

UTILIZAÇÃO DE SOFTWARE PARA SIMULAÇÃO DE PROCESSOS: UMA APLICAÇÃO NAS UNIDADES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS ÁCIDAS DE REFINARIA

USE OF SOFTWARE FOR SIMULATION PROCESS: AN APPLICATION FOR SOUR WATER STRIPPING UNITS OF OIL REFINERY

Iury Sousa e Silva¹; João Rui Barbosa de Alencar²; Leandro Danielski³

¹Universidade Federal de Pernambuco – UFPE – Cidade Universitária/PE – Brasil
iury_sousa@hotmail.com

²Petrobrás - Refinaria Abreu e Lima - Ipojuca/PE – Brasil
ruialencar@yahoo.com.br

³¹Universidade Federal de Pernambuco – UFPE – Cidade Universitária/PE – Brasil
ldanielski@googlemail.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 gás sulfídrico (H₂S) e amônia, com pequenas quantidades de outros ânions presentes como fenóis, cianetos e traços de CO₂. As unidades de tratamento de águas ácidas têm sua importância elevada devido ao impacto ambiental, pois além de remoção de contaminantes, a água tratada é reutilizada dentro da refinaria. Para simulação de unidades de processo, o software de uso comercial Aspen Plus® da Aspen Tech® é uma apropriada ferramenta de modelagem, desempenho para a indústria química. No presente trabalho foi estudado a unidade de tratamentos de águas ácidas de refinarias, analisando os efeitos das espécies eletrolíticas presentes no processo de separação, implementando e simulando a unidade de tratamento de águas ácidas de refinaria e avaliando os efeitos de variáveis pelo software de processos Aspen Plus® 7.2. Desta forma serão obtidas condições ótimas de operação das unidades de tratamento de águas ácidas em função de configurações de processo específicas, sendo possível avaliar o rendimento do tratamento das correntes.

Palavras-chave: águas ácidas; refinaria de petróleo; Aspen Plus®

Abstract

The streams of sour water are processed water, so high cost to a refinery. The sour water in petroleum processing plant is a concerning stream because of their composition containing hydrogen sulfide in higher quantity (H₂S) and ammonia with small amounts of other anions present as phenols, cyanides and CO₂. The sour water strippers have high importance due to their environmental impact, as well as removing contaminants and the treated water is reused within the refinery. For simulation, commercial software Aspen Plus®, developed by Aspen Tech®, was used; Aspen Plus® is an appropriate tool for modeling, optimization and performance for the chemical industry. In the present paper was study the behavior of the vapor-liquid equilibrium of sour water stream, analyzing the effects of species present in the electrolyte separation process by NRTL model for electrolytes, ELECNRTL, simulating sour water stripping systems of refinery and evaluating the effects of process variables. It was obtained optimal operating conditions of the sour water stripping system due to specific process settings and evaluating of the stripping performance of the system.

Key-words: sour water; oil refinery; Aspen Plus®

1. Introdução

A água é necessária em todos os aspectos da vida, sendo parte indispensável de todos os ecossistemas terrestres. No entanto, a sua disponibilidade vem se tornando limitada, devido ao crescimento da população e, conseqüentemente, ao aumento da demanda pela água, bem como do índice de poluição (GERBER, 2002).

Cerca de 97,3% da água do mundo, são águas salgadas de oceanos (existem 16 litros de água salgada para 1 único litro de água fresca ou doce); 2,34% são águas em forma de gelo ou localizadas nos lençóis freáticos profundos, por isso, de difícil utilização e 0,36% são águas de rios, lagos e pântanos, apropriadas para o consumo, mas encontra-se distribuído desigualmente pelos países. Dos, 0,36%, 80% é utilizado pela agricultura, 15% pela indústria e apenas 5% é destinado ao consumo humano. (ONU, 1992)

Nas indústrias dependendo do processo industrial, a água pode ser tanto matéria-prima sendo incorporado, ao produto final, como um auxiliar na preparação de matérias-primas, como fluido de transporte, fluido de aquecimento e/ou refrigeração ou nos processos de limpeza de equipamentos (MIERZWA & HESPANHOL, 2005).

Para as indústrias químicas, petroquímicas e correlatas a água é um elemento chave. Destilação a vapor, extração líquido-líquido e operações de lavagem estão entre os processos presentes em refinarias e plantas de indústrias químicas nos quais a água é intensamente utilizada. (BAGAJEWICZ, 2000).

Refinarias de petróleo são grandes consumidoras de água e no Brasil consumiram durante o ano de 2009, 254.093 m³/dia de água, que foi utilizada em unidades de processo, em sistemas de

geração de vapor, em torres de resfriamento, no combate ao incêndio e com fins potáveis (POMBO, 2011).

