

## EVENT: RIO OIL & GAS EXPO AND CONFERENCE 2012

**TITLE OF PAPER:** Dessulfurização de hidrocarbonetos(Purificação) e Descontaminação de resíduos alcalino-sulfurosos.

Akmadullina A.G.

Akmadullin R.M.

Kazan, Russia – 2012

---

### Dessulfurização de hidrocarbonetos leves (Purificação)

Para a Dessulfurização(Purificação) de hidrocarbonetos leves geralmente são utilizados métodos de extração alcalina de mercaptanos com regeneração da solução de mercaptídeo alcalino saturado por oxidação com oxigênio atmosférico na presença de catalisadores de ftalocianina homogênea ou heterogênea.

O catalisador homogêneo é dissolvido ou dispersado em uma solução alcalina e circula com ele no sistema a partir do extrator para o regenerador e de volta para o regenerador. A presença do catalisador na solução alcalina causa a oxidação de mercaptídeos com formação de dissulfetos tanto no regenerador, como fora dele – nos dutos e no extrator (devido a presença de oxigênio residual na solução alcalina regenerada). Dissulfetos formados fora do regenerador, passam por dentro do extrator de alcalino para o produto limpo (hidrocarboneto), aumentando o teor total de enxofre e resíduos líquidos, estritamente regulados em gases.

Além disso os catalisadores de ftalocianina solúveis em água são quimicamente e termicamente instáveis e passam por hidrólise em meio alcalino, limitando assim seu tempo de ação no sistema de limpeza alcalina para até 3-4 meses.

A solução catalizadora alcalina que foi trabalhada é substituída por uma nova solução catalizadora, enquanto reduz a concentração de álcalis livres para menos de 6,0% (p/p), que além disso leva a contaminação de efluentes por álcalis e sais metálicos.

A principal vantagem do processo "Demer LUVS" (ver fig.1) comparado com os processos domésticos conhecidos e análogos estrangeiros é o uso da regeneração alcalina de mercaptídeos na presença do polímero base heterogêneo catalisador KSM. A composição e tecnologia de preparação do catalisador KSM proporciona uma forte retenção de componentes catalíticos ativos no transportador polimérico, aumentando a estabilidade contra catalisadores venenosos, álcalis e estresse térmico, e atividade estável durante a exploração industrial. Isto elimina o desgaste dos componentes ativos catalíticos do catalisador KSM e seu impacto em soluções alcalinas; a necessidade de reabastecimento de KSM contínuo ou periódico com sais metálicos caros de valência variável e contaminação indesejada de efluentes industriais.

O catalisador KSM é fabricado na forma de blocos de bocais stereoregulares com uma superfície desenvolvida geometricamente propícia para melhora da transferência de massa entre os álcalis regenerados e o ar. Ela é fixada permanentemente no regenerador, o que limita o campo de atividade do catalisador, bloqueado pela oxidação dos mercaptídeos remanescentes no álcali com a formação de dissulfídidos fora do regenerador.

