

INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DE PROCESSO NA SIMULAÇÃO DE UNIDADES DE ÁGUAS ÁCIDAS DE REFINARIA

I.S. SILVA¹, J.R.B. ALENCAR² e L. DANIELSKI¹

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química

² Refinaria Abreu e Lima - RNEST

E-mail para contato: iury_sousa@hotmail.com

RESUMO – As correntes de águas ácidas são águas de processo, sendo assim, águas de alto custo para uma refinaria. No processamento de petróleo essas correntes são preocupantes devido à sua composição, contendo em maior quantidade amônia e sulfeto de hidrogênio. As unidades de tratamento de águas ácidas têm sua importância elevada devido ao impacto ambiental da sua operação. Para simulação de unidades de processo, o software de uso comercial Aspen Plus[®] da Aspen Tech[®] foi utilizado, sendo a modelagem do sistema pelo módulo RADFRAC e os modelos termodinâmicos ELECNRTL para fase líquida e Redlich-Kwong para fase vapor. Para análise do sistema, concluiu-se que as razões ótimas de refluxo do refeedor operaram entre 0,1 a 0,3 (em base molar), que menores diferenças de temperatura entre topo e fundo foram as melhores condições de operação da torre e que o aumento da pressão da operação da torre não facilitou a retirada de contaminantes.

1. INTRODUÇÃO

Nas refinarias, vapor d'água é usado nas unidades de destilação atmosférica e a vácuo, assim como, no hidrocraqueamento, no craqueamento catalítico (FCC), no hidrotratamento, no craqueamento térmico e na alquilação (BAGAJEWICZ, 2000), com o objetivo de diminuir as pressões parciais dos hidrocarbonetos (KENSELL & QUINLAN, 1996) e com o intuito de se trabalhar em condições menos drásticas de temperatura (COELHO et al, 2006).

As correntes de águas ácidas são geradas, nas unidades de processamento do petróleo, através do contato das correntes de água ou de vapor d'água com hidrocarbonetos contendo H₂S (KENSELL & QUINLAN, 1996) e com a amônia gerada no circuito de fracionamento do óleo cru (HATCHER & WEILAND, 2012). Após passagem das correntes nas unidades da refinaria e formação de águas ácidas, as correntes chegam a Unidade de Tratamento de Águas Ácidas (UTAA), onde em sua composição contém em maior quantidade gás sulfídrico (H₂S) e amônia. A carga de água ácida é submetida, na entrada da UTAA, a um sistema de aquecimento e de retificação/esgotamento com vapor d'água, onde fornece o calor necessário à vaporização dos contaminantes e o de redução de pressão parcial dos mesmos (COELHO, 2002).

As correntes de águas ácidas de refinaria de petróleo é uma mistura de água e eletrólitos, ou

seja, é uma mistura multicomponente de difícil previsão já que o seu comportamento desvia da idealidade, tornando assim o processo de separação formado por um complexo equilíbrio de fases líquido-vapor, difícil de prever. Logo o estudo de variáveis de processo do sistema de águas ácidas é muito importante, já que a UTAA tem uma grande importância dentro da refinaria devido ao impacto ambiental e econômico associado a sua operação, pois além de remoção de contaminantes provenientes das águas ácidas, a água tratada nas unidades é reutilizada dentro da refinaria.

2. METODOLOGIA

O software Aspen Plus® foi utilizado na simulação da torre de separação água-contaminante da unidade de tratamento de águas ácidas de refinaria de petróleo, onde para a modelagem do processo foi utilizado módulo RADFRAC do Aspen Plus® que é um rigoroso modelo para todos os tipos de fracionamento multiestágio para colunas de destilação. Na modelagem da torre, foi utilizado o modelo ELECNRTL, sendo o cálculo do coeficiente de atividade das propriedades na fase líquida feito pelo modelo NRTL para eletrólitos, com o estado de referência não-simétricos para eletrólitos, e o cálculo das propriedades da fase vapor pela equação de estado de Redlich-Kwong.

A torre foi alimentada por duas correntes, uma contendo a água ácida (água, amônia e sulfeto de hidrogênio) e outra corrente de vapor para remover os componentes H₂S e NH₃ da corrente de água ácida, saindo assim a corrente de topo, chamada de gás ácido, e a de fundo, chamada de água tratada. Foi utilizada a abordagem para sistemas de eletrólitos no Aspen Plus® junto com as definições da corrente de alimentação e utilizando as propriedades de solução.

