



GESTÃO DE GASES ÁCIDOS NAS REFINARIAS DA PETROBRAS COM FOCO EM REDUÇÃO DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS

Ana Beatriz Farias D'Oliveira Bastos¹; Glenda Rangel Rodrigues²; Leandro Chagas Barbosa³; Hellen Patrícia Moreira Carvalho Morado⁴; Carolina Pinton Andrade⁵.

¹ Petróleo Brasileiro S.A., Tecnologia de Refino, beatrizbastos@petrobras.com.br

² Petróleo Brasileiro S.A., Tecnologia de Refino, glenda@petrobras.com.br

³ Petróleo Brasileiro S.A., CENPES, lcarbosa@petrobras.com.br

⁴ Petróleo Brasileiro S.A., CENPES, hellen_carvalho@petrobras.com.br

⁵ Petróleo Brasileiro S.A., CENPES, carolinapinton@petrobras.com.br

RESUMO

O crescimento gradativo das restrições ambientais em relação à qualidade de combustíveis teve como consequência a necessidade de ajuste do parque de refino mundial, principalmente com investimentos em unidades de hidrotreatamento e do bloco de enxofre. O presente trabalho tem por objetivo descrever de forma simplificada os processos que englobam as unidades do bloco de enxofre e os benefícios da visão integrada dessas unidades na redução de emissões atmosféricas.

Palavras-chave: Refino de Petróleo, Recuperação de Enxofre, Emissões Atmosféricas.

1. INTRODUÇÃO

Com mais de sete bilhões de habitantes, o nosso planeta começa a dar sinais inconfundíveis de que a pressão de nossas atividades cotidianas não é mais absorvida sem nenhuma consequência [PINOTTI, 2010]. A atividade de refinação de petróleo é muito impactante na questão das emissões atmosféricas, tornando imprescindível uma gestão efetiva dos processos de produção de derivados e do controle das emissões, onde pode ser necessária a implantação de unidades e sistemas de abatimento [RODRIGUES, 2010].

O aumento das restrições das emissões atmosféricas impostas pelas legislações ambientais mundiais tem levado refinadores a investirem na complexidade do parque de refino, principalmente em unidades de hidrotreatamento. Com as unidades de hidrorrefino é possível produzir combustíveis mais limpos, de baixo teor de enxofre, possibilitando a instalação de catalisadores para reduzir as emissões de

óxidos de nitrogênio (NOx), hidrocarbonetos (HC) e material particulado (MP) nos veículos automotores, além de reduzir as emissões de óxidos de enxofre (SOx).

No Brasil, considerando as refinarias da Petrobras, o aumento da relação de hidrotreatamento sobre a capacidade de refino foi de 35% para 56%, no período de 2010 a 2014. Esse aumento se deve ao compromisso de atendimento da qualidade de combustíveis, do diesel com 10ppm a partir de 2013 e da gasolina C com 50ppm de enxofre a partir de 2014.

O enxofre é removido desses combustíveis sob a forma de correntes de gases ácidos e águas ácidas. Essas correntes são submetidas a processos de tratamentos, nos quais se torna possível sua recuperação para comercialização, evitando a geração de resíduos, e adicionalmente, gerando receita.

As Unidades de Recuperação de Enxofre – as chamadas UREs – são as responsáveis pela transformação do enxofre. As UREs também são responsáveis pela redução das emissões



de SO_x nas refinarias, um dos poluentes atmosféricos contribuintes da chuva ácida. Estas unidades recuperam o subproduto oriundo do processo de fabricação dos derivados, possibilitando que a companhia produza enxofre de valor comercial.

O enxofre possui diversas aplicações na produção de fertilizantes, inseticidas e fungicidas, na fabricação de detergentes, tintas, pigmentos, corantes e cosméticos. Entre outros usos, podem ser citadas as indústrias de produção de açúcar, vinho, borracha, papel e celulose. No caso do produto final da Petrobras, o maior volume de vendas é para o setor produtor de ácido sulfúrico, matéria-prima para a produção de fertilizantes.

As unidades de hidrotreatamento, assim como algumas outras unidades de conversão, como Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) e Coqueamento Retardado (UCR), geram correntes de gás combustível e gás liquefeito de petróleo (GLP) contendo elevado teor de H₂S (gás sulfídrico), que são tratadas em unidades de aminas. A corrente rica em H₂S gerada, por sua vez, é encaminhada para as UREs. Essas unidades também geram correntes de águas ácidas (*sour water*) que contêm H₂S e amônia (NH₃). Esta água residual é tratada em unidades de esgotamento de águas ácidas, gerando correntes ricas em H₂S, que também são encaminhadas às UREs.