---

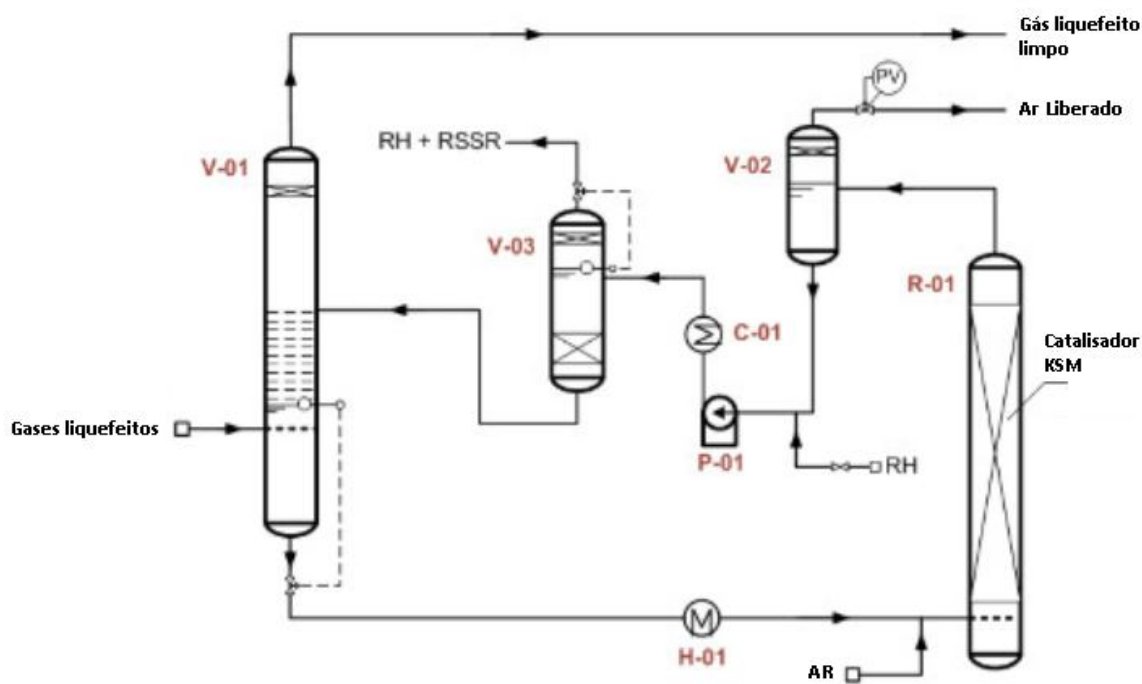


Fig.1 “Demer-LUVS”-Processo de purificação de hidrocarbonetos leves.

(V-01) – extrator; (V-02)- desgaseificador; (V-03) – settler; (R-01) – regenerador; (P-01) – bomba; (H-01)- Aquecedor; (C-01) – Resfriador.

O processo Demer-LUVS é usado para a purificação de frações de butano-butileno (BBF) a partir de mercaptanos em todas as instalações de craqueamento catalítico fluido (CCF) do tipo G-43-107 e KT-1 da ex-União Soviética nas refinarias de Mazeikiiai, Moscou, Ufa, Omsk, Lisichansk e trabalham com sucesso desde os anos de 1990-96 até os dias atuais. O processo Demer-LUVS foi introduzido em 2000 para a refinaria Novo-Yaroslavl para a dessulfurização de frações de propano-butano-butileno da unidade de craqueamento catalítico fluido (CCF) 1A-1M, em 2008 para a refinaria Sibneft (Omsk), e em 2010 para a LUKOIL-Nizhegorodnefteorgsintez (Kstovo) e “TAIF-NK” (Nizhnekamsk).

Longa experiência de exploração comercial do processo Demer-LUVS mostrou que o uso de catalisadores heterogêneos KSM, em comparação aos homogêneos, possuem as seguintes vantagens:

- 1) Redução de capital e custos operacionais através da simplificação do esquema tecnológico e a diminuição da quantidade de equipamento usado através da remoção de estágios de preparação e alimentação de solução alcalina por solução catalítica.
- 2) Redução do consumo de álcalis em até 0.04-0.07 kg/ton e aumento da vida útil de 3-4 meses em até 1 ano devido ao desenvolvimento da solução alcalina até a ausência de álcalis livres;
- 3) Prolongamento da vida útil do catalisador de ftalocianina de 3-4 meses em até 10 anos;
- 4) Fornecimento de uma limpeza profunda de gás a partir do *enxofre mercaptídico* (de 0.100 até <0.001% wt); Prolongamento da vida útil do catalisador sem a necessidade de carga ou regeneração. E começando a partir de 2010 garantindo que o conteúdo total de enxofre no butano purificado e/ou fração de butano-butileno – menor que 10.0 ppmw (JSC“LUKOIL-Nizhegorodnefteorgsintez” e JSC“TAIF-NK”);

- 5) Redução drástica do volume de efluentes e redução da toxicidade através de um trabalho completo dos álcalis e eliminação de álcalis e sais de metais pesados nos efluentes.

#### Dessulfurização de Gasolina (Purificação)

A purificação de alto-mercaptano contendo frações de gasolina é geralmente realizada em duas etapas:

Etapa 1 – Remoção alcalina de mercaptanos leves  $C_2-C_3$  da gasolina através da regeneração da solução alcalina catalítica por oxidação de mercaptanos para dissulfidos com ar e as seguintes separações de dissulfidos.

Etapa 2 – Desodorização da gasolina por oxidação de mercaptanos  $C_4-C_5$  altamente ferventes para dissulfidos com ar.

Nós propomos um processo de somente uma etapa de purificação de extração de gasolina a partir de mercaptanos pelo novo extractante “Demerus” (ver fig.2), a composição e propriedades permitem uma remoção de mais de 94% de mercaptanos da gasolina contra 37% durante a extração alcalina (Ver tabela 1).

