

Reuso de Água Ácida Esgotada para lavagem de gases de UFCC

1. Sinopse

Em unidades de craqueamento catalítico, os gases comprimidos de processo, devem ser lavados com a finalidade de não se permitir que cianetos formados no processo catalítico, possam formar sais de cianeto férrico e assim ter problemas de deposição nas paletas dos compressores.

A utilização de água de lavagem que deve ser posta em operação na descarga dos compressores de gases é estimada em relação a um valor de referência, estimado de 3 a 6% em relação à vazão de carga da unidade.

No passado recente, a água que era utilizada era geralmente a água industrial tratada vinda do sistema de utilidades da refinaria.

Foi feito um teste na refinaria para utilização de água ácida esgotada das unidades de tratamento de água ácida para lavagem dos gases de processo. Foi construída uma tubulação com a possibilidade de interligação da unidade de tratamento de água ácida com as linhas de descarga dos compressores.

A conclusão deste teste foi que a utilização da água ácida de tratamento teve duas grandes vantagens:

1. Há uma grande economia de uso de água na refinaria, com menor captação de água no rio. Para a refinaria este ganho foi da ordem de 800 m³/d, em captação e em bombeio de água
2. As taxas de corrosão nos equipamentos da refinaria tiveram uma redução, sendo a explicação para isto, que a água ácida tratada, por ter compostos de enxofre, leva a uma formação de uma película protetora na superfície do metal, dificultando a oxidação do ferro

2. Introdução

As unidades de craqueamento catalítico da Refinaria de Paulínia, dispõe de sistemas de lavagem de gases, para que esta água injetada possa diluir sais formados no processo e diminuir as taxas de deposição e corrosão nos equipamentos da área fria destas unidades.

Por concepção de projeto, na unidade de FCC-1 da Refinaria de Paulínia, a injeção ocorre em dois pontos:

- Antes do resfriador do 1º estágio do compressor de gases
- Antes do 2º estágio do compressor de gases.

A figura abaixo ilustra os pontos de injeção da água de lavagem (em azul):

