



Hinc patriam sustinet

Instituto Superior de Agronomia
Universidade Técnica de Lisboa



Descrição das Unidades de Recuperação de Enxofre na Refinaria de Sines

Pedro Miguel Cavaleiro Santos Silva

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente

Orientadora: Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte

Co-Orientadora: Engenheira Maria António Santos

Júri:

Presidente: - Doutor Olívio Godinho Patrício, Professor Auxiliar do Instituto Superior de agronomia da Universidade Técnica de Lisboa

Vogais: - Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte, Professora Catedrática do Instituto Superior de agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;
- Licenciada Sandra Cristina Guerreiro Amaral Dias, na qualidade de especialista.

Lisboa, Janeiro 2012

Agradecimentos

À Professora Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte, orientadora deste trabalho, pelos conhecimentos transmitidos, disponibilidade, prontidão, dedicação, compreensão e ajuda na realização desta dissertação.

À Engenheira Maria António Santos, co-orientadora, pelo acolhimento no Departamento de Ambiente, na Galp Energia Refinaria de Sines, pela disponibilidade, dedicação e ajuda, bem como pelos conhecimentos transmitidos e dados que me facultou para a concretização da dissertação.

À Engenheira Sandra Amaral Dias, ao Engenheiro Pedro Muralha Antunes e Engenheira Cláudia Cruz Amaral, por facultarem os dados e documentos necessários para a realização deste trabalho bem como pelo acolhimento, ajuda e conhecimentos transmitidos.

A todos os colegas de trabalho pelo acolhimento, ajuda e conhecimentos transmitidos.

À minha família pela, força e incentivo a terminar este ciclo da minha vida.

Aos meus amigos e a todos os que me apoiaram, o meu sincero muito obrigado.

Resumo

A realização deste trabalho visa realçar a importância das unidades de recuperação de enxofre, nas vertentes processual e ambiental, de uma refinaria de petróleo, explicando os processos existentes nas unidades da Refinaria de Sines para o seu tratamento, transformação e recuperação, minimizando o impacto ambiental da sua actividade.

Sem uma boa performance das unidades recuperação de enxofre o tempo de vida útil das instalações diminui, devido a corrosão do equipamento e envenenamento de catalisadores impossibilitando o bom funcionamento das unidades catalíticas e a concordância com a legislação em vigor.

Desde uma unidade simples de destilação atmosférica até a uma unidade mais complexa como um hidrocracker, as correntes mais leves têm de ser tratadas, como garantia de bom funcionamento de todas as unidades a jusante consumidoras de fuel gás e hidrogénio.

Sendo o ar um recurso natural do qual depende toda a vida na terra e cuja qualidade influencia, em grande medida, os ecossistemas, não se pode dissociar o tema qualidade do ar do desenvolvimento sustentável e daí a relevância das unidades de recuperação de enxofre.

Palavras-chave: Recuperação de enxofre, SUPERCLAUS e CLAUS.

Abstract

This work aims to highlight the importance of sulfur recovery units, the procedural and environmental aspects, respectively, in the oil refinery. This processes at Sines Refinery where summary explained and their environmental impact was short seen as well.

Without a good performance of sulphur recovery units, lifetime of facilities decreases due to corrosion of the equipment, acknowledging that sulphur poisoning of catalysts makes impossible the operation of catalytic units and concordance with the legislation in force.

From a simple atmospheric distillation unit to a more complex one as hydrocracker, lighter chains have to be treated as a guarantee of proper operation of all units downstream as fuel gas and hydrogen consumers.

The air is a natural resource depending on it all life as we know it whose largely influence, ecosystems, which quality cannot be separated of sustainable development and hence the relevance of the sulfur recovery units.

Keywords: Sulfur recovery, SUPERCLAUS and CLAUS.

Extended Abstract

This work aims to highlight the importance of sulfur recovery units, the procedural and environmental aspects, respectively, in the oil refinery. This processes at Sines Refinery where summary explained and their environmental impact was short seen as well.

Without a good performance of sulphur recovery units, lifetime of facilities decreases due to corrosion of the equipment, acknowledging that sulphur poisoning of catalysts makes impossible the operation of catalytic units and concordance with the legislation in force.

From a simple atmospheric distillation unit to a more complex one as hydrocracker, lighter chains have to be treated as a guarantee of proper operation of all units downstream as fuel gas and hydrogen consumers.

It made a description of the recovery system installed and improvements planned for these units, which responded to a more restrictive legislation. In the description of the sulfur recovery system is given an important relevance to the process CLAUS and SUPERCLAUS® to better characterize the existing system.

The current rate of sulfur recovery in Sines Refinery, are roughly 97 percent of which falls within the theoretical values, but the refinery during the licensing process undertaken to achieve higher recovery rates to 98 percent which boosted the improvement project.

The project for improvement of manufacturing areas I and II, will lead to an increase, in range of one percentage point, of extraction sulfur from the gaseous effluent. This improvement will be reflected in the seizure of approximately 270 tons of sulfur per year, which was previously issued in the form of SO₂ into the main stack of Sines Refinery.

The air is a natural resource depending on it all life as we know it whose largely influence, ecosystems, which quality cannot be separated of sustainable development and hence the relevance of the sulphur recovery units.

Lista de símbolos e abreviaturas

ATU / AA; AB; AH – Unidades de tratamento de gases com amina

BREF – Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries

CC – Unidade da destilação atmosférica

CV – Unidade da destilação de vácuo I

DEA – Dietanolamina

DIPA – Diisopropanolamina

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

FCC – Fluid Catalytic Cracking

G.P.L. – Gás de Petróleo Liquefeito

HD – Unidade de *Hydrobon* de gasóleo ligeiro

HG – Unidade de *Hydrobon* de gasóleo Pesado

HN – Unidade de *Hydrobon* de Naftas

HT – Unidade de *Hydrobon* de Gasolina

HV – Unidade de *Hydrobon* de gasóleo de Vácuo

I.O. – Índice de octano

IX – Unidade do *Isomax*

JET – Combustível de aviação

JNL – Jacobs, Nederland, Leiden

MG/MB – Merox de G.P.L.

MK – Merox de petróleo

ML – Merox de gasolina ligeira

MP – Merox de isopentano

MTD – Melhores Técnicas disponíveis

PM10 – Partículas com diâmetro inferior a 10 mm

PP – Unidade de *Platforming*

ppm – Partes por milhão

RS – Refinaria de Sines

SB – Unidade de recuperação de enxofre II

SC – Unidade de recuperação de enxofre III

SCOT – *Shell CLAUS Off-Gas Treating*

SS – Unidade de recuperação de enxofre I

SWS – *Stripper* de águas ácidas

URE – Unidade de recuperação de enxofre

UTGE – Unidade de tratamento de gás exausto

VB – Unidade de Visbreaker

VV – Unidade de destilação de vácuo II

Índice Tabelas

Tabela 1.1– Efeitos fisiológicos do H ₂ S	3
Tabela 1.2 – Efeitos fisiológicos do SO ₂	4
Tabela 4.1 – Composição média das águas ácidas provenientes do HG	17
Tabela 5.1– Teor em enxofre nos crudes <i>sweet</i>	19
Tabela 5.2 – Teor em enxofre nos crudes <i>sour</i>	19
Tabela 5.3 – Produção de enxofre total na Refinaria de Sines	20
Tabela 6.1 – Emissões na Chaminé principal.....	21
Tabela 6.2 – Carga de enxofre no efluente industrial	21
Tabela 7.1 – Características do enxofre.....	23
Tabela 7.2 – Eficiência do processo CLAUS	28
Tabela 7.3 – Temperaturas de operação dos reactores.....	32
Tabela 7.4 – Condições de temperaturas e pressão de operação	33
Tabela 7.5 – Características dos catalisadores.....	36
Tabela 7.6 – Propriedades dos catalisadores	37
Tabela 7.7 – Mecanismos associados a desactivação do catalisador	37
Tabela 8.1 – Monitorização mensal emissões gasosas (chaminé principal)	39
Tabela 8.2 – Contribuição Prevista das Claus na emissão de SO ₂	39
Tabela 8.3 – Redução Prevista nas emissões de SO ₂	40
Tabela 8.4 – Descrição de tecnologias – Melhoria da unidade CLAUS –.....	40
Tabela 9.1 – Balanço de massa URE I trem A.....	43
Tabela 9.2 – Eficiência de recuperação da URE I trem A.....	43
Tabela 9.3 – Balanço de massa URE I trem B.....	43
Tabela 9.4 – Eficiência de recuperação da URE I trem B.....	43
Tabela 9.5 – Conversão global da URE I.....	44
Tabela 9.6 – Balanço de massa URE II	45
Tabela 9.7 – Eficiência de recuperação da URE II	46

Índice Figuras

Figura 5.1 – Percentagem de crude processado.....	18
Figura 5.2 – Sweets mais processados em 2010.....	19
Figura 5.3 – Sours mais processados em 2010.....	19
Figura 5.4 – Zona de armazenamento de enxofre processado na RS	20
Figura 6.1 – Balanço genérico de massa de enxofre na RS	22
Figura 7.1 – Esquema genérico do processo CLAUS	25
Figura 7.2 Esquema genérico do processo CLAUS com a inclusão do estágio SUPERCLAUS®	29
Figura 7.4 – Diferenças entre o processo CLAUS e SUPERCLAUS®	34
Figura 7.5– Unidade de recuperação de enxofre na Unidade de Fabricação I com a integração do estágio SUPERCLAUS® (SS – A/B)	34
Figura 7.6 – Estrutura de um poro, o diâmetro do macro poro, sulfatação em catalisadores com alumina activada e Variação da eficiência de conversão com o excesso de ar	35
Figura 8.1 – Relação Custo Benefício das Tecnologias em Estudo	41
Figura 9.1 – Esquemático da URE I (SS – A/B).....	42
Figura 9.2 – Operação da unidade recuperação de enxofre	44
Figura 9.3 – Esquemático da URE II (SB)	45
Figura 9.4 – Esquemático da URE III (SC)	46
Figura 9.5 – Diagrama da URE III (SC)	47

Índice

1	Introdução	1
1.1	Poluição atmosférica	1
1.2	Efeitos tóxicos do enxofre	2
1.3	Enquadramento histórico	6
1.4	Enquadramento Legal	7
2	Localização e descrição da Instalação	9
3	Sistema de Produção	10
3.1	Fábricas.....	11
3.2	Utilidades.....	11
3.3	Movimentação e Expedição de Produtos	11
4	Descrição das unidades envolvidas nas emissões de SO₂ para a chaminé principal.....	12
4.1	Unidade da destilação atmosférica (CC)	12
4.2	Unidade da destilação de vácuo I (CV).....	12
4.3	Unidade de Hydrobon de gasóleo ligeiro (HD)	12
4.4	Unidade de Platforming (PP).....	13
4.5	Unidade do Isomax (IX).....	13
4.6	Unidade de recuperação de enxofre I (SS)	13
4.7	Unidade de destilação de vácuo II (VV)	14
4.8	Unidade de Visbreaker (VB)	14
4.9	Unidade de cracking catalítico em leito fluidizado (FCC)	15
4.10	Unidades de Merox	15
4.11	Unidade de tratamento de gases com Amina (AA; AB; AH / ATU)	16
4.12	Unidade de stripper das águas ácidas (SWS)	17
5	Caracterização e composição dos crudes processados	18
6	Balço de enxofre na Refinaria de Sines	21
7	Unidades de recuperação de Enxofre	23
7.1	Características do Gás de entrada	23
7.2	Propriedades dos produtos	23
7.3	Processo CLAUS.....	24
7.3.1	Etapa Térmica CLAUS	26
7.3.2	Etapas Catalíticas CLAUS.....	27
7.4	Processo SUPERCLAUS®.....	29

7.4.1	Etapa Térmica SUPERCLAUS®	30
7.4.2	Etapa Catalítica SUPERCLAUS®	31
7.5	Catalisadores	35
8	Projecto de reconversão das URE na Refinaria de Sines	38
8.1	Considerações/Pressupostos.....	38
8.2	Impacte das unidades CLAUS nas emissões de SO ₂ na chaminé principal	39
8.3	Análise às MTD's para o melhoramento das URE's	40
9	Unidade de recuperação de enxofre na RS	42
9.1	Unidade de recuperação de enxofre I (URE I /SS) (Sem integração do estágio SUPERCLAUS®).....	42
9.2	Unidade de recuperação de enxofre II (URE II /SB) (Sem integração do estágio SUPERCLAUS®).....	45
9.3	Unidade de recuperação de enxofre III (URE III /SC)	46
10	Considerações finais	48
11	Bibliografia.....	49
12	ANEXO I.....	51
13	ANEXO II	53

1 INTRODUÇÃO

1.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A industrialização do planeta e a necessidade crescente em energia tem originado um aumento exponencial da emissão de poluentes atmosféricos, isto impulsionou o investimento em medidas de mitigação e controle da poluição do ar. Uma vez que a atmosfera é o único recurso natural partilhado por todo o globo terrestre a sua contaminação é globalmente sentida, através de diversas manifestações (aquecimento global, chuvas ácidas, *smog*, destruição da camada de ozono, entre outras).

De acordo com o Decreto-Lei nº 78/2004 (Fonte: [26]), de 3 de Abril, Poluente Atmosférico define-se como “substâncias introduzidas, directa ou indirectamente, pelo homem no ar ambiente, que exercem uma acção nociva sobre a saúde humana e ou meio ambiente”. A poluição atmosférica está associada à presença de gases tóxicos (óxidos de carbono (CO_x), de enxofre (SO_x), de azoto (NO_x), entre outros) e de partículas na atmosfera. O acréscimo das concentrações atmosféricas destas substâncias, a sua deposição no solo, nos vegetais, nos animais e nos materiais é responsável por danos na saúde pública, pela redução da produção agrícola, por danos nas florestas, pela degradação de construções e obras de arte e, de uma forma geral, gera desequilíbrios nos ecossistemas.

Os compostos de enxofre mais comuns são óxidos de enxofre (SO_x), ácido sulfúrico (H_2SO_4), sais sulfatados e compostos reduzidos como o sulfito de sódio (Na_2SO_3). A maioria do enxofre acumulado na atmosfera provem de fontes antropogénicas (queima de combustíveis fósseis, refinação de petróleo, indústria cimenteira, com grandes emissões de SO_2) o que gera grandes concentrações locais, o restante provem de fontes naturais como é o caso das erupções vulcânicas que é a principal fonte natural, mas com menor expressão para o aumento de poluentes neste compartimento ambiental.

O enxofre é um elemento essencial à vida na Terra, sendo alguns dos seus compostos de grande importância biológica para os organismos vivos, incluindo plantas, que assimilam espécies de enxofre, enquanto que ao mesmo tempo, várias formas de enxofre são emitidas como produto final dos seus metabolismos. O enxofre representa aproximadamente 0,5% da massa seca de plantas e microrganismos e 1,3% do tecido animal.