A regeneração de saturados por extractante de mercaptanos é realizada pela oxidação do ar na presença do catalisador KSM com a liberação de óleo de dissulfeto.

O extractante “Demerus” possui um grande volume de enxofre, comparado com soluções de água alcalina, o que permite:

- 1) Redução da quantidade de extractantes circulantes, pela minimização do aparelho.
- 2) Aumento do grau de extração de compostos de enxofre natural e redução substancial do conteúdo total de enxofre na fração de gasolina;
- 3) Redução do tempo de repouso de produtos limpos pelo extractante e a dispensabilidade de sua lavagem com água depois do extrator.
- 4) Redução dos custos de capital e operacionais através da diminuição do número e do volume dos equipamentos e a redução do consumo de reagentes: água, álcalis e sais de metais pesados;
- 5) Redução de volume e toxicidade dos efluentes

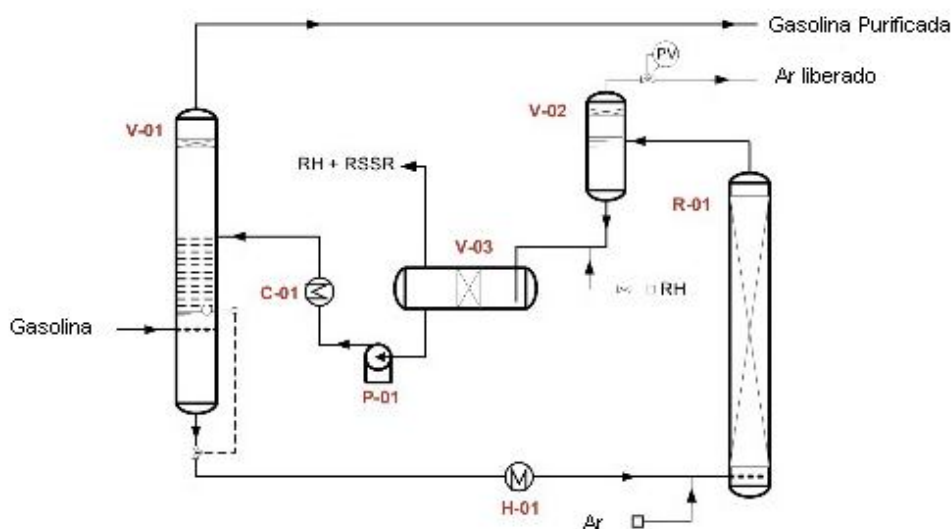


Figura.2 “Demerus” – Processo de purificação de gasolina.

(V-01) – extrator; (V-02) – degaseificador; (V-03) – reservatório; (R-01) – regenerador; (P-01) – Bomba; (H-01) – aquecedor; (C-01) – congelador.

Tabela 1

Produto a ser tratado	Concentração de mercaptanos inicial % (p/p)	Grau de extração de mercaptanos		Tempo de repouso durante o uso(min)	
		Agente de extração Demerus	20% de solução aquosa de KOH	Agente de extração Demerus	20% de solução aquosa de KOH
FLHCL* Gás condensado de Orenburg	0,21	99,1	97,0	0,5	1,0
2-metilpropano tiol	0,28	97,4	45,0	1,0	3,0
Fração de Gasolina do gás condensado de Karachaganak	0,35	94,3	37,1	7,0	20,0
Gás condensado de Perm	0,25	68,0	13,1	75,0	240,0**
Gás condensado de Karachaganak	0,23	67,4	13,0	90,0	300,0**

Nota. \* fração larga de hidrocarbonetos leves

\*\* O extrato aquoso colore na presença de fenolftaleína.

### 3. Dessulfurização de frações de querosene(combustível aéreo).

Os métodos existentes para a purificação(dessulfurização) são baseados na oxidação de mercaptanos corrosivos presentes no querosene de mercaptanos corrosivos para fazer dissulfetos inertes por oxigênio atmosférico, na presença de catalisadores heterogêneos, em meio alcalino. Estes processos são realizados sob condições suaves, não alteram o teor total de enxofre em querosene e o investimento de capital para a construção das instalações é cerca de 12 vezes menor do que as unidade de Hidrofinalização.

