

Craqueamento de DEA gasta nas unidades de FCC da Refinaria de Paulínia - REPLAN

1. Sinopse

A DEA, Dietanolamina, é utilizada nos processos de extração de H₂S das frações GLP e Gás Combustível do Petróleo. Na Refinaria de Paulínia, existem 6 unidades de tratamento de DEA, sendo que duas delas tratam GLP e Gás Combustível das unidades de FCC, uma que trata GLP de Destilação e de Coque e as demais tratam somente gás combustível, estando localizadas nas unidades de Coqueamento Retardado e Hidrotratamento de Diesel. Por degradar-se no processo de retificação, é necessário periodicamente, realizar-se descarte parcial do inventário de solução de DEA para destinação final. No passado esta corrente era enviada para diluição de forma bastante lenta no efluente final, dado o seu elevado teor de DQO (Demanda Química de Oxigênio). Por ser um processo lento, acabava-se por estocar elevada quantidade desta solução na Refinaria o que gerava grande preocupação operacional.

Foi estudada, testada e aprovada a técnica de Craqueamento desta solução nos risers das unidades de craqueamento da REPLAN, chegando-se a uma solução rápida de disposição desta solução, sem danos ao meio ambiente.

2. Introdução

A Refinaria de Paulínia dispõe de 6 unidades de tratamento DEA localizadas nas unidades de Craqueamento, Coqueamento Retardado e Hidrotratamento de Diesel. As capacidades de tratamento aparecem na Tabela abaixo:

Unidade	Produto Tratado	Concentração Solução	Vazão circulante de DEA (m3/d)
FCC-1	GLP e Gás Combustível	18-20%p	2400
FCC-2	GLP e Gás Combustível	18-20%p	2400
	GLP	22-25%p	600
Coque-1	Gás Combustível	18-20%p	400
Coque-2	Gás Combustível	18-20%p	400
Hidrotratamento-1	Gás Combustível	18-20%p	80

Tabela 1 – Unidades de Tratamento DEA da Refinaria de Paulínia

Como parâmetros gerais de controle das soluções aquosas de DEA nos tratamentos, são acompanhados os valores de DEA livre, DEA fixa, Formidea, e sólidos em suspensão.

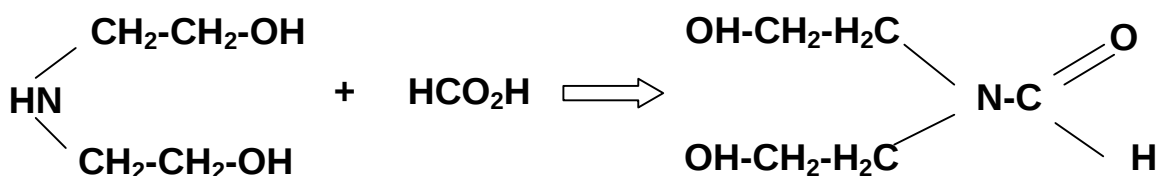
Além dos acompanhamentos principais, quanto à vazão de circulação de solução e concentração de DEA livre, valores que garantirão uma boa remoção do H₂S, o

acompanhamento do processo corrosivo é fundamental para uma boa confiabilidade da unidade e maximização do tempo de campanha sem problemas operacionais críticos.

O processo de degradação da solução DEA ocorre principalmente em decorrência dos seguintes fatores:

1. PARTE QUENTE: Corrosão por DEA degradada;
 - Compostos de degradação da DEA
 - Refervedor;
 - Fundo da torre regeneradora.;
 - Conexões e tubulações.
2. SISTEMA DE TOPO: Corrosão por H_2S , CN^- e contam.;
 - H_2S e CN^- arrastado do FCC propensão ao ataque pelo hidrogênio
 - Topo da regeneradora, condensador e acumulador.

Como exemplo de degradação na torre regeneradora, onde se tem as maiores temperaturas do processo, temos a formação do ácido fórmico:



Para prevenir-se os processos de corrosão, são recomendados:

1. Não operar com solução de DEA degradada. DEA fixa < 8%p e Formidea < 8%p
2. Temperatura de fundo < 128°C (torre regeneradora)
3. Temperatura do vapor < 140°C (reboiler da torre regeneradora)
4. Não operar com deficiência de bandejas ou leito;
5. Manter nível alto refervedor
6. Evitar arraste de água das unidades de FCC
7. Manter pH da solução > 10
8. Utilizar filtros nas soluções de DEA
9. Operar dentro das condições de projeto
10. Controlar teor de H_2S na DEA regenerada entre 0,08 a 0,25% peso

É estimado um descarte mensal médio de solução de DEA para manutenção dos teores de DEA fixa, conforme a Tabela 2 abaixo:

Unidade	GLP (t/mês)	GC (t/mês)	Consumo DEA @ 100% (g/t produto tratado)	Consumo DEA @ 100% (t/mês)	Solução DEA @ 20% gerada (m3/mês)
FCC-1	27750	10800	200	7,7	36,0
FCC-2	33000	12900	200	9,2	42,9
	19500		200	3,9	18,2
Coque-1		7200	200	1,4	6,7
Coque-2		7200	200	1,4	6,7
Hidrotratamento-1		1080	200	0,2	1,0
Total	80250	39180			111,6

Tabela 2 – Geração de DEA gasta nas unidades da Refinaria de Paulínia

3. Desenvolvimento

3.1 Problema Ambiental do descarte de DEA gasta

No passado recente, toda a DEA gerada era destinada para efluente final, sendo armazenada em tanques na Unidade de Tratamento de Despejo Industrial para uma dosagem lenta, já que o valor de DQO (Demanda Química de Oxigênio) da Solução era muito elevado, da ordem de 50000 ppm.