O interesse do estudo dos compostos de enxofre deve-se, à elevada toxicidade do sulfureto de hidrogénio (H_2S) e à elevada contribuição do dióxido de enxofre (SO_2)

na formação de chuvas ácidas, com efeitos nocivos na saúde pública, flora e materiais.

O H₂S que se encontra presente no crude é extremamente venenoso podendo provocar, inconsciência e a morte em concentrações relativamente baixas. A maioria dos petróleos brutos saem dos poços com elevados níveis de sulfureto de hidrogénio, mas este nível é geralmente reduzido por processos de estabilização antes do petróleo ser fornecido para abastecimento ao público.

Deste modo, são impostas acções para prevenir ou reduzir os efeitos da degradação da qualidade do ar, o que já foi comprovado ser compatível com o desenvolvimento industrial, social ambiental.

A gestão da qualidade do ar abrange a definição de limites de concentração dos poluentes na atmosfera, a limitação de emissão dos mesmos, bem como a intervenção no processo de licenciamento, na criação de estruturas de controlo da poluição e apoios na implementação das melhores tecnologias disponíveis (MTD).

O âmbito deste trabalho teve como principal objectivo a análise das medidas adoptadas por parte da Refinaria de Sines (RS) de modo a mitigar as emissões de enxofre para a atmosfera, nomeadamente a instalação da nova unidade SUPERCLAUS®.

1.2 EFEITOS TÓXICOS DO ENXOFRE

Os actuais métodos de produção industrial tornam frequentemente difícil, senão impossível, não emitir gases poluentes para a atmosfera. Em consequência do desenvolvimento industrial, a adição antropogénica de diferentes gases e outras substâncias para a atmosfera tem gerado, a níveis locais e mesmo regionais, situações cada vez mais frequentes de poluição do ar. É o caso do SO₂, cuja emissão para a atmosfera provém, na sua maioria, da queima dos combustíveis fósseis e da refinação do petróleo bruto.

Ao contactarem com a superfície terrestre estes gases originam problemas respiratórios, destruição de monumentos, diminuem a capacidade produtiva da flora e danifica severamente os ecossistemas aquáticos que são bastante sensíveis a pequenas alterações de pH.

Os efeitos dos poluentes atmosféricos nos ecossistemas dependem essencialmente da sua concentração e do tempo de exposição, o que leva a que exposições prolongadas a baixas concentrações serem mais nocivas do que exposições de curta duração a concentrações elevadas. Existem ainda factores de sensibilidade nos indivíduos que determinam a maior ou menor severidade dos efeitos, tais como idade, estado nutricional, condição física ou mesmo predisposições genéticas, o que torna necessária a avaliação para diferentes grupos de risco.

Ao nível da saúde humana a poluição atmosférica afecta o sistema respiratório podendo agravar ou mesmo provocar diversas doenças crónicas.

Os odores são responsáveis por efeitos psicológicos importantes estando associados, sobretudo, aos locais de deposição e tratamento de resíduos sólidos e a algumas indústrias.

O H₂S é um gás tóxico incolor e inflamável que tem um odor desagradável e um sabor adocicado. Tem uma densidade 1.7 vezes a do ar, o que favorece a sua concentração junto ao solo. O odor desagradável, parecido com o de ovos podres, não é um sinal fiável de aviso para concentrações elevadas, pois as pessoas diferem muito na detecção de cheiros o sentido do olfacto fica afectado e não consegue ser sensível para concentrações elevadas. O H₂S é quase tão tóxico como o cianeto de hidrogénio e seis vezes mais tóxico que o monóxido de carbono. O efeito tóxico varia consideravelmente com a concentração e também com a susceptibilidade individual.

Em concentrações baixas, tem uma acção irritante no tracto respiratório, que pode resultar em má disposição, vómitos e uma sensação de pressão no peito afectando simultaneamente o sistema nervoso. A concentrações elevadas, o H₂S paralisa o sistema nervoso e, conseqüentemente da respiração o que se segue morte por asfixia.

Mesmo a baixas concentrações o H₂S afecta a córnea do olho, uma vez que se dilui com alguma facilidade originando ácido sulfúrico. Estes efeitos e sintomas nefastos são apresentados na Tabela 1.I

Tabela 1.1– Efeitos fisiológicos do H₂S (Fonte: [11])

Concentração (ppm)	EFEITOS E SINTOMAS
0,13	Odor ligeiro.
4,60	Facilmente detectável.
10,0	Nível máximo de exposição admitido.
20,0	Primeiras manifestações de irritação da vista.
27,0	Forte cheiro desagradável mas não intolerável.
100	Tosse, irritação da vista, perda do olfacto, depois de 2 a 15 minutos de exposição.
200-300	Conjuntivite aguda e problemas respiratórios após 60 minutos.
500-700	Perda de consciência e morte possível entre 30 a 60 minutos.
700-1000	Inconsciência rápida, paragem da respiração e morte.
1000-2000	Inconsciência aguda, paragem quase imediata da respiração e morte em alguns minutos. A morte pode ocorrer mesmo depois do indivíduo ser retirado para o ar fresco.

O dióxido de enxofre (SO₂) é um gás incolor com uma densidade de 2.2 vezes a do ar. Na presença de humidade ou de água o gás forma o ácido sulfuroso. O gás tem um sabor ácido, irrita o tracto respiratório porque forma com água, ácido sulfuroso e depois ácido sulfúrico provocando o ataque dos tecidos humanos. A concentrações baixas, irrita as membranas mucosas. A inalação de elevadas concentrações causa palidez, dor e sensação de pressão no peito e bronquite. Às vezes causa dificuldade em engolir e em falar. Concentrações muito altas causam bronquite aguda, aperto no peito e o início rápido de perturbações de consciência. Também ocorre frequentemente a morte por envenenamento. O SO₂ também provoca o aumento da hemoglobina no sangue. As altas concentrações podem provocar palidez na vítima, causam um sabor desagradável na boca e podem mesmo tornar insensível o paladar.

Pode existir uma certa imunização ao SO₂, até um máximo de 30 a 50 ppm. Os seres humanos podem tolerar até um máximo de 20 ppm sem efeitos adversos criando efeitos adicionais como a perda de apetite e obstipação. A Tabela 1.2 sintetiza-se os efeitos fisiológicos do SO₂.

Tabela 1.2 – Efeitos fisiológicos do SO₂ (Fonte: [11])

Concentração (ppm)	EFEITOS E SINTOMAS
3 - 5	Limite da detecção de odor
5	Concentração máxima para um dia de trabalho de oito horas
20	Quantidade mínima que pode causar irritação imediata dos olhos e garganta
50 - 100	Concentração máxima permitida para 30 - 60 minutos de exposição
Mais de 400	Perigo mesmo para uma exposição curta

O enxofre no estado sólido é menos reactivo do que em outras formas, mas as suas poeiras causam irritações na vista humana.

O principal constituinte das chuvas ácidas é o ácido sulfúrico (H₂SO₄), uma vez que ao emitir-se óxidos de enxofre (SO₂) estes combinam-se com a água originando o ácido com valores de pH inferiores a 4.

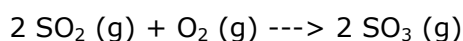
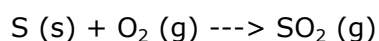
A transformação das espécies de enxofre na atmosfera é também responsável pela formação do aerossol de sulfato, como gotas de H₂SO₄ ou partículas de sais: (NH₄)₂SO₄, MgSO₄, CaSO₄, entre outras. Estas partículas possuem diâmetro <10 µm (PM10), penetram profundamente nos pulmões e causam doenças respiratórias. Além disso, o aerossol de sulfato provoca a diminuição de visibilidade no ambiente, como consequência do fenómeno da dispersão da luz. Os aerossóis que contêm partículas de sulfato são também responsáveis por alterações climáticas,

já que absorvem e reflectem uma fracção significativa da radiação solar incidente, podendo provocar redução da temperatura à superfície da crosta terrestre.

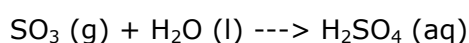
Os efeitos negativos dos poluentes atmosféricos nas edificações resultam da abrasão, reacções químicas directas ou indirectas, corrosão electroquímica ou devido à necessidade de aumentar a frequência das acções de limpeza. As rochas calcárias são as mais afectadas, nomeadamente pela acidificação das águas da chuva.

A vegetação é, em geral, sensível à poluição do ar. A reacção das plantas ao dióxido de enxofre apresenta muitas variações e envolve a interacção entre as características do material vegetal, condições ambientais, e concentração do poluente. Os poluentes atmosféricos podem afectar a vegetação por duas vias: directa ou indirectamente. Os efeitos directos resultam da destruição de tecidos das folhas das plantas provocados pela deposição seca de SO₂, pelas chuvas ácidas ou pelo ozono, reflectindo-se na redução da área fotossintética. Os efeitos indirectos são provocados pela acidificação dos solos com a consequente redução de nutrientes e libertação de substâncias prejudiciais às plantas, resultando numa menor produtividade e numa maior susceptibilidade a pragas e doenças.

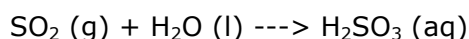
O enxofre é uma impureza frequente nos combustíveis fósseis, principalmente no carvão mineral e no petróleo, que ao serem queimados também promovem a combustão desse composto, de acordo com as seguintes reacções químicas:



Os óxidos de enxofre formados reagem com a água formando ácido sulfúrico (H₂SO₄), de acordo com a seguinte equação:



Ou pode também ocorrer a reacção seguinte, formando-se ácido sulfuroso (H₂SO₃):



Os impactos ambientais nos ecossistemas terrestres e em especial na atmosfera, devido à utilização e transformação de substâncias químicas, poderão ser minimizados pelo uso adequado dos conhecimentos de química e dos recursos naturais, pelo entendimento dos processos ambientais, bem como, pelo estabelecimento de estratégias de remediação e desenvolvimento sustentado. Este é o grande desafio para as gerações actuais e futuras.

1.3 ENQUADRAMENTO HISTÓRICO

Após o descrito acima vai ser abordada a evolução tecnológica na temática da recuperação de enxofre nas correntes gasosas de refinarias.

Em 1865 (Fonte [18]), no decorrer de prospecções mineiras em busca de petróleo foi descoberta uma grande jazida de enxofre o que propulsionou a busca por tecnologias mais eficientes do que anteriormente eram praticadas (convencional extracção mineira como o garimpo). Algumas décadas depois (1894), *Herman Frasch* introduziu uma tecnologia revolucionária que consistiu em derreter o enxofre e bombeá-lo para a superfície com o auxílio de ar comprimido, baptizando esta tecnologia com o seu último nome - *FRASCH*.

Em 1903, com a descoberta de novas jazidas de petróleo tornou viável a sua comercialização o que impulsionou a produção industrial da tecnologia *FRASCH*. Devido a impedimentos técnicos quer de armazenamento, quer de extracção esta tecnologia torna-se inviável, devido a gastos energéticos com o aquecimento do enxofre. Isto propulsionou o investimento na descoberta de Carl Friedrich Claus (1883), que foi anterior a *FRASCH*, mas que viria a levar perto 50 anos para se afirmar na cena industrial em que o seu desenvolvimento ocorreu em 1938 por I. G. Farben, em Frankfurt.

No ano 2000 foi fechada a ultima instalação com tecnologia *FRASH*, o que impulsionou a tecnologia *CLAUS* a atingir o pleno em instalações de todo o mundo, ou seja, nas instalações de refinação de petróleo sendo o primeiro sistema de recuperação de enxofre, uma vez que um só com um único estágio se pode alcançar a remoção de 90% do enxofre contido na corrente gasosa de entrada, podendo ser aumentada com a adição de mais passos catalíticos, e tratamento de fim de linha.

Por fim ainda pode ser feita a instalação de tratamento dos gases de escape uma vez que ainda contêm uma quantidade considerável de sulfureto de hidrogénio (H_2S), que com o aumento dos requisitos normativos no que se refere aos níveis de emissões deste gás pode tornar viável a instalação de unidades de tratamento.

Existem vários processos de tratamento dos gases exaustão sendo os mais usuais e de acordo com as melhores técnicas disponíveis (MTD), os seguintes:

SUPERCLAUS®; EUROCLAUS; LO-CAT ou SCOT

1.4 ENQUADRAMENTO LEGAL

Com o objectivo de minimizar as emissões de gases tóxicos para a atmosfera, foram criadas normas de funcionamento e limites de emissões para os diversos poluentes. A Refinaria de Sines sendo uma empresa de grandes dimensões e com um sistema produtivo potencialmente poluente tem que garantir e demonstrar o cumprimento de um conjunto de normas e legislação de modo a promover um bom funcionamento e, contribuir para a melhoria contínua da Qualidade Ambiental da região.

A refinaria é uma empresa certificada pela Norma internacional NP EN ISO 14001 2004, que por sua vez, descreve os requisitos para um sistema de gestão ambiental de uma organização e que pode ser utilizada para uma certificação/registo e/ou para auto-declaração do sistema de gestão ambiental de uma organização. A presente Norma especifica os requisitos para um sistema de gestão ambiental que permitem à organização desenvolver e implementar uma política e objectivos, tendo em consideração requisitos legais e informação sobre aspectos ambientais significativos. Pretende-se que esta Norma seja aplicável a organizações de todos os tipos e dimensões, que se adapte a diversas condições geográficas, culturais e sociais.

A legislação aplicada à refinaria de modo a minimizar as emissões de gases tóxicos, nomeadamente os compostos de enxofre, é a seguinte:

- Decreto-Lei n.º 276/99 de 23 de Julho (Fonte [22]) – define a orientação de partida da protecção do ar que, como componente ambiental natural, tem necessariamente que conhecer um nível de protecção coerente e compatível com as demais componentes ambientais naturais e humanas. A avaliação e gestão da qualidade do ar são controladas através de mecanismos tais como:
 - Definição e estabelecimento dos objectivos para a qualidade do ar ambiente no território nacional, a fim de evitar, prevenir ou limitar os efeitos nocivos sobre a saúde humana e sobre o ambiente na sua globalidade.
 - Avaliação, com base em métodos e critérios comuns, da qualidade do ar ambiente em todo o território nacional;
 - Obtenção de informações adequadas sobre a qualidade do ar ambiente e sua disponibilização ao público, nomeadamente através de limiares de alerta;

- Preservação da qualidade do ar ambiente sempre que esta seja compatível com o desenvolvimento sustentável e melhorá-la nos outros casos.