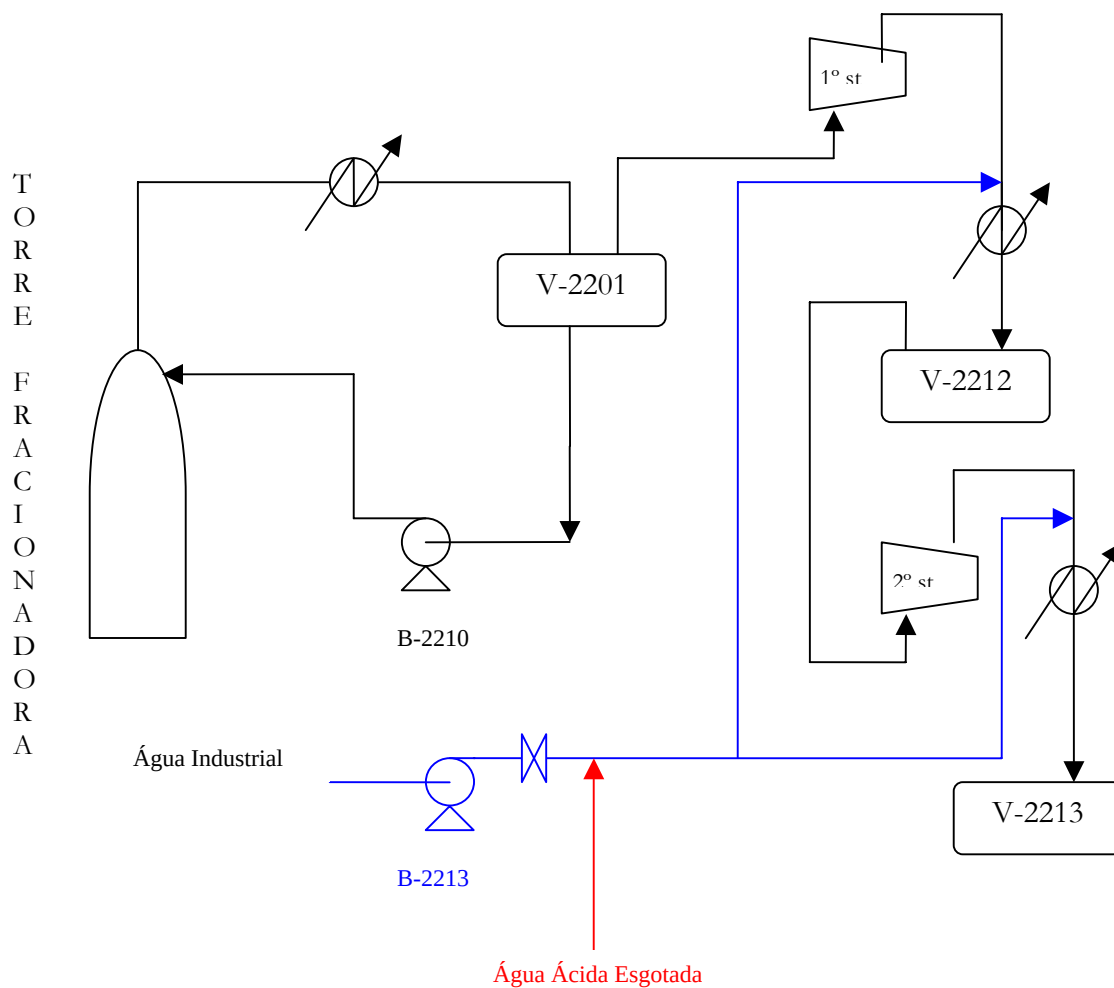


Figura 1 – Injeção de água de lavagem no FCC-1 da Refinaria de Paulínia

A vazão de injeção tem valor estimado, conforme literatura de craqueamento em valores de 3 a 6% em relação à vazão de carga da unidade. Para a unidade de FCC-1 que opera a 7500 m³/d de carga nominal a injeção de água fica entre 225 e 450 m³/d.

Na unidade de FCC-2 a injeção ocorre de forma análoga, contudo há uma pequena diferença em relação à concepção de projeto da unidade de FCC, sendo os pontos:

- Antes do resfriador dos gases da fracionadora principal
- Antes do resfriador da descarga do 1º estágio do compressor de gases