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). Além de algumas unidades de refinaria injetar água para absorver compostos ou sais corrosivos (KENSELL & QUINLAN, 1996) que geram também correntes de águas ácidas.

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, junto com pequenas quantidades de outros ânions presentes como fenol, cianeto, ácidos naftênicos e alifáticos (CAHN et al., 1978) e traços de CO₂ (HATCHER & WEILAND, 2012).

O processo utilizado na UTAA para reduzir o teor de contaminantes nas correntes consiste em submeter à carga de águas ácidas 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), formando duas correntes, a corrente de gás ácido, formado em sua maioria pelo NH₃ e H₂S (que serão direcionados, respectivamente, a incineradora de amônia e posteriormente a unidade de recuperação de enxofre – URE,) e pela corrente de água tratada, que é direcionada ao reuso no processo e posteriormente a unidade de tratamento biológico (KENSELL & QUINLAN, 1996).

Em uma refinaria de petróleo as unidades de águas ácidas tem sua importância aumentada, pois tem relação direta, a tocante da legislação brasileira, com controle da qualidade de emissões dos efluentes de acordo com a Resolução CONAMA Nº 357 de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005a), e com o reuso de água proposto pela Resolução CONAMA Nº 54 de 28 de novembro de 2005 (BRASIL, 2005b), já que a geração típica de volume de água ácida em grandes refinarias é em torno de 0,2 a 0,5 m³/ton de óleo cru processado (COELHO et al., 2006). Segue na figura 1 o esquema geral do processo das correntes de águas ácidas de uma refinaria:

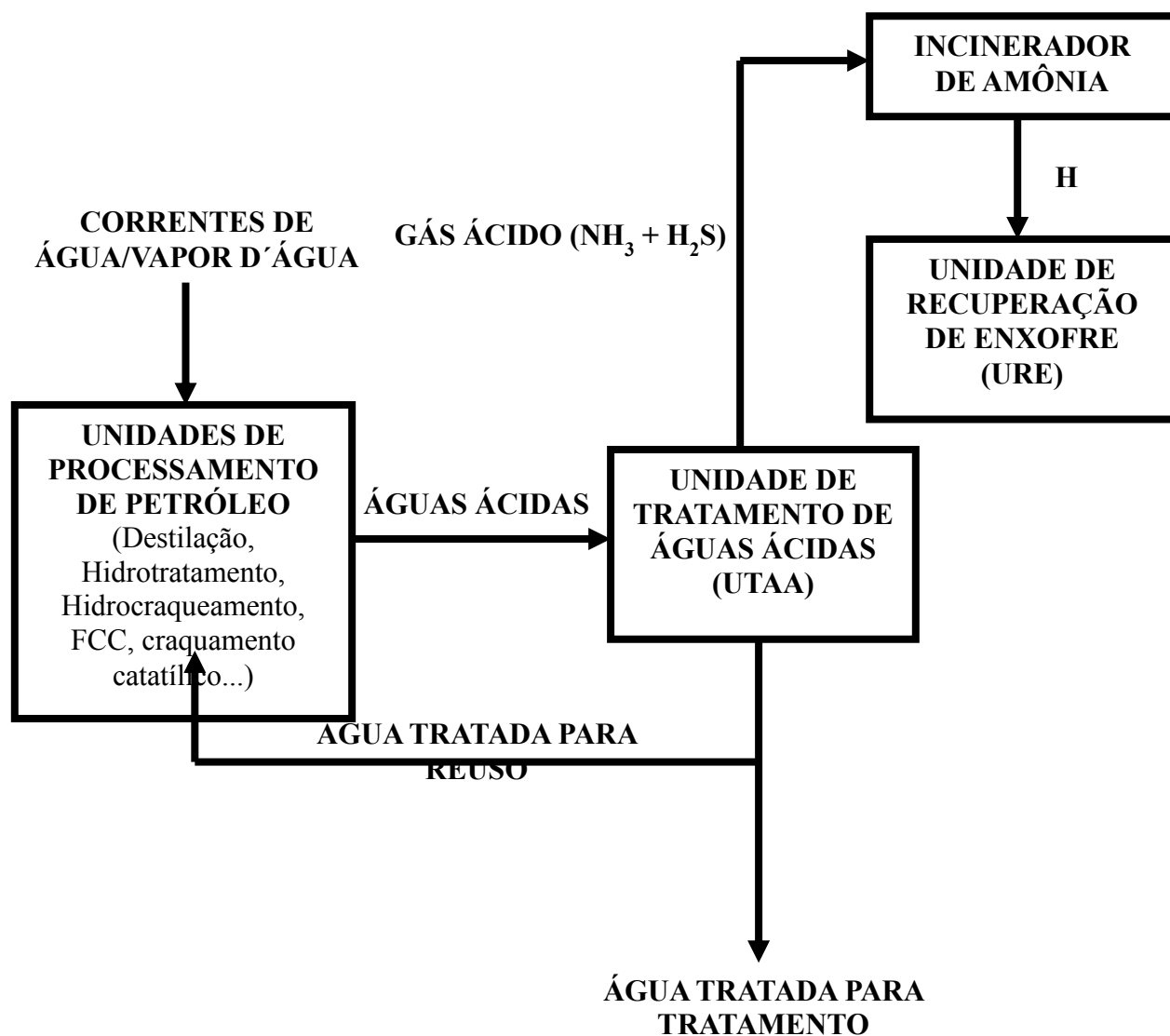


Figura 1 - Esquema geral do processo de correntes de águas ácidas de uma refinaria

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.

O software de uso comercial Aspen Plus® 7.2, que é uma ferramenta de modelagem de processo, possui recursos específico para sistemas de eletrólitos, onde a termodinâmica dos componentes das correntes de águas ácidas pode ser estudada e por consequência ser analisado o processo da unidade de tratamento de águas ácidas de refinaria de petróleo.

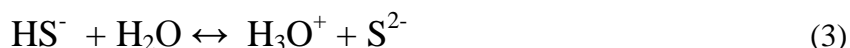
O software de uso comercial Aspen Plus® da Aspen Tech® é uma ferramenta de modelagem de processo apropriada para o projeto conceitual, otimização e monitoramento do desempenho para

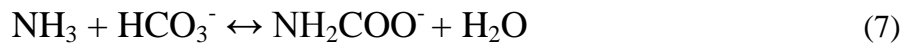
a indústria química, onde resolve grande parte dos problemas críticos de processo juntamente com os problemas operacionais que aparecem durante todo o ciclo de vida de um processo químico. As potencialidades deste simulador de processos permitem prever o comportamento de um processo usando relações básicas tais como balanços de massa e energia, equilíbrio de fase e químico e cinética das reações. O Aspen Plus[®] possui interface gráfica que permite ao usuário visualizar todas as etapas do processo que está sendo montado bem como todos os dados de entrada que estão sendo inserido pelo usuário, o que permite uma melhor compreensão do processo que está sendo projetado. (NUNES, 2008)

2. Materiais e Métodos

O software Aspen Plus[®] será utilizado para simulação da unidade de tratamento de águas ácidas de refinaria de petróleo, onde para a modelagem do processo da unidade será utilizado módulo RADFRAC do Aspen Plus[®] que é um rigoroso modelo para todos os tipos de fracionamento multiestágio do equilíbrio líquido-vapor. O cálculo do coeficiente de atividade de as propriedades na fase líquida foi feito pelo modelo NRTL para eletrólitos, ELECNRTL, e para o cálculo das propriedades da fase vapor pela equação de estado Redlich-Kwong. A torre será alimentada por duas correntes, uma contendo a água ácida (água, amônia, sulfeto de hidrogênio e o dióxido de carbono) e outra corrente de vapor para remover os componentes CO₂, 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[®] é 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:





Desta forma, foi analisada a influência das espécies presentes na água ácida, na saída da unidade de tratamento de águas ácidas, o perfil de fração mássica por prato e a influência com o pH, além da variação da temperatura de alimentação. Na figura 2 segue o fluxograma convencional de processo das unidades de tratamento de águas ácidas de refinaria:

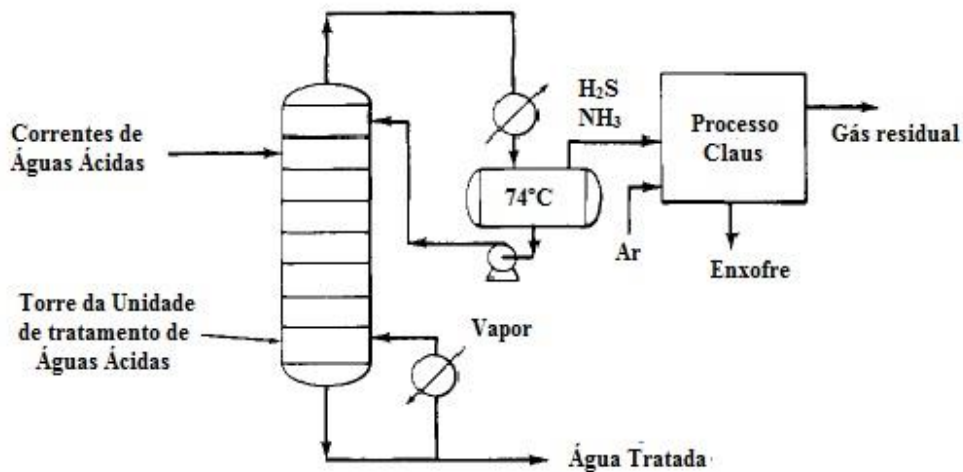


Figura 2 - Fluxograma convencional do processo da unidade de tratamento de águas ácidas (CAHN et al, 1978)

3. Resultados e Discussões

Para a simulação inicial, para o perfil de fração mássica por prato, foram adicionados os dados de alimentação no Aspen Plus[®] que foram simulados a partir dos dados de uma refinaria de POSCO (LEE et al, 2002). Seguem, na Tabela 1, os dados da alimentação inicial:

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

Alimentação – Água Ácida	Temperatura, °C	60
	Vazão mássica, kg/h	100000

	Pressão, atm	1
	Composição, ppm	
	NH ₃	13000
	H ₂ S	2500
<i>Alimentação - Vapor</i>	Fração de vapor	1
	Vazão mássica	10000
	Pressão, atm	1
<i>Especificações Coluna</i>	Total de Estágios	10
	Estágio de Alimentação de vapor	10
	Estágio de Alimentação de água ácida	1
	Razão de refluxo (mol/mol)	25

Alimentando os dados no simulador, utilizando o módulo RADFRAC para colunas de destilação, consegue-se obter o perfil com relação à fração mássica dentro da torre onde ocorre o processo de separação do contaminante da água ácida, obtendo assim seu perfil ao longo dos pratos da coluna. No prato de alimentação 1, as frações mássicas se equiparam, obtendo assim, ao longo da torre, uma maior fração mássica de água no fundo (prato de alimentação 10), o que é um sinal importante do processo, na qual a finalidade da torre é de sair com mais água e menor contaminante, logo, o software Aspen Plus[®] prediz bem a propriedade da coluna. Pode-se perceber que a partir do 7º prato da coluna, a fração mássica da água começa a aumentar exponencialmente, podendo-se concluir que é neste prato que como se observa na figura 3.

Além das frações mássicas na coluna, foi analisado o pH do sistema dentro da coluna, onde se observa uma tendência de mudança de pH com a variação da fração mássica do contaminante NH₃. Logo o parâmetro de processo pH que é facilmente obtido nas unidades de águas ácidas de refinaria, mostra a relação direta da concentração do contaminantes por pratos, ou seja, quanto maior for o pH, maior será a fração de amônia. Na figura 3 observamos o perfil de fração mássica por componente e o pH.

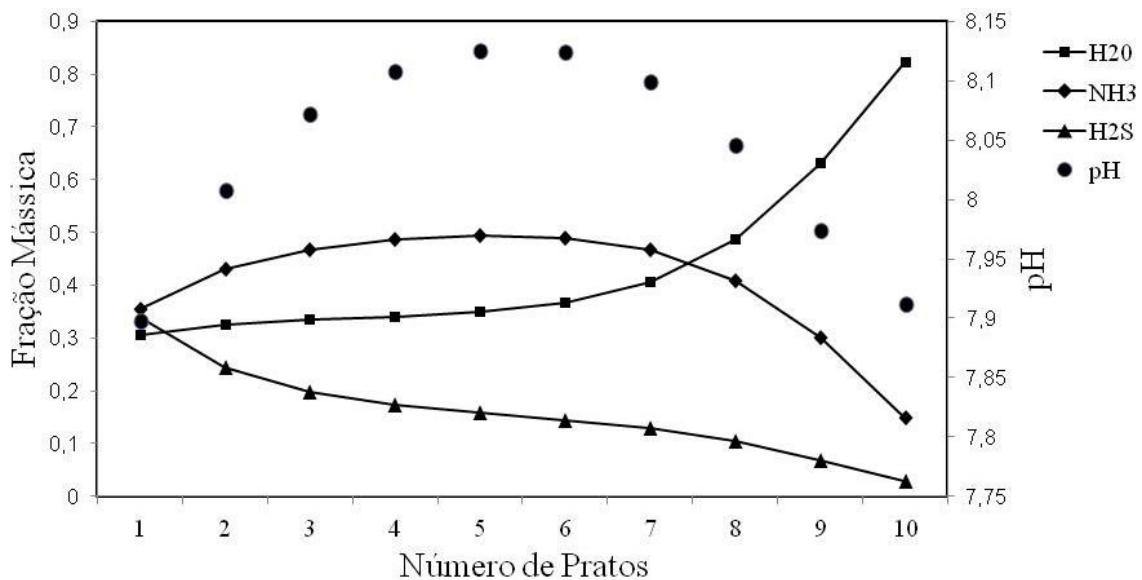


Figura 3 – Perfil de fração mássica por componente e pH do sistema por número de pratos da torre