- Decreto-Lei n.º 281/2000 de 10 de Novembro (Fonte [23]) – estabelece limites ao teor de enxofre de determinados tipos de combustíveis líquidos derivados do petróleo, com vista à redução das emissões de dióxido de enxofre resultantes da combustão desses combustíveis e a minorar os efeitos nocivos destas emissões no homem e no ambiente.

- Decreto-Lei n.º 111/2002 de 16 de Abril (Fonte [24]) – estabelece os valores limite e os limiares de alerta para as concentrações de determinados poluentes no ar ambiente, bem como os métodos e critérios de avaliação das respectivas concentrações e normas sobre informação do público, com vista a evitar, prevenir ou limitar os efeitos nocivos dessas substâncias sobre a saúde humana e sobre o ambiente na sua globalidade e a preservar e a melhorar a qualidade do ar. Os poluentes abrangidos pelo regime do presente diploma são o dióxido de enxofre, o dióxido de azoto e os óxidos de azoto, as partículas em suspensão, o chumbo, o benzeno e o monóxido de carbono.

- Decreto-Lei n.º 178/2003 de 5 de Agosto (Fonte [25]) – estabelece limitações às emissões para a atmosfera de certos poluentes provenientes de grandes instalações de combustão.

- Decreto-Lei n.º 78/2004 de 3 de Abril (Fonte [26]) – estabelece o regime da prevenção e controlo das emissões de poluentes para a atmosfera, fixando os princípios, objectivos e instrumentos apropriados à garantia de protecção do recurso natural ar, bem como as medidas, procedimentos e obrigações dos operadores das instalações abrangidas, com vista a evitar ou reduzir a níveis aceitáveis a poluição atmosférica originada nessas mesmas instalações.

2 LOCALIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DA INSTALAÇÃO

A Refinaria de Sines faz parte do Complexo Industrial de Sines, localizada no concelho de Sines (Fonte [7]).

A propriedade onde está instalada situa-se a cerca de 3 quilómetros a Este da cidade de Sines, encontrando-se enquadrada a Oeste e a Norte, pelas vias rápidas de acesso a Sines, passando também a Norte da zona da Refinaria a linha de Caminho-de-ferro. Esta localização é estratégica uma vez que recebe o crude no porto de Sines e é encaminhado para a Refinaria através de um oleoduto e pertencem ambas as empresas ao grupo Galp Energia – a única empresa refinadora em Portugal.

A RS é uma unidade de conversão, sendo uma das maiores da Europa em capacidade de destilação (10.8 milhões t/ano) e iniciou a sua laboração em 1978, é uma unidade industrial estratégica, muito importante na actividade económica do país.

Ocupando uma área total de 320 hectares, esta Refinaria apresenta uma capacidade de armazenagem de 3 milhões de m³, dos quais 1,5 milhões de petróleo bruto e o restante de produtos intermédios e finais – gás, gasolina, gasóleo, petróleos, fuelóleo, betumes, entre outros. A unidade industrial compreende 27 unidades processuais, onde o petróleo bruto transportado por navio é convertido em combustíveis.

A RS é uma instalação industrial tecnologicamente complexa, onde se fabricam produtos combustíveis e diversas matérias-primas para outras indústrias (nomeadamente nafta para a indústria petroquímica). Os principais produtos finais da Refinaria de Sines são: G.P.L. (gás de petróleo liquefeito), nafta, gasolina, JET (combustível para aviação), gasóleo, fuelóleo, betumes (para asfaltos e isolante) e enxofre (para produtos farmacêuticos, agricultura e branqueamento da pasta de papel). Estes combustíveis são produzidos com os mais recentes padrões de exigência ambiental, de onde se destacam gasolinas e gasóleos de muito baixo teor de enxofre (10 ppm).

3 SISTEMA DE PRODUÇÃO

A produção pode ser dividida em três fases distintas (Fonte [4]):

Fase 1

O processo de refinação consiste na separação do petróleo bruto em diversos componentes por destilação fraccionada.

O petróleo bruto aquecido a 360/ 380°C entra numa coluna de destilação onde se processa a separação das diversas fracções, aproveitando a diferença das respectivas volatilidades. A fracção mais leve sai pelo topo, as intermédias lateralmente e a mais pesada pelo fundo.

Fase 2

Posteriormente, as diferentes fracções são tratadas para serem retirados os contaminantes que prejudicam as suas aplicações correntes ou libertem substâncias poluentes nas emissões gasosas associadas. Esta purificação compreende a eliminação de enxofre e de alguns hidrocarbonetos perigosos.

Fase 3

Com o objectivo de maximizar o aproveitamento do petróleo bruto, submetem-se os hidrocarbonetos pesados a uma conversão catalítica orientada para a obtenção de gasolina e outros produtos leves.

Uma outra forma de valorização do petróleo bruto consiste na obtenção de óleos base, os quais, após aditivação apropriada, dão origem aos lubrificantes auto e industriais.

Das fracções mais leves, algumas constituem-se como matéria-prima da petroquímica de olefinas, outras, após submetidas a processos de separação especiais, dão origem a produtos de base da petroquímica de aromáticos.

As unidades integrantes da RS encontram-se distribuídas por três áreas processuais principais, designadas por Fabricação I (unidades existentes), Fabricação II (unidades existentes), Fabricação III (novas unidades). Para além das unidades de Fabricação a RS é composta por uma área de Utilidades e uma área de Movimentação de Produtos como se pode ver na planta no anexo I.

3.1 FÁBRICAS I, II E III

A Fabricação I produz em segurança e de acordo com as metas estabelecidas, gases, gasolinas, combustíveis de aviação, gasóleos e fuelóleo.

No que diz respeito à Fabricação II, esta tem como função o reaproveitamento do resíduo atmosférico da Destilação Atmosférica da Fabricação I, transformando-o em gases, gasolinas e gasóleos.

A fabricação III é responsável pelo branqueamento de crude originando produtos leves e pelo aumento da produção de gasóleo.

O diagrama do processo produtivo que compõe as unidades integrantes das Fábricas I, II e III é apresentado em anexo II.

3.2 UTILIDADES

Para além das unidades anteriormente descritas, a RS possui ainda infra-estruturas designadas por Utilidades, as quais compõem:

- Sistemas de Produção e Distribuição de Vapor;
- Sistemas de Produção e Distribuição de Energia Eléctrica;
- Sistemas de Água Bruta, Água Potável e Água de Refrigeração;
- Unidade de Tratamento de Águas (Produção de Água Desmineralizada);
- Sistemas de Água de Alimentação de Caldeiras e Condensados;
- Unidade de Ar Comprimido (Produção de Ar geral e Ar de Instrumentos);
- Tratamento e distribuição de Combustíveis Líquidos (Fuelóleo e Gasóleo).

3.3 MOVIMENTAÇÃO E EXPEDIÇÃO DE PRODUTOS

A área da Armazenagem de produtos garante o fornecimento contínuo de matérias-primas, produtos intermédios e o escoamento dos produtos acabados ou componentes, sendo esta acção fundamental para a continuidade das operações da RS e abastecimento do mercado. Nesta instalação existem tanques de armazenagem para matérias-primas, produtos intermédios e produtos acabados.

A área de logística da RS é composta pela armazenagem, *blending* e expedição de produtos. A armazenagem é constituída por 153 tanques.

É ainda da responsabilidade desta área a gestão e o tratamento de efluentes da Refinaria.

4 DESCRIÇÃO DAS UNIDADES ENVOLVIDAS NAS EMISSÕES DE SO₂ PARA A CHAMINÉ PRINCIPAL (FONTE [3])

4.1 UNIDADE DA DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA (CC)

A unidade de destilação atmosférica destina-se a separar o crude em produtos que se distinguem entre si por possuírem características bem definidas e que posteriormente são submetidas a outras operações em unidades adequadas de modo a obterem-se produtos petrolíferos de que o mercado tem necessidade.

Esses produtos separados nesta unidade são: gases, gasolina, petróleo, gasóleo ligeiro, gasóleo pesado e resíduo atmosférico.

4.2 UNIDADE DA DESTILAÇÃO DE VÁCUO I (CV)

A unidade de destilação de vácuo tem por fim a obtenção de um componente do fuelóleo (gasóleo de vácuo) que depois de submetido a uma dessulfuração unidade apropriada baixar-lhe-á consideravelmente o teor de enxofre. Simultaneamente, produzirá asfalto (resíduo de vácuo) que será a carga da unidade de oxidação para produção de asfalto de baixa penetração ou ainda misturado com o *Slop Wax* fará o *pitch* (combustível de consumo da refinaria) ou *quench* à VV (unidade de destilação de vácuo da Fábrica II).

4.3 UNIDADE DE HYDROBON DE GASÓLEO LIGEIRO (HD)

Esta unidade de *Hydrobon* destina-se a extrair principalmente o enxofre do gasóleo ligeiro atmosférico ou da mistura de gasóleo ligeiro e petróleo de modo a produzir um gasóleo tratado com um teor de enxofre relativamente baixo (cerca de 0,05 %) a fim de poder servir como componente de gasóleo final que se venderá no mercado. Além do enxofre são também eliminados compostos oxigenados, azotados, olefínicos e algumas impurezas metálicas. Para a recuperação do enxofre utiliza-se um catalisador que tem uma certa percentagem de níquel e cobalto, e o hidrogénio produzido na unidade de *Platforming*, os quais quando misturados com o gasóleo atmosférico em determinadas condições de pressão e temperatura provocarão a transformação dos compostos de enxofre em ácido sulfídrico que será separado na forma gasosa do produto tratado. Existe uma unidade de *Hydrobon* para os produtos rodoviários (HG; HV; HT; HN) que segue a mesma orientação que o *Hydrobon* de gasóleo ligeiro.

4.4 UNIDADE DE PLATFORMING (PP)

A unidade *Platforming* destina-se a produzir, a partir de uma certa fracção de nafta, uma gasolina com um elevado índice de octano, utilizando para isso um catalisador apropriado. Este catalisador é do tipo bimetálico sendo um destes metais a platina. Como o catalisador é bastante sensível ao enxofre do produto que vai tratar (terá que ter um teor de S inferior a 1 ppm.), é necessário fazer uma dessulfuração prévia, para o que existe nesta unidade, um *Hydrobon* de nafta colocado em série, e antes da secção de reacção do *Platforming*.

O *Platforming* é o único produtor de hidrogénio da refinaria pelo que, do seu funcionamento, dependem as unidades consumidoras de hidrogénio (*Hydrobon* de gasóleo atmosférico, *Hydrobon* de gasóleo de vácuo, *Isomax* de G.P.L., *Hydrobon* de gasóleo e Alquilação). A produção de hidrogénio depende, não só da carga da unidade, mas também da severidade, isto é, do I.O. (índice de octano) da gasolina produzida.

4.5 UNIDADE DO ISOMAX (IX)

A unidade de *Isomax* de gás de petróleo liquefeito (G.P.L.) destina-se a produzir o gás liquefeito a partir da nafta média obtida no *splitter* da secção de fraccionamento da gasolina.

Além do produto principal, o G.P.L., obtém-se também numa "gasolina *Isomax*" que por conter alguns isopentanos poderá ser reenviada à coluna de desisopentanização para recuperar aquele produto ou enviada para a armazenagem de componentes de gasolina. Nesta unidade está incluída uma secção de absorção de gases compostos por duas colunas (um absorvedor e um *stripper*) que se destina a separar o propano e butano contidos em correntes gasosas provenientes de várias unidades dos hidrocarbonetos C-1 e C-2.

4.6 UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE I (SS)

As unidades de recuperação de enxofre destinam-se a tratar os gases ácidos provenientes da regeneração de amina (ATU) e do *stripper* de águas ácidas (SWS), que têm um elevado teor de H₂S. A existência desta unidade é justificada pela necessidade de se eliminar o H₂S contido nas correntes da ATU e do SWS.

O H_2S é um gás altamente tóxico, não podendo ser libertado para a atmosfera. Por outro lado, a sua combustão não é viável por questões ambientais pois isso implicaria a emissão de grandes quantidades de SO_2 para a atmosfera.

A unidade baseia-se no processo CLAUS que permite recuperar enxofre elementar a partir de correntes gasosas ricas em H_2S .

As URE's permitem tratar o H_2S , transformando-o em enxofre molecular, que para além de apresentar poucos problemas em termos de ambientais, tem valor comercial.

4.7 UNIDADE DE DESTILAÇÃO DE VÁCUO II (VV)

A unidade de destilação sob vácuo processa resíduo atmosférico, destinando-se a produzir a carga para as unidades de FCC e *Visbreaker*.

4.8 UNIDADE DE VISBREAKER (VB)

Com a construção de uma unidade de *Visbreaker* pretende-se reduzir a viscosidade de óleos residuais, mais concretamente, a viscosidade do resíduo proveniente das duas colunas de vácuo existentes na RS. Com este propósito é utilizado um processo de cracking térmico, com uma temperatura relativamente baixa, e um longo tempo de residência. Como resultado do cracking térmico é produzido um resíduo de *Visbreaker* com baixa viscosidade, assim como produtos mais leves, ou seja hidrocarbonetos na gama dos gasóleos, gasolinas e gases.

A grande vantagem económica do processo de *Visbreaker* está no facto de se produzir um resíduo de viscosidade inferior ao da carga de alimentação (resíduo de vácuo). Além disso, embora sem significativa expressão, obtêm-se produtos de elevado valor comercial, como são o G.P.L. e as gasolinas.

4.9 UNIDADE DE CRACKING CATALÍTICO EM LEITO FLUIDIZADO (FLUID CATALITIC CRACKING - FCC)

Uma vez que o resíduo de destilação atmosférica não pode ser utilizado directamente.

Como fuel industrial, o cracking catalítico permite transformar uma parte deste resíduo (a fracção que pode ser destilada sob vácuo) em produtos mais ligeiros. Os produtos de *cracking*, cujas temperaturas de ebulição são semelhantes às dos produtos de destilação do petróleo bruto são no entanto de natureza química diferente, o que lhes confere propriedades particulares. É deste modo que a gasolina de cracking contém uma proporção importante de compostos olefínicos e constitui desta maneira um bom carburante para os motores de explosão, muito superior às gasolinas de primeira destilação (cujo índice de octano é pouco elevado).

O cracking catalítico (FCC) é um processo que utiliza um catalisador em forma de pequeníssimas partículas esféricas, cujo comportamento é o de um fluido aerificado por vapor.

4.10 UNIDADES DE MEROX

Na RS existem as Meroxes de Isopentano (MP), de Gasolina Ligeira (ML) e de Petróleo (MK) (na Fábrica I) e a *Merox* de G.P.L. (MG/MB) (na Fábrica II).

