

GT CONAMA

**Fontes Fixas – limites emissões
fontes existentes**

Proposta REFINARIAS

Subgrupo : CETESB, PETROBRAS

Visão do Setor

- 12 Refinarias PETROBRAS:
 - REMAN – AM
 - RPCC - RN
 - RLAM – BA
 - LUBNOR – CE
 - REGAP – MG
 - REDUC – RJ
 - RECAP, REPLAN, REVAP, RPBC – SP
 - REPAR – PR
 - REFAP - RS
- Refinaria Manguinhos - RJ
- Refinaria Ipiranga - RS
- Planta de Xisto - PETROBRAS– PR (UREs)

Visão do Setor

- Em fase de modernização do parque: Serão instalados nas refinarias 10 novos grupos de unidades para especificar o teor de enxofre do diesel e da gasolina;
 - Há cuidado adicional para não aumentar a emissão de SOx nas refinarias
- Refinarias atuais ficarão mais complexas.
- Serão instaladas 4 novas refinarias (CONAMA 382)
- Com isto, serão mais cerca de 100 fornos/caldeiras (atendendo CONAMA 382)

Processos

Abrangência (CONAMA 382)

1. Ficam aqui definidos os limites de emissão para poluentes atmosféricos gerados nos seguintes processos de refinarias de petróleo:
 - a) Fornos e caldeiras queimando gás de refinaria;
 - b) Unidades de craqueamento catalítico;
 - c) Unidades de recuperação de enxofre;
 - d) Conversores de amônia a nitrogênio.”

Metodologia para cada fonte

- Fontes
- Poluentes – Limites CONAMA 382
- Controles
- Propostas
- Justificativas

QUEIMA DE GÁS DE REFINARIA

FORNOS E CALDEIRAS

Fontes

- Fontes atuais (Refino Petrobras) : Cerca de 300 fornos e 65 caldeiras;
- Cerca de 20-30% com algum monitoramento atendendo demandas Órgão ambiental – fontes mais significativas, maior emissão;
- Necessidade de preparar as demais fontes significativas para verificação

Limites

CONAMA 382

Limites Expressos em mg/Nm³ a 3% O₂ BS

Potência térmica nominal (MW)	MP	NO _x	SO _x
		(como NO ₂)	(como SO ₂)
Menor que 10	150	320	70
Entre 10 e 70	125	320	70
Maior que 70	50	200	70

Gás de Refinaria

Fontes existentes

Limites Expressos em mg/Nm³ a 3% O₂ BS

Potência térmica nominal MW)	MP	NOx	SOx
		(como NO ₂)	(como SO ₂)
Menor que 10	150	320 → 400	70
Entre 10 e 70	125	320 → 400	70
Maior que 70	50	200 → 320	70

Gás de Refinaria

Limites p/ FONTES EXISTENTES

- **NOx** – “Os limites para emissão de NOx na queima de gás de refinaria serão os mesmo da queima de gás natural” – **Proposto novo limite** - Prazo **até 7 anos** para atendimento
- **MP** – **Mesmo limite estabelecido na CONAMA 382** – Prazo **Imediato** para atendimento
- **SOx** – **Mesmo limite estabelecido na CONAMA 382** – Prazo **até 10 anos** para atendimento



JUSTIFICATIVAS

Gás de Refinaria

JUSTIFICATIVA: Prazo para SOx:

- SOx – a emissão de SOX depende da quantidade de enxofre contida no gás de refinaria;
- O gás de refinaria é tratado em unidades de aminas (DEA, MDEA) para reduzir o teor de enxofre. O enxofre removido, normalmente na forma de H₂S é enviado para a URE que recupera o mesmo;
- Em algumas refinarias o teor de H₂S do gás de refinaria após tratamento permite o atendimento imediato ao limite proposto na CONAMA 382. No entanto, existe necessidade de melhoria em algumas unidades existentes sendo necessário em alguns casos instalar unidades de tratamento.
- O prazo de até dez anos considera então a necessidade de projetos novos e investimentos e ações em melhora do controle das unidades existentes.

Gás de Refinaria

NOx: Mesmo prazo e limites que Gás Natural

- Proposta *igual* ao Gás Natural
- Cerca de 365 fornos/caldeiras existentes
- 20-30% com algum tipo de monitoramento
- Prazo de 7 anos proposto implica em:
 - Preparação para amostragem;
 - Medição ;
 - Identificação de ajustes;
- Muitos fornos grandes com pré-aquecimento de ar, proporciona menor consumo de combustível mas maior concentração de NOx

UFCC

Unidades de craqueamento catalítico fluido: unidades de processo de refino que usando calor, pressão e catalisadores convertem correntes de hidrocarbonetos maiores em hidrocarbonetos menores e mais leves.