A maior parte dos métodos conhecidos de dessulfurização de querosene: Merox - firmas UOP [2], Mericat - firmas Merichem, DMD-1 do Instituto panrusso pesquisas científicas de matéria-prima de petróleo [3], o processo da NIlneftehima [4], com base na utilização de catalisadores à base de carvão, preparados por impregnação adsortiva por uma solução aquosa de carvão ativado alcalino dos componentes cataliticamente activos, que são principalmente usados por vários derivados ftalocianina de cobalto solúveis em água, ferro, ou um sal de cobre, níquel, vanádio, etc. A fragilidade de interacção de adsorção entre o portador de carvão e componentes cataliticamente activos e um agente alcalino conduzem a um desgaste gradual dos poros do portador (carvão), seu desaparecimento com combustível purificado e para desintegração hidrolítica dos componentes cataliticamente activos, em um meio aquoso alcalino. Isso faz com que:

- 1) se reduza a vida útil e haja um consumo constante sais de metais dispendiosos de valência variável e agente alcalino para a alimentação da camada de carvão do catalisador;
- 2)Seja necessária a lavagem do querosene dessulfurizado com água do álcali emulsificado, seguido de secagem do sal e pré-lavagem de adsorção do querosene de vestígios de metais de valência variável por argila ou sílica gel;
- 3) haja um processo de várias etapas de purificação de querosene e formação de uma quantidade significativa de efluentes e resíduos pesados (na forma de argila gasta ou sílica) contaminado com metais alcalinos, sais de metais pesados e de produtos petrolíferos.

A característica principal do processo "Demer-KSP" é a utilização da oxidação de mercaptanos no catalisador de querosene KSM em base polimérica, componentes cataliticamente ativos nos quais, diferente dos catalisadores à base de carvão não são levados com querosene ou um promotor, o que elimina a necessidade de alimentação contínua ou periódica do catalisador KSM por compostos dispendiosos de metais de valência variável e contaminação indesejada de efluentes da refinaria.

Outra característica distinta do processo Demer-KSP é o uso do promotor KSP, absolutamente insolúvel em querosene, facilmente e completamente separado dele por decantação simples, o que permite excluir do esquema passos tradicionais de lavagem com água e secagem com querosene, reduzindo significativamente o número de equipamentos usados.

O processo de purificação da maneira Demer-KSP é implementado em duas etapas:

1. Oxidação direta de mercaptanos por dissolução em oxigênio do querosene do ar no catalisador KSM na presença do promotor KSP com a remoção simultânea das impurezas ácidas contidas no querosene e algumas das reações e misturas dissolvidas em querosene.
2. Extração da reação de água do promotor KSP.

Um lote experimental de querosene diretamente destilado, purificado pelo método Demer-KSP numa planta piloto na refinaria de Moscow, aprovada com sucesso nos testes de qualificação no Instituto panrusso pesquisas científicas de processamento de petróleo. Os Contratos de licença para a implementação do processo estão sendo finalizados com 3 refinarias líderes russas.

A implementação do processo Demer-KSP comparado com os processos internos conhecidos e análogos estrangeiros , permite que:

1. Haja uma redução dos gastos de capital pela eliminação da preparação e manutenção do catalisador, etapas de secagem e pós-tratamento adsorbtivo do querosene;
2. Haja uma redução dos gastos devido a diminuição do consumo de componentes dispendiosos do catalisador, água, e alcális necessários para o processo;
3. Haja uma redução do volume de água desperdiçada da planta, e eliminação de sais de metais pesados descarregados pela planta.