No Aspen Plus® foi possível adicionar todas as reações que acontecem no processo de separação das correntes de águas ácidas, onde as seguintes reações podem ser encontradas e são de interesse para o estudo do processo, onde de forma geral são descritas da seguinte forma em solução aquosa (Equações 1 a 4):



Desta forma, foram analisadas as variáveis de processo de razão de refluxo do refeedor, temperatura de topo e fundo e pressão de operação da torre, observando a concentração de saída de fundo, em mg/L, dos contaminantes H₂S e NH₃.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a análise das variáveis de processos das torres das unidades de tratamento de águas ácidas, foram adicionados dados de alimentação no Aspen Plus® obtidos a partir das concentrações dos contaminantes H₂S e NH₃ de LEE *et al.* (2002). Seguem, na Tabela 1, os dados da alimentação no simulador de processos:

Tabela 1 – Dados de alimentação da torre da unidade de tratamento de águas ácidas

<i>Alimentação – Água Ácida</i>	Temperatura, °C	60
	Pressão, atm	1
	Vazão mássica, kg/h	100000
	Alimentação prato	On stage
	Composição, mg/L	
	NH ₃	13000
	H ₂ S	2500
<i>Alimentação – Vapor</i>	Fração de Vapor	1
	Pressão, atm	1
	Vazão mássica, kg/h	10000
	Alimentação prato	On stage
<i>Especificações Coluna</i>	Total de Estágios (com condensador e refeedor)	10
	Estágio de Alimentação de vapor	9
	Estágio de Alimentação de água ácida	2
	Estágio referente ao condensador	1
	Estágio referente ao refeedor	10
	Razão de refluxo (mol/mol)	1,5
	Razão de refluxo refeedor (mol/mol)	0,1
	Tipo de refeedor	Kettle
Pressão de operação, atm	1	

A figura 1 se observa o fluxograma convencional de processo das unidades de tratamento de águas ácidas de refinaria, onde foi montado no Aspen Plus[®] o mesmo sistema, onde se alimentou a torre com vapor e com as correntes de água ácida, saindo assim os gases ácidos pelo topo e a água tratada pelo fundo da torre.

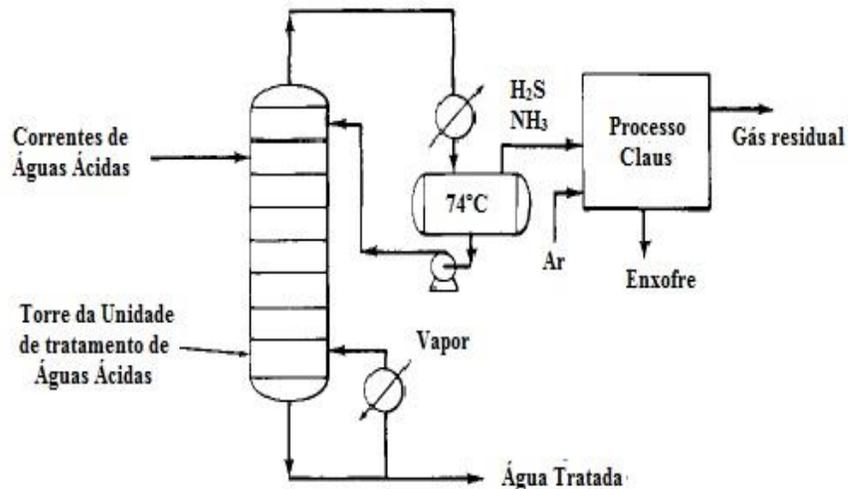
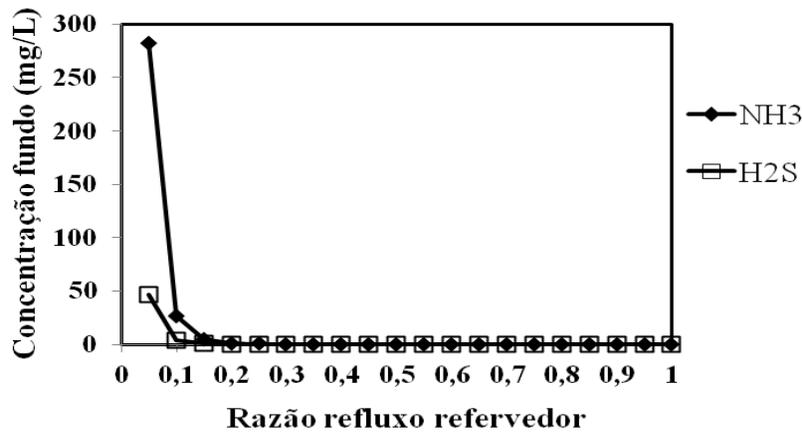


Figura 1 - Fluxograma convencional do processo da unidade de tratamento de águas ácidas (CAHN et al, 1978)