As unidades de recuperação de enxofre (URE), tratamento de gás residual (UTGR), tratamento de águas ácidas (UTAA) e tratamento de gás com aminas são abordadas de forma integrada no refino, constituindo o chamado Bloco de Enxofre.

Essa abordagem integrada das unidades que envolvem o tratamento de gases ácidos tem como objetivo a otimização operacional das mesmas, com foco na redução de emissões, minimizando os impactos do SO_x.

2. ESTRUTURAÇÃO DO BLOCO DE ENXOFRE

O diagrama de blocos simplificado das unidades que compõem o Bloco de Enxofre é realçado na figura a seguir.

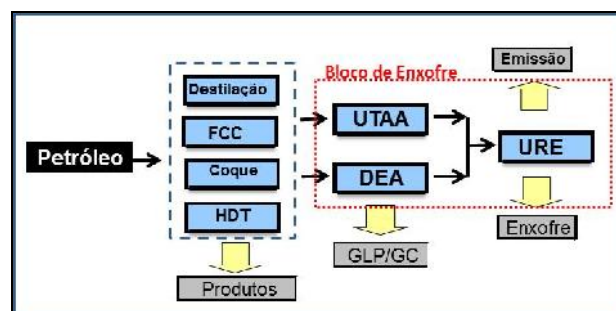


Figura 1: Diagrama Simplificado de Refino.

2.1. Unidades de Tratamento com Aminas

As unidades de tratamento das correntes de gás de refinaria e GLP, na Petrobras, normalmente utilizam aminas do tipo DEA (Dietanolamina) ou MDEA (Metildietanolamina).

O processo de tratamento com aminas é favorecido por baixas temperaturas e altas pressões. Envolve a absorção química dos constituintes ácidos do gás combustível ou GLP em solução aquosa de amina, de caráter alcalino. Esta solução é regenerável através do esgotamento dos gases, mediante aumento da temperatura e redução da pressão. A Figura 2 ilustra uma unidade típica de absorção/regeneração de H₂S com amina.

O gás a ser tratado, contendo H₂S, passa por um separador para remover líquidos e sólidos arrastados. Na sequência, é admitido no fundo da coluna absorvedora. Ao percorrer a coluna em direção ao topo, o gás entra em contato contracorrente com a solução aquosa de amina, responsável por absorver os gases ácidos presentes na corrente gasosa. O gás tratado que deixa o topo da absorvedora passa por um separador final, que tem o objetivo de reter a solução



de amina arrastada, e então deixa a unidade de tratamento. O destino do gás tratado é na maioria dos casos incorporado à rede de gás combustível de refinaria ou enviado para comercialização de GLP.

É importante então, regenerar a solução de amina que ficou impregnada de H_2S . Geralmente, esta é enviada do fundo da absorvedora para um vaso expensor, trifásico, para recuperar na forma gasosa ou líquida, hidrocarbonetos que podem ter sido dissolvidos ou condensados na solução de amina na absorvedora. O solvente rico é então pré-aquecido antes de entrar na torre regeneradora, pelo topo. Este aquecimento ocorre em um trocador casco-tubo, onde o calor é fornecido pela solução de amina regenerada, quente, que deixa a torre regeneradora. Este permutador de calor atua como um dispositivo de conservação de energia, reduzindo a demanda total de energia do processo.

Na regeneradora, em virtude da redução de pressão e aumento da temperatura, o gás ácido se desprende da solução de amina à medida que a solução percorre a coluna, do topo para o fundo, entrando em contato com o vapor gerado pelo refeedor. Sendo assim, H_2S e vapor d'água deixam a torre pelo topo, passando por um condensador, onde a maior parte do vapor condensa.

O gás ácido é separado do condensado em um vaso separador e encaminhado à URE. O condensado retorna à torre como refluxo.

A amina recuperada, pobre em gás ácido, deixa a regeneradora e é recirculada para a absorvedora, fechando o circuito do solvente. Antes, esta corrente é resfriada no trocador de calor amina rica x amina pobre, citado anteriormente, e bombeada, passando ainda por um resfriamento final para se adequar às condições ótimas da operação de absorção ($35^{\circ}C - 55^{\circ}C$).