Com a mesma alimentação dado na Tabela 1, modificando apenas a temperatura de alimentação da corrente de água ácida, foi feita uma análise de sensibilidade, variando a temperatura de 60°C até 100°C, com um incremento de 1° cada, para observar a fração mássica na corrente de topo (saída) de gás ácido.

Observou-se que com o aumento da temperatura de alimentação, a fração mássica dos contaminantes diminuiu na saída da torre, ou seja, com o aumento da temperatura de alimentação é mais difícil retirar os contaminantes pelo topo, e mais difícil ainda retirar o H₂S que teve uma redução considerável na fração mássica com o aumento de temperatura. Segue a Figura 4 com o perfil da saída de topo dos componentes pela influência da temperatura de alimentação de água ácida.

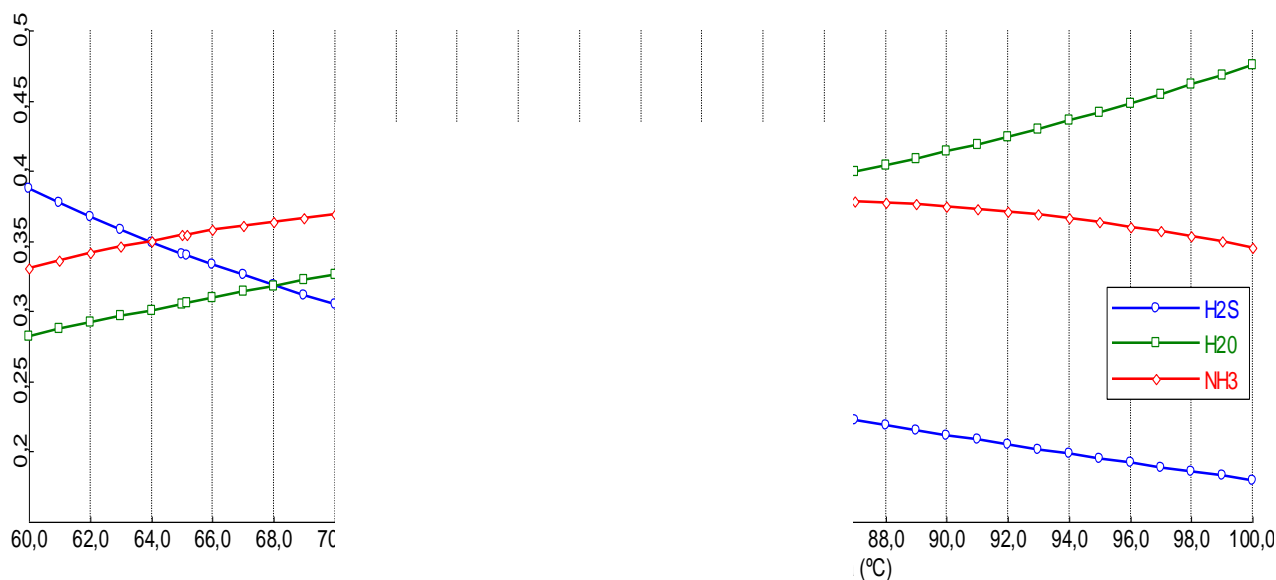


Figura 4 – Perfil de fração mássica por componente e pH do sistema por número de pratos da torre

Um dos parâmetros mais importantes na modelagem de sistemas de águas ácidas é a relação de alimentação de vapor e e da corrente de águas ácidas. Com os dados de alimentação da tabela 1, variou-se a razão de vazões mássicas de vapor por vazão mássica de água ácida, para assim obter razões ótimas de operação. O parâmetro de operação para observação de eficiência da unidade de tratamento de águas ácidas é o fator de remoção de contaminantes, que é definido pela equação a seguir:

$$1 - \frac{w_{saída,i}}{w_{águaácida,i}} \quad (9)$$

onde $w_{saída,i}$ é a vazão mássica em quilogramas por hora (kg/hr) do componente i na corrente de saída do fundo da torre e $w_{águaácida,i}$ é a vazão mássica em kg por hora (kg/hr) do componente i na corrente de de água ácida na entrada da torre; o fator de remoção é dado por componente.