UFCC – CONAMA 382

MP a 8% O ₂ BS	SOx a 3% O ₂ BS	NOx a 3% O ₂ BS
	(como SO ₂)	(como NO ₂)
75	1200	600

Resoluções atuais

	NOx	SOx	MP
Rio de Janeiro DZ FEEMA	Não tem	1800 mg/Nm ³	75 mg/Nm ³
Paraná SEMA 54 (2006)	700 mg/Nm ³ a 3% O ₂ BS	1700 mg/Nm ³ a 3% O ₂ BS	100 mg/Nm ³ a 3% O ₂ BS
COPAM MINAS GERAIS	Não tem	1800 mg/Nm ³ a 8% O ₂ BS	75 mg/Nm ³ a 8% O ₂ BS
CONAMA	600 mg/Nm ³ a 3% O ₂ BS	1200 mg/Nm ³ a 3% O ₂ BS	75 mg/Nm ³ a 8% O ₂ BS

UFCC

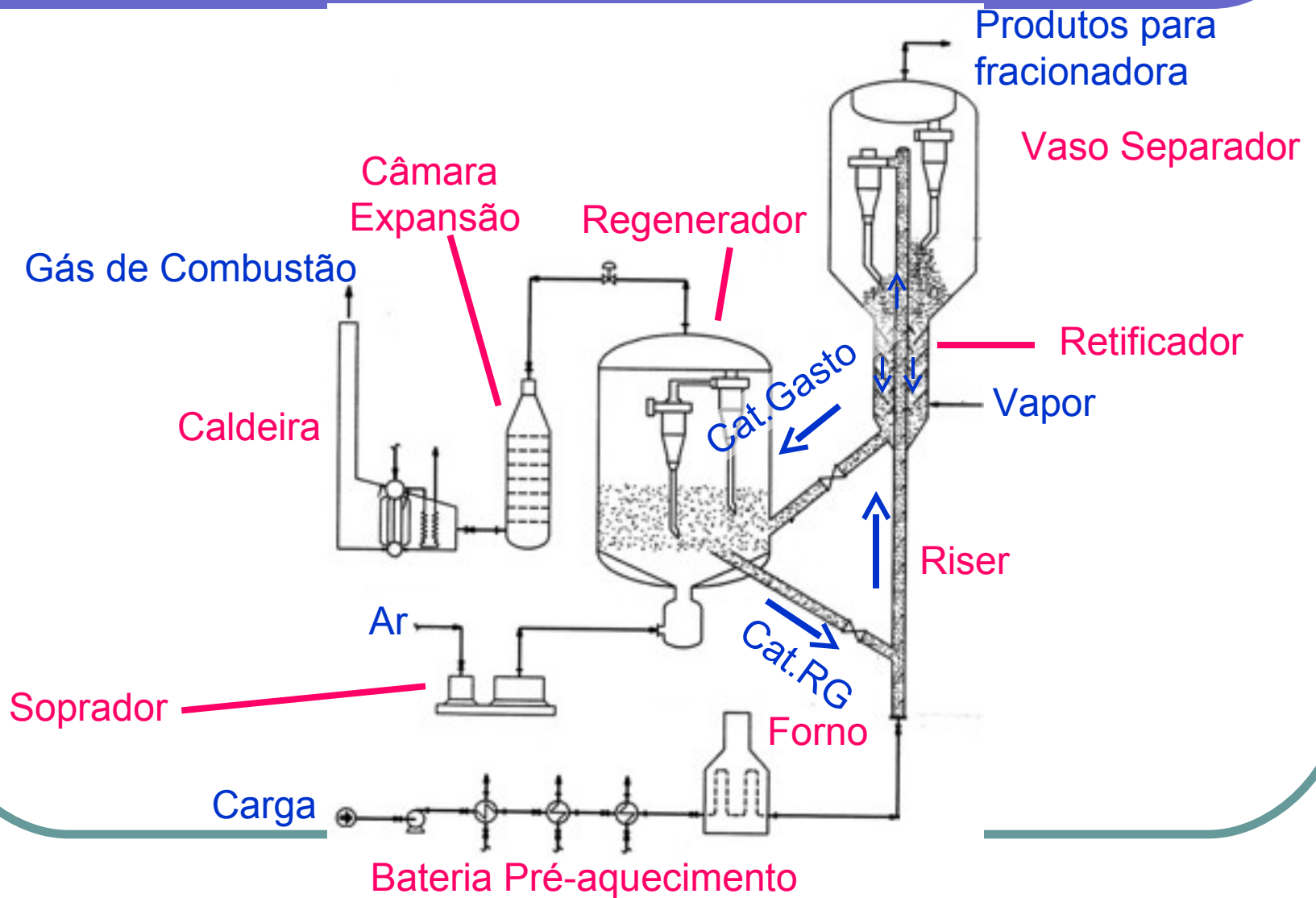
FONTES EXISTENTES

- Limite para SOx – **Mesmo limite** estabelecido na CONAMA 382 – Prazo imediato para atendimento;
- Limites para NOx e MP – Mesmo limite estabelecido na CONAMA 382 – Prazo de **até 10 anos** para atendimento

- A emissão de NOx nas unidades de FCC depende tanto da quantidade de Nitrogênio da carga quanto de condições específicas de cada projeto. As concentrações atuais se situam em uma faixa entre 300-700 mg/Nm³ a 3% O₂ base seca.
- O limite mais restritivo atual é de 700 mg/Nm³ na mesma base. Como algumas das unidades estão instalando monitoramento contínuo de NOx por demanda do órgão licenciador, há receio de haver flutuações entre 600 e 700 mg/Nm³, nestes casos, serão necessárias alterações de projeto ou mudanças no processo para garantir atendimento;
- Desta forma, está sendo solicitado um prazo de até dez anos para atendimento integral.

