

OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE TRATAMENTO DE BENZENO DA AÇOMINAS (1)

Edgard de Azevedo Rubim (2)
Evandro de Freitas Moreira (3)
Masashi Aona (4)

RESUMO

São apresentados o histórico e o fluxo operacional da Usina de Óleo Leve, enfatizando as melhorias principais e os resultados obtidos no sistema de tratamento de benzeno com menor custo de produção e sem prejudicar as qualidades dos produtos.

-
- (1) Contribuição Técnica para o I Encontro de Carboquímica da ABM
 - (2) Membro da ABM - Técnico Químico da Seção de Produtos Carboquímicos - SPCQ.
 - (3) Membro da ABM - Técnico Químico da Divisão de Metalurgia da Redução e Carboquímicos - DMRC
 - (4) Membro da ABM - Técnico Químico - Autônomo - Prestando assistência técnica na área carboquímica.

1.0 - INTRODUÇÃO

Na coqueificação do carvão mineral são gerados 3 produtos essenciais: Coque, utilizado como combustível e redutor na obtenção do gusa, nos altos fornos. Alcatrão, reprocessado para obtenção de piche, antraceno, creosoto, nafaleno, etc... destinados à venda. GCO, gás de coqueria, que após limpo, retirando amônia no processo Phosam e óleo leve na Usina de Óleo Leve, é utilizado como combustível em toda a usina.

O óleo leve contém cerca de 420 produtos conhecidos e apenas 3 produtos (benzeno, tolueno e xileno) são comercializados por obterem maiores volumes representativos, sendo que o benzeno contribui com índice de 65%.

Para obtenção do benzeno refinado a partir do óleo leve são utilizados processos de destilação e lavagem ácida ou hidrogenação. No processo de destilação, os produtos são aquecidos e separados nas torres de fracionamento, utilizando as características físicas de cada produto, tais como o benzeno com ponto de ebulição de 80,13°C, o tolueno com 110,6°C e p-m-o xileno de 138,3 a 144,4°C. E no processo de lavagem ácida o produto sofre uma reação química com ácido sulfúrico para eliminar impurezas, enquanto que na hidrogenação, o produto sofre uma transformação submetido a elevadas pressões e temperaturas.

Na AÇOMINAS, os equipamentos instalados foram projetados com processos semelhantes à USIMINAS, que são basicamente de destilação e lavagem ácida.

Enfocam-se as principais melhorias desenvolvidas no sistema de lavagem ácida, ou seja, sistema de tratamento de benzeno, resultando em menor consumo de ácido sulfúrico e caminhando para a otimização do sistema.

2.0 - DESENVOLVIMENTO

2.1 - CONSIDERAÇÕES SOBRE FLUXO DE PRODUÇÃO⁽²⁾ (FIGURA - 1)

2.1.1 - SEÇÃO 100/150 - SISTEMA DE ABSORÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ÓLEO LEVE

O óleo leve contido no GCO (gás de coqueria) é absorvido com o óleo desbenzolizado na torre de absorção (TW-104/105) e em seguida, após aquecido, é separado no topo da torre estripadora (TW-151). O óleo desbenzolizado da base da torre TW-151 retorna à torre de absorção fechando o círculo do processo de absorção e recuperação.

2.1.2 - SEÇÃO 200 - SISTEMA DE FRAÇÃO AROMÁTICA E BENZOL CRU

O óleo leve obtido no sistema anterior é alimentado na torre TW-201 sendo que as frações mais leves, denominadas FA - frações aromáticas (butano, pentano, mercaptanas, ciclohexano, ciclopentadieno, dissulfeto de carbono, etc...), são separadas no topo desta coluna e as frações mais pesadas, chamadas de OR-1 - óleo residual nº1 (benzofuran, indeno, naftaleno, quinolina, mesitileno, etc...) são separadas na base da torre TW-202. A fase intermediária, BC-benzol cru, é obtida no topo da TW-202, constituindo os produtos de maior importância (benzeno, tolueno e xileno).