O tratamento Merox consiste na extracção dos mercaptanos (ou tióis, R-SH), utilizando uma solução de soda cáustica (NaOH) ou na transformação desses compostos por oxidação, em presença de soda cáustica, em produtos (dissulfuretos) cujo odor será melhorado. A soda cáustica (também designada por hidróxido de sódio) é utilizada como agente neutralizante (alcalinizante) e usa-se na forma líquida. Este tratamento é aplicado para a extracção e o adoçamento de fracções leves e intermediárias do petróleo como o G.P.L., a *nafta*, a querosene e o diesel.

À medida que a molécula dos mercaptanos se torna mais complexa (com maior número de átomos de carbono) a reacção com a soda torna-se cada vez mais difícil pelo que nos casos extremos o enxofre não será eliminado sendo apenas transformado, por oxidação, noutro tipo de compostos, os dissulfuretos, que continuam a permanecer dissolvidos no produto. A este fenómeno chama-se adoçamento. Neste caso não se verifica diminuição no teor de enxofre do produto, mas apenas o desaparecimento do cheiro desagradável característico dos

mercaptanos. Este processo ocorre com mais frequência na Gasolina Ligeira e no Petróleo.

Pelo contrário, na extracção (nomeadamente do G.P.L.) os mercaptanos combinam-se com a soda, ficando o radical juntamente com o enxofre dissolvido na soda (sob a forma de mercaptídeos de sódio – sais orgânicos de sódio) que, por sua vez, se separa do produto tratado. As reacções são promovidas por um catalisador organometálico que pode estar em leito fixo ou dissolvido na solução de soda cáustica.

O tratamento *Merox* consome um elevado teor de soda cáustica, provocando um elevado custo operacional.

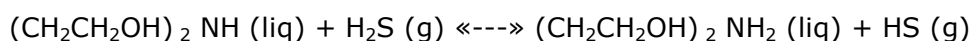
O NaOH permite assim remover: gás sulfídrico (H₂S), mercaptans ou tióis (R-SH) e ácidos nafténicos (R-COOH).

4.11 UNIDADE DE TRATAMENTO DE GASES COM AMINA (AA; AB; AH / ATU)

A unidade de tratamento com amina (DEA – dietanolamina) destina-se a remover o gás sulfídrico (H₂S) e o dióxido de carbono (CO₂) das correntes de fuel gás (*Lean* gás), de G.P.L. provenientes da unidade de concentração de gases e do gás de recirculação do *Hydrobon* do gasóleo de vácuo e do *Isomax*. O gás sulfídrico recuperado constitui a quantidade mais importante da carga na unidade de recuperação de enxofre (CLAUS).

A necessidade de recuperação de H₂S justifica-se por questões de poluição atmosférica, no caso concreto dos gases de combustão provenientes da queima do fuel gás, como ainda pode constituir um veneno para o catalisador das unidades acima referidas.

O tratamento (Fonte: [19]) consiste essencialmente na passagem dos gases com H₂S por absorventes, onde são lavados em contracorrente com uma solução de DEA, processando-se as reacções químicas de absorção que permitem remover o H₂S. O esquema de reacção é o seguinte:



A amina não tratada, isto é, a solução que não contem o H₂S, é posteriormente regenerada, dando-se a libertação do sulfídrico. A amina tratada é novamente introduzida no circuito de lavagem de gases. Os processos de absorção e dessorção do H₂S pela solução de DEA são relativamente simples de controlar, dado serem

bastante sensíveis á temperatura: temperaturas baixas favorecem a absorção do H₂S e temperaturas mais altas favorecem a sua dessorção.

A quantidade de gás sulfídrico absorvido pela solução de amina é função da temperatura de reacção, da concentração da solução de amina, da quantidade de H₂S presente nas correntes gasosas a tratar e do teor residual do H₂S na amina tratada.

4.12 UNIDADE DE STRIPER DAS ÁGUAS ÁCIDAS (SWS)

Esta unidade destina-se a efectuar o tratamento das águas ácidas provenientes do FCC, do VB, HG, HV, HD, HT, SS e SB.

O tratamento consiste na dessorção da água ácida com vapor, obtendo-se uma corrente gasosa, rica em H₂S e NH₃, que são posteriormente encaminhadas para as unidades CLAUS.

A existência desta unidade deve-se á necessidade de remover contaminantes de águas reutilizáveis, que para além dos danos na atmosfera geram graves problemas de corrosão.

Tabela 4.1 – Composição média das águas ácidas provenientes do HG (Fonte: [20])

Componente	%(p/p)
NH ₃	0.95
H ₂ S	1.9
H ₂ O	97.15

5 CARACTERIZAÇÃO E COMPOSIÇÃO DOS CRUDES PROCESSADOS

Crude é a designação de petróleo bruto antes de ser refinado, é uma substância oleosa, inflamável, geralmente menos densa que a água, que tem na sua composição uma combinação complexa de hidrocarbonetos, possui também quantidades pequenas de azoto, oxigénio, compostos de enxofre e iões metálicos. Pode ser dividido em várias classes, pela sua densidade (leves, médios ou pesados) ou pelo teor em impurezas (*sweet* ou *sour*).

O parâmetro que distingue os crudes, *sweet* e *sour*, é a percentagem mássica de enxofre no resíduo da destilação atmosférica, em que para valores inferiores a 1%, são designados de crude *sweet* e para valores iguais ou superiores a 1% tem a designação de crude *sour*, o facto de se optar pelo peso de enxofre no resíduo atmosférico deve á unidade fazer a separação por camadas dos vários produtos o que leva a que um crude mais denso origine mais resíduo atmosférico rico em enxofre.

Como é demonstrado na Figura 5.1, a RS para o ano de 2010 processou 8 383 kt de crude, em que 69% (5995 kt) do crude processado é *sweet* (com baixo teor de impurezas), o que resulta em melhores desempenhos na refinação e menores emissões quer no seu refinamento como na queima dos produtos refinados.

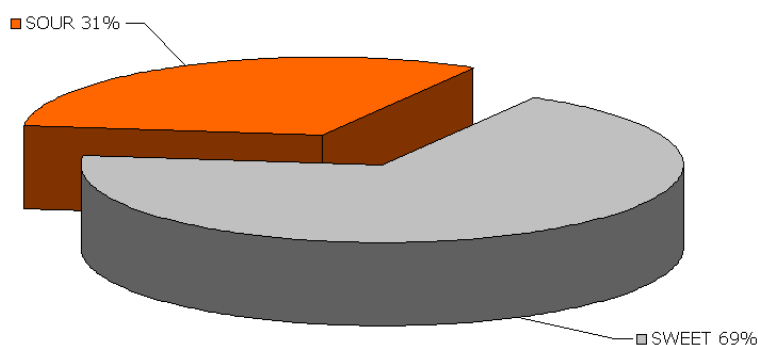


Figura 5.1 – Percentagem de crude processado (total para 2010 de 8 383 kton.)
 (Fonte: [5])

Como a maioria do crude processado é *sweet* na Figura 5.2 estão representados os quatro crudes que para o ano de 2010 tiveram maior representatividade, mas como ao longo do ano se processaram bastantes *sweets* estes só tem um peso de 33,5% em relação ao total de *sweets* processados.

Na Tabela 5.1 é apresentado a percentagem mássica em enxofre para os mesmos crudes e a respectiva localização geográfica da sua exploração.

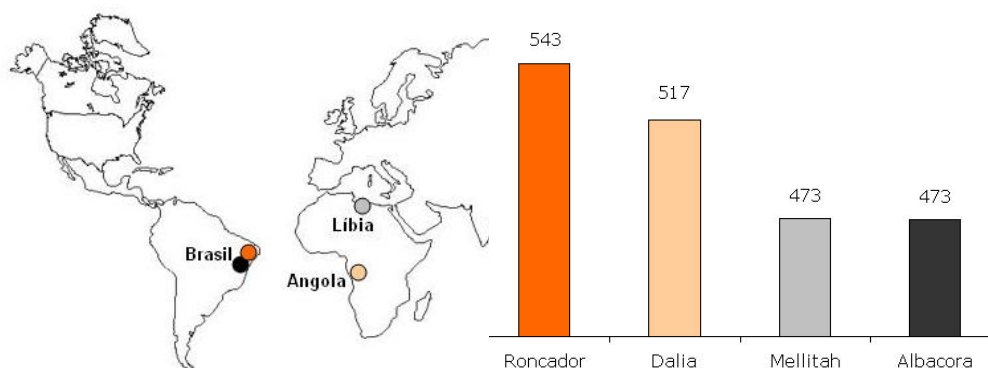


Figura 5.2 – Sweets mais processados em 2010 (Total 5 995 kt) (Fonte: [5])

Tabela 5.1– Teor em enxofre nos crudes sweet (Fonte: [5])

Nome Crude	Nome País	%m/m enxofre Total	%m/m enxofre no Resíduo Atmosférico
Roncador	Brasil	0.8883	0.75
Dalia	Angola	0.9117	0.71
Mellitah	Líbia	0.8172	0.31
Albacora	Brasil	0.9345	0.73

Para os tipos de crudes *sour* apresenta-se também quatro ramas para o ano de 2010 onde estas representam cerca de 83% em relação ao total de *sours* processados (Figura 5.3). Na Tabela 5.2 apresenta-se a percentagem mássica em enxofre e a localização geográfica da sua exploração.

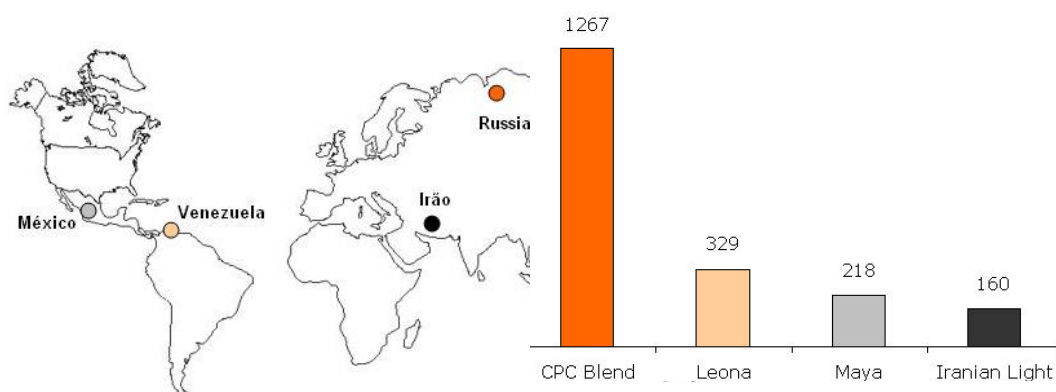


Figura 5.3 – Sours mais processados em 2010 (Total 5 995 kt) (Fonte: [5])

Tabela 5.2 – Teor em enxofre nos crudes *sour* (Fonte: [5])

Nome Crude	Nome País	%m/m enxofre	%m/m enxofre no Resíduo Atmosférico
CPC Blend	Rússia	0.54	1.11
Leona	Venezuela	1.79	2.49
Maya	México	3.38	4.58
Iranian Ligth	Irão	1.50	2.56

Assim não havendo unidades de recuperação de enxofre na refinaria era expectável que todo o enxofre que entra no processo vindo do crude bruto apareceria ou na chaminé principal sob a fórmula de sulfureto de hidrogénio (H_2S) ou em óxidos de enxofre (SO_x), no efluente líquido essencialmente sob a forma de sulfatos (SO_4^{2-}), algum seria queimado na *flare* e o remanescente iria nos produtos que ainda contêm quantidades consideráveis de enxofre.

Tabela 5.3 – Produção de enxofre total na Refinaria de Sines (Fonte: [5])

Total Crude (t/ano)	8 383 056
% Média S no crude	0.56
t/ano S	46 789

A quantidade de 46 789 toneladas é então a totalidade de enxofre que entra na refinaria incorporado no crude, convém ainda realçar que a refinaria por vezes também compra gasóleo para dessulfurar o que induz a um incremento quantidade registada na Tabela 5.3, mas que não será significativo para esta gama de valores. O método de cálculo usado para estimar esta quantidade foi baseado no teor médio de enxofre para crudes processados no ano de 2010. Na Figura 5.4 ilustra-se a zona de armazenamento de enxofre processado na RS.



Figura 5.4 – Zona de armazenamento de enxofre processado na RS

6 BALANÇO DE ENXOFRE NA REFINARIA DE SINES

Pela análise da Tabela 6.1 pode-se afirmar que para o ano de 2010 foram emitidas 5 870 toneladas de enxofre (S) para a atmosfera através da chaminé principal.

Tabela 6.1 – Emissões na Chaminé principal (Caudais de Mássicos [t]) (Fonte: [21])

	Jan.	Fev.	Mar	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.	Dez	t/ano
SO ₂	944	1172	1188	855	1036	907	746	1037	1036	994	934	892	11740.1
NO _x	192	142	149	98	104	100	98	97	101	103	108	103	1394.1
PTS	32	29	37	30	26	25	30	28	24	31	29	29	349.7

Uma vez que existe uma parte significativa de enxofre que se perde no efluente emitido para a ETAR e com um caudal de 2 816 931 m³ pela Tabela 6.2 permite confirmar a carga mássica de (S) rejeitada no efluente industrial.

Tabela 6.2 – Carga de enxofre no efluente industrial (Fonte: [21])

Poluente	Concentração (ppm/ano)	Carga de enxofre (S) (t/ano)
Sulfuretos	0.215	0.61
Sulfitos	2.667	7.51
Sulfatos	394	1109.87
	Total	1117.99

Como se pode ver a maioria das emissões de enxofre no efluente industrial devem-se a presença de sulfatos, que se traduz numa emissão anual de 1 117.99 toneladas de enxofre para a ETAR da Ribeira dos Moinhos.

Para o ano de 2010 as unidades de recuperação de enxofre recolheram 26 605 toneladas de enxofre, das quais 19 487 toneladas provêm da URE I e 7 118 toneladas vêm da URE II, que é posteriormente é processado em pastilhas por arrefecimento e vendido como sub produto.

Existe ainda uma percentagem de enxofre que sai juntamente com os refinados (gasolina, gasóleo, petróleo, fuel óleo), o que representa uma quantidade significativa de enxofre emitido na posterior queima destes produtos. Como a legislação em vigor prevê que os produtos refinados ainda tenham uma quantidade de enxofre não superior a 1%, as emissões de enxofre para os compostos enumerados acima para o ano de 2010 andaram na gama das 1 768,5 toneladas de

enxofre para a gasolina, 1 297,9 toneladas de enxofre para o petróleo, 5 655,6 toneladas de enxofre para gasóleo e de 5 739,4 toneladas de enxofre para o fuel óleo como se pode visualizar no balanço apresentado na Figura 6.1.

