 1,0
gennaio-11	RP/490-1-2/11	< 1,0
febbraio-11	RP/1266-7-8/11	< 1,0
marzo-11	RP/2160-1-2/11	< 1,0
aprile-11	RP/2980-1-2/11	< 1,0
luglio-11	RT/193/11	< 1,0
agosto-11	RP/5743-4-5	< 1,0
settembre-11	RP/7136-7-8	< 1,0
novembre-11	RT/196/11	< 1,0
dicembre-11	RT/235/11	< 1,0
gennaio-12	RT/10/12	2,10
febbraio-12	RT/29/12	< 1,0
marzo-12	RT/52/12	< 1,0
aprile-12	RT/74/12	< 1,0
giugno-12	RT/277/12	< 1,0
dicembre-12	RT/378/12	< 1,0
giugno-13	RT/139/13	< 1,0
dicembre-13	RT/260/13	< 1,0
maggio-14	RT/194/14	< 1,0



# ISAB

Risultati analitici dei campionamenti eseguiti sugli effluenti gassosi degli impianti CR40, CR31, CR31

## **CAMINO E18: CR 40**

DATA CAMPIONAMENTO	RAPPORTO DI PROVA	H2S(mg/Nmc)
gen-13	PD/SSE/33296	<2,5
feb-13	PD/SSE/33298	<2,5
mag-13	SI/SSE/33867	<2,3
lug-13	PD/SSE/33959	<2,6
set-13	PD/SSE/34191	<2,2
ott-13	PD/SSE/34262	<2,4
nov-13	PD/SSE/34299	<2,2
dic-13	PD/SSE/34300	<2,2
gen-14	SI/SSE/4756	<2,4
feb-14	SI14-04917RO	<3,0
mar-14	SI14-04988_0	<0,5
apr-14	SI14-05138_0	<0,5
mag-14	SI14-05427_0	<0,5
giu-14	SI14-05833_0	<0,9
lug-14	SI14-06102_0	<1,0
ott-14	SI/SSE/1162	<2,4

## **CAMINO E16: CR 31**

DATA CAMPIONAMENTO	RAPPORTO DI PROVA	H2S(mg/Nmc)
mag-13	SI/SSE/1129	<2,4
set-13	SI/SSE/1150	<2,6

## **CLAUS CR41**

DATA CAMPIONAMENTO	RAPPORTO DI PROVA	H2S(mg/Nmc)
gen-14	SI14-04183.001_0	<3
feb-14	SI14-04913.001_0	<3
mar-14	SI14-05034_0	3,6
apr-14	SI14-05133_0	<3
mag-14	SI14-05426_0	<3
giu-14	SI14-05927_0	<1
lug-14	SI14-06104_0	<1
dic-13	SI13-04710.001_0	<3
ott-13	SI13-04414.001_0	<3