2.1.3 - SEÇÃO 300 - SISTEMA DE TRATAMENTO DE BENZOL CRU

O benzol cru é tratado com ácido sulfúrico nos reatores, eliminando, em grande parte, as impurezas tais como hidrocarbonetos insaturados, compostos nitrogenados, oxidados e sulfonados e, em seguida, é neutralizado com hidróxido

de sódio e lavado com água, originando o benzol cru lavado-BCL.

2.1.4 - SEÇÃO 320 - SISTEMA DE SUPER-NEUTRALIZAÇÃO

O benzol cru lavado é decomposto termicamente na torre TW-321 e neutralizado com hidróxido de sódio a quente, retirando os compostos dialquil ester-sulfonato e sulfetos, obtendo-se o benzol cru neutro - BCN.

2.1.5 - SEÇÃO 400 - SISTEMA DE BENZENO PURO

O benzol cru neutro é destilado na torre TW-401 separando o benzol bruto no topo e TXN (tolueno, xileno e nafta) na base. O benzol bruto é retificado na torre TW-402, separando o benzol solvente - BS no topo e benzeno puro-BP na base.

2.1.6 - SEÇÃO 350 - SISTEMA DE TRATAMENTO DE BENZENO PURO

O benzeno puro é novamente lavado com ácido sulfúrico reduzindo as impurezas tais como tiofeno e compostos de enxofre. Em seguida é neutralizado com hidróxido de sódio e lavado com água, originando benzeno puro lavado - BPL.

2.1.7 - SEÇÃO 450 - SISTEMA BENZENO REFINADO

Na torre TW-451, o sulfonato de ester é decomposto, termicamente, formando SO_2 (dióxido de enxofre), H_2S (gás sulfídrico) e "S" (enxofre livre) e neutralizado com hidróxido de sódio a quente. Após eliminados estas impurezas que formam a corrosão, o produto passa-se a denominar benzeno refinado - BR, com tiofeno menor que 1 ppm e enxofre total menor que 2 ppm, sendo de qualidades semelhantes ou até

superiores à de origem petroquímica.

2.1.8 - SEÇÃO 500 - SISTEMA TOLUOL, XILOL e NAFTA

O TXN (toluol, xilol e nafta) obtido na base da torre TW-401 é alimentado na torre TW-501, obtendo no topo o toluol bruto que é retificado na torre TW-502 obtendo o toluol solvente - TS no topo e tolueno industrial na base. O produto da base da torre TW-501 (XN-xilol e nafta) é alimentado na torre TW-503, onde são obtidos o xileno industrial no topo e nafta (OR-2, óleo residual - 2) na base.

2.2 - HISTÓRICO OPERACIONAL

A Usina de Óleo Leve foi implantada em 3 etapas.

Na primeira etapa, entrou em operação apenas o sistema de absorção e recuperação de óleo leve, no dia 27 de fevereiro de 1985, junto com o início de operação da coquearia. (Bateria-1).

Na segunda etapa, após concluída as montagens dos equipamentos, entrou em operação, no dia 02 de novembro de 1985, apenas algumas partes das unidades de refinação (sistema FA-BC, sistema de tratamento de BC, sistema de super neutralização, sistema BP e sistema TXN) produzindo apenas benzeno para nitração. Após um mês de operação desta etapa, foram feitas melhorias no sistema de tratamento de BC, passando o fluxo de ácido em contra-corrente alternada para contra-corrente contínua, tipo cascata, sendo que as razões que levaram a executar estas melhorias foram:

- . Excessivo consumo de ácido sulfúrico operando a 50% de sua capacidade nominal.
- . Tornar o sistema com pressão e vazão constantes, ao ponto

de não necessitar do controlador de pressão PIC - 321, responsável pela alimentação do sistema de super - neutralização, devido sua danificação e a falta de sobressalentes.

- . Evitar perda de produtos (baixo rendimento).
- . Simplificar as operações do sistema, automatizando-a, integralmente.

A terceira etapa, dotada de sistemas de tratamento de benzeno puro e sistema de benzeno refinado, complementando toda a unidade de refinação, entrou em operação em abril de 1987, para a produção de benzeno refinado.