- O FCC é um processo catalítico que converte correntes de hidrocarbonetos pesados em leves;
- O processo é contínuo e inclui uma etapa de regeneração do catalisador, que ao final do processo está com coque agregado às partículas. O catalisador é regenerado com ar, gerando uma corrente de gás rica em CO e/ou CO₂;
- Em função da velocidade dos gases do regenerador, há arraste de catalisador. Para reduzir este arraste para as caldeiras, existem estágios de ciclones instalados no regenerador. Desta forma, já existe uma redução de emissão de particulados dentro da unidade.

FCC



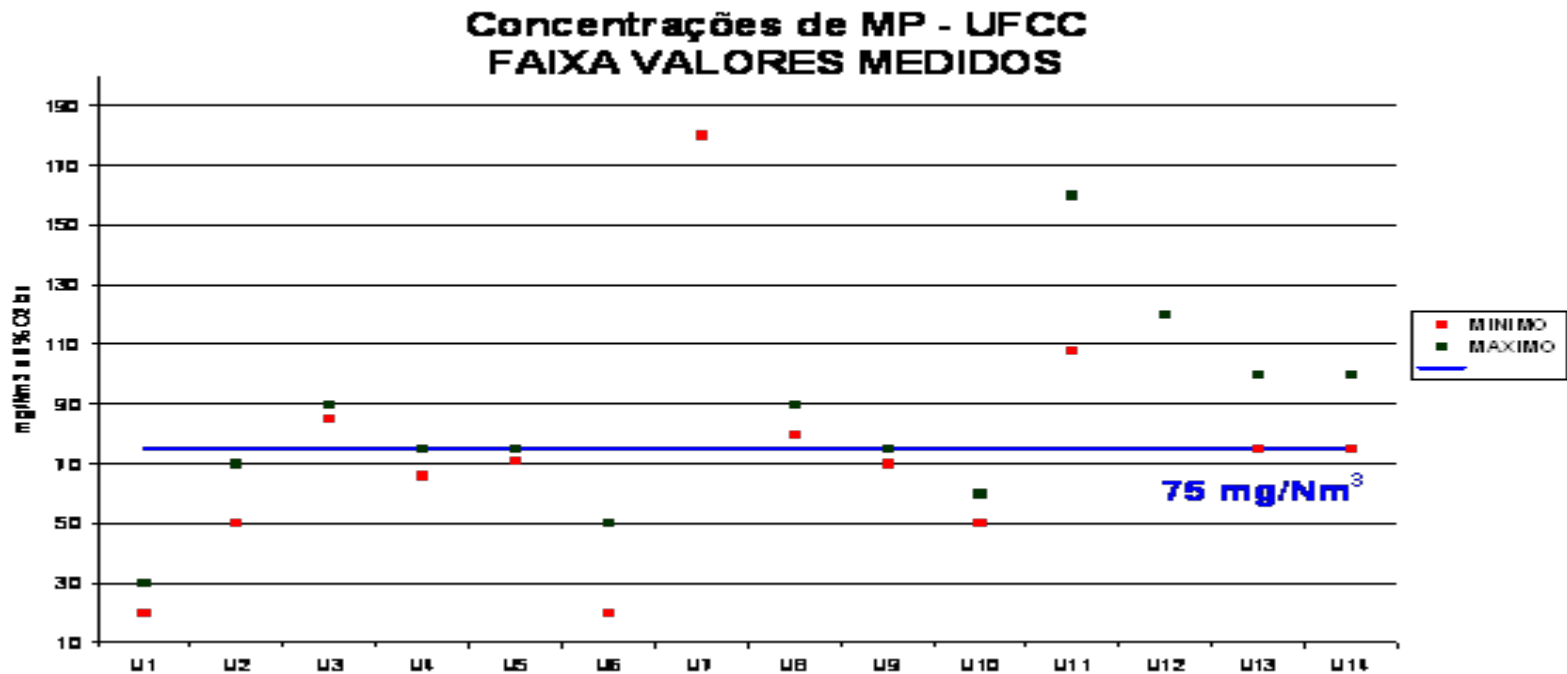
- Nas 14 unidades de FCC existem diferentes configurações de estágios de ciclones que, associados às condições de projeto de cada unidade acabam por conferir valores diferentes de concentração de emissão de particulados;
- Desta forma, existem unidades que tem três estágios de ciclone que conseguem atender a concentração de 75 mg/Nm^3 a 8% O_2 base seca e outras que apresentam resultados no limiar desta concentração . Existem também unidades com 2 estágios e com sistemas modificados, desenvolvidos pela PETROBRAS.