Assim, foram avaliados sistemas com diferentes razões de alimentação, observando a remoção de contaminantes, para assim observar razões ótimas de operação; além de variar os contaminantes da corrente de águas ácidas e observar a influência dos mesmos do fator de remoção de contaminantes.

Na figura 4, foi alimentado a torre com os contaminantes de águas ácidas o NH₃ e o H₂S, observando que com uma razão vapor/água ácida de 0,15, consegue-se obter uma ótima remoção de contaminantes, com a concentração de 13000 ppm de NH₃ e 2500 ppm de H₂S.

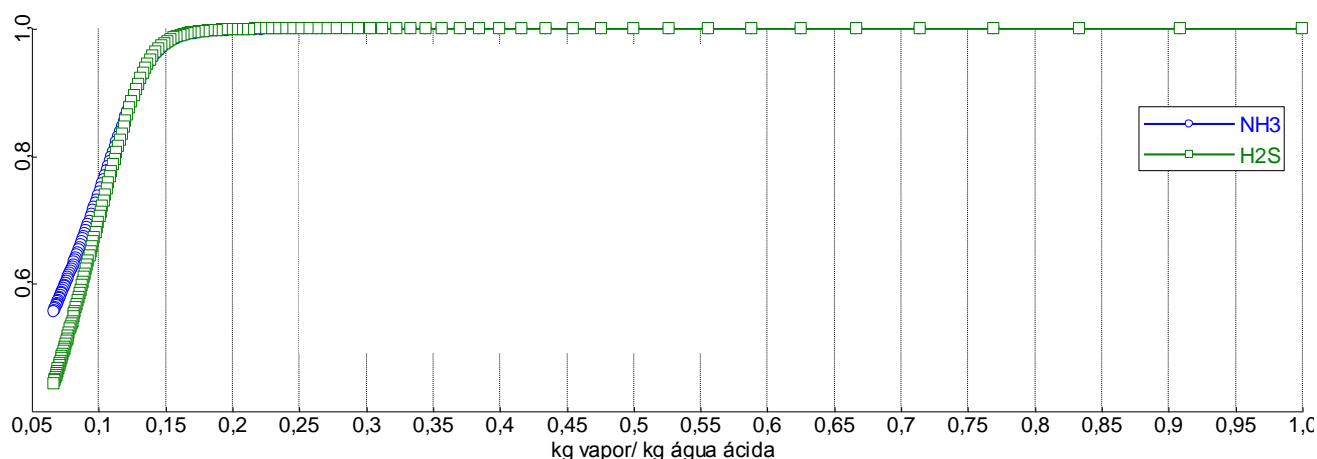


Figura 4 – Remoção de contaminantes por razão entre vapor e água ácida com alimentação de 13000 ppm de NH_3 e 2500 ppm de H_2S

Foi analisado a influência da presença do HCN (ácido cianídrico) na alimentação da torre com água ácida, com a concentração de 100 ppm, sendo observado que para uma remoção de contaminantes ótima é necessário uma razão vapor/água ácida de 0,25, já que o HCN influencia na dificuldade em remoção de contaminantes. Segue na figura 5 a influência do HCN na remoção de contaminantes.

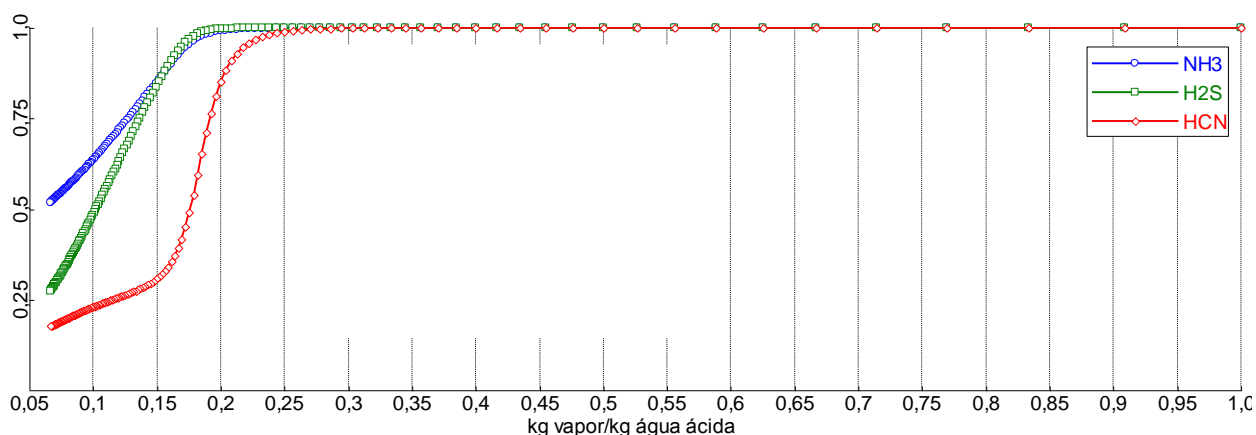


Figura 5 – Remoção de contaminantes por razão entre vapor e água ácida com alimentação de 13000 ppm de NH_3 , 2500 ppm de H_2S e 100 ppm de HCN