Dando seqüência ao fluxo de ácido em contra- corrente contínuo foram também feitas melhorias, objetivando:

- . Evitar a redução da concentração de ácido, grau-2
- . Evitar corrosão nos equipamentos auxiliares.

2.3 - PRINCIPAIS MELHORIAS

2.3.1 - ÁCIDO EM CONTRA-CORRENTE NO SISTEMA DE TRATAMENTO DE BENZOL CRU - (FIGURA - 2)

- INSTALAÇÃO ANTERIOR

O benzol cru é alimentado no reator VE-301, dotado de misturador, seguindo ao separador VE-311. Após a separação por decantação, o benzol lavado flui pelo topo do VE-311 seguindo para VE-302, VE-312, VE-303, VE-313, VE-304 e VE-314 no sentido de fluxo ascendente.

O ácido sulfúrico novo (conc.98%) grau-1 é adicionado no VE-304, seguindo para VE-314 e separado. O ácido usado flui pela base, depositando no tanque VE-383.

Os ácidos usados (conc.73%) grau-2, proveniente do sistema de tratamento de benzeno puro, são adicionados nos reatores VE-303 e VE-302, simultaneamente, e após separados nas bases dos VE-313 e VE-312, são depositados também no tanque VE-383.

O ácido usado (conc.55%) grau-3 do tanque VE-383 é alimentado no reator VE-301 e separado no VE-311, fluindo pela base como resíduo ácido (conc.50%), sendo descartado no bota-fora.

Neste sistema, o ácido é reutilizado três vezes consecutivas.

- INSTALAÇÃO ATUAL

O benzol cru é alimentado no reator VE-301, seguindo o fluxo similar, ascendente, até o VE-314.

O ácido usado (conc.77%) grau-2, proveniente do sistema de tratamento de benzeno puro, é adicionado no VE-304 e separado no VE-314 pela base e transformado em ácido usado (conc.64%) grau-3. É alimentado diretamente no VE-303, seguindo o fluxo descendente para o VE-313, obtendo ácido usado (conc.52%) grau-4. É realimentado, diretamente, no VE-302 seguindo para o VE-312, obtendo ácido usado (conc. 47%) grau-5. É realimentado, diretamente, no VE-301 e separado no VE-311 como resíduo ácido com conc.40%, sendo descartado no bota-fora.

Neste sistema, o ácido é reutilizado cinco vezes consecutivas, existindo ainda a possibilidade de alimentar ácido novo no VE-304 e ácido usado grau-2 no VE-303, como reforço, quando necessário.

- RESULTADOS OBTIDOS

. Melhor performance com reaproveitamento do ácido usado,

conforme figura 3.

- . Não utilização do tanque intermediário VE-383 e bombas PU-383 A/B, podendo deslocá-los para outras atividades.
- . Menor perda de produto (melhor rendimento) e operação simplificada (sistema totalmente automático)
- . Vazão e pressão constantes no sistema

2.3.2 - VAZÃO E PRESSÃO CONSTANTES NO SISTEMA DE SUPER - NEUTRALIZAÇÃO - (FIGURA - 4)

- INSTALAÇÃO ANTERIOR

O benzol cru lavado, produzido no sistema de tratamento de B.C., é enviado para o tanque decantador e separador de água VE-318. Mantendo-se o tanque pressurizado, o produto segue para o controlador de pressão PIC-321 para a normalização de pressão, e conseqüentemente de vazão, sendo, a seguir, succionado pela bomba PU-321 para alimentar a torre TW-321.

- INSTALAÇÃO ATUAL

O benzol cru lavado (BCL), produzido no separador VE-317, é alimentado diretamente na torre de superneutralização TW-321, devido ao sistema anterior apresentar vazão e pressão constantes.

- RESULTADOS OBTIDOS

- . Desnecessidade do controlador de pressão PIC-321.
- . Deslocamento de funções da bomba PU-321, como reserva das bombas PU-322 e PU-323, do próprio sistema, aumentando a segurança do índice operacional.