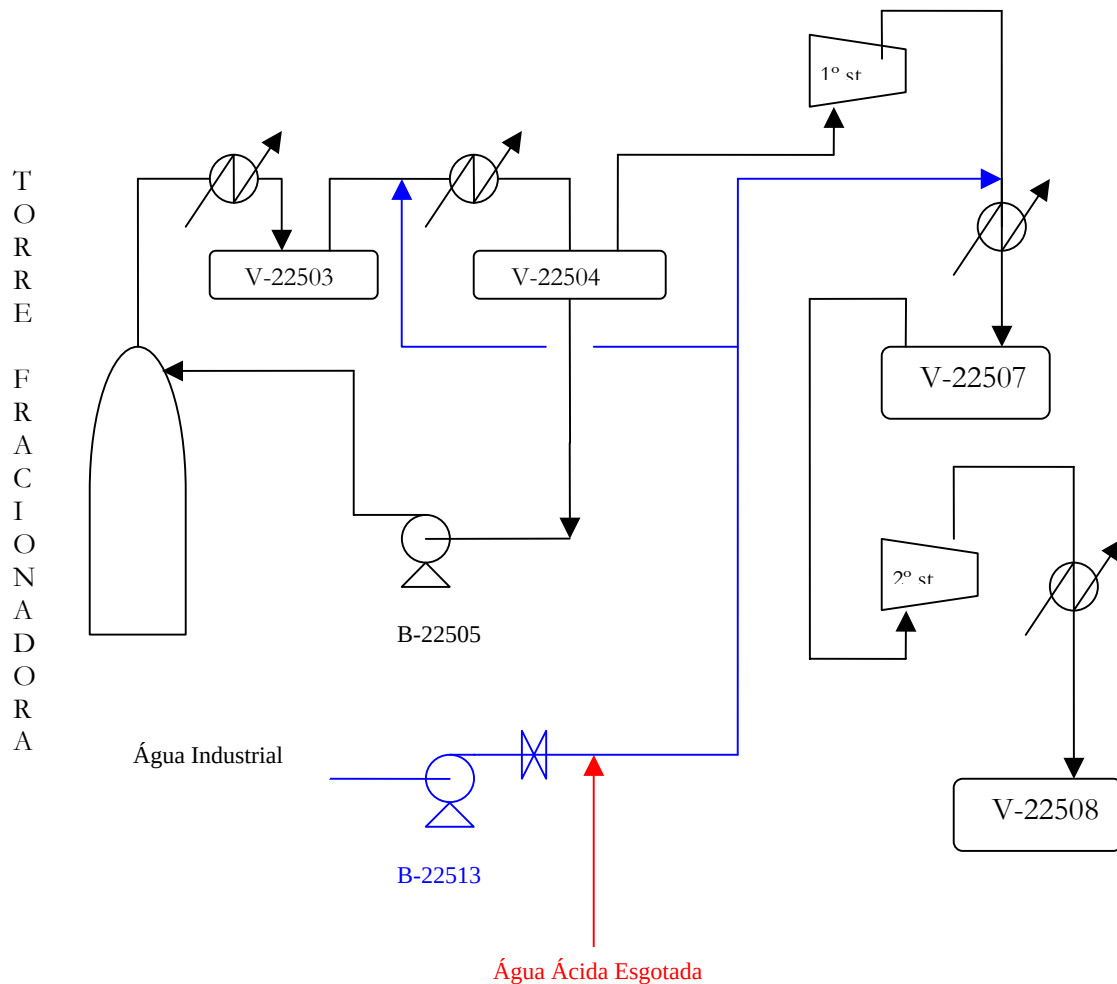


Figura 2– Injeção de água de lavagem no FCC-2 da Refinaria de Paulínia

Como mostrado nas Figuras 1 e 2, foi construído um alinhamento entre a unidade de águas ácidas e a linha de descarga das bombas de água industrial que alimentam os sistemas de lavagem da unidades.

3. Desenvolvimento

A injeção de água ácida esgotada da unidade de tratamento de águas ácidas do craqueamento, teve várias vantagens que passaremos a narrar a seguir.

3.1 Economia de água

Sabendo que toda a água esgotada das unidades de água ácida tem destino as dessalgadoras das unidades de destilação e daí vão ao efluente da refinaria, o retorno de água esgotada ao sistema de lavagem de gases, reduz a vazão de injeção de água industrial na mesma quantidade em que a mesma seria injetada pela bomba de água industrial. A vazão de descarte ao efluente da refinaria é reduzida na mesma quantidade.

Desta forma, o ganho é duplo:

- Redução da vazão de água industrial
- Redução da vazão de descarte ao efluente da refinaria

Considerando-se que o sistema de lavagem de gases opere com vazão de 375 m³/d, considerando-se 5% em relação à carga nominal da unidade. Para ambos os FCC's, o total de água injetada é próximo de 750 m³/d.

Estes valores levam a uma economia em relação ao valor de água captada pela refinaria de 3% aproximadamente.

Em um momento em que no Estado de São Paulo, a oferta de água dos rios está cada vez menor e está sendo negociado o consumo de água com os órgãos ambientais, a redução deste volume é muito considerável.

3.2 Economia de Energia Elétrica

Conforme observado nas Figuras 1 e 2, como a água ácida esgotada é enviada diretamente às linhas de descarga das bombas de água industrial de lavagem de gases, basta fechar o bloqueio de descarga destas bombas e alinhar a água ácida esgotada para o sistema de lavagem de gases. A bomba da unidade de água ácida esgotada faz ambos os serviços: envio de água para o sistema de lavagem de gases ou envio para as dessalgadoras das unidades de destilação, não havendo diferença de consumo de energia entre ambas as situações.

Assim, pelo fato de se parar as bombas de injeção de água industrial, tem-se a economia de energia elétrica de acionamento dos motores destas bombas.

A quantidade de energia elétrica economizada é calculada pela curva de potência disponível destas bombas.