- Das 14 unidades, 7 atendem ao limite proposto, sendo que uma das unidades tem um precipitador eletrostático instalado em função do histórico do local onde se encontra (Cubatão).

UFCC

JUSTIFICATIVA: Prazos MP

O atendimento ao limite proposto exigirá investimentos em 7 das 14 unidades.



Para resolver o problema das sete unidades que não atendem o limite proposto de imediato, o CENPES, está desenvolvendo projetos de novos ciclones e alternativas de mudanças nos internos das unidades. Os projetos estão sendo aprimorados e testados em uma unidade protótipo e também em escala industrial na Unidade de FCC da REMAN.

Os resultados promissores dos testes indicam que a alternativa de mudar os projetos dos ciclones deve ser considerada, pois comparada com tecnologias convencionais (precipitadores eletrostáticos) resultam em redução de espaço, menor consumo de água e energia e menor geração de efluentes e/ou resíduos. Como as UFCCs instaladas são unidades antigas a questão do espaço é limitante.

- O prazo de até dez anos considera principalmente a complexidade dos projetos e a necessidade de trabalhar em 7 unidades espalhadas pelo país. Cabe ressaltar que está sendo considerada a alternativa de solucionar a emissão de particulados com um sistema que não acarretará aumento no consumo de energia, água ou geração de efluentes.
- Custos envolvidos : Dependendo da solução os investimentos podem variar de 70 a 420 milhões de reais.
- Em julho/2011 instalação do novo projeto em uma unidade de São Paulo

URE

**UNIDADES DE RECUPERAÇÃO DE
ENXOFRE**

URE - UNIDADES DE RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE

RESOLUÇÃO CONAMA 382

- As UREs devem garantir durante todo o seu ciclo de vida eficiência de recuperação mínima de 96% de enxofre
- Atualmente 12 UREs (anteriores CONAMA 382)
- Uma nova URE - após CONAMA 382 / Futuro: mais 14 UREs

UNIDADES DE RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE

PROPOSTA FONTES EXISTENTES

As UREs devem garantir durante todo o seu ciclo de vida eficiência de recuperação mínima de acordo com a tabela a seguir.

	URE com 2 estágios	URE com 3 estágios
Eficiência de recuperação mínima de enxofre	94%	96%

URE

PROPOSTA

- Todas as UREs de refinarias devem atender aos limites propostos **em até dez anos**. Para a verificação do atendimento a eficiência estabelecida, cada unidade deverá calcular a sua Taxa Máxima de Emissão (TE SO_x), utilizando a fórmula a seguir, devendo comprovar o atendimento a TE SO_x mediante amostragem em chaminé.
- **NOVIDADE** : As unidades devem dispor de equipamentos e procedimentos que permitam o acompanhamento da eficiência da Unidade, **devendo instalar analisadores de relação H₂S/SO_x no gás residual em até 10 anos**.

**JUSTIFICATIVA: limite diferenciado
URES 2 Estágios**

**SITUAÇÃO ATUAL
URES EXISTENTES**

URES

O PROCESSO

- As Unidades de Recuperação de Enxofre (URES) são projetadas para recuperar o enxofre contido nas correntes de gás ácido procedentes das unidades de tratamento com aminas (DEAs) e das unidades de tratamento de águas ácidas (UTAAs);
- O Processo Claus, utilizado em todas as URES do Sistema Petrobras, consiste de duas etapas em série, sendo uma etapa térmica e uma etapa catalítica.

PROCESSO CLAUS

- Na etapa térmica, parte do H₂S é oxidado, conforme equação (1) e Ainda nessa fase, parte do H₂S não queimado reage com o SO₂ formado durante a combustão, gerando enxofre elementar (S) e água (equação 2). A reação representada na equação 2 é denominada reação de Claus:
 - $\text{H}_2\text{S} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1)
 - $2 \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3/x \text{S}_x + 2 \text{H}_2\text{O}$ (2)
- A reação que caracteriza o processo Claus é a somatória da equação 1 com a equação 2 (equação 3):
 - $3 \text{H}_2\text{S} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow 3/x \text{S}_x + 2 \text{H}_2\text{O}$ (3)

PROCESSO CLAUS

- A fase térmica do Processo Claus é responsável por 60 a 70% da conversão total de enxofre. Esta ocorre numa câmara de combustão, operando com temperatura acima de 900°C . Os gases efluentes são resfriados antes de alimentar a etapa catalítica, gerando vapor d'água e condensando todo o enxofre elementar formado;
- Na etapa catalítica, os gases oriundos da caldeira passam por um leito catalítico (reator) que promove a reação do restante do H_2S com o SO_2 , equação 2, em temperaturas na faixa de 210°C a 340°C , produzindo mais enxofre elementar e água.