. Deslocamento de funções do tanque VE-318 para tanque se parador de água e óleo leve, e também alimentador inter mediário do sistema de FA-BC.

2.3.3.- FLUXO DE CAPTAÇÃO DE ÁCIDO GRAU-2 NO SISTEMA DE TRATAMENTO DE BENZENO PURO - (FIGURA - 5)

- INSTALAÇÃO ANTERIOR

O fluxo de benzeno puro inicia-se com a alimentação no reator VE-351 e separação no tanque VE-361, pela parte superior, onde é novamente tratado com ácido no reator VE-352 e separado no VE-362, pela parte superior, que após neutralização e lavagem, obtém-se o benzeno puro lavado(BPL).

O ácido sulfúrico novo (conc.98%) grau-1 é alimentado simultaneamente nos reatores VE-351 e VE-352 e separados nas bases dos respectivos tanques VE-361 e VE-362. Os ácidos usados, denominados grau-2, são depositados no tanque inter mediário e de segurança VE-382, que serão alimentados no sistema de tratamento de benzol cru.

O óleo ácido decantado e separado do ácido usado grau 2 é transferido por nível de transbordo ao tanque VE-319 para posterior retorno ao tanque alimentador de benzol cru, VE-203 A, B e VE-204 B.

- INSTALAÇÃO ATUAL

O benzeno puro e o ácido, possuem os mesmos fluxos da instalação anterior. Somente as drenagens de ácido usado grau-2 dos separadores VE-361 e VE-362 são direcionadas para o tanque VE-383 (inclusão) e deste, para a alimentação no sistema de tratamento de benzol cru.

- RESULTADOS OBTIDOS

- . Reutilização do tanque VE-383 e bombas PU-383 A,B no circuito deste sistema, melhorando as condições ambientais de trabalho.
- . Deslocamento das funções do tanque VE-382 (subterrâneo) para uso exclusivo de drenagens, evitando a diluição da concentração de ácido grau-2, e possibilitando o envio de óleo ácido e o ácido usado drenado diretamente ao reator VE-301 ou VE-302, conforme as concentrações drenadas.
- . Paralizado o recebimento de óleo ácido no tanque VE-319, evitando corrosão neste tanque e nos equipamentos concernentes PU-319 A, B e VE-203 A, B e VE-204 B.
- . Menor consumo de ácido e conseqüentemente menor geração de resíduo ácido, conforme ilustração abaixo, figura 6.

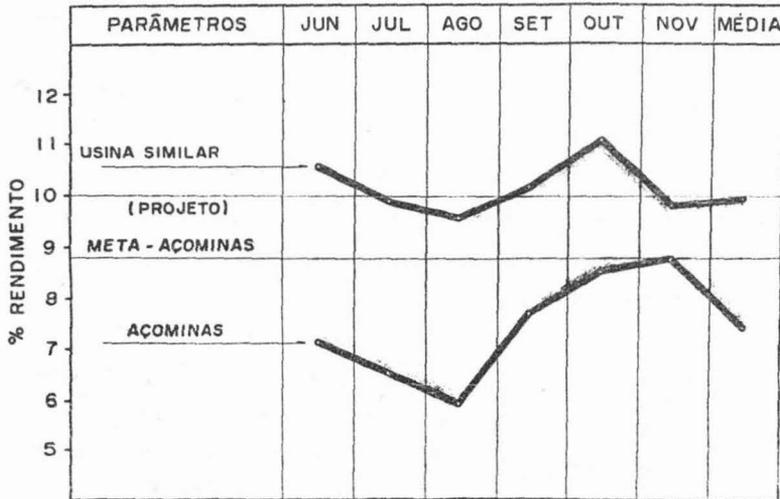
RESULTADOS OBTIDOS EM 1987:

Fig.6 - Consumo de ácido sulfúrico/óleo leve destilado

3.0 - CONCLUSÃO

Um levantamento de rendimentos, feito no período de junho a novembro de 1987 com a operação integrada, produzindo benzeno refinado, apresentou índice médio de consumo de ácido sobre óleo leve destilado de 7,4%, quando a própria especificação da planta, e confirmada nas instalações similares, apontam índices médios na ordem de 10%.