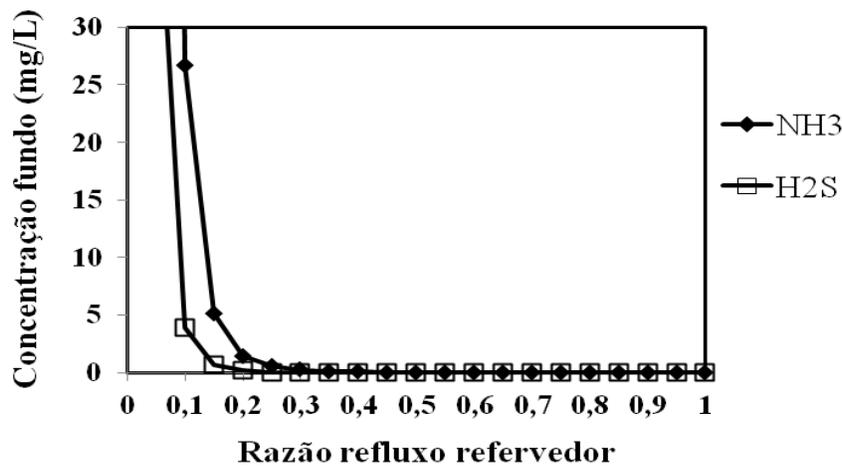
Um parâmetro importante estudado foi razão de refluxo do refeedor, similar à razão de refluxo que é dada para a saída no topo da coluna. A razão de refluxo do refeedor é definida como a razão entre a vazão de líquido do último para o penúltimo estágio ($Q_{\text{refluxo-refeedor}}$) e a vazão de fundo da torre (Q_{fundo}) (ASPENTECH, 2008), sendo definida pela Equação 5:

$$\text{Razão de refluxo refeedor} = \frac{Q_{\text{refluxo-refeedor}}}{Q_{\text{fundo}}} \quad (5)$$

A Figura 2a foi apresentado a influência da razão de refluxo do refeedor na concentração de saída de fundo da torre. É observado que a partir da razão de 0,1 (em base molar), conseguiu-se obter menores valores de concentração de fundo e a partir da razão de refluxo do refeedor de 0,2 (em base molar) a concentração de fundo tanto para o NH_3 quanto para o H_2S não variaram muito. Na Figura 2b apresenta-se uma diminuição na escala para se observar o perfil de concentração com maiores detalhes.



(a)



(b)

Figura 2 – Concentração de fundo H_2S e NH_3 pela razão de refluxo do refeedor

Quanto maior a razão de refluxo do refeedor, maior carga térmica necessária do refeedor, por isso razões que operam entre 0,1 a 0,3 (em base molar) são as de melhor operação para o sistema estudado.

Foi também analisada a temperatura de saída das torres de fundo e de topo, como se observa na Figura 3. A temperatura de saída da torre de fundo (estágio refeedor) não sofreu variações significativas ao se variar a razão de refluxo do refeedor, diferentemente da temperatura de saída de topo (condensador) que possuiu uma grande variação (de 84 a 98 °C) ao se aumentar a razão de refluxo. Desta forma, ao aumentar a razão de refluxo do refeedor, a diferença de temperatura entre o condensador e o refeedor diminui, ou seja, quanto mais próximo a torre operar do estado isotérmico (temperatura constante), mais fácil será a remoção dos contaminantes.

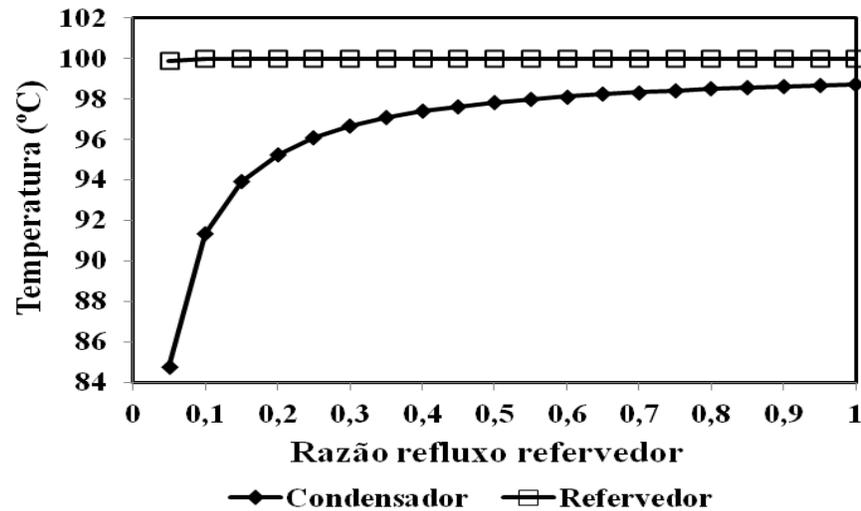


Figura 3 – Temperatura de topo (condensador) e temperatura de fundo (refervedor) por razão de refluxo do refervedor