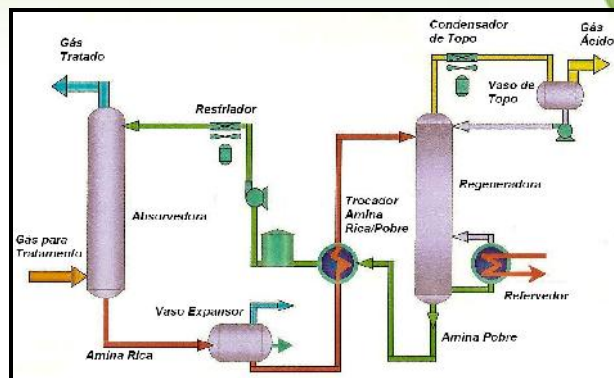


Figura 2: Fluxograma simplificado de planta de remoção de H_2S com amina [BARBOSA, 2010].

2.2. Unidades de Tratamento de Águas Ácidas

O tratamento de águas ácidas basicamente consiste de um processo de esgotamento com o objetivo de remover os contaminantes H_2S e NH_3 das águas de processo, oriundas das unidades de destilação, FCC, UCR e HDT. O tratamento permite que a água seja reutilizada no processo ou descartada para a Estação de Tratamento de Efluentes Industriais (ETDI), minimizando impactos ao meio ambiente. O esgotamento pode ser feito em uma ou duas etapas, dependendo do teor máximo de NH_3 admissível no gás ácido [KOHL, 1997].

No processo em um estágio, o gás efluente da UTAA, contendo H_2S e NH_3 é enviado para a URE (Figura 3).

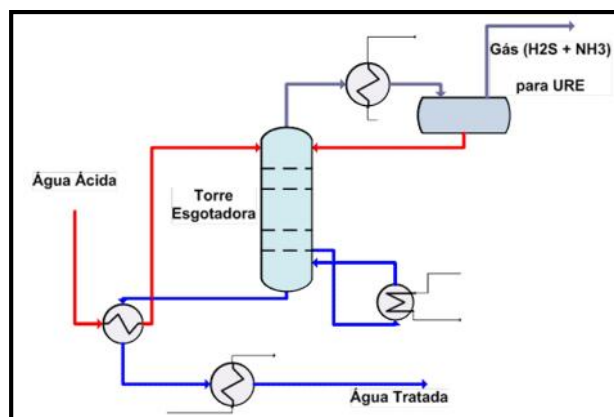


Figura 3: Diagrama Simplificado de UTAA de um Estágio.



No processo em dois estágios (Figura 4), a primeira etapa de esgotamento é realizada em pressão mais alta, possibilitando o esgotamento seletivo do H_2S , recuperando pelo menos, 90% deste componente na corrente de gás ácido para URE. Na etapa seguinte, a NH_3 e o H_2S restante são esgotados, sendo esta corrente de gás amoniacal enviada para o conversor de NH_3 , onde este contaminante é transformado em N_2 e o H_2S não recuperado no primeiro estágio é convertido a SO_x .

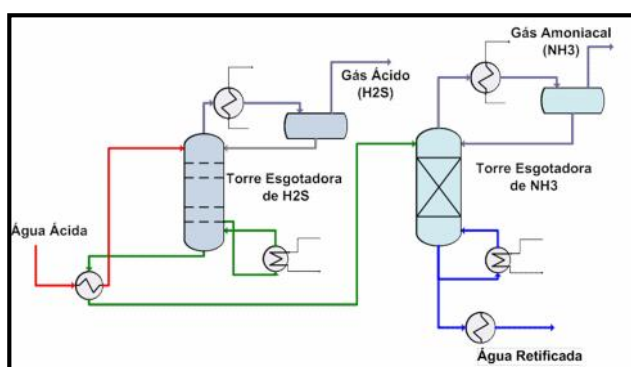


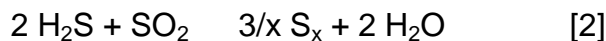
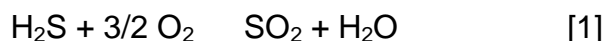
Figura 4: Diagrama Simplificado de UTAA em dois Estágios.

2.3. Unidades de Recuperação de Enxofre

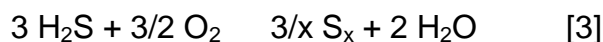
O processo Claus Modificado é responsável pela transformação do enxofre contido nas correntes de gás ácido sob a forma de H_2S em enxofre elementar (S), com qualidade para ser comercializado. Este é o processo consolidado como tecnologia predominante no parque mundial de refino, dentre as várias tecnologias disponíveis para recuperação de enxofre. O processo Claus Modificado consiste de duas etapas em série, sendo uma etapa térmica e uma etapa catalítica.