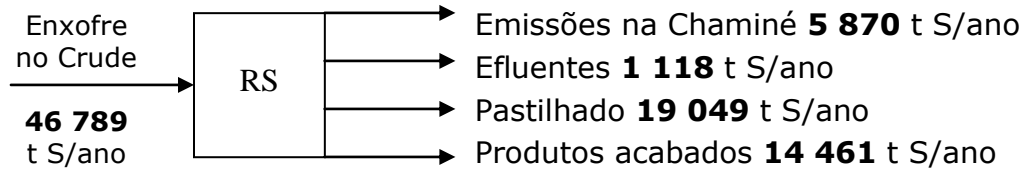


Figura 6.1 – Balanço genérico de massa de enxofre na RS

Como se pode ver através da interpretação do balanço de massas acima descrito, existe ainda um défice de 6 291 toneladas de enxofre entre as entradas e saídas de enxofre na refinaria, o que pode ser justificado com a existência de mais emissões por parte de outras fontes como é o caso das flares e de outros produtos acabados não contemplados no balanço.

Da análise do balanço acima descrito, pode-se concluir que as unidades de recuperação de enxofre existentes na refinaria no ano de 2010, foram responsáveis pelo sequestro de 40.7 % do enxofre que proveio da refinação do crude, o que lhes confere uma importância relevante na temática de controle e redução de emissões de enxofre.

7 UNIDADES DE RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE

7.1 CARACTERÍSTICAS DO GÁS DE ENTRADA

A alimentação das unidades de enxofre (Fonte [11]) é constituída por duas correntes gasosas, uma de gás ácido (H_2S , Hidrocarbonetos, CO_2 , CS_2 ; H_2 , HCN , NH_3 , RSH , CO_2) e outra de ar atmosférico (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O) e/ou oxigénio puro.

O gás proveniente das unidades de regeneração de amina normalmente entra num acumulador de carga onde é separado algum líquido eventualmente arrastado, que é enviado para um balão de águas ácidas.

Após sair do balão, e de modo a vencer a queda de pressão através da unidade, a pressão do gás ácido é aumentada através de um compressor. A corrente de gás ácido é misturada com o gás proveniente de um stripper de águas ácidas.

7.2 PROPRIEDADES DOS PRODUTOS

Todo o enxofre produzido é encaminhado no estado líquido para a armazenagem, onde é arrefecido e processado em pastilhas de modo a facilitar o armazenamento e reduzir as emissões difusas.

Tabela 7.1 – Características do enxofre (Fonte: [10])

Características	Unidades	Descrição
Cor		Avermelhado enquanto líquido, amarelo vivo quando sólido
Teor Cinzas	% p/p	0,1 (sem impurezas no gás ácido)
Pureza	% p/p	99,5 (mínimo)
H_2S	ppm	<10 (após desgasificação)
Densidade	kg/m^3	1000 (mínimo)
Acidez	% de H_2SO_4	0.02 (máximo)

Presentemente, o enxofre produzido na refinaria cujas características são apresentadas na Tabela 7.1, é comercializado para a indústria agro química, para a produção de ácido sulfúrico, indústria da pasta de papel, e ainda mercado de exportação, o que se deverá manter com o melhoramento das unidades.

O enxofre cristaliza em duas formas distintas: sistema rômboico e monoclinico, ambos correspondentes à forma molecular S_8 . À pressão atmosférica, a forma rômboica é estável até $95.5^\circ C$, temperatura à qual se dá a transição para o sistema monoclinico. O ponto de fusão do enxofre é $114,5^\circ C$.

A estrutura molecular do enxofre líquido altera-se significativamente com a temperatura, causando variações significativas em algumas propriedades, nomeadamente a viscosidade. Com o aumento da temperatura, a viscosidade do enxofre líquido vai diminuindo até se atingir 160°C; a esta temperatura, dá-se um aumento súbito da viscosidade até se atingir um máximo a 187°C. A partir desta temperatura, a viscosidade volta a diminuir com o aumento da temperatura. O ponto de ebulição do enxofre é 444,6°C.

7.3 PROCESSO CLAUS

Estas unidades têm como função tratar todas as correntes gasosas ricas em sulfureto de hidrogénio (H₂S) produzidas na Refinaria de Sines antes de serem emitidos para a atmosfera, correntes essas que são produzidas nas unidades de regeneração de aminas e stripping de águas ácidas (Fonte [10]).

Actualmente o processo de tratamento consiste no processo CLAUS, que é composto por uma etapa térmica (com o objectivo de fornecer energia ao processo e por outro lado converter os compostos de enxofre na forma oxidada (SO₂) e incinerar outros contaminantes na corrente como azoto amoniacal, compostos orgânicos), seguido de uma etapa catalítica.

Na etapa térmica em que o sulfureto de hidrogénio é parcialmente oxidado num forno de reacção a altas temperaturas (1000-1400°C) com a presença de ar (podendo ser enriquecido com O₂ até 28% v/v). É produzido dióxido de enxofre, algum do sulfureto de hidrogénio que não reagiu permanece na mistura de gases e dá-se a formação de enxofre na forma gasosa. Esta mistura passa por um condensador que arrefece e condensa e, seguidamente o enxofre nela contido será assim removido da corrente gasosa.

A etapa catalítica é normalmente composta por três estágios catalíticos em que o sulfureto de hidrogénio restante reage com dióxido de enxofre a temperaturas mais baixas. À saída do primeiro condensador a corrente gasosa é novamente aquecida num permutador (200-350°C), antes da entrada para o primeiro reactor CLAUS (primeiro leito de catalisador), à saída passa novamente por um condensador de modo a remover o enxofre formado. A corrente gasosa é novamente aquecida num permutador dá-se a conversão no segundo reactor e segue novamente a um condensador de modo a recolher novamente enxofre. À entrada do terceiro reactor a corrente gasosa é aquecida com o recurso a vapor de água e novamente condensado e separado o enxofre. Todo o enxofre recolhido depois de condensado é drenado e acumulado num tanque de enxofre, e os restantes gases residuais seguem para um incinerador. O processo é descrito genericamente na Figura 7.1.

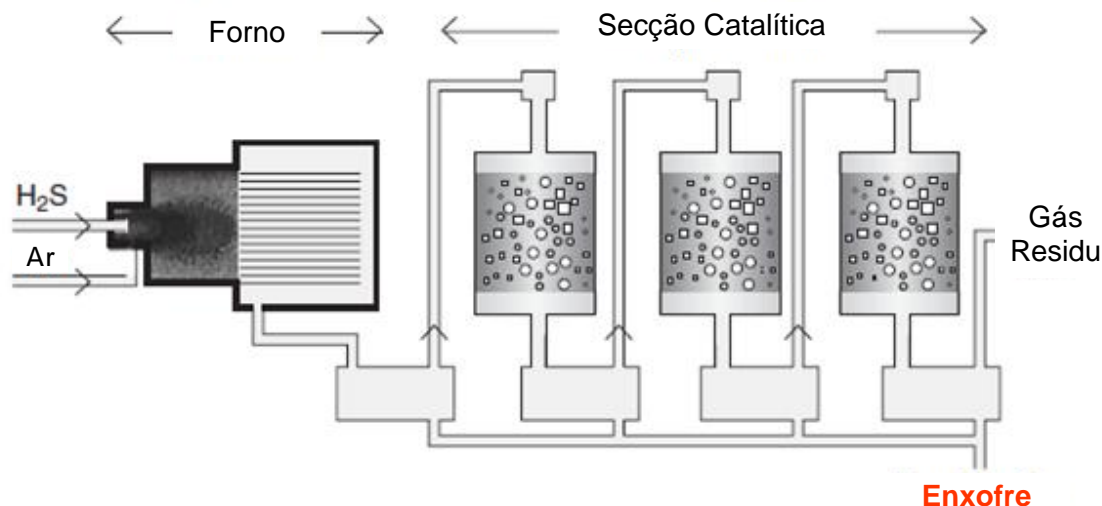


Figura 7.1 – Esquema genérico do processo CLAUS (Fonte: [1])

Todo o enxofre condensado é encaminhado um tanque de armazenamento de enxofre dotado de uma unidade de desgasificação de modo a remover algum H₂S dissolvido, ou na forma de polissulfuretos (H₂S_x), e assim eliminar as condições necessárias para se formar uma mistura explosiva no tanque de armazenamento de enxofre líquido.

Ou seja, a percentagem em peso do enxofre presente na forma de H₂S nos gases ácidos é recuperado na forma de enxofre líquido.

A seguinte expressão representa o cálculo para a obtenção da percentagem de recuperação de enxofre nas unidades.

$$\% \text{ Recupera\c{c}o de Enxofre} = \frac{\text{Enxofre Produzido}}{\text{Enxofre na Carga}} \times 100$$

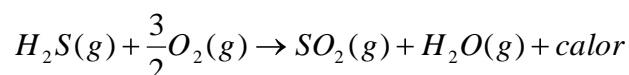
Este sistema favorece a decomposição dos polissulfuretos em H₂S e enxofre. Uma parte considerável do H₂S é convertida em enxofre e o restante é stripado do enxofre líquido. Isto é conseguido injectando ar no enxofre líquido. O ar causa a diminuição da pressão parcial do H₂S e causa a agitação e circulação do enxofre.

Desta forma, o teor de H₂S no enxofre líquido é reduzido de 250 para 10 ppm. O H₂S e o ar são enviados para o incinerador através de ejectores com vapor. O enxofre líquido é enviado para a armazenagem sob controlo de nível do tanque, onde será, no caso da RS, após solidificação, transformado em pastilhas e empacotado em sacos grandes.

Sendo um subproduto do processamento de petróleo, o enxofre resultante pode ser usado para a produção de ácido sulfúrico, na medicina e fármacos, em cosméticos, fertilizantes, pesticidas e produtos de borracha (na vulcanização).

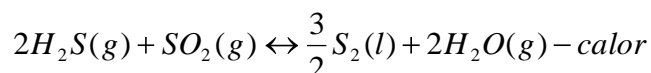
7.3.1 ETAPA TÉRMICA CLAUS

A principal reacção no queimador é (Fonte [10]):



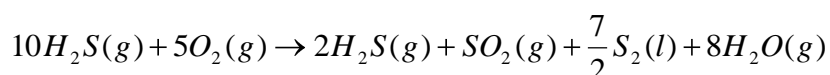
Esta é uma oxidação fortemente exotérmica produzindo dióxido de enxofre que reage posteriormente nas reacções subsequentes.

Uma grande percentagem de H_2S residual combina-se com o SO_2 para formar enxofre, de acordo com a seguinte reacção de equilíbrio:



Através desta reacção, conhecida como reacção CLAUS forma-se enxofre em fase gasosa no queimador e no forno de reacção.

A equação global é:



O que demonstra que na etapa térmica perto de dois terços do sulfureto de hidrogénio é convertido a enxofre.

A função principal da caldeira consiste em retirar grande parte do calor gerado na câmara de combustão. A segunda função da caldeira consiste em aproveitar o calor retirado aos gases processuais para gerar vapor de 10.5 bar e vapor de 24 bar.

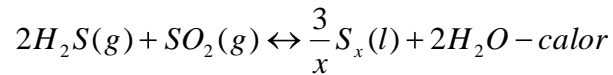
A separação das etapas de combustão e catalítica assegura uma dosagem precisa do (v/v) de ar necessário em função da composição do gás de alimentação. Para reduzir o (v/v) de gás de processo ou obter temperaturas de combustão mais elevadas, a exigência de ar também pode ser coberta por uma injeção de oxigénio puro.

Usualmente, 60 a 70% da quantidade total de enxofre elementar produzido é obtido na etapa térmica de processo, mas apesar disto, tem sido pouco estudada e nos dias de hoje a maior parte dos modelos disponíveis para projectos de novas unidades ou optimização das existentes, são baseados em relações de equilíbrio ou em equações empíricas. Esses modelos têm se mostrado insuficientes para atender às novas exigências de eficiência das unidades de recuperação de enxofre, uma vez que não consideram factores fluidos dinâmicos e as limitações cinéticas das reacções envolvidas nos processo de combustão.

Após a caldeira, os gases processuais passam num permutador onde trocam calor com a carga do primeiro reactor, entrando em seguida no primeiro condensador. Existe também a hipótese de desviar uma pequena parte do gás de processo antes do primeiro condensador com o objectivo de ajustar a temperatura de entrada no primeiro reactor CLAUS.

7.3.2 ETAPAS CATALITICAS CLAUS

A reacção CLAUS continua numa etapa catalítica com o auxílio do catalisador (óxido de alumínio (III)) o que favorece a conversão de sulfureto de hidrogénio para enxofre. Os reactores CLAUS seguem o seguinte equilíbrio (Fonte [10]):



A recuperação catalítica de enxofre é constituída por três sub-etapas: aquecimento, reacção catalítica e refrigeração seguida de condensação. Estas três etapas são normalmente repetidas no máximo três vezes.

A primeira etapa do processo no estágio catalítica é o aquecimento do gás. É necessário evitar a condensação de enxofre no leito do catalisador, que pode levar ao envenenamento do catalisador. As temperaturas de operação necessárias nos leitos dos estágios catalíticos são obtidas pelo aquecimento do gás de processo num permutador até que seja atingida a temperatura de funcionamento do leito.

A temperatura de operação recomendada do catalisador primeiro estágio está entre 300-350°C (temperatura do fundo do leito). A alta temperatura no primeiro estágio também ajuda a hidrolisar COS e CS₂, os quais são formados no forno e de outro modo não seriam convertidos no processo CLAUS modificado.

A reacção é deslocada no sentido da formação de enxofre através da utilização de catalisador CLAUS. A condensação após um reactor CLAUS torna possível o aumento da conversão em enxofre no estágio catalítico seguinte.

A conversão catalítica é maximizada a temperaturas mais baixas, mas devem ser tomadas precauções para garantir que cada leito catalítico seja operado acima do ponto de orvalho do enxofre (120 a 190°C). As temperaturas de operação dos estágios catalíticos subsequentes são normalmente 240°C para o segundo estágio e 200 °C para o terceiro estágio (temperaturas do fundo do leito).

Quando as temperaturas de entrada nos reactores estão de acordo com os valores de projecto maximiza-se a conversão para enxofre. Quando a unidade opera a cargas baixas (abaixo de 40%), é aconselhável aumentar as temperaturas de entrada do segundo reactor 10 °C e do terceiro reactor 6 °C para compensar as perdas de calor. Isto evita a condensação de enxofre nos leitos de catalisador.

A uma temperatura de entrada inferior no primeiro reactor, a temperatura de saída também será menor. Se esta temperatura for inferior a 300 °C provoca uma insuficiente conversão do COS e CS₂. Esta situação já não é recuperável nos equipamentos da unidade a jusante e resultam num aumento das emissões de SO₂ para a chaminé.

Uma menor temperatura de entrada nos dois últimos reactores (segundo e terceiro), o enxofre poderá condensar nos leitos de catalisador provocando uma

diminuição da actividade do catalisador. A temperaturas mais elevadas haverá uma menor conversão de H_2S pois altera-se o equilíbrio para H_2S e SO_2 .