A curva da bomba do FCC-1, é mostrada na Figura 3 abaixo:

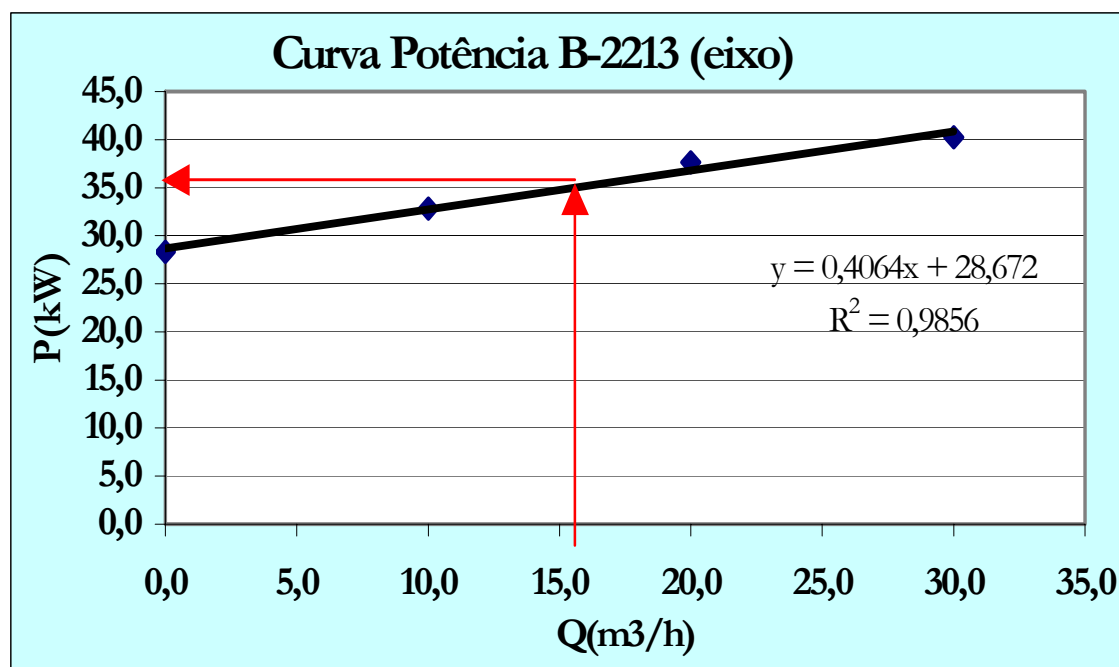


Figura 3 – Curva de Potência – bomba de água industrial do FCC-1 – Refinaria de Paulínia

Para a vazão de 375 m³/d, 15,6 m³/h, a economia de energia elétrica é de 35 kWh/h, de potência no eixo da bomba. Considerando-se ainda que o motor acionador tenha eficiência de 90%, a quantidade de energia economizada passa a ser de 40,7 kWh/h.

Para a outra unidade de FCC, a FCC-2, a potência é um pouco menor, por ter-se uma bomba com menor Head. O valor calculado de energia elétrica é de 36 kWh/h.

Por se ter menor quantidade de água captada no rio e também menor vazão de tratamento, há ainda dois consumos de energia elétrica a serem considerados, que foram calculados conforme o cálculo realizado para o caso da bomba do FCC-1:

Bomba de água de captação do rio – 16,7 kWh/h

Bomba de água industrial na Estação de Tratamento de água – 6,1 kWh/h

A Tabela 1 a seguir mostra em resumo as economias obtidas:

Equipamento	Economia (kWh/h)
Bomba de Captação	16,7
Bomba Estação Trat. Água	9,1
Bomba Água Industrial FCC-1	40,7
Bomba Água Industrial FCC-2	36,0
Total	99,5
	71.600 kWh/mês

Tabela 1 – Economia de Energia Elétrica

Para um valor de energia elétrica da ordem de US\$ 50,00/MWh, a economia mensal obtida com esta medida é de US\$ 3.580.

3.3 Diminuição das taxas de corrosão nos Equipamentos do Craqueamento

Define-se deterioração de um equipamento como sendo a falha em decorrência das condições em que o mesmo trabalha.

A deterioração dos equipamentos tem dois aspectos importantes:

econômico: custos diretos devido substituição das peças deterioradas e custos indiretos devido perda de produto ou paralisação na produção;

segurança: falhas por deterioração podem levar a consequências catastróficas, afetando vidas humanas e o meio ambiente.