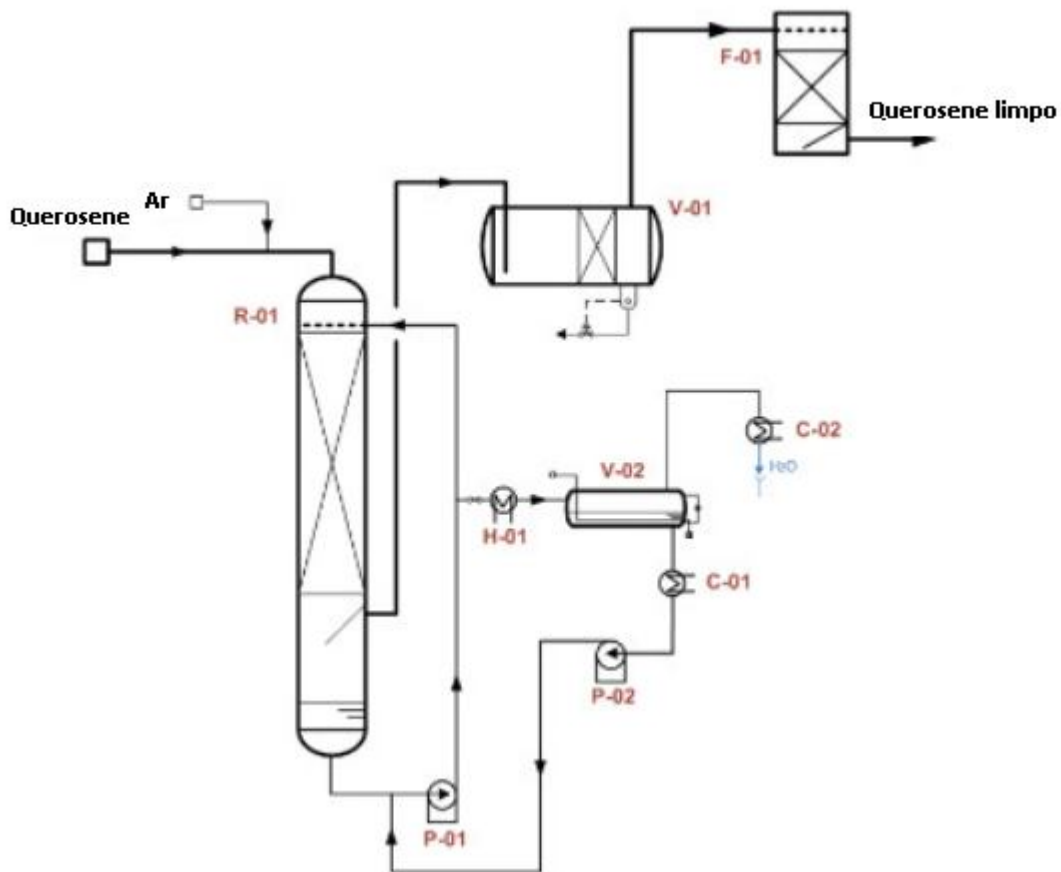


Figura 3 Purificação de frações de querosene utilizando o método “Demer-KSP”.

(R-01) – Reator; (V-01) - reservatório; (V-02) – evaporador; (P-01/02) – Bombas; (H-01) – aquecedor; (C-01) – congelador; (F-01) – Filtro de areia.

#### Deessulfurização de gases condensados de petróleo leve

Durante a hidrotreatamento do gás condensado de mercaptanos pesados em Astrakhan verificou-se que a presença de mercaptanos no material bruto, conduz ao aumento da frequência de regeneração, o que é o resultado da formação de depósitos de coque por decomposição térmica de mercaptanos seguido de polimerização dos produtos de sua decomposição no catalisador, que representam até 60% da massa dos depósitos de coque.

Esses dados demonstram a viabilidade de pré-purificação de mercaptanos pesados brutos antes do hidrotreatamento. Este esquema é atrativo em termos de redução da corrosão do material devido à remoção do petróleo e gases condensados de mercaptanos, devido ao baixo limiar de estabilidade térmica ( $140 \div 170 \text{ } ^\circ \text{C}$ ) faz com que haja a corrosão intensa do equipamento nas áreas de aquecimento [2].

A porcentagem de mercaptano sulfuroso tem um número de campos de 14 à 67% do teor total de enxofre (ver tabela 2).

Tabela 2. O conteúdo total e mercaptano sulfuroso no condensado de gás e óleo dependendo de sua localidade.

Alimentação	[S]%(p/p)	[S <sub>R511</sub> ](p/p)	[S <sub>R511</sub> ]%(relativa)	[S <sub>C1L511</sub> ](p/p)	[S <sub>C21L511</sub> ](p/p)
Condensado de Astrakhan	1.38	0.19	13.8	0.0010	0.0160
Condensado de Orenburg	1.25	0.84	67.2	0.0005	0.0010
Condensado de Karachaganak	0.67	0.16	23.9	0.0022	0.0105
Condensado Carter Creek (EUA)	0.64	0.185	28.9	0.0100	0.0200
Condensado do Catar (Península Árábica)	0.26	0.17	65.4	0.0017	0.0313
Petróleo de Yamashev (Rússia, RT)	3.16	0.14	4.4	0.0002	0.0068
Petróleo de Zhanazhol (Cazaquistão)	0.47	0.18	38.3	0.0012	0.0063
Petróleo de Novolabitskaya (Região de Ulyanovsk)	4.58	0.35	7.6	0.0025	0.0225
Petróleo de Markov (Região de Irkutsk)	1.0	0.41	41.0	0.0035	0.0085
Petróleo de Duglass (Reino Unido)	0.40	0.13	32.5	0.00005	0.00005
Petróleo de Tengiz (Cazaquistão)	0.66	0.08	12.1	0.0150	0.0200

Nos dias atuais, nos processos oxidativos ou extrativos de dessulfurização de óleo por soluções catalisadoras alcalinas (SCA), é somente resolvido o problema de desodorização pela oxidação de mercaptanos leves C1-C2 em óleo para dissulfidos e para satisfazer as reivindicações da GOST R51858-2002 e fornecer termos aceitáveis para seu transporte dentro da Federação Russa ou no exterior.