PROCESSO CLAUS

ESTÁGIOS

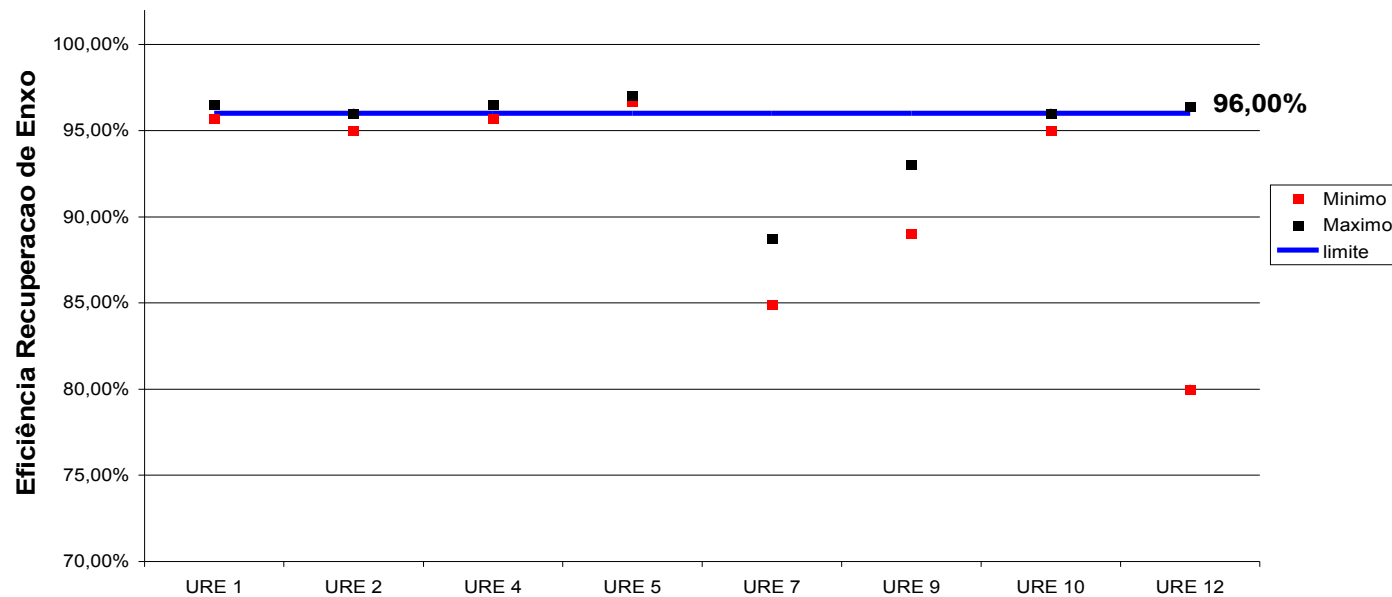
- A fase catalítica eleva a recuperação de enxofre, onde a utilização de múltiplos estágios catalíticos: reatores, intercalados de condensadores com separação do enxofre produzido, favorece o deslocamento da reação em direção aos produtos. Normalmente são usadas UREs de 2 ou 3 estágios catalíticos.
- A eficiência medida nas unidades de 2 estágios, cujo valor teórico máximo é de 96%, sinaliza que a conversão típica operacionalmente realizada fica em torno de 94-94,5% . Para as unidades de 3 estágios, o valor de conversão teórica máximo é de 98%, enquanto que o típico realizado é cerca de 96-96,5%.

DIAGNOSTICO E TRABALHO PETROBRAS para RECUPERAÇÃO DE EFICIÊNCIA DE URES

- Um grupo de trabalho envolvendo engenheiros e técnicos da área de Tecnologia do Refino da PETROBRAS, das refinarias e do CENPES com apoio de empresa de consultoria internacional iniciou em 2004 um amplo programa de diagnóstico das UREs;
- Os resultados deste programa que resultou em um plano de trabalho, já proporcionaram aumentos de eficiência de 1 a 5 % nas UREs existentes.
- 12 UREs, sendo 4 de 2 estágios.