A Figura 4 apresenta que ao aumentar a pressão de operação da torre da UTAA, a concentração de fundo dos contaminantes NH_3 e H_2S aumentou, ou seja, o aumento da pressão da torre dificultou a retirada dos contaminantes da fase líquida para a fase vapor. E valores de operação da torre acima de 2 atm, configuraram concentrações de saída de fundo altas, como se observa a seguir:

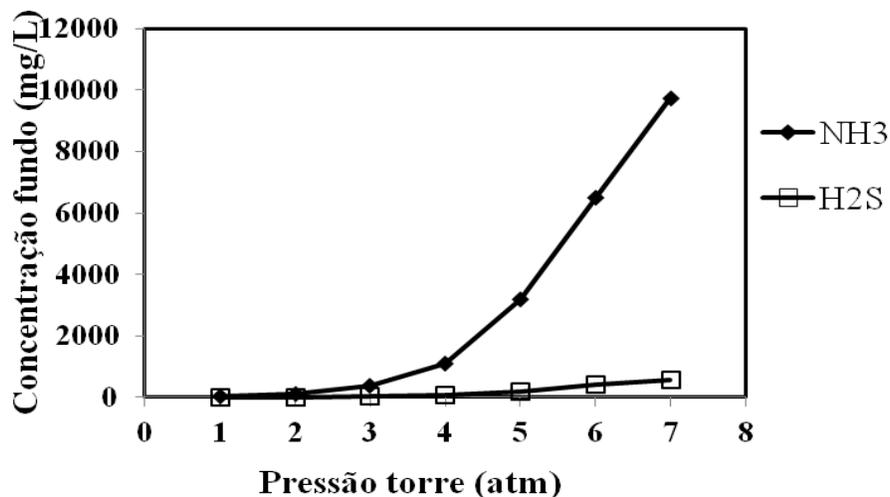


Figura 4 – Influência da pressão de operação da torre na concentração de fundo dos contaminantes

4. CONCLUSÃO

As correntes de águas ácidas são águas de processo, sendo assim, águas de alto custo para uma refinaria, logo o seu tratamento e remoção de seus contaminantes é de real importância. No trabalho foi observada a influência de variáveis de processo utilizando o software Aspen Plus®, avaliando a como a concentração de saída de fundo dos contaminantes H_2S e NH_3 das correntes de água tratada.

Para análise do processo de torres, concluiu-se que razões ótimas de refluxo do refeedor operaram entre 0,1 a 0,3 (em base molar), devido à influência na carga térmica (energia) necessária para o refeedor. Menores diferenças de temperatura entre topo e fundo foram as melhores condições de operação da torre, concluindo que a tendência em operação isotérmica da torre facilita a retirada de contaminantes. O aumento da pressão da operação da torre não facilitou a retirada de contaminantes e que a pressão de operação tem maior influência na retirada de contaminantes que a pressão de alimentação das correntes.

5. REFERÊNCIAS

ASPENTECH, RadFrac - Aspen Plus Process Modeling, Aspen Technology Inc., July. 2008

BAGAJEWICZ, M.. A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants, *Comp. and Chem. Eng.*, Vol. 24, p. 2093-2113. 2000.

CAHN, R.P., LI, N.N., MINDAY, R.M., Removal of ammonium sulfide from wastewater by liquid membrane process, *Environ. Sci. Technol.* 12 (9) 1051-1056. 1978.

COELHO, A., CASTRO, A.V., DEZOTTI, M., SANT'ANNA JR., G.L., Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* 137, 178-184. 2006.

COELHO, E. P., "Curso de formação de operadores de refinaria: aspectos ambientais de uma refinaria e respectivas formas de controle", Curitiba, PETROBRAS: UnicenP. 2002.

HATCHER, N., WEILAND, R., Reliable design of sour water strippers: A simulation model aims to raise confidence in the reliability of sour water stripper design, *Petr. Tech. Quar.*, v 17, n 4, p 83-91, July-August-September. 2012.

KENSELL, W.M, QUINLAN, M.P, Chapter 11.1 The M.W. Kellogg Company Refinery Sulfur Management, Part 11 Sulfur Compound Extraction and Sweetening, *Handbook of Petroleum Refining Processes*, 2nd edition, 1996.

LEE, D., LEE, J.M., LEE, S.Y., LEE, I.-B., Dynamic Simulation of the Sour Water Stripping Process and Modified Structure for Effective Pressure Control, *Chem. Eng. Res. and Des.*, Volume 80, Issue 2, 167-177, March, 2002.