A etapa térmica ocorre na câmara de combustão, que é o reator térmico propriamente dito. A combustão é parcial e somente $1/3$ do H_2S é oxidado, conforme equação (1). Ainda nessa fase, parte do H_2S não queimado reage com o SO_2 formado durante a combustão,

gerando enxofre elementar e água (H_2O), segundo a equação (2).



A reação que caracteriza o processo Claus é a somatória das equações acima:



O gás efluente da câmara de combustão é resfriado numa caldeira recuperadora de calor, antes de alimentar a etapa catalítica, gerando vapor d'água e condensando o enxofre elementar formado, que por sua vez é enviado ao tanque de enxofre líquido.

A fase catalítica tem a finalidade de elevar a recuperação de enxofre, sendo normalmente constituída de 2 ou 3 estágios catalíticos. Um estágio catalítico é o conjunto de um reaquecedor, um reator e um condensador que separa o enxofre produzido, favorecendo o deslocamento da reação em direção aos produtos, de modo a alcançar a máxima recuperação possível.

A recuperação típica operacional medida nas unidades de dois estágios varia de 94 a 96%, enquanto nas unidades de três estágios o típico realizado é de 96 a 98%. Devido à limitação termodinâmica do processo, acima de três estágios catalíticos, os ganhos em conversão são pequenos em relação ao acréscimo no investimento. Ou seja, considerando o benefício ambiental, apresentam alta relação custo/efetividade, aumentando o custo de investimento com pequenos ganhos de recuperação.

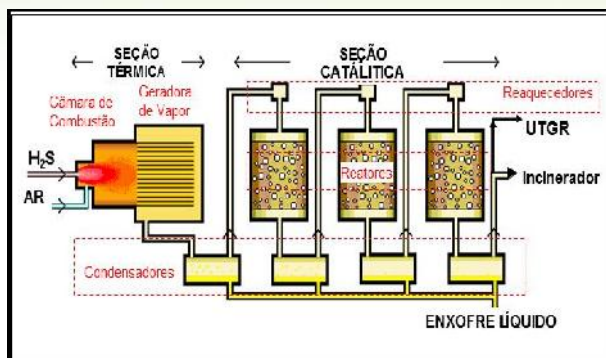


Figura 5: Diagrama Simplificado do processo Claus Modificado [SULFOTECH RESEARCH, 2015].

As Unidades de Tratamento de Gás Residual (UTGR) são utilizadas para aumentar a recuperação de enxofre e podem levar a recuperações globais acima de 99,5% e são largamente empregadas em lugares onde a legislação ambiental é mais restritiva. Trata-se de um processo de elevada relação custo/efetividade, ou seja, 2-4% de recuperação adicional representa, em termos de Capex, o mesmo valor do investimento de uma URE que recupera de 96%-98%. Sendo assim, de forma prioritária, os investimentos são direcionados para extrair a melhor eficiência do processo Claus.

Devido ao aumento das exigências ambientais em todo mundo, uma variedade de processos para recuperação de gás residual vem sendo desenvolvida e oferecida comercialmente por licenciadores internacionais. Em função do grande número de unidades Claus existentes no mundo, a abordagem tecnológica mais comumente encontrada utiliza uma combinação de URE com tecnologias que têm por objetivo superar a limitação termodinâmica deste processo e aumentar a recuperação total de enxofre.

3. GESTÃO DAS EMISSÕES

As refinarias de petróleo, por sua natureza, são indústrias emissoras de poluentes regulados tais como óxidos de

enxofre e nitrogênio (SO_x e NO_x), compostos orgânicos voláteis (COVs), material particulado (MP) e monóxido de carbono (CO). Além destes poluentes, emitem gás de efeito estufa (GEE), principalmente dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O).

A Petrobras faz a gestão de suas emissões através do SIGEA[®], Sistema de Gestão de Emissões Atmosféricas, que calcula mensalmente as emissões dos poluentes acima. Desta forma, é possível manter o controle de suas emissões.

Comparando o refino com outras indústrias, a emissão de SO_x pode ser considerada a mais significativa, sendo uma característica intrínseca ao processo. Desta forma, o SO_x é um poluente crítico e desde 2001 a Petrobras tem um indicador com acompanhamento mensal, que funciona como principal elemento da gestão dos processos, promovendo melhorias nas eficiências das unidades do citado bloco de enxofre [STELLING, 2004].