URES DE TRES ESTÁGIOS

Faixa de Variação das Eficiências das UREs
URES DE 3 ESTÁGIOS



INVESTIMENTOS NECESSÁRIOS EM PELO MENOS 4 UNIDADES
PARA GARANTIR OS 96% : 35 MM reais

DIAGNOSTICO E TRABALHO INTERNO DE RECUPERAÇÃO DE EFICIÊNCIA DE URES

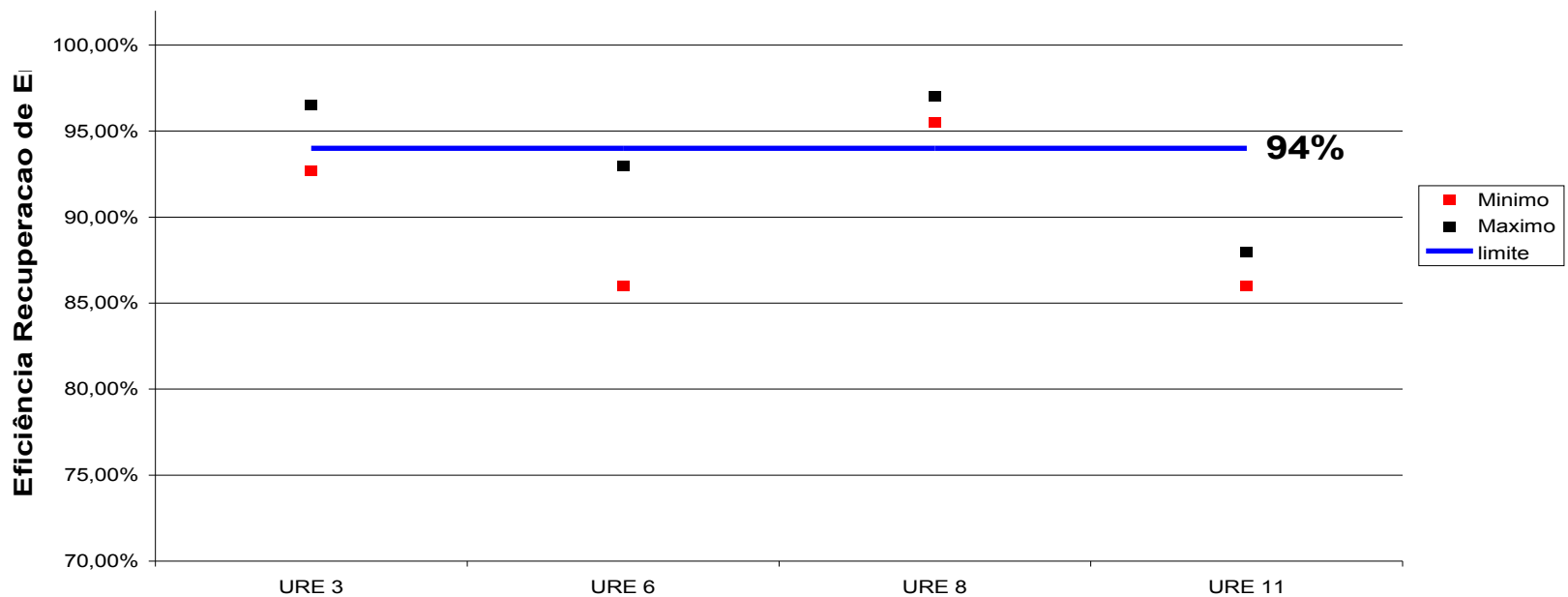
- O gráfico anterior já mostra faixas de eficiência obtidas após o trabalho de melhoria de UREs;
- Além das medidas de gestão, tais como treinamentos e novos procedimentos já foram realizados investimentos para atingir e manter o patamar máximo de eficiência encontrado;
- No entanto, considerando os limites propostos, para algumas unidades foram identificadas necessidades de alterações de projeto, o que exige um prazo maior para a adequação.

DIAGNOSTICO E TRABALHO INTERNO DE RECUPERAÇÃO DE EFICIÊNCIA DE URES

- Para duas UREs de dois estágios (gráfico a seguir) mesmo com os investimentos só será possível alcançar a eficiência de 94% de recuperação de enxofre;
- Considerando que haverá um ganho significativo já neste patamar de eficiência, está sendo proposto um valor de eficiência diferenciado para UREs existentes de dois estágios;
- Como referência para este valor, cabe citar a resolução SEMA 54 do estado do Paraná, primeira resolução no país que previu valores de eficiência mínima para UREs, que estabeleceu valores de 94% para UREs existentes

URES DE DOIS ESTÁGIOS

Faixa de Variação das Eficiências das URES
URES DE 2 ESTÁGIOS



INVESTIMENTOS NECESSÁRIOS EM DUAS UNIDADES
PARA ATENDER OS 94% : 8 MM reais

GANHOS AMBIENTAIS

- O aumento de eficiência das UREs para atender esta proposta proporcionará uma redução de 20.000 a 29.000 t/ano de emissão de SOx para a atmosfera, considerando a operação de cada unidade com 70% - 90% da capacidade de produção de enxofre;
- Nos gráficos foram apresentadas as faixas de eficiências atuais das URES de três e dois estágios respectivamente, comparando-as com os limites propostos. Como é possível verificar, haverá ganhos significativos e há muito trabalho a ser feito.
- Está sendo solicitado um prazo de até dez anos para que todas as UREs existentes possam não apenas atender aos limites propostos como também adequar as unidades para o controle da eficiência.

PROPOSTA - EXCESSÃO URE DE PLANTA DE FERTILIZANTES

UREs com capacidade de produção menor que 20 t/dia que **não estejam instaladas em refinarias**, devem ser submetidos a limites específicos estabelecidos pelo órgão ambiental licenciador.

Justificativa : URE que não está em refinaria

- Há uma única unidade URE existente, instalada no estado do PR, com capacidade menor que 10t/dia, instalada fora de refinaria, com dois estágios de conversão e com valores de eficiência menor que 94%.
- Trata-se de unidade em operação em uma fábrica de fertilizantes, com produção menor que 10t/dia, projetada na década de 70.
- As condições atuais da Unidade são muito diferentes das características de projeto, basicamente devido a redução do enxofre na matéria -prima.