Os problemas decorrentes eram:

- Necessidade de um volume grande de armazenamento
- Necessidade de manutenção dos tanques de armazenamento com o agravamento da redução de estoque disponível.
- Choques no sistema de tratamento devido a alguma variação de controle da vazão de drenagem ou aumento da DQO do efluente normal da refinaria

3.2 Solução para o estoque elevado de DEA gasta

Em função deste problema e também da maior geração de solução de DEA gasta na refinaria, teve-se a idéia de enviar esta solução para craqueamento, sendo analisadas os seguintes pontos:

- Solução sem metais, não levando a danos ao catalisador
- Aumento da concentração e Nitrogênio básico na carga com tendência a leve desativação do catalisador.
- Necessidade de colocação em um ponto frio da injeção da carga ao riser.

A melhor solução proposta para um teste inicial, foi realizada pela REPLAN e o CENPES, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobrás, consistindo da construção de uma

linha rígida entre a descarga das bombas de refluxo de topo da torre regeneradora de DEA e a linha de nafta de coque que vai ao riser.

Uma vez que a bomba de refluxo de topo da torre regeneradora, não pode parar de operar, a injeção de DEA para craqueamento é feita com a outra bomba, isolando-se esta da outra por meio do bloqueio. Desta forma consegue-se operar com uma bomba para o refluxo de topo e outra craqueando DEA quando necessário.

O esquema é mostrado na figura abaixo:

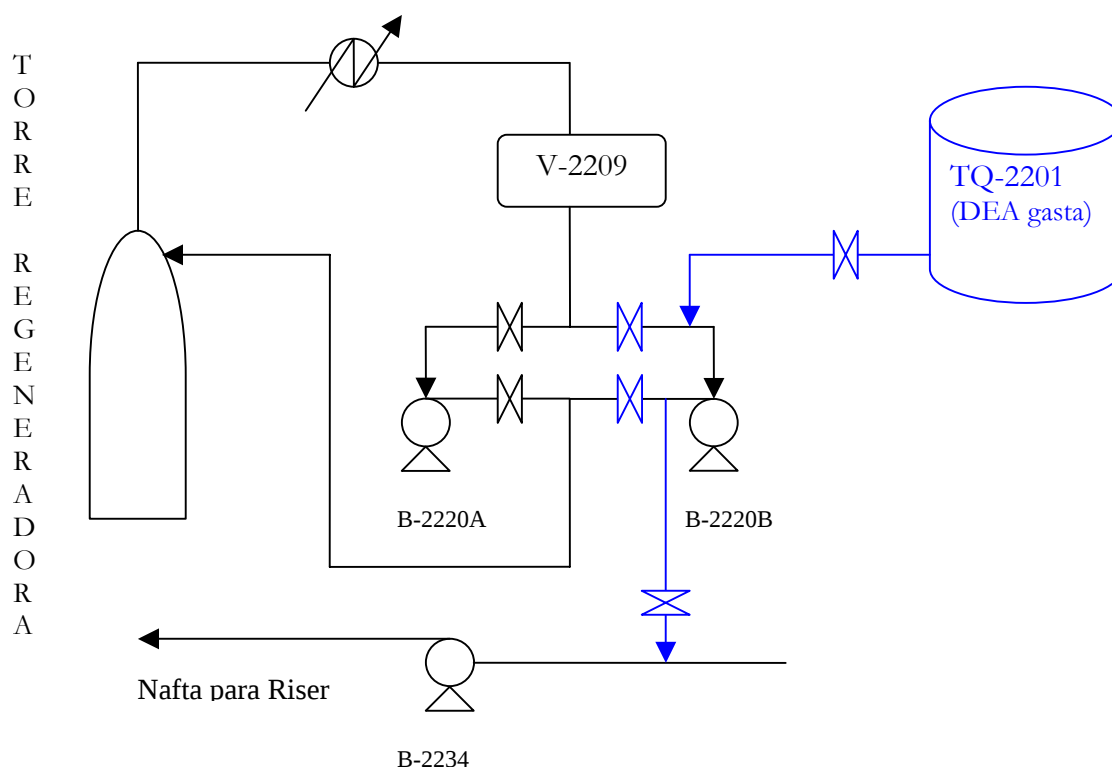


Figura 1 – Alinhamento para craqueamento de DEA gasta na U-220 (FCC-1)
(alinhamento em cor azul)

Um detalhe previsto no intertravamento da unidade, que em caso de trip do sistema de nafta de coque ou mesmo trip geral da unidade, é fechada uma válvula na linha entre a bomba de refluxo de topo e a linha de nafta de coque, impedindo o envio de DEA gasta ao riser em caso de queda da unidade.