Da mesma forma, foi analisado a influência da presença do CO_2 (dióxido de carbono) na alimentação da torre com água ácida, com uma concentração 8000 ppm, sendo observado que para uma remoção de contaminantes ótima é necessário uma razão vapor/água ácida de 0,20, já que o CO_2 influencia diretamente na dificuldade em remoção de contaminantes; entretanto, a saída ótima para o CO_2 é para uma razão de vapor/ água ácida de 0,1 . Além de influenciar na remoção de contaminantes geral, o CO_2 teve uma influência direta na retirada de H_2S quando comparado as figuras 4 e 5, tendo uma remoção baixa de contaminantes até a razão 0,15, onde quando comparado

com os outros gráficos, não ocorre. Outro importante a ser destacado é a facilidade de remoção do CO_2 a baixas razões de alimentação. Segue na figura 6 a influência do CO_2 na remoção global de contaminantes.

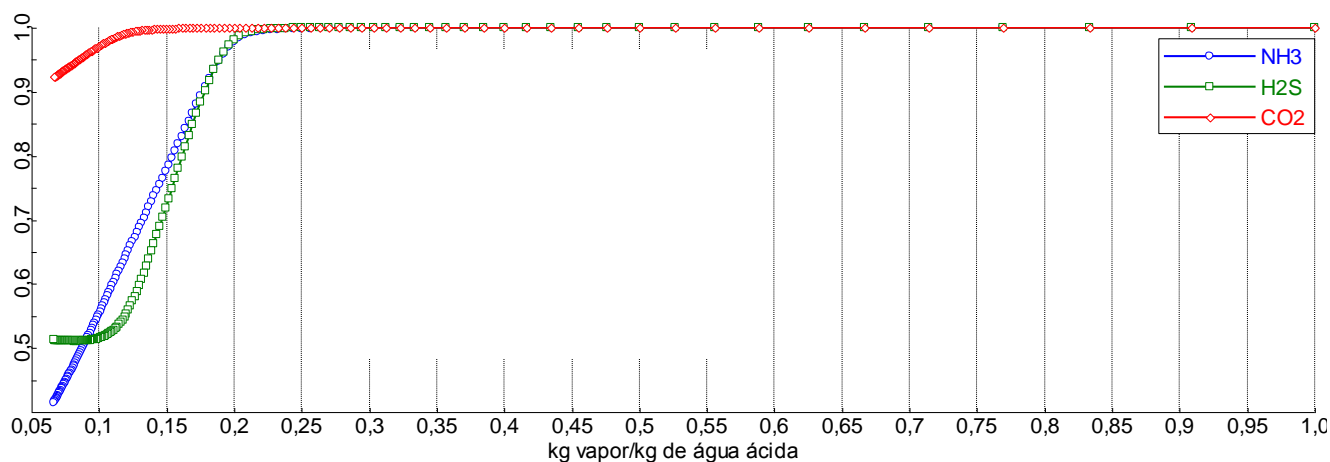


Figura 6 – Remoção de contaminantes por razão entre vapor e água ácida com alimentação de 13000 ppm de NH_3 , 2500 ppm de H_2S e 8000 ppm de CO_2

Na mesma situação, foram alimentados no Aspen Plus[®], com as mesmas condições de operação da tabela 1, todos os componentes: 13000 ppm de NH_3 e 2500 ppm de H_2S e 100 ppm de HCN e 8000 ppm de CO_2 . Desta forma é percebido que uma remoção de contaminantes ótima é necessário uma razão vapor/água ácida de 0,3, logo, quanto maior for a quantidade de contaminantes presentes, mais difícil será em removê-los e maior terá que ser a razão vapor/água ácida para a obtenção de uma remoção de contaminantes ótima. Um parâmetro que foi bastante influenciado com a presença de todos contaminantes foi a remoção do HCN , pois quando comparado com a figura 5, com apenas H_2S e NH_3 , o contaminante se tornou muito mais difícil de se remover na presença do CO_2 . Segue, na figura 7, a influência de todos os componentes na remoção global dos contaminantes:

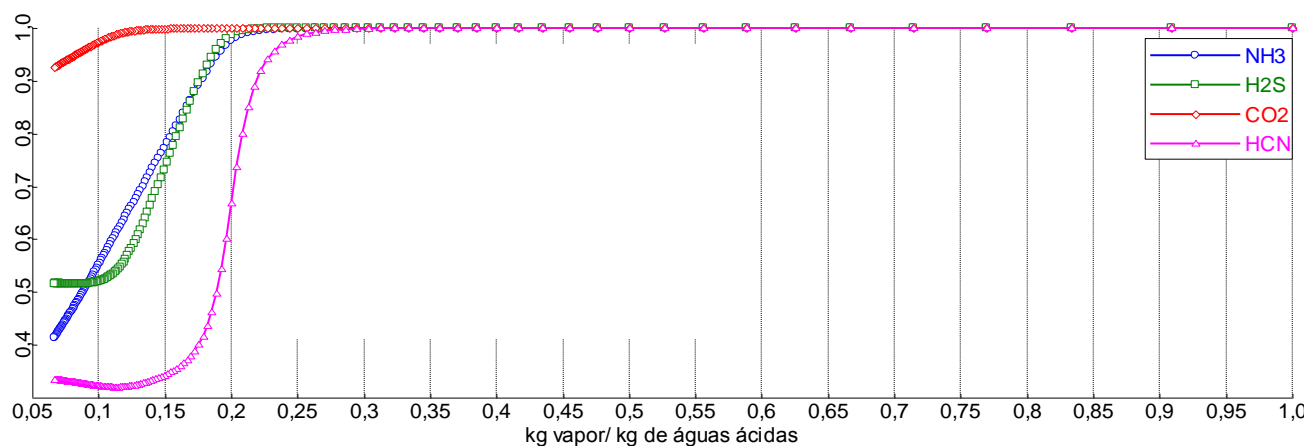


Figura 6 – Remoção de contaminantes por razão entre vapor e água ácida com alimentação de 13000 ppm de NH_3 , 2500 ppm de H_2S , 100 ppm HCN e 8000 ppm de CO_2

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 observado importantes parâmetros de processo, utilizando o software Aspen Plus[®], como a resposta do pH da corrente de águas ácidas como parâmetro de controle de remoção de contaminantes, na influência da temperatura de alimentação da corrente de águas ácidas na saída dos contaminantes, além da influência da razão vapor/água ácida na remoção de contaminantes junto com a presença de outros componentes.

O simulador de processos tem sua importância elevada, pois por meio dele, é possível obter parâmetros de importância no processo real sem ter que comprometer a planta; a utilização de softwares industriais ainda é pouco, entretanto, para conseguir melhor *performance* em plantas industriais, sem comprometer a produção e sem risco inerente, softwares de processo devem ser bastante utilizados.

Referências

- GERBER, L.M.D. Outorga do direito do uso da água, **Revista da Escola de Direito**, Volume 3. Pelotas: Editora EDUCAT – SPAC/UCpel, jan/dez. 2002.
- ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS - ONU, **Declaração Universal dos Direitos da Água**, 1992.
- MIERZWA, J.C., HESPANHOL, I., Água na indústria - Uso racional e reuso. São Paulo, **Oficina de Textos**, 2005.
- BAGAJEWICZ, M.. A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants, **Computers and Chemical Engineering**, Vol. 24, p. 2093-2113. 2000.

- POMBO, F.R., “**Gestão da demanda de água na Indústria de Refino de Petróleo: Desafios e oportunidades de Racionalização**”. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2011.
- 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.
- 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.
- 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, **Petroleum Technology Quarterly**, v 17, n 4, p 83-91, July-August-September. 2012.
- 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, E. P., “**Curso de formação de operadores de refinaria: aspectos ambientais de uma refinaria e respectivas formas de controle**”, Curitiba, PETROBRAS: UnicenP. 2002.
- BRASIL, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA, **Resolução CONAMA Nº 357**, de 17 de março de 2005. Brasília, MMA, 2005a.
- BRASIL, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA, **Resolução CONAMA Nº 54**, de 28 de novembro de 2005. Brasília, MMA, 2005b.
- NUNES, J., “**Estudos, modelagem e simulação de instalações de produção de petróleo no simulador PIPESIM com ênfase na otimização de “Gas-Lift” contínuo**”, Projeto Graduação PRH-29, Vitória, ES. 2008.

Recebido: 09/10/2013

Aprovado: 02/12/2013