Justificativa : URE que não está em refinaria

- A unidade foi projetada para um carga com teor de enxofre entre 5 e 6 % de S. Atualmente opera com o teor de enxofre na matéria-prima próximo de 1%, ficando a unidade superdimensionada em termos de capacidade volumétrica dos equipamentos, o que dificulta a manutenção das condições ótimas de processo e conversão.
- No entanto, a emissão em taxa de SO_x está cerca de 50% mais baixa.

Justificativa : URE que não está em refinaria

	Condição Projeto	Atual
Produção	58t/dia	10 t/dia
Eficiência	94%	80-85%
Emissão SO _x (SO ₂)	7 t /dia	2,7 t/dia
Eficiência	94%	80-85%

Justificativa : URE que não está em refinaria

- Para atender hoje uma recuperação de 94%, somente é possível com a substituição de praticamente todos os equipamentos, o que equivaleria a instalar uma nova unidade, o que é inviável técnica e economicamente, pois teria altos investimentos e ainda limitaria a unidade no futuro para operar na condição de aumento no teor de enxofre na matéria-prima, condição em que a unidade não estaria dimensionada a atender.
- Esta unidade realizou estudo de dispersão atmosférica para as emissões de SO₂, demonstrando que o cenário atual com recuperação de S de 80% na URE contribui com baixo impacto no entorno da Unidade. O órgão licenciador estadual, após análise técnica foi favorável, condicionando a operação da URE a limite específico de eficiência.

Justificativa : URE que não está em refinaria

Sugere-se portanto, então que esta URE tenha seu limite específico mantido, conforme estabelecido pelo órgão estadual.

CONVERSORES DE AMONIA

O conversor de amônia é um equipamento complementar das unidades de tratamento de águas ácidas. As Unidades de tratamento de águas ácidas são necessárias em refinarias para remover a amônia e o H_2S da corrente de efluente, evitando descartar tais poluentes na estação de tratamento de despejos industriais.

CONVERSORES DE AMONIA

CONAMA 382

Eficiência de destruição de amônia	NOx (expresso como NO2) Base seca - 1% de O2
98%	720 mg/Nm3

CONVERSORES DE AMONIA

CONAMA 382

O limite de emissão de SO_x deve ser definido por cada órgão ambiental licenciador considerando que:

- 1) A emissão de SO_x é função da quantidade de H₂S presente na água ácida que é tratada na segunda torre de esgotamento;
- 2) A taxa de emissão máxima deve ser calculada em função da carga de H₂S da unidade de águas ácidas que alimenta a unidade;
- 3) as unidades de águas ácidas que contém duas torres de esgotamento devem ser projetadas de forma que pelo menos 90% do H₂S que entra na unidade seja esgotado na primeira torre de esgotamento seja enviado para a URE.

CONVERSORES DE AMONIA

PROPOSTA FONTES EXISTENTES

Eficiência de destruição de amônia	NOx (expresso como NO2) Base seca - 1% de O2
98%	720 mg/Nm3

MESMOS LIMITES QUE CONAMA 382
PARA NOx e AMONIA PRAZO DE ATENDIMENTO IMEDIATO
(BOA PARTE EQUIPAMENTOS RELATIVAMENTE NOVA 2000- 2006)

CONVERSORES DE AMONIA

PROPOSTA PARA SOX – fontes existentes

MESMA PROPOSTA QUE A CONAMA 382

O prazo para atendimento de SOx
é de até 10 anos.

JUSTIFICATIVA PRAZOS SOX CONVERTOR DE AMONIA

SOx – A emissão de SOx no conversor de amônia depende diretamente das unidades de águas ácidas;

O conversor de amônia é um equipamento complementar das unidades de tratamento de águas ácidas (UTAA). Normalmente, as UTAA dispõe de duas torres de águas ácidas.

A primeira torre, com maior pressão, remove o H₂S da água sem arrastar a amônia que passa a ser esgotada na segunda torre que opera normalmente com pressão atmosférica.

Sendo assim, a corrente rica em H₂S que é esgotada na primeira torre pode ser encaminhada para recuperação na URE. É importante garantir que o arraste de amônia seja mínimo, evitando problemas na URE.