O estudo de corrosão em sistemas de craqueamento catalítico, é de longa data. No processo de craqueamento catalítico, ocorre o arraste do monóxido de carbono (CO) do regenerador da unidade, junto com o catalisador ao riser, que será separado no vaso separador, indo juntamente com os gases craqueados para a torre fracionadora principal e desta ao sistema de gases.

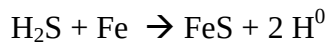
Da reação do CO com o Nitrogênio presente na carga da unidade, é formado o íon Cianeto (CN⁻):



Algumas definições quanto ao processo corrosivo são muito importantes de se saber

- HCN e H₂S, aumentam a solubilidade na água conforme o pH aumenta.
- NH₃ é 200 vezes mais solúvel que o H₂S.
- H₂S corrói o Ferro
- CN⁻ acelera a corrosão do Ferro

Para que o processo de corrosão seja minimizado, deve-se manter um pH da solução aquosa nos equipamentos entre 7,6 e 8,3, pois nesta faixa, a película de FeS formada tem característica protetora e resistente, impedindo a ação do íon cianeto que tem o efeito de acelerar a corrosão do ferro.



Deve-se ter um bom cuidado no controle do pH, pois, se este é maior que 8,3, a película protetora de FeS torna-se porosa, facilitando o ataque do CN^- , conforme a reação abaixo:



É característico onde o processo corrosivo se torna acelerado, o aparecimento de uma coloração azulada, denominada Azul da Prússia, característica do Ferricianeto Férreo ($\text{Fe}(\text{CN})_4^{6-}$).

O agravante deste processo corrosivo, é de que, além de ser destruída a película passivadora de FeS, o ferro fica exposto e o H_2S é regenerado quando ocorre o ataque do íon cianeto, formando o Ferricianeto Férreo.

O Átomo de H^0 formado a partir da reação do Fe com o H_2S , tem grande penetração na estrutura do aço, vindo a causar alguns processos corrosivos como:

- Trinca longitudinal
- Trinca Transversal
- Empolamento por Hidrogênio
- Fissuração por Hidrogênio

Para um bom controle da corrosão na Área Fria das Unidades de Craqueamento, como acabamos de expor, algumas ações devem ser feitas como:

- Reduzir H_2S e Cianetos da carga;
- Manter água de lavagem de gases na faixa de 4% a 6% em relação à carga;
- Injeção de inibidores de corrosão;
- Utilização de Peróxido de Hidrogênio;
- Reuso da água retificada da unidade de tratamento de água ácida por conter H_2S , que levará a formação de película protetora de FeS.

Na unidade de FCC-1 da REPLAN foi montado, com o apoio do CENPES- Centro de Pesquisas da Petrobrás, um sistema de monitoração da permeação de hidrogênio.

Uma maneira de monitorar o crescimento dos defeitos é o de se proceder à leitura contínua da quantidade de hidrogênio que permeia a parede do equipamento.

Trabalhos publicados relacionam de forma proporcional, o trincamento do aço carbono com a quantidade de hidrogênio que permeia o aço carbono.

O Sistema de monitoração se baseia no princípio da célula desenvolvida por Devanathan e na Multitest desenvolvida pelo CENPES.

A Figura 4 abaixo mostra uma foto da célula multitest desenvolvida pelo CENPES em conjunto com a Refinaria de Paulínia:

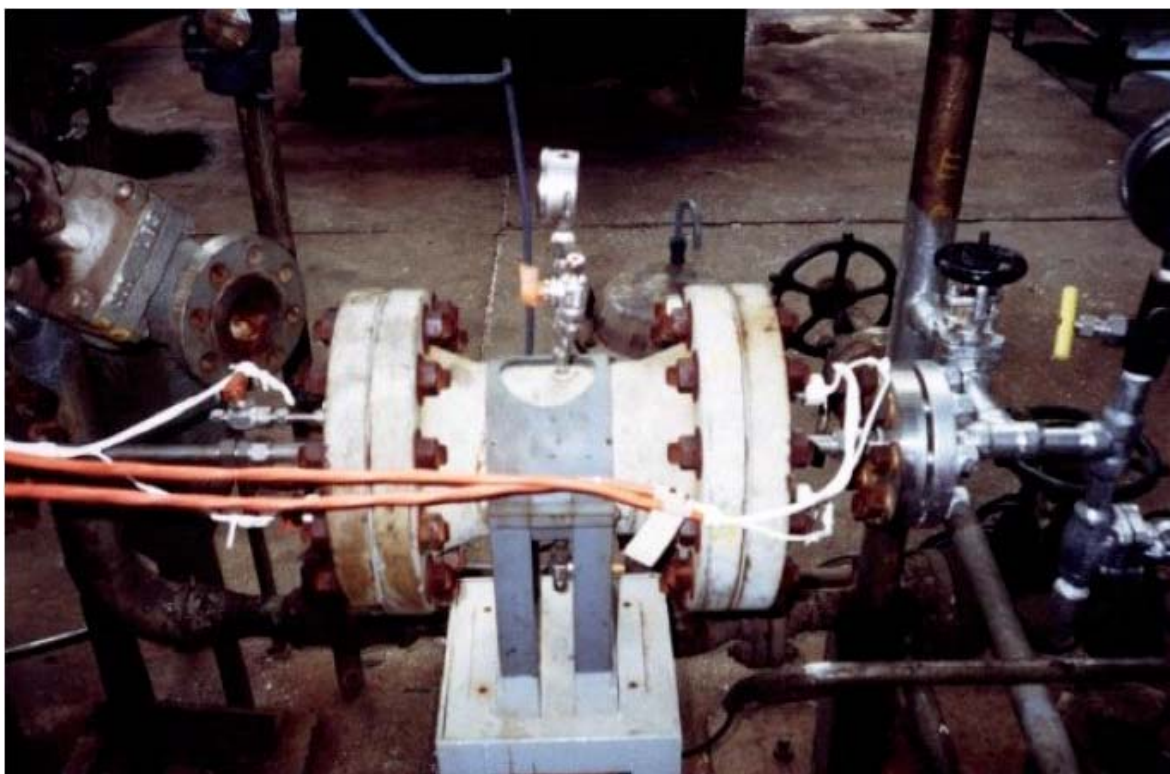


Figura 4 – foto da célula Multitest desenvolvida pelo CENPES e Refinaria de Paulínia

Foi feito um teste na Refinaria de Paulínia com a célula Multitest, tendo demonstrado que quando a injeção de água de lavagem é feita com água ácida esgotada, na vazão de 4% em relação à carga, a taxa de permeação de hidrogênio permanece abaixo de 1 microA, valor considerado como referência conforme avaliação do CENPES.

Foi observado também que durante um mês de teste, ao se retirar a água ácida esgotada do sistema e voltar a operar com água industrial, a taxa de permeação do hidrogênio cresce sensivelmente.

A Figura 5 abaixo ilustra um perfil típico do monitoramento da taxa de permeação de hidrogênio, num período de aproximadamente um mês: Verifica-se (por motivos diversos) que a taxa de permeação oscilou em momentos de proteção e momentos de aumento da permeação, que coincidiam com os momentos que não estávamos reutilizando a água ácida esgotada e sim a água industrial.