Após o último condensador os gases atravessam um separador cuja função é reter algum enxofre líquido arrastado.

O catalisador é necessário para garantir que os componentes reajam com uma velocidade razoável, mas infelizmente, a reacção nem sempre é completa, o que leva á existência de vestígios de gás exausto (tail gás).

Por esta razão, são usados normalmente dois ou três estágios catalíticos, com a respectiva recuperação de enxofre entre cada estágio. Geralmente, o processo CLAUS com um estágio pode remover cerca de 90% do sulfureto de hidrogénio na corrente de gás, e como já foi observado, existem outros processos, como o processo de SUPERCLAUS[®], o processo LO-CAT, o processo SCOT ou EUROCLAUS são muitas vezes utilizados para a recuperação do enxofre remanescente na corrente do gás exausto.

No condensador de enxofre, o gás de processo vindo do reactor catalítico é arrefecido a uma temperatura entre 150 e 130 °C.

O calor libertado pelo arrefecimento dos gases processuais e pela condensação do enxofre nos condensadores gera vapor de 3,5 bar.

Como se pode verificar da observação da Tabela 7.2, a redução da carga de enxofre na corrente gasosa aumenta com o número de estágios catalíticos CLAUS.

Tabela 7.2 – Eficiência do processo CLAUS (Fonte: [15])

Número de reactores CLAUS	Eficiência (% H_2S convertido)
1	90
2	94 – 96
3	97 – 98

Pode-se comprovar que o tratamento fim de linha induz um incremento do preço da instalação mas traduz-se num curto aumento de eficiência de recuperação, o que inviabiliza a instalação de infinitos estágios, abrindo espaço a novas tecnologias para o tratamento dos gases exaustos.

Antes do armazenamento, as correntes de enxofre líquido do condensador do gás de processo e do separador final de enxofre são reunidas na unidade de desgasificação, onde os gases dissolvidos no enxofre são removidos.

O gás residual do processo CLAUS ainda contém componentes combustíveis e compostos de enxofre (H_2S , H_2 e CO) ainda com elevado teor de H_2S para que possa ser libertado directamente para a atmosfera, é então queimado numa unidade de incineração ou dessulfurado adicionalmente numa unidade de tratamento de gás residual a jusante.

7.4 PROCESSO SUPERCLAUS®

Com o objectivo de minimizar o impacto ambiental da Refinaria de Sines e de modo a garantir a sustentabilidade do seu aparelho refinador, de acordo com as melhores técnicas disponíveis (MTD), decorre nas unidades de recuperação de enxofre um projecto de melhoramento onde são instalados estágios SUPERCLAUS® para as unidades Fabris I e II, de modo a aumentar a eficiência de recuperação de enxofre. Projectadas para recuperar enxofre dos gases ácidos provenientes das unidades de Regeneração de Amina e Stripper de Águas Ácidas (SWS), o desempenho das actuais unidades Claus da RF permite obter uma percentagem de recuperação de enxofre de aproximadamente 97.5%, com a implementação de um estágio SUPERCLAUS® esta taxa de recuperação pode ir dos 98.5% aos 99.3%, com uma garantia de 99.0% (Fonte [13]).

Este melhoramento nas unidades permite operá-las com o processo Claus convencional, e portanto sem integração do estágio SUPERCLAUS®, ou com integração do processo Jacobs, Nederland, Leiden (JNL) para a oxidação selectiva do H₂S a enxofre, conhecido por processo SUPERCLAUS® (Figura 7.2).

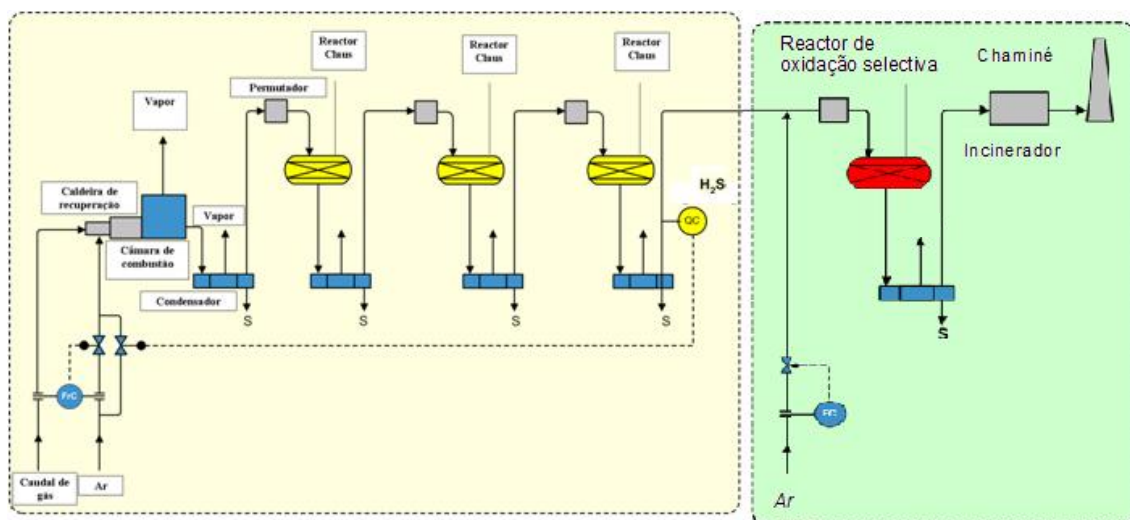
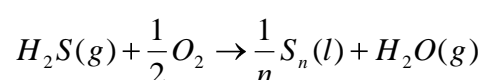


Figura 7.2 Esquema genérico do processo CLAUS com a inclusão do estágio SUPERCLAUS® (Fonte: [13])

Os três estágios do processo CLAUS continuam a ser utilizados, e a seguir ao terceiro reactor é adicionado o estágio SUPERCLAUS®. Este é constituído por um reactor com catalisador SUPERCLAUS® e um condensador.

O processo baseia-se na oxidação selectiva que transforma directamente o H₂S em enxofre elementar na presença de O₂, como é ilustrado na seguinte reacção:



7.4.1 ETAPA TÉRMICA SUPERCLAUS®

O processo de recuperação de enxofre utilizado, conhecido como processo SUPERCLAUS® (Fonte: [13]), baseia-se na combustão parcial do H₂S com uma razão controlada de ar. A razão ar/H₂S é mantida automaticamente para atingir a oxidação completa de todos os hidrocarbonetos e ião amónio presente na massa gasosa. Simultaneamente, uma percentagem de H₂S entre 0.5-0.8% (v/v) é obtida à entrada do reactor de oxidação selectiva (reactor SUPERCLAUS®). O valor estimado no projecto foi de 0.63% (v/v) de H₂S (tendo como base na mistura o ar) e 0.78% (v/v) de H₂S (no caso de enriquecimento com oxigénio).

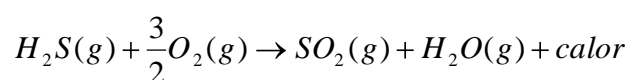
No processo CLAUS convencional a razão ar/ácido é mantida para produzir uma razão H₂S-SO₂ de exactamente 2/1 nos gases efluentes da zona catalítica. Esta é a razão óptima H₂S-SO₂ para a reacção CLAUS. O processo SUPERCLAUS® opera de acordo com uma filosofia diferente. Neste processo a razão ar/gás ácido é ajustada para atingir um teor de H₂S fixo com um teor baixo de SO₂. Isto significa que os reactores CLAUS operam fora da razão normal (a uma razão H₂S-SO₂ maior que 2/1) para produzir um teor mais elevado de H₂S de forma a atingir uma recuperação mais elevada.

O ar de combustão é controlado de tal forma que a concentração de H₂S nos gases de alimentação do reactor SUPERCLAUS® está na gama 0.5 - 0.8% (v/v) de H₂S. Por outras palavras, o passo primário de combustão será controlado a partir do teor em H₂S (feedback controle do analisador), em vez, da usual razão H₂S/SO₂ (H₂S - 2SO₂). Um analisador de gases mede a concentração de H₂S na corrente de saída do terceiro estágio do processo CLAUS. O controlador do analisador corrige a taxa de fluxo de ar fornecida ao queimador de modo a se atingir a concentração de H₂S desejada de 0.5 - 0.8% (v/v).

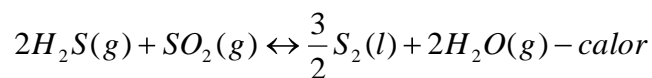
O plano de monitorização para se alcançar os objectivos definidos pode ser resumido nas seguintes etapas:

1. Se a concentração de H₂S à entrada do reactor SUPERCLAUS® for muito elevada, será alimentado mais ar ao queimador para gerar mais SO₂.
2. Se a concentração de H₂S à entrada do reactor SUPERCLAUS® for muito baixa, será reduzida a alimentação de ar ao queimador para diminuir a formação o SO₂.

A principal reacção que ocorre no queimador é:



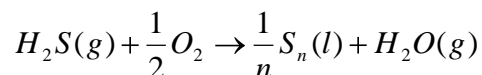
Uma grande percentagem de H₂S residual combina-se com o SO₂ para formar enxofre, de acordo com a seguinte reacção de equilíbrio:



Através desta reacção, conhecida como reacção CLAUS forma-se enxofre em fase gasosa no queimador e na câmara de combustão.

7.4.2 ETAPA CATALITICA SUPERCLAUS®

O gás processual proveniente do último reactor CLAUS é misturado com ar. No reactor de oxidação selectiva (ou reactor SUPERCLAUS®) (Fonte: [13]), existe um catalisador especial para a oxidação selectiva do H₂S a enxofre elementar. Onde tem lugar a seguinte reacção:



Esta reacção é completa do ponto de vista termodinâmico obtendo-se níveis muito elevados de conversão para enxofre elementar na gama dos 98.5% aos 99.3%.

A temperatura de entrada no reactor SUPERCLAUS® é controlada automaticamente, o controlador ajusta a válvula de controlo na linha de alimentação de vapor para o aquecedor SUPERCLAUS®. Com caudais elevados a temperatura de entrada no reactor SUPERCLAUS® é de 210°C, máximo 220°C. Acima desta temperatura o rendimento na formação de enxofre diminui devido a

um aumento da formação de SO₂. Como se pode observar na Figura 7.3.

É necessário manter as condições de oxidação para evitar a sulfuração do catalisador, que diminui o rendimento da unidade. O sistema de controlo de injeção de ar foi desenhado para manter um excesso de oxigénio no reactor. Desta forma o catalisador fica protegido contra a redução do óxido de ferro. A intenção do sistema de controlo para o ar de oxidação é manter uma atmosfera oxidante no catalisador SUPERCLAUS®, para assegurar a máxima conversão de H₂S em enxofre e evitar a consecutiva oxidação do enxofre a

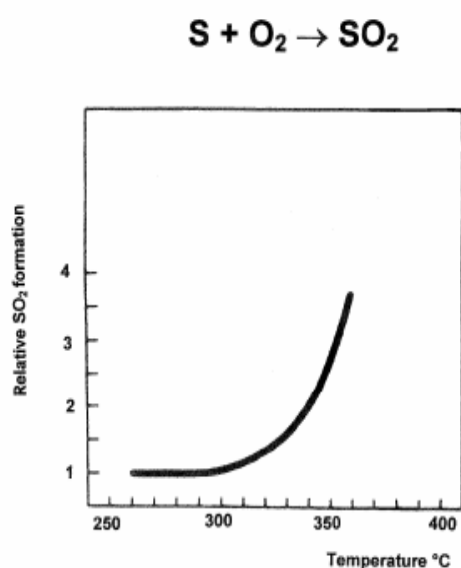


Figura 7.3 – Formação relativa de SO₂ (Fonte: [13])

SO₂.

A concentração de H₂S no gás de exaustão da CLAUS é medida pelo analisador de gás e, esta medida, em conjunto com a carga, é usada para calibrar a quantidade de ar necessária para o processo de oxidação necessária.

O caudal de ar de oxidação calculado é usado como setpoint do controlador de caudal de ar. O controlador de caudal é fornecido com limites mínimos de setpoint e limites mínimos de saída para prevenir uma baixa concentração de oxigénio a montante do reactor SUPERCLAUS®.

Desta forma o teor de oxigénio no gás de processo que abandona o estágio do reactor SUPERCLAUS® é mantido em 0.5 % (v/v). Somente a cargas baixas o teor de oxigénio aumenta.

O gás que sai do reactor SUPERCLAUS® passa no condensador SUPERCLAUS®, que opera a baixa temperatura com o intuito de condensar a maior quantidade possível de enxofre. Esta temperatura é obtida através da produção de vapor a baixa pressão (0.8 bar – 1 bar).

Em contraste com os reactores CLAUS, não é absorvido enxofre nos poros do catalisador SUPERCLAUS®. Logo no reactor SUPERCLAUS® nunca poderá ocorrer a combustão de enxofre.

Dado que a reacção CLAUS é exotérmica, as temperaturas á entrada dos reactores devem ser tão baixas quanto possível. As limitações impostas aos valores da temperatura têm a ver com os seguintes factores:

1º Reactor: para além da reacção CLAUS pretende-se que neste reactor se dê a hidrólise do COS e CS₂. Como estas reacções são endotérmicas a temperatura de operação não pode ser demasiado baixa.

2º Em qualquer um dos reactores a temperatura deve estar sempre acima do ponto de orvalho do enxofre para impedir condensação no reactor.

Na Tabela 7.3 apresentam-se os valores das temperaturas e do ponto de orvalho para os reactores CLAUS e SUPERCLAUS®.

Tabela 7.3 – Temperaturas de operação dos reactores (Fonte: [14])

Reactor	Temp. entrada (°C)	Temp. saída (°C)	Δ Temp. (°C)	Ponto Orvalho S (°C)
1º Claus	240	303	63	De 120 a 190
2º Claus	210	230	20	
3º Claus	195	199	4	
SUPERCLAUS®	210 ⁽¹⁾	256 ⁽²⁾	46 ⁽³⁾	

(1) – Normal: 200 – 225°C; (2) - Normal: 245 – 260°C (máx.); (3) - Normal: 35 - 50°C;

Existe uma relação ar/gás ácido teórica (um valor para o gás da regeneração da amina e outro para o gás do *stripper* de águas ácidas). Na prática, desde que a composição da carga ácida não varie muito, o analisador da relação H_2S/SO_2 irá ajustar esta relação para o valor ideal. A menos que ocorram perturbações muito significativas, não deverá ser necessário alterar esta relação. Na Tabela 7.4 registam-se as condições operacionais de pressão e temperatura.