Assim formados os dissulfídeos permanecem no óleo, assim o conteúdo sulfuroso no óleo não muda (ver tabela 3).

Tabela 3. A composição dos compostos sulfurosos no óleo de Tengiz antes e depois da purificação por oxidação.

Componentes	T <sub>ebulição</sub> , °C em 760mmHg	Concentração em ppmw		Quantidade Residual, S, % relativa
		Antes da Purificação	depois da Purificação	
Sulfeto de hidrogênio	-60,40	1.63	0	0
Metanotiol	6.00	57.0	0.26	0.50
Etanotiol	35.00	74.32	1.39	1.87
Isopropano tiol	52.56	42.72	13.28	31.09
n-propanol tiol	67.60	16.46	4.26	25.88
Terc-butano tiol	64.22	5.82	5.44	93.47
Butanotiol secundário	84.98	39.40	31.40	79.70

Dimetilsulfureto	37.50	1.86	1.8	96.77
Metiletilsulfureto	66.65	1.27	1.27	100.0
Dimetildisulfureto	109.74	21.47	33.06	153.98
Metiletildisulfureto	58(57mmHg)	17.38	82.08	472.27
Dietilsulfureto	154.10	2.96	26.5	895.53

A tabela 3 mostra que o uso da purificação por oxidação de óleo completamente oxida somente os mercaptanos metil e etil. O propano tiol é oxidado em 70% e o butano tiol em 20%. O residual de mercaptanos e dissulfídeos formado permanecem no óleo, causando corrosão e formação de depósitos de coque em altas temperaturas do processamento de hidrotratamento, porque os dissulfídeos também têm baixa estabilidade térmica e se decompõem nos mercaptanos e sulfídeo de hidrogênio quando aquecido acima de 200°C.

Para facilitar o processamento subsequente de gases condensados de mercaptanos pesados e óleos leves nós desenvolvemos o processo "Demerus". A característica distinta do Demerus é o uso de um extratante especial capaz de remover mercaptanos de hidrocarbonos de alta fervura. O tempo de repouso do extratante do gás condensado purificado não pode passar de 90 minutos. A solução líquida alcalina sob essas condições não ficará homogênea por 300 minutos (Ver tabela 1)

O esquema seguinte é o mais racional de dessulfurização de petróleo e CC.

Nº	Tecnologia de purificação	$S_{RSH}$ inicial %(p/p)	$S_{RSH}$ residual %(p/p) (relativo)	$S_{total}$ inicial %(p/p)	$S_{total}$ residual, %(p/p) (relativo)
1	Extração por 15% de água na solução de NaOH de gás condensado	0,6	0,3(50)	1,81	1,51(83.4)
2	Extração através do extratante Demerus	0,6	0,14 (23)	1,81	1,35 (74.6)
3	Método Demerus ( $T_{Oxidação} = 120min$ )	0,6	<0,005 (0.8)	1,81	1,81 (100)
4	Demer – KSP ( $T_{Oxidação} = 60min$ )	0,6	< 0,005 (0.8)	1,81	1,35(74.6)

A regeneração do extratante é feita pela a oxidação dos mercaptídeos contidos para dissulfídeos utilizando o catalisador KSM (ver figura 4).



Ao mesmo tempo resolve uma tarefa importante de obter de mercaptanos pesados o petróleo de dissulfeto bruto – um produto petroquímico valioso que é um agente efetivo para catalisadores sulfurosos de processos de hidrogenação e um inibidor da formação de coques durante a pirólise de hidrocarbonos.