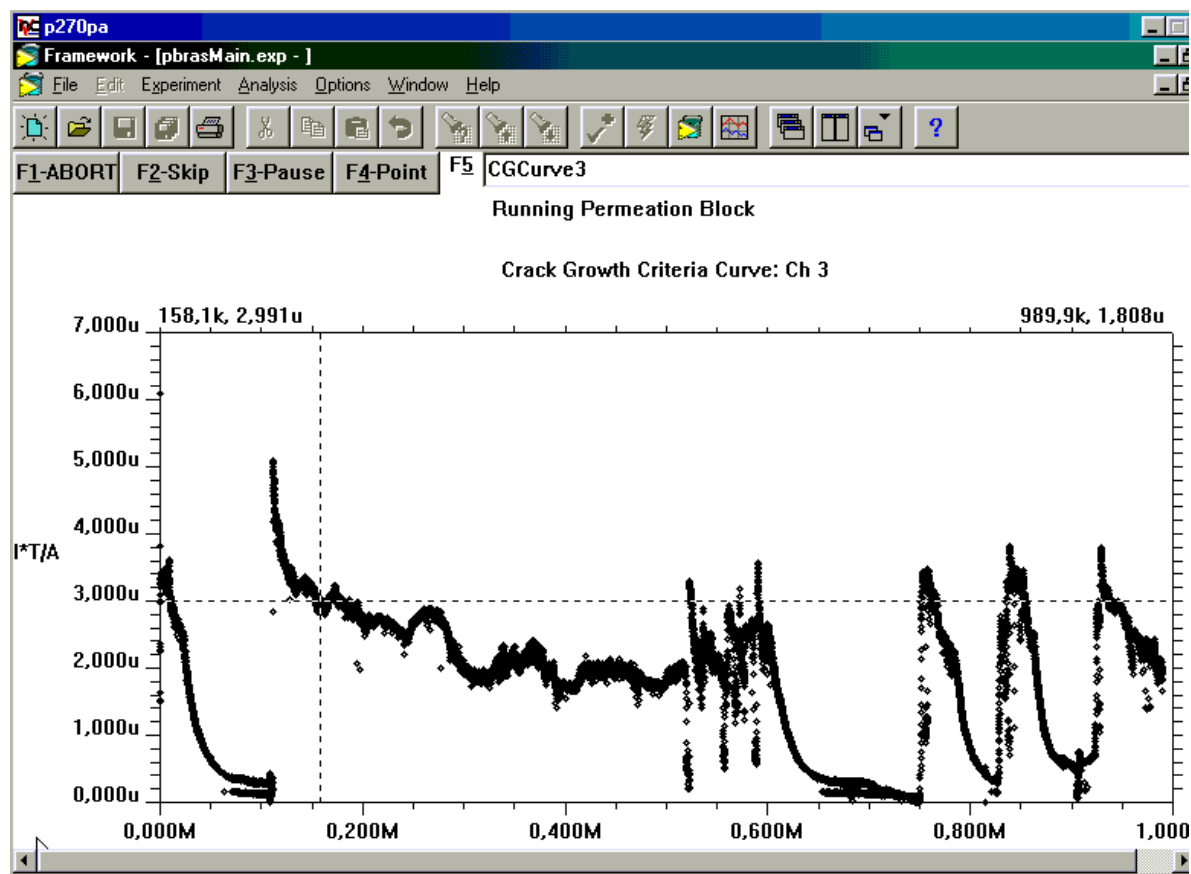


Figura 5 – valores de permeação de Hidrogênio relatados pela célula Multitest

No passado, já houve na unidade de FCC-1, a troca de vários equipamentos, devido a fissuração induzida por Hidrogênio. Além de ser muito cara a substituição destes equipamentos, tem se processado petróleos com elevado teor de nitrogênio básico o que influi diretamente na maior concentração de Cianetos nos gases da área fria.

O uso de água ácida de lavagem de forma contínua em um percentual em relação à carga da unidade, leva a uma boa proteção dos equipamentos pela garantia da estabilidade do filme protetor de FeS, reduzindo os danos nos equipamentos.

4. Conclusões

A utilização de água ácida esgotada para os sistemas de lavagem de gases tem apresentado na Refinaria de Paulínia, ganhos relacionados a Confiabilidade Operacional pelo melhor controle das taxas corrosivas na área fria. Ganhos em relação à menor captação de água bruta para alimentação da refinaria, em função do reuso da água ácida esgotada. Ganhos também de economia de energia elétrica pelo menor numero de bombas ligadas ou operando com menores vazões de bombeamento.

5. Bibliografia

- [1] Trabalho de destaque Refinaria de Paulínia 2006 - Proposta de melhoria de eficiência para novas unidades de água ácida de duplo estágio. Mauricio Issao Sugiyama/REPLAN/OT
- [2] Trabalho de destaque Refinaria de Paulínia 2002 - Redução do consumo de água e da vazão de efluentes através do gerenciamento das fontes e reutilização de águas - a experiência da Refinaria de Paulínia. Luiz Tadeu Furlan/REPLAN/SMS

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.

Tec. Maurício Fonseca

Técnico de Manutenção de Equipamentos da Refinaria de Paulínia – São Paulo – PETROBRAS.
Técnico em Mecânica com especialização em Inspeção de Equipamentos.
Trabalha atualmente como Técnico de Planejamento de Manutenção de Paradas de Unidades Operacionais da Gerência de Planejamento de Manutenção