Em função do pequeno diâmetro das linhas, de $\frac{3}{4}$ in, a vazão de craqueamento fica limitada pela pressão da bomba de refluxo de topo (próxima de $6,0 \text{ kgf/cm}^2_{\text{g}}$) e as perdas de carga presentes no alinhamento entre a bomba e a linha de nafta de coque ao riser.

Já se constatou que a vazão obtida de craqueamento de DEA gasta, fica próximo de 1 m³/h (24 m³/d). Este valor é facilmente percebido através do decrescimento do nível do tanque de DEA gasta. Em valores percentuais a vazão de craqueamento de DEA corresponde a 0,3% da vazão de carga da unidade (7500 m³/d).

3.3 Influência na conversão da unidade, catalisador e rendimento de produtos

Algumas preocupações levantadas quanto à alternativa de craqueamento de DEA no riser são as seguintes:

- Contaminação do catalisador e desativação
- Queda na conversão e rendimento de produtos da unidade
- Aumento da DQO (Demanda Química de Oxigênio) e teor de amônia na água ácida dos vasos de topos das torres

Quanto à presença de metais como sódio na solução de DEA gasta, é descartada a possibilidade pois toda a solução de DEA da refinaria é preparada com condensado de vapor. O tratamento da água para o sistema de vapor da Refinaria de Paulínia é constituído de cadeias de desmineralização com vasos de resina catiônica, aniônica e mista e também osmose reversa.

Quanto a contaminação do catalisador com nitrogênio básico, esta ocorre, porém em níveis baixos comparados a quantidade de nitrogênio básico presente no gasóleo processado nas unidades que é proveniente de cru de origem da bacia de campos brasileira, com teores de nitrogênio básico da ordem de 1500 ppm.

Cálculos de balanço de massa considerando o craqueamento de 24 m³/d de solução a 20% de DEA gasta em uma carga de gasóleo de 7500 m³/d, levam a um aumento aproximado de 5% no teor total de nitrogênio na carga. Conforme abaixo:

Solução de DEA gasta: 24 m³/d com 27000 ppm de Nitrogênio básico

Carga do Craqueamento: 7500 m³/d com 1500 ppm de Nitrogênio básico

Nitrogênio básico final = $(24 * 27000 + 7500 * 1500) / 7524 = 1581$ ppm

Aumento percentual = $(1581 - 1500) / 1500 * 100\% = 5,4\%$

O catalisador processado na refinaria de Paulínia é o de tecnologia Jade e TOPAZ da Fábrica Carioca de Catalisadores contendo também na sua formulação o regulador de aumento de poros (PRA) que confere maior diâmetro de poros ao catalisador, possibilitando o craqueamento de cargas mais pesadas e com maiores teores de nitrogênio básico.

4. Conclusões

A alternativa adotada de craqueamento de DEA ao riser nas unidades de craqueamento da REPLAN, teve várias vantagens, para a refinaria.

Desde 1998 a refinaria tinha um estoque passivo de aproximadamente 600 m³ de DEA gasta armazenada em diversos pontos da refinaria.

Com a implantação deste processamento, foi possível eliminar todo este passivo e também manter desde então a refinaria praticamente sem estoque de DEA gasta.

Outro ponto importante é que durante as paradas das unidades de craqueamento, todo inventário contaminado é craqueado na unidade que se encontra em operação, não havendo descarte de DEA gasta para o efluente da refinaria.

Também, não foi observado nenhum efeito na conversão das unidades, no rendimento de produtos e também na qualidade da Água Ácida gerada na unidade.

5. Bibliografia

- [1] Dow Ethanolamines “Storage and Handling”, Dow Chem. Co., Out. 2001 (<http://www.dow.com>).
- [2] Dow Chemical Co, Catálogo “Dow Ethanolaminas”, Nov. 2001 (<http://www.dow.com>).
- [3] Oxiten, Boletim Técnico “Detergentes - MEA/DEA/TEA” DT12-10/99

Curriculum Resumido dos Autores

Eng Marcelo Sgarbosa

Gerente de Craqueamento Catalítico da Refinaria de Paulínia – São Paulo – PETROBRAS
Engenheiro Químico graduado pela Universidade Estadual de Campinas. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas.
Especialista em Engenharia de Processamento de Petróleo pela Petrobras.
Experiência Profissional na Refinaria de Paulínia, nas áreas de Acompanhamento de Processo das áreas de Utilidades, Coqueamento Retardado, Qualidade de Produtos e Craqueamento Catalítico

Eng. Pedro Pedrosa Neto

Gerente de Utilidades Industriais da Refinaria de Paulínia – São Paulo – PETROBRAS
Engenheiro Químico graduado pela Universidade Federal de Minas Gerais. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas.
Especialista em Engenharia de Processamento de Petróleo pela Petrobras.
Experiência Profissional na Refinaria de Paulínia, nas áreas de Acompanhamento de Processo das áreas de Craqueamento Catalítico, Automação e Gerência de Craqueamento Catalítico e Utilidades.