Tabela 7.4 – Condições de temperaturas e pressão de operação (Fonte: [14])

		Temperatura (°C)	Pressão (barg)
Acumulador de carga - unidade amina		49	0,53
Acumulador carga águas ácidas		85	1,0
Câmara de combustão da caldeira		1275	0,46
Condensador		176	0,36
Reactor 1º estágio	Entrada	240	0,33
	Saída	303	0,30
Condensador		170	0,27
Reactor 2º estágio	Entrada	210	0,24
	Saída	230	0,20
Condensador		160	0,18
Reactor 3º estágio	Entrada	195	0,15
	Saída	199	0,12
Condensador		153	0,09
Separador do gás processual		153	0,07
Reactor SUPERCLAUS	Entrada	210	
	Saída	256	
Incinerador/Caldeira do Incinerador		750	0,06

As diferenças mais significativas entre os processos CLAUS e SUPERCLAUS® prendem-se com o tipo de catalisador, a necessidade de injeção de O_2 , o tipo de conversão, uma vez que no processo SUPERCLAUS® a conversão é directa de H_2S

para enxofre (S) e em questões operacionais como é o caso de válvulas controle (concentração, temperatura), estas questões então descritas na Figura 7.4.

Na Figura 7.5 ilustra-se a unidade de recuperação de enxofre na Unidade de Fabricação I com a integração do estágio SUPERCLAUS® (SS – A/B).

<ul style="list-style-type: none"> • $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow 3/\text{nS}_\text{n} + 2\text{H}_2\text{O}$ • Não é permitido excesso de O_2 • Enxofre no catalisador • Sem restrições ao teor de H_2S • Reacção ligeiramente exotérmica • Alarme de Temp. alta no reactor • Vapor LP do condensador • Controlado à saída $2\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{S} = 0$	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{H}_2\text{S} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ • $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$ • Excesso de O_2 requerido • Sem enxofre no catalisador • Corte a valor elevado de H_2S • Reacção exotérmica • Corte a Temp. alta no reactor • Vapor LLP do condensador • Controlado à entrada para teores de H_2S de 0.63 • Catalisador especial • Corte no estágio SUPERCLAUS®
---	---

Figura 7.4 – Diferenças entre o processo CLAUS e SUPERCLAUS® (Fonte: [13])



Figura 7.5– Unidade de recuperação de enxofre na Unidade de Fabricação I com a integração do estágio SUPERCLAUS® (SS – A/B)

7.5 CATALISADORES

Os catalisadores existentes nas unidades têm em média um tempo de vida mínimo garantido de 3 anos (desde que se cumpram as suas características técnicas).

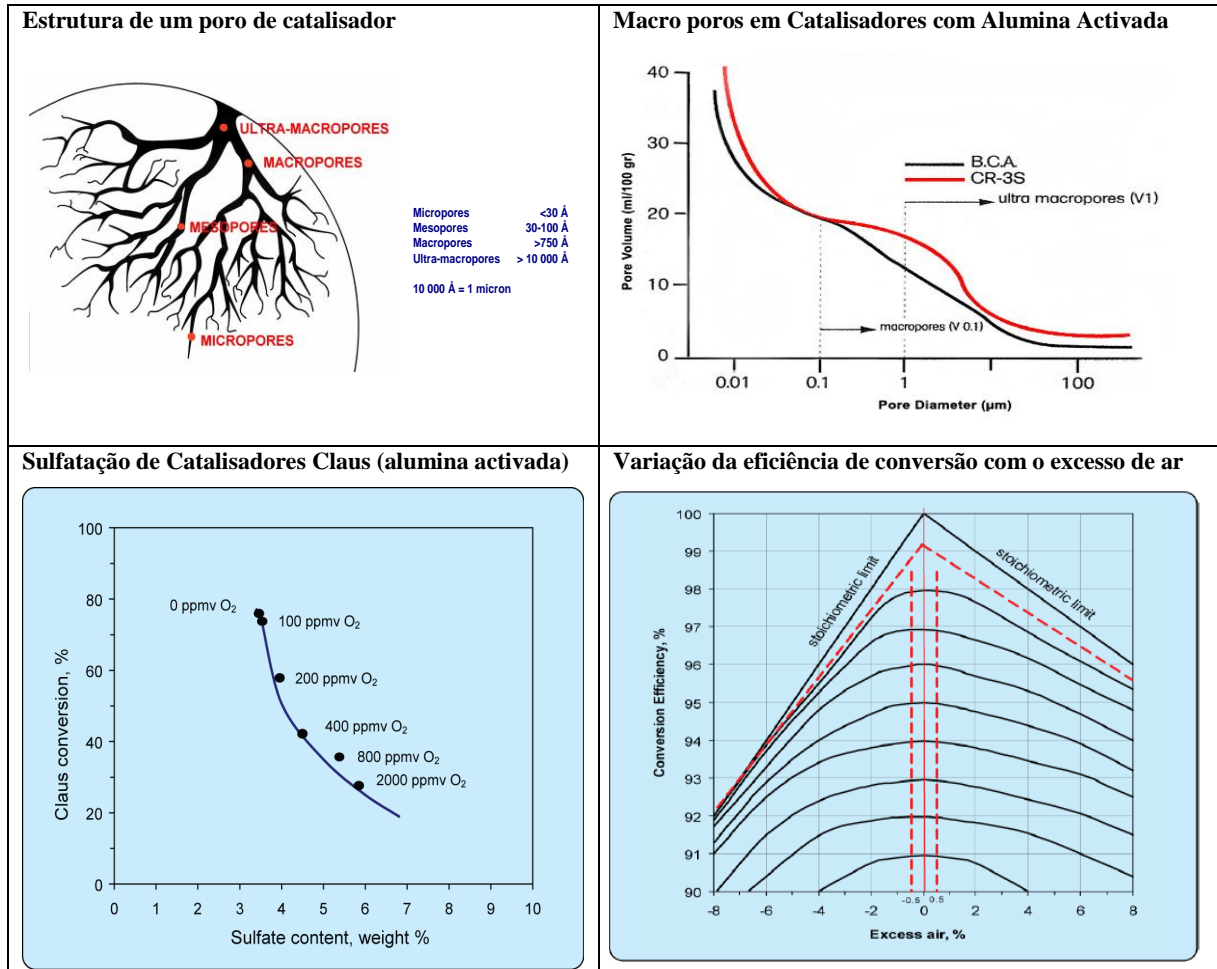


Figura 7.6 – Estrutura de um poro, o diâmetro do macro poro, sulfatação em catalisadores com alumina activada e Variação da eficiência de conversão com o excesso de ar (Fonte: [8])

Na Figura 7.6 podemos observar a estrutura de um poro de catalisador, o diâmetro do macro poro em catalisadores com alumina activada, sulfatação de catalisadores Claus (alumina activada) em função da conversão e a variação da eficiência de conversão com o excesso de ar.

Os três reactores existentes no processo CLAUS possuem uma camada de suporte activo (*Procatalyse* DR8-13) sobre a qual assenta o catalisador (*Procatalyse* CR-3S) e o catalisador utilizado no reactor SUPERCLAUS® tem como base uma alumina revestida com camadas de óxido de ferro e crómio e não é sensível à água, as suas características são descritas na Tabela 7.5.

Tabela 7.5 – Características dos catalisadores (Fonte: [8])

	CR-3S	Suporte Activo DR8-13	SUPERCLAUS®
Diâmetro	3 - 6 mm	8 - 13 mm	
Massa Volúmica	650 - 720 kg/m ³	750 - 870 kg/m ³	
Área Superficial (v/v) Poros > 1 µm	300 - 400 m ² /g 0,16 cm ³ /g	280 - 380 m ² /g	90 m ² /g
(v/v) poros > 75 mm	0,20 cm ³ /g		
Resistência ao Esmagamento	12 da N	28 da N	
Composição	Alumina 93,8 % p/p Na ₂ O 2.400 ppm p/p	Alumina 93,5 % p/p Na ₂ O 5.000 ppm p/p	SiO ₂ 75% p/p α-Al ₂ O ₃ 25% p/p Fe ₂ O ₃ / ZnO

A principal causa para o envelhecimento dos catalisadores de alumina é a formação de “sulfatos superficiais” formados através da reacção do dióxido de enxofre (presente nos gases processuais) com a alumina do catalisador na presença ou não de oxigénio (Fonte [13]).

Quando a unidade é operada em modo SUPERCLAUS®, ou seja, com excesso de H₂S no gás de processo, o ritmo de envelhecimento é substancialmente menor do que trabalhando em modo CLAUS. Esta interacção, entre o dióxido de enxofre, o oxigénio e a alumina, é maior a temperaturas elevadas e sob pressão parcial de oxigénio. Inversamente a redução pelo sulfureto de hidrogénio ou por uma mistura de H₂S e SO₂ começa a temperaturas elevadas. A velocidade desta reacção de redução é consideravelmente mais elevada no intervalo 250-300 °C quando comparada com a reacção de sulfatação. Quando em contacto com H₂S, o sulfato superficial reage para formar enxofre e água. No caso de sulfatação accidental, pode esperar-se uma melhoria operando o segundo reactor da seguinte forma:

- Aumentar o teor de H₂S no gás ao reactor para 2-3 % (v/v)
- Aumentar a temperatura de entrada no reactor para o máximo possível.
- Manter estas condições durante pelo menos 24 horas.

Um aumento do teor em H₂S no gás para o segundo reactor pode ser obtido operando o queimador principal com deficiência de ar. Logo terá que ser efectuado um ajuste na razão ar/carga ácida ou no *setpoint* do controlador do analisador de H₂S.

Na Tabela 7.6 enumeram-se as principais propriedades nos catalisadores e as suas causas.

Tabela 7.6 – Propriedades dos catalisadores (Fonte: [8])

O catalisador deve ter:	Devido a:
Elevada superfície de contacto	O número de pontos activos é função da superfície de contacto.
Volume de distribuição pelos poros com elevada macroporosidade.	Favorece a difusão dos reagentes.
Baixo teor de sódio (Na ₂ O entre 1000 - 2500 ppm).	Providencia a resistência à sulfatação.
Forma e tamanho uniformes.	Impede quedas de pressão extra, poeiras e finos.
Elevada resistência contra choques.	Mínimo 1.0 MPa.
Densidade reduzida.	Menor preço.

Para atingir uma temperatura a mais alta possível no reactor, a alimentação de vapor ao aquecedor deverá ficar totalmente aberta e a carga diminuída para aproximadamente 50% do valor de projecto. A tabela 7.7 pretende resumir as propriedades que estes catalisadores devem ter para garantir um bom desempenho.

Tabela 7.7 – Mecanismos associados a desactivação do catalisador (Fonte: [13])

Motivo	O que acontece	Quando ocorre
Sulfatação	O SO ₂ absorvido reage com os grupos superficiais de hidroxyl na alumina formando sulfatos superficiais. = Al - SO ₄ - Al = A sulfatação torna o catalisador inactivo para a hidrólise dos COS/CS ₂ . A sulfatação reduz a conversão para enxofre. A perda de actividade é reversível a uma grande extensão.	O excesso de O ₂ resulta em excesso de SO ₂ na razão H ₂ S : SO ₂ = 2 : 1. O O ₂ livre no gás de processo resulta na formação de SO ₃ e numa severa sulfatação.
Temperaturas elevadas	Acima de 500°C o diâmetro dos micros e mesoporos desaparece (=aglomeração) perdendo área específica e pontos activos. A perda de actividade é irreversível.	Má operação durante paragens da unidade, rearranques, ou operação normal, resultantes de subidas descontroladas da temperatura para valores elevados (runaways).
Presença de vapor a alta temperatura	Redução da área específica por passagem de vapor no catalisador. Os danos ocorrem quando o catalisador fica humedecido. A perda de actividade é irreversível.	Extinção de fogo no leito do catalisador. Fuga no tubular da caldeira ou no condensador de S. Exposição à chuva ou condensação durante uma paragem geral.
Depósito de carbono	Bloqueamento dos poros devido a aminas, aromáticos de cracking e polymerizados (BTEX) ou hidrocarbonetos insaturados (olefinas). A formação de fuligem origina problemas de quedas de pressão. A fuligem normalmente não inibe o desempenho do catalisador.	Contaminantes no gás de carga, quando não são queimados. Especialmente quando o fluxo se distribui por dois trens. Arraste de hidrocarbonetos. A fuligem é originada pela combustão incompleta dos hidrocarbonetos.
Sais de NH₄⁺	Bloqueamento dos poros do catalisador. A perda de actividade é irreversível.	Combustão incompleta da NH ₃ .
Condensação do enxofre	A condensação do enxofre no interior da estrutura dos poros é conhecida por condensação dos capilares. A perda de actividade é reversível.	Operação com a temperatura do catalisador muito próxima do ponto de orvalho (dewpoint) do enxofre.

8 PROJECTO DE RECONVERSÃO DAS URE NA REFINARIA DE SINES

A análise económica que propulsionou o investimento nas unidades de recuperação de enxofre remonta ao ano de 2005, para o qual foram feitos vários estudos que serão apresentados em seguida (Fonte [16]).

A melhoria do desempenho das unidades CLAUS teve como origem os seguintes factores:

- Fiabilidade das unidades;
- Consciencialização ambiental e adaptação à mudança das exigências legais relativas às emissões gasosas no geral e à concentração de SO₂ e Partículas em particular;
- Licenciamento ambiental que promove o aumento da taxa de recuperação de enxofre para o mínimo de 98.5%.

Dado este cenário, é expectável que a escolha da tecnologia que melhor se adapte às unidades Claus assente em questões ambientais, cujo impacte ambiental seja positivo e contribua para uma diminuição significativa das emissões gasosas.

8.1 CONSIDERAÇÕES/PRESSUPOSTOS

Os resultados apresentados tratam-se de meras estimativas, pois poderão ser influenciados por factores que não tenham sido considerados nesta análise.

Outras Considerações/Pressupostos:

- Caudal de Fumos na chaminé principal = 1000000 Nm³/h com 3% O₂, para análise da situação de Outubro 2004 a Maio 2005;
- Cálculo dos caudais foi estimado com base na folha de cálculo do “Efeito Bolha” da Refinaria de Sines;
- Para 2008 considerou-se o valor teórico de produção de enxofre nas unidades CLAUS = 200 t/dia e 100% Carga no SS e SB

Relativamente às emissões de partículas, como normalmente estas acompanham tendencialmente as emissões de SO₂, é expectável que também diminuam com a melhoria, sendo, no entanto, complicado prever quantitativamente qual o seu impacto.

Na Tabela 8.1 apresentam-se os registos referentes ao plano de monitorização realizado entre Outubro de 2004 e Maio de 2005.