Significa que a otimização no sistema de tratamento da AÇOMINAS possibilitou a redução de 26% no consumo de ácido sulfúrico, equivalente a 320 t/ano (CZ\$3.200.000,00/ano, custo de abril/88). Isto, sem considerar os benefícios operacionais que as melhorias trouxeram.

Para que a otimização dos sistemas seja complementada, como um todo, é necessário prosseguir nas investigações e estudos técnicos, dentre as quais destacam-se:

- . Substituição do hidróxido de sódio pelo hidróxido de amônio.(1)
- . Diminuição do dissulfeto de carbono no benzol cru.(1)
- . Direcionamento do equilíbrio químico na reação do ácido com tiofeno.(1)
- . Reciclagem do ácido sulfúrico a partir do resíduo-ácido.

4.0 - BIBLIOGRAFIA:

- 1 - Chairman, H.H. Lowry - Chemistry of coal utilization, volume II, U.S.A, 1945.
- 2 - Engineering ship Building Co, Ltd - Operation Manual, Light Oil Recovery & Distillation plant, AÇOMINAS - Ouro Branco - MG - Julho/1979.

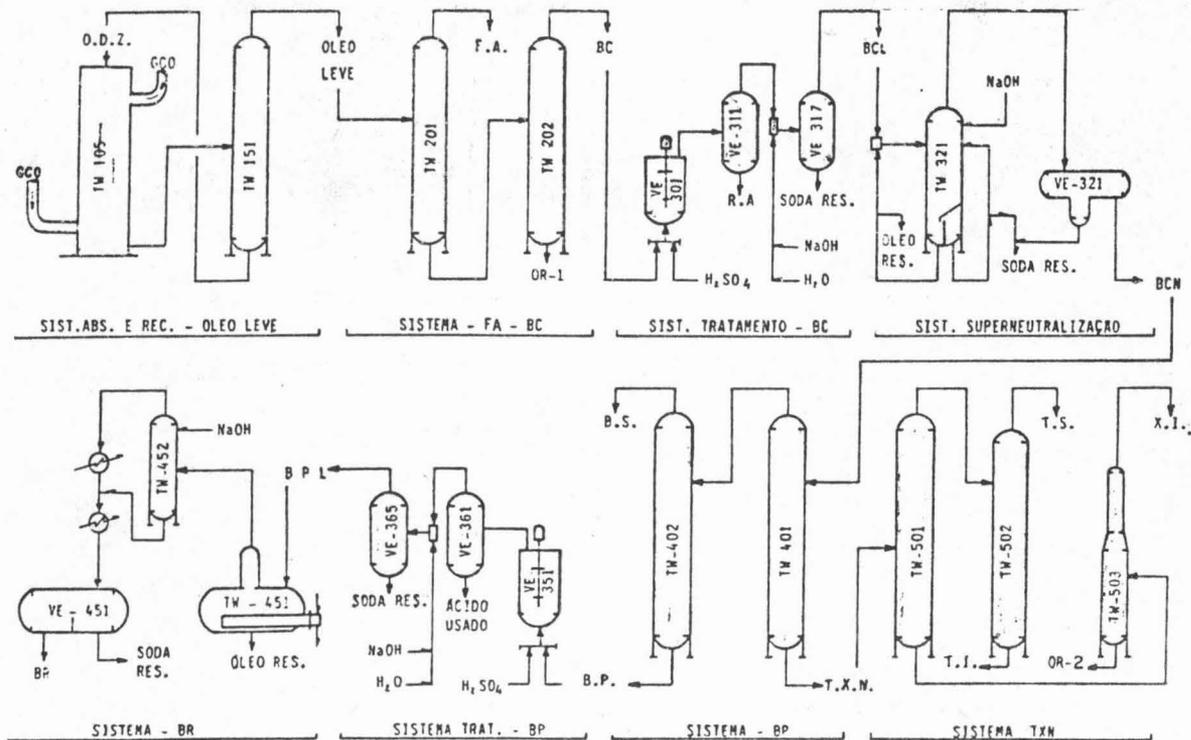


FIG.1- FLUXO DE PRODUÇÃO DA USINA DE ÓLEO LEVE

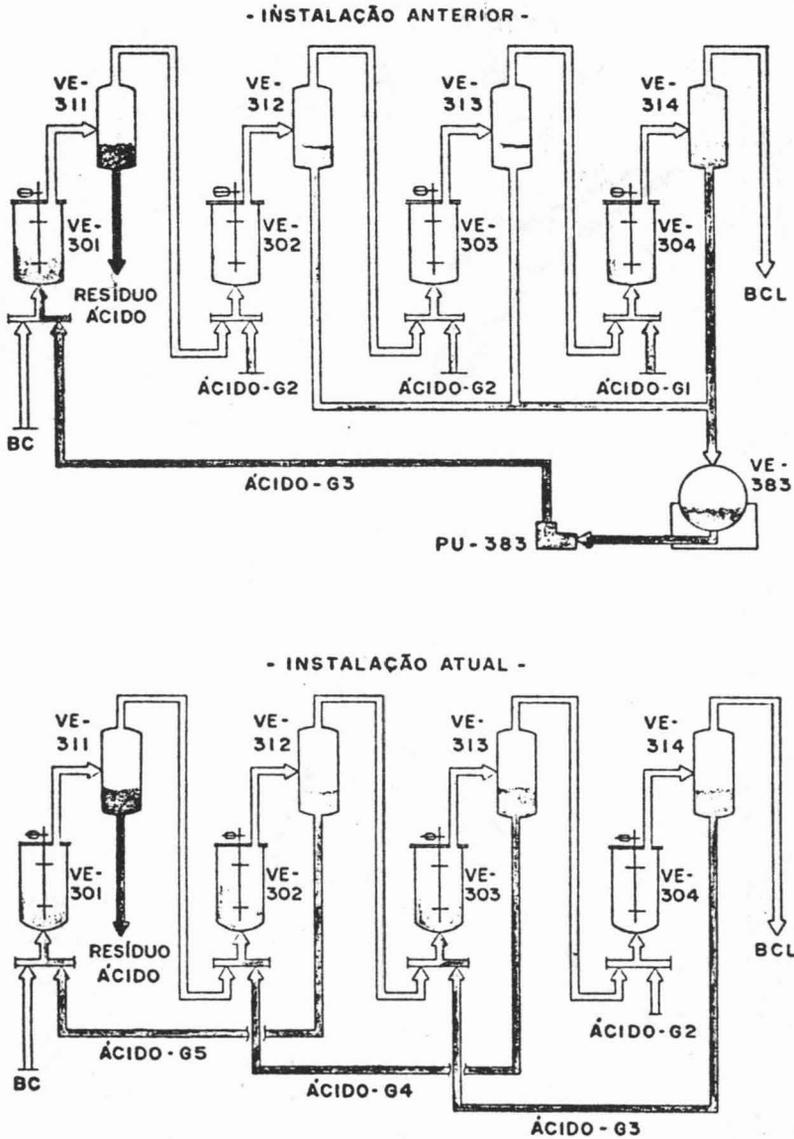
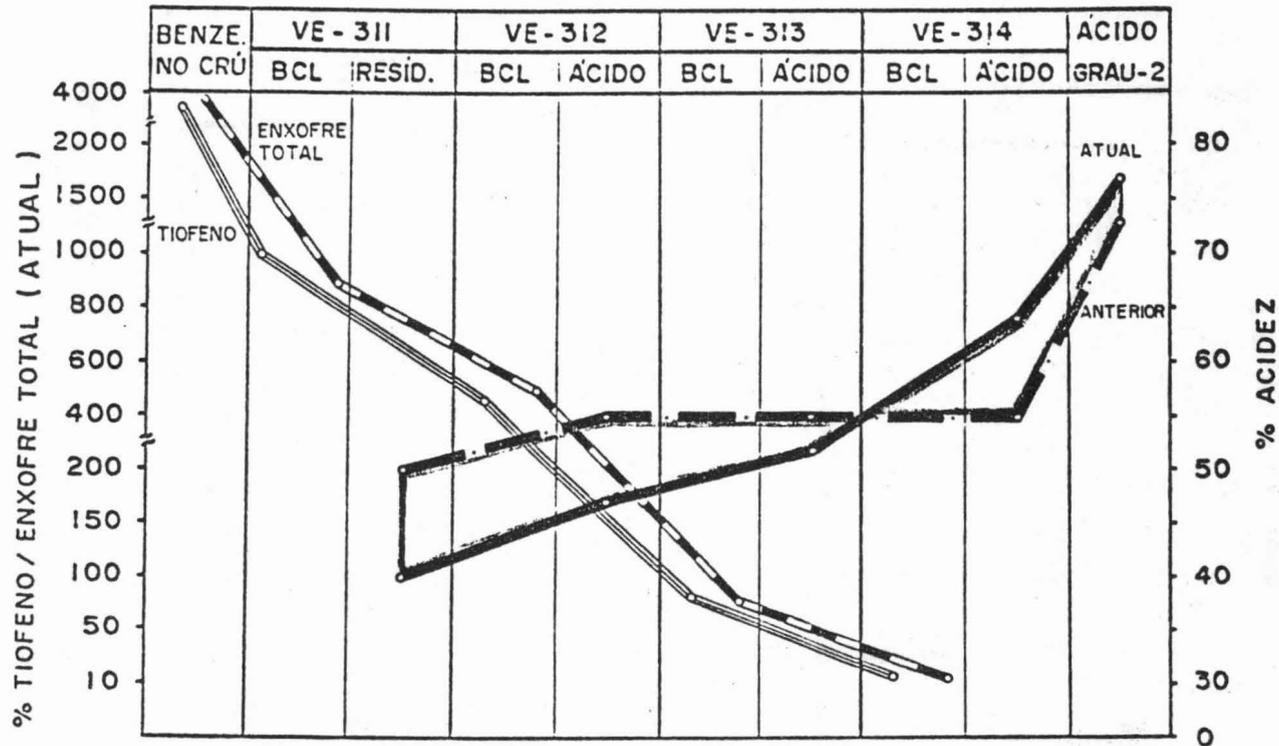