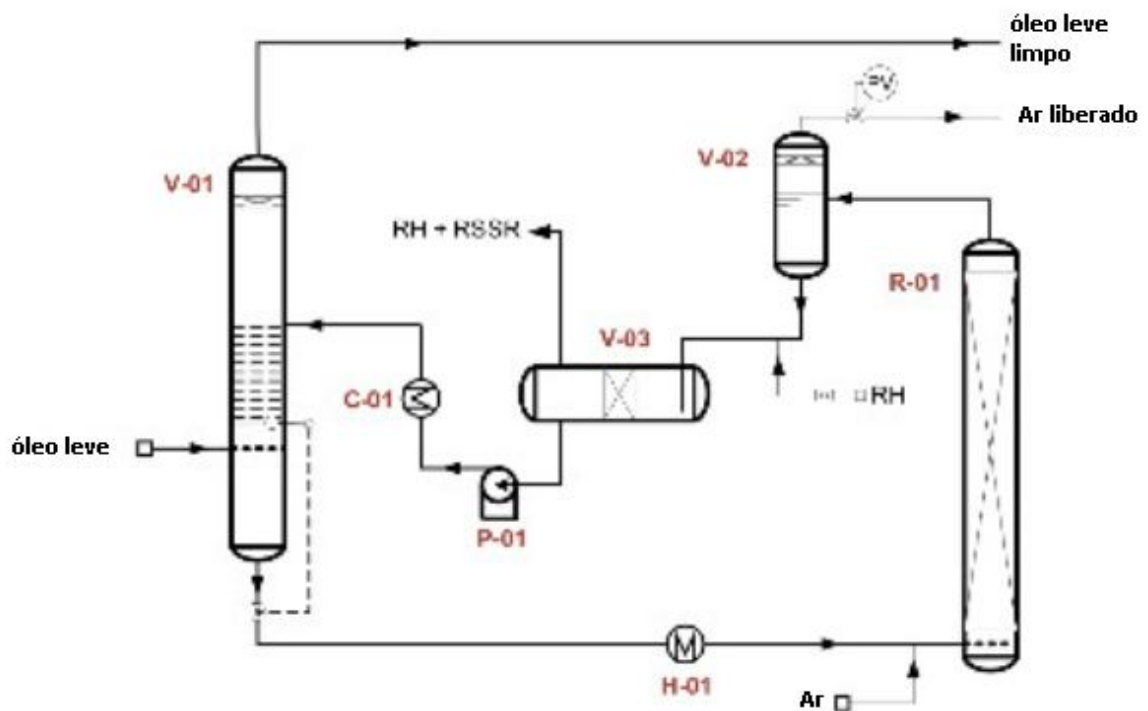
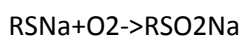
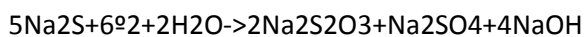


Figura 4. Processo “Demerus” para a purificação de frações de gasolina.

(V-01) – Extrator; (V-02) – desidratador; (V-03) - reservatório; (R-01) – Regenerador; (P-01) – Bomba; (H-01) – aquecedor; (C-01) – congelador.

#### 5.Oxidação de resíduos alcalino-sulfurosos (descontaminação)-LOCOS

A essência do processo LOCOS é a oxidação por sulfeto de oxigênio atmosférico tóxico contido nos resíduos por compostos contendo oxigênio menos prejudiciais – tiosulfato e sulfato de sódio ou sulfato de amônio e mercaptídeos – para dissulfídeos inertes e alquiltiosulfonatos adicionais pelas seguintes reações:



Ao contrário dos sulfídeos originais e mercaptídeos formados por tiosulfetos, sulfeto de sódio e alquiltiosulfonatos não tem odor e possuem valores-limite muito maiores de tratamento de resíduos biológicos da planta. Isto é facilmente conseguido graças a diluição atual dos resíduos alcalino-sulfurosos oxidados com escoamento externo antes dele entrar na bioregeneração.

O processo LOCOS ocorre na presença do catalisador KSM em 70-80°C e pressão de 0.5 Mpa. Depois de completa a oxidação de sulfídeos tóxicos e mercaptídeos de resíduos é enviado para o local de neutralização antes da descarga na bioregeneração (ver figura 5).

Para reduzir o consumo de água e proporcionar a circulação de água é apropriado proporcionar a dessalinização de oxidados e neutralização de resíduos através de métodos conhecidos tais como a osmose reversa.

Ao contrário do processo de carbonização de resíduos de água alcalina-sulfurosa ou método de oxidação em fase líquida. O processo LOCOS não necessita de muito calor e químicos e não polui as emissões de ar por sulfídeo de hidrogênio ou dióxido de enxofre. A natureza alcalina do meio de reação e a relativamente baixa temperatura do processo permite a utilização de aparelhos feitos de aço carbono.