JUSTIFICATIVA PRAZOS

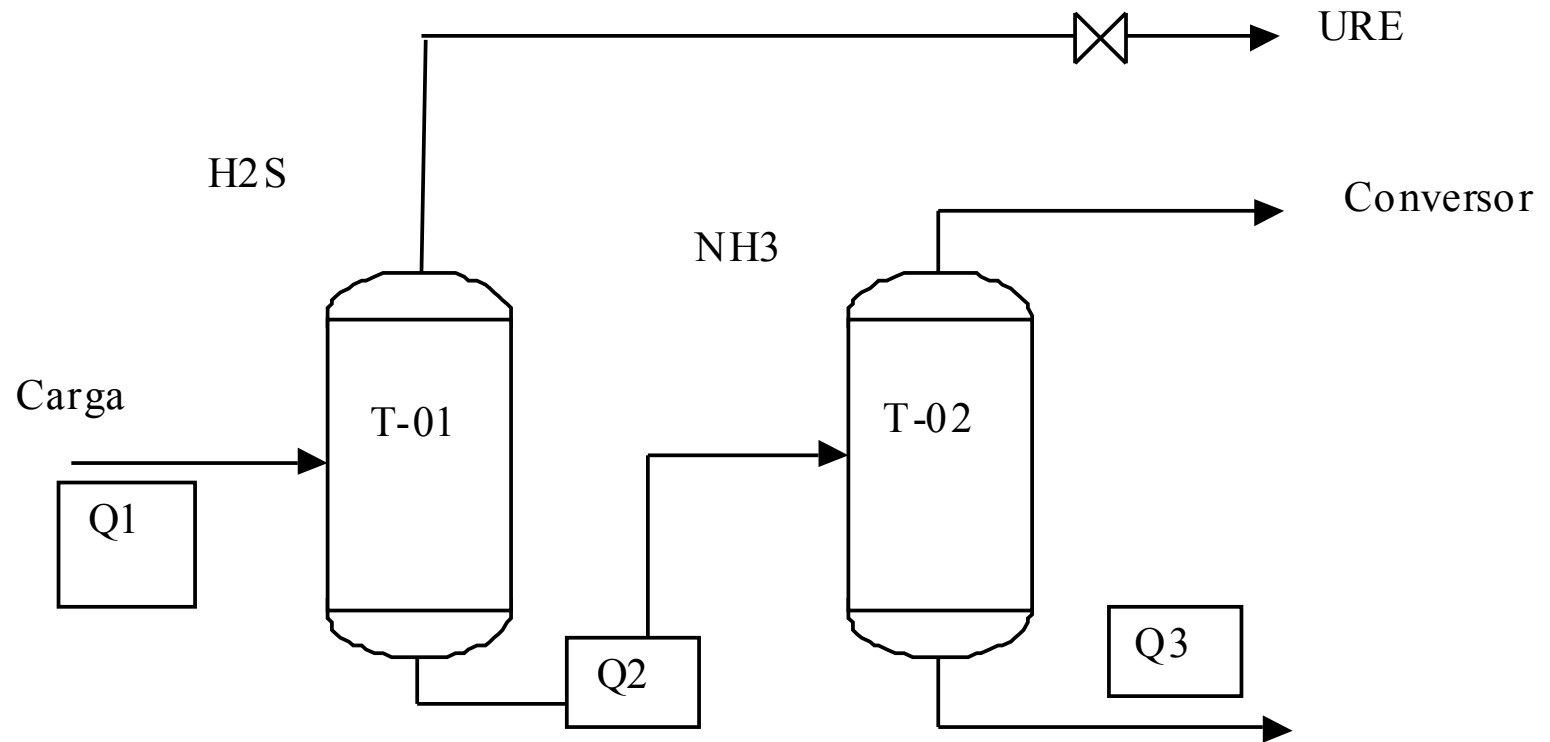
SOX – CONVERTOR DE AMONIA

Os conversores de gás amoniacal complementam o sistema, recebendo a corrente de gás esgotada da segunda torre, convertendo a NH_3 à N_2 , garantindo baixa emissão de NO_x . Já a emissão de SO_x , depende da operação das Unidades de águas ácidas.

Desta forma, para garantir que pelo menos 90% do H_2S na entrada da UTAA seja encaminhado a URE, será necessário investimento em várias UTAAAs.

UTAA

ESQUEMA SIMPLIFICADO



CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerações finais

- As refinarias da PETROBRAS estão passando por uma fase de implantação de novos projetos, para atendimento das especificações de diesel e gasolina, o que está demandando um significativo empenho de recursos humanos e financeiros;
- Considerando este cenário de muitos investimentos, a proposta que foi apresentada implicará em um grande esforço nas fontes existentes, em paralelo a implantação de novas fontes.

Considerações finais

- A proposta prevê a aplicação dos mesmos limites/padrões da CONAMA 382 para todas as fontes, exceto para UREs de 2 estágios e para o NOx da queima de gás de refinaria, que é igual ao da proposta de Gás Natural;
- Na resolução 382, todas as UREs devem trabalhar com 96% de recuperação de enxofre. Está sendo proposto que as UREs de 2 estágios atendam 94%, que é o padrão estabelecido na SEMA 54/2006;

Considerações finais

- Das 11 UREs existentes (antes da 382) apenas 4 UREs são de 2 estágios;
- Haverá necessidade de investimento para que as UREs de 2 estágios atendam a proposta, o que garante que haverá ganho ambiental mesmo com o novo padrão;

Considerações finais

- Os limites de NOx na queima de gás de refinaria são os mesmos que estão sendo propostos para queima de gás natural;
- Considerando que para as demais fontes estão sendo mantidos os limites estabelecidos na CONAMA 382, o que implica uma significativa capacidade de realização de investimentos, está sendo proposto um prazo **de até 10 anos** para atendimento de 100% das fontes;
- Cabe ressaltar que esta proposta só está sendo possível graças ao significativo esforço de diagnóstico e busca de alternativas que está sendo realizado nos últimos anos nas refinarias.

Obrigada!!

Glenda Rangel Rodrigues

glenda@petrobras.com.br

PETROBRAS/AB-RE/TR/STCE