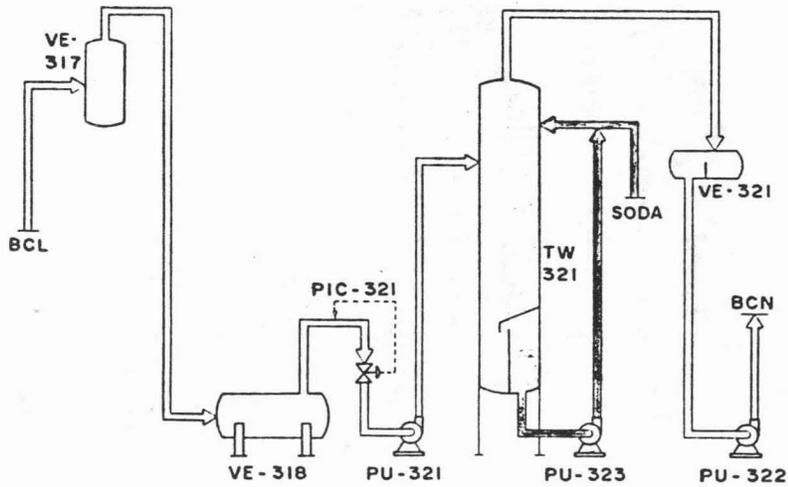
FIG. 2 - FLUXO DE ÁCIDO EM CONTRA CORRENTE