A gestão deste indicador foi fundamental para evitar que as emissões de SO_x veiculares, reduzidas em função da redução de enxofre nos combustíveis, fossem transferidas para as refinarias. Na verdade, mesmo considerando os aumentos de produção de derivados dos últimos anos e a redução expressiva dos teores de enxofre nos produtos, foi possível reduzir a emissão de SO_x de forma significativa, em função da maior eficiência agregada às unidades do bloco de enxofre.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando os resultados entre 2003 e 2013, observa-se uma significativa redução de emissão, o que pode ser visto na Figura 6.

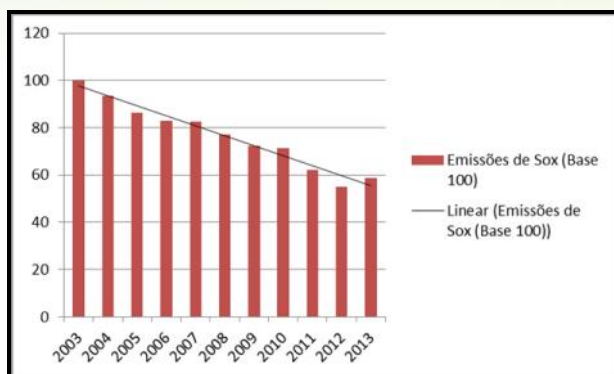


Figura 6: Emissões anuais de SOx do refino (base 100).

De 2009 até 2014, período em que a maioria dos HDTs entrou em operação, a recuperação de enxofre cresceu de 30% para 42%, contabilizando também as variações de enxofre na carga de petróleo. No mesmo período, a emissão de enxofre na forma de SOx nas refinarias reduziu de 9,5 % para 7%, em relação ao enxofre da carga.

Para garantir a continuidade destes resultados, o indicador de emissões de SOx foi desdobrado em outros indicadores, com base no desempenho operacional das unidades do bloco de enxofre. A gestão de emissões de SOx na prática é a gestão do bloco de enxofre.

As ações de melhoria que exijam investimentos consideram o benefício associado e outras externalidades ambientais derivadas, tais como geração extra de resíduos líquidos ou sólidos e o aumento do consumo energético. Esta análise deve preceder a toda exigência ambiental, para buscar o melhor resultado de fato.

Atualmente, não há resultados de monitoramento da qualidade do ar, nem nas regiões metropolitanas, nem próximas às refinarias que indiquem ultrapassagem dos padrões de qualidade do ar para SOx.

5. CONCLUSÕES

A atividade de refinação de petróleo possui como característica inerente, a emissão de poluentes regulados pela legislação ambiental em todo mundo.

A gestão integrada das unidades de recuperação de enxofre (URE), tratamento de gás residual (UTGR), tratamento de águas ácidas (UTAA) e tratamento de gás com aminas é a chave para se obter o melhor desempenho operacional das mesmas, minimizando os impactos ambientais.

A gestão do inventário de emissões evidencia que a integração das unidades do bloco de enxofre é responsável pela redução gradativa das emissões de SOx na Petrobras, mesmo com o aumento da capacidade de hidrotreamento das refinarias e a redução de enxofre nos derivados.

6. AGRADECIMENTOS

A Juarez Barbosa Perissé e Eduardo luorno de Barros R. da Silveira.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOSA, L. C. *Captura de CO₂ e H₂S com Soluções Aquosas de Alcanolaminas via Destilação Reativa*. 2010, 266p. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro-RJ.

KOHL, A. L. - *Gas purification* - Gulf Publishing Company, 1997.

PINOTTI, R. - *Educação Ambiental para o século XXI no Brasil e no Mundo*. Editora Blucher, 2010.

RODRIGUES, G.; PERISSE, J.; SAGGESE, D.; BITTENCOURT, R.; CHAN, W. N., *Fuel Quality (and air quality) vs. Greenhouse Gases emissions – the challenge of oil refineries*. Air and Waste Management Association Conference 2010, Calgary, 2010.



STELLING, G. R. R., ***Implantação e utilização de indicador de emissões atmosféricas como ferramenta de gestão em refinarias de petróleo.*** Dissertação de Mestrado, UFF, 2004.

SULFOTECH RESEARCH. Converting Hydrogen Sulfide by the Claus Process. Disponível em: <<http://www.nelliott.demon.co.uk/company/clus.html>>, Acesso em: 27/01/2015.