O uso do catalisador KSM no processo LOCOS pode aumentar significativamente a eficiência da descontaminação de resíduos alcalino-sulfurosos em comparação com o catalisador de oxidação de fibra de carbono ou método não-catalítico:

- 1) Reduz a temperatura e encurta o tempo de oxidação de sulfídeos e mercaptídeos por oxigênio;
- 2) Proporciona uma oxidação profunda do composto de enxofre e diminui a demanda de oxigênio químico para cerca de 75%;
- 3) Reduz a quantidade de mercaptanos tóxicos no ar liberado.

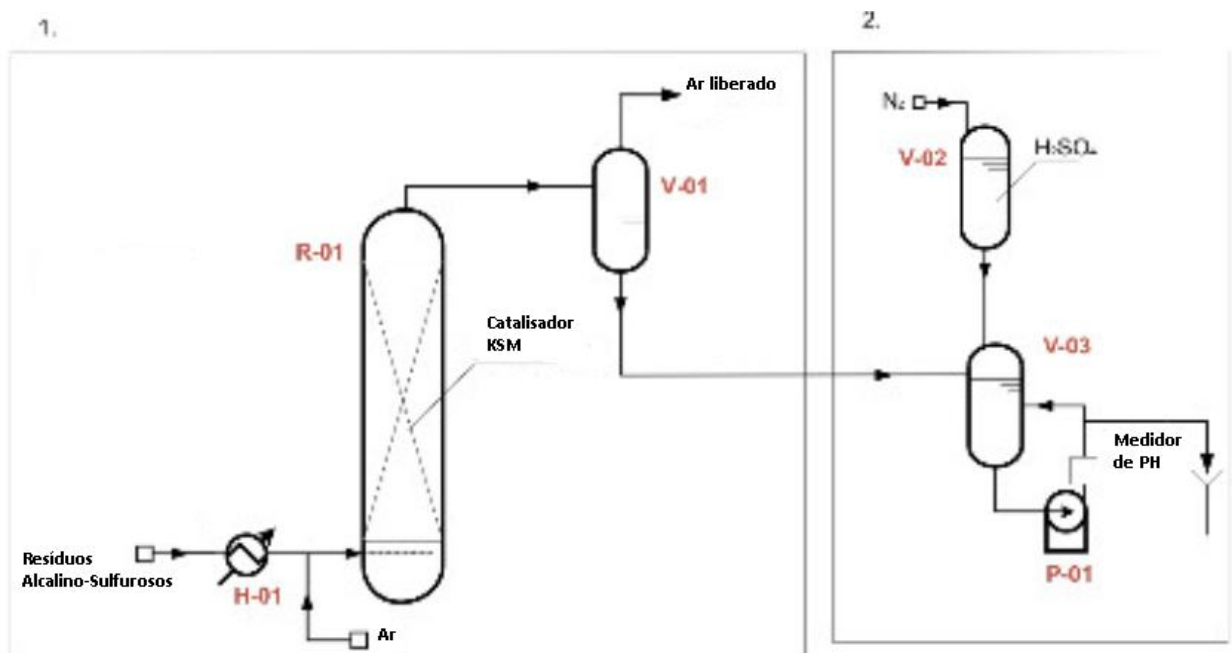


Figura 5 Unidade de descontaminação de resíduos alcalino-sulfurosos líquidos, onde:

- 1- Unidade de oxidação de sulfídeo de hidrogênio
- 2- Unidade de neutralização de resíduos oxidados.

(V-01) degaseificador; (V-02) recipiente para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (V-03) Recipiente de neutralização; (R-01) – regenerador; (P-01) – Bomba; (H-01) – Aquecedor.

## Contato

Você pode nos contatar em qualquer meio conveniente e esclarecer as informações desejadas.

E-mail: [ahmadullins@gmail.com](mailto:ahmadullins@gmail.com)

Website: [en.ahmadullins.com](http://en.ahmadullins.com)

Telefones (Russia)

Móvel: +7-919-643-30-07 (Em Inglês)

Fone/Fax: +7-843-269-25-28

Endereço postal: CEP 420139, Kazan, Federação Russa, Caixa Postal 426

Nós estamos sempre abertos para cooperação e estamos ansiosos por suas sugestões e comentários!

AhmadullinS – Ciência e Tecnologia

Sra. Akhmadullina Alfia Garipovna

Sr. Akmadullin Renat Maratovich

---

---