- SISTEMA DE TRATAMENTO DE BENZOL CRÚ -



**FIG. 3 - PERFORMANCE DO REAPROVEITAMENTO DO ÁCIDO
SISTEMA DE TRATAMENTO DE BENZOL CRÚ**

- INSTALAÇÃO ANTERIOR -



INSTALAÇÃO ATUAL

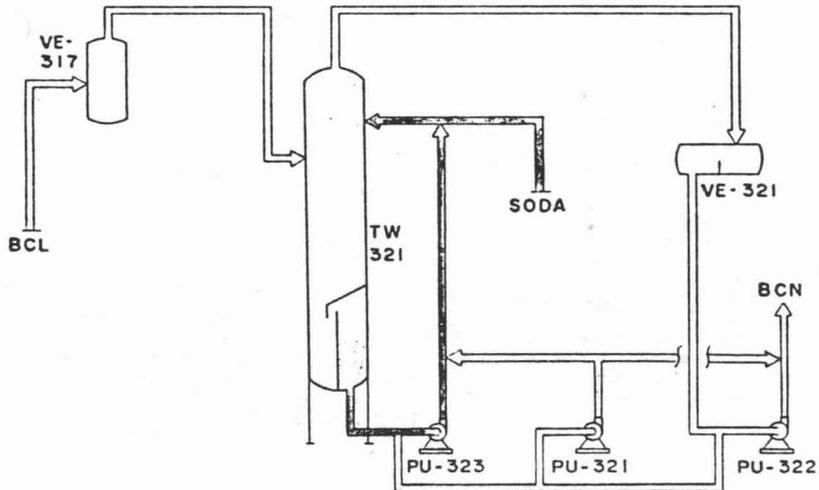


FIG. 4 - FLUXO PARA VAZÃO E PRESSÃO CONSTANTES
 - SISTEMA DE SUPRINEUTRALIZAÇÃO -

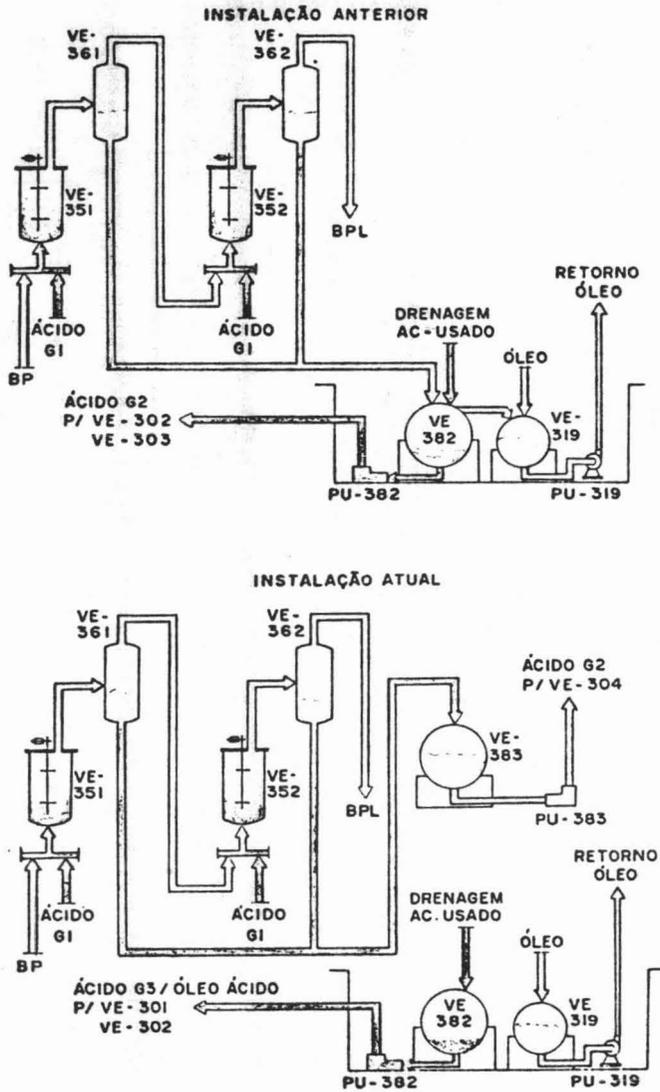


FIG. 5 - FLUXO DE CAPTAÇÃO DE ÁCIDO GRAU - 2
 - SISTEMA DE TRATAMENTO DE BENZENO PURO -