Tabela 8.1 – Monitorização mensal emissões gasosas (chaminé principal) Dados brutos médias mensais (Fonte: [16])

	%	mg/Nm ³	%(m/m)	%(m/m)	%(m/m)
Data	S no Fuel	SO₂	% CARGA SS A	% CARGA SS B	% CARGA SB
Out-04	1.52	2292	57	47	66
Nov-04	1.33	2198	74	93	15
Dez-04	1.44	2415	64	79	68
Jan-05	1.64	2379	35	59	27
Fev-05	1.54	2171	64	12	63
Mar-05	1.29	1788	58	0	48
Abr-05	1.15	1838	23	1	67
Mai-05	1.33	2194	90	0	59

8.2 IMPACTE DAS UNIDADES CLAUS NAS EMISSÕES DE SO₂ NA CHAMINÉ PRINCIPAL

Considerando como base uma taxa de recuperação de enxofre de 97%, a contribuição das unidades Claus, relativamente às emissões de SO₂ na chaminé principal é apresentada na Tabela 8.2:

Tabela 8.2 – Contribuição Prevista das unidades Claus na emissão de SO₂ – Impacte na chaminé principal, média Out. 2004 a Mai. 2005 (Fonte: [16])

	S no Fuel	Partículas	SO₂	% CARGA SS A	% CARGA SS B	% CARGA SB
Data	%	mg/Nm ³	mg/Nm ³	%(m/m)	%(m/m)	%(m/m)
Média Out-04 a Mai-05	1.41	135	2159	58	36	52
Contribuição para emissão de SO₂ na Chaminé Principal – Efeito das unidades Claus				~160 mg/Nm³		
				~7 % do total		

Como se pode comprovar ao analisar a Tabela 8.2 o gás exausto nas unidades CLAUS contribui com aproximadamente 7 % do total de SO₂ emitido na chaminé principal, o que representaria um acréscimo á emissão anual de 1 088 t de SO₂.

8.3 ANÁLISE ÀS MTD'S PARA O MELHORAMENTO DAS URE'S

Foi realizado um estudo comparativo entre as melhores tecnologias disponíveis onde foi prevista a contribuição das URE's na chaminé principal e qual o peso de cada tecnologia em comparação com o circuito existente, descrito na Tabela 8.3.

Tabela 8.3 – Redução Prevista nas emissões de SO₂ – Impacte na chaminé principal – Estimativa entre Out. 2004 e Mai. 2005 (Fonte: [16])

Tecnologias	Recuperação S	Redução Prevista nas Emissões de SO ₂		
		Unidades Claus	Chaminé Principal (Real 2159)	
		%	%	mg/Nm3
SUPERCLAUS®	98.5	50%	3.7	2080
EUROCLAUS	99.5	84%	6.1	2027
LO-CAT ou SCOT	99.9+	97%	7.1	2006

Tabela 8.4 – Descrição de tecnologias – Melhoria da unidade CLAUS – Estimativa de Custos (Fonte: [16])

Tecnologia	Descrição	Custos (200 t S/dia)		
		Investimento M€	Operação k€/ano	Recuperação S €/t
SUPERCLAUS® – Oxidação catalítica	Oxidação selectiva transforma directamente o H ₂ S em enxofre elementar na presença de vapor e excesso O ₂ ; Catalisador utilizado tem como base uma alumina revestida com camadas de óxido de ferro e crómio; Este catalisador não é sensível à água; % Recuperação Enxofre 98.5 – 99.3%.	3	109	297
EUROCLAUS	Catalisador de hidrogenação selectiva; % Recuperação Enxofre 99 – 99.7%.	5	Custos idênticos à SUPERCLAUS®	
LO-CAT	O enxofre elementar não é tão puro – contém 35% m/m de água; Criar uma secção de fusão para evaporar a água contida no enxofre; Para aumentar a recuperação de S é necessária uma reacção de hidrogenação/hidrolise antes da LO-CAT, no 2º reactor da unidade Claus; % Recuperação Enxofre 99.9 %.	20	303	340
SCOT – Shell Claus Off-gas Treating	Consiste num reactor com catalisador cobalto-molibdénio que converte todo o SO ₂ , COS e CS ₂ em H ₂ S pela combinação das reacções de hidrogenação e hidrólise; O H ₂ S é reenviado para a Claus e então convertido em enxofre elementar; A principal diferença desta tecnologia para o LO-CAT é que este permite "by-passar" as Claus e fazer carga directa ao LO-CAT quando as Claus têm carga baixa e/ou com pouco teor de enxofre.	Custos idênticos à LO-CAT		

A Tabela 8.4 descreve sucintamente as MTD e onde referênciamos os custos quer de investimento como de operação para cada tecnologia.

A estimativa dos custos foi realizada com base na informação encontrada nas BREF's – Documento de referência com a descrição das principais melhores técnicas disponíveis (MTD), no âmbito da Gestão Ambiental (Figura 8.1).

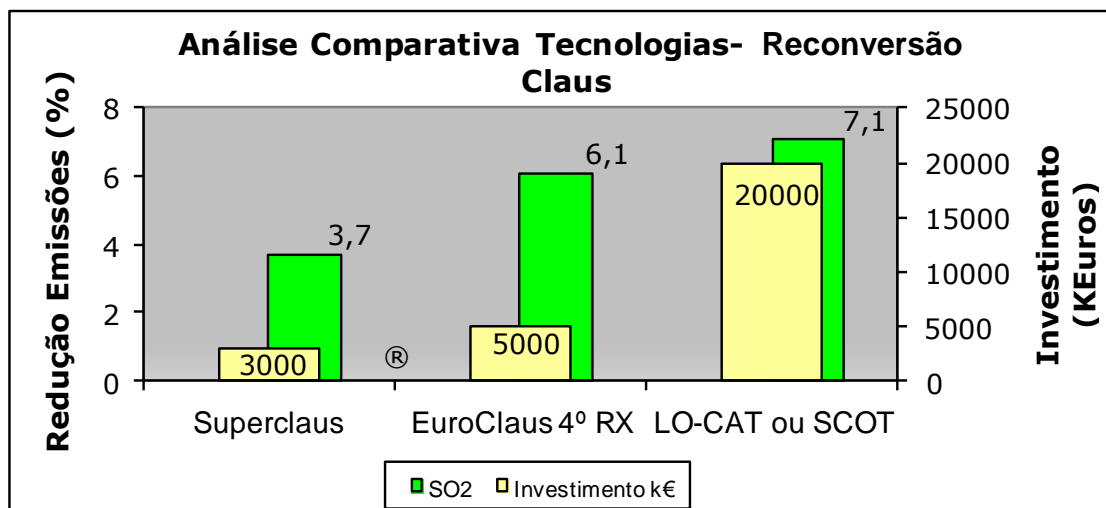


Figura 8.1 – Relação Custo Benefício das Tecnologias em Estudo (Fonte: [16])

Da análise comparativa realizada às potenciais tecnologias a adoptar a solução da SUPERCLAUS®, parece apresentar um equilíbrio bastante competitivo, em termos de custo/benefício na perspectiva do impacto ambiental, sendo este manifestamente positivo quando comparado com o LO-CAT ou o SCOT (tratamento gás exausto).

A tecnologia escolhida para o melhoramento das URE I e II foi a instalação de um reactor catalítico SUPERCLAUS®, uma vez que apresenta garantias de um bom funcionamento em linha com as unidades já existentes (necessitando apenas da instalação apenas de mais um reactor), garantindo uma taxa de recuperação de enxofre em linha com o estabelecido na LA e a um custo favorável quando comparado com as restantes tecnologias em estudo.

9 UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE NA RS

Como já foi referido anteriormente a Refinaria de Sines está dotada de três unidades de recuperação de enxofre (URE), cada área de fabricação tem a sua unidade de recuperação de enxofre com ligeiras diferenças entre elas, que serão então descritas em seguida.

9.1 UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE I (URE I /SS) (SEM INTEGRAÇÃO DO ESTÁGIO SUPERCLAUS®)

Para a área de fabricação I temos a unidade de recuperação de enxofre I (URE I/SS) que está dotada de dois trens de tratamento (SS-A e SS-B) como é ilustrado na Figura 9.1:

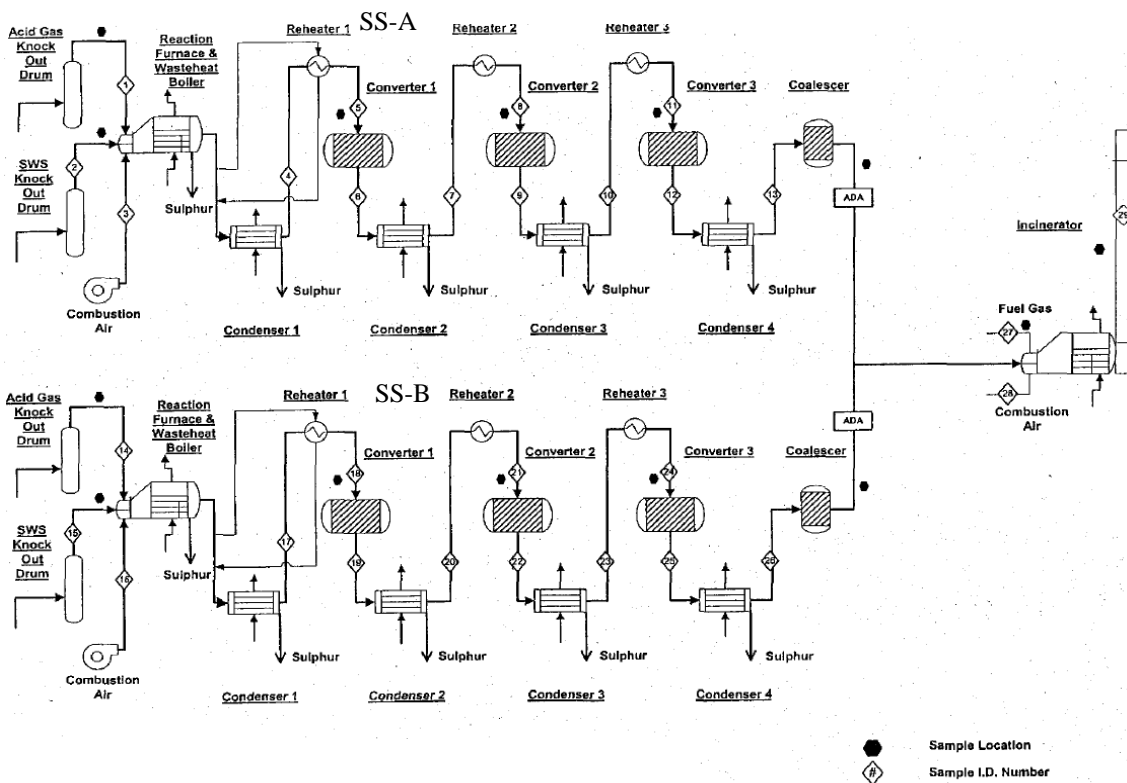


Figura 9.1 – Esquemático da URE I (SS – A/B) (Fonte: [17])

Como se comprova pela a análise do esquema ilustrado na figura anterior, existem dois trens de tratamento de gases, em que cada um, está dotado de um forno e três reactores CLAUS, tendo entre cada etapa um condensador. Nas Tabelas 9.1 a 9.5 apresentam-se os balanços de massa para ambos os trens da URE I. Este balanço foi produzido em Novembro de 2002 no âmbito da avaliação do desempenho das URE (I e II) na Refinaria de Sines.

Tabela 9.1 – Balanço de massa URE I trem A (Fonte: [17])

Amostra Composto	1 Amin as	2 SWS	4 Condensado r 1 (Saída)	6 Conversor 1 (Saída)	7 Condensado r 2 (Saída)	9 Converso r 2 (Saída)	10 Condensador 3 (Saída)	12 Conversor 3 (Saída)	13 Condensado r4 (Saída)
H ₂ S (kmol/h)	64.7 81	0.73 5	12.550	3.124	3.124	1.075	1.075	0.891	0.891
SO ₂ (kmol/h)	-	-	5.559	1.464	1.464	0.436	0.436	0.404	0.404
S (vapor Sx) (kmol/h)	-	-	0.052	2.017	0.059	0.475	0.042	0.072	0.035
Produção S (t/d)	-	-	35.97	-	10.52	-	2.46	-	0.2

Tabela 9.2 – Eficiência de recuperação da URE I trem A (Fonte: [17])

Gás de Entrada	Total de entrada de Enxofre (t/d)	Conversão global (%)	Recuperação global (%)	Enxofre produzido (t/d)
Aminas + SWS	50.37	97.99	97.58	49.15

Pela análise das duas tabelas acima, pode-se afirmar que o trem A da URE I está em pleno funcionamento uma vez que para esta amostra apresenta taxas de recuperação na ordem dos 97.99%, o que para uma instalação com três reactores CLAUS o valor teórico situa-se entre 97% e 98%. É possível também assinalar que à saída do primeiro conversor CLAUS verifica-se uma taxa de recuperação de enxofre de 92.3% o que corresponde as expectativas teóricas.

Tabela 9.3 – Balanço de massa URE I trem B (Fonte: [17])

Amostra Composto	14 Amin as	15 SWS	17 Condensad or 1 (Saída)	19 Conversor 1 (Saída)	20 Condensad or 2 (Saída)	22 Converso r 2 (Saída)	23 Condensador 3 (Saída)	25 Converso r 3 (Saída)	26 Condensador 4 (Saída)
H ₂ S (kmol/h)	64.40 2	0.373	11.363	3.234	3.234	1.454	1.454	0.843	0.843
SO ₂ (kmol/h)	-	-	5.562	1.251	1.251	0.714	0.714	0.711	0.711
S (vapor Sx) (kmol/h)	-	-	0.053	1.887	0.063	0.380	0.044	0.128	0.039
Produção S (t/d)	-	-	36.36	-	9.67	-	1.89	-	0.5

Tabela 9.4 – Eficiência de recuperação da URE I trem B (Fonte: [17])

Gás de Entrada	Total de entrada de Enxofre (t/d)	Conversão global (%)	Recuperação global (%)	Enxofre produzido (t/d)
Aminas + SWS	49.85	97.59	97.14	48.42

Para o trem B da URE I, ainda se encontra dentro do intervalo teórico com uma ligeira diferença em relação ao trem A, o que pode indicar algum desgaste do catalisador.

É de realçar também que foram feitas leituras de quantidades ínfimas quer de dissulfureto de carbono (CS₂) e de sulfureto de carbonilo (COS).

Para a realização deste balanço foram realizados quatro testes à URE I em que para cada teste foi criada a respectiva conversão global que está descrita em seguida.

Tabela 9.5 – Conversão global da URE I (Fonte: [17])

	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Taxa de recolha S (%)	97.12	96.25	97.28	97.49

A análise dos resultados indica que a média da taxa de recolha de enxofre foi na ordem dos 97.04% cujo valor está próximo do limite inferior teórico o que pode revelar alguns problemas com o catalisador ou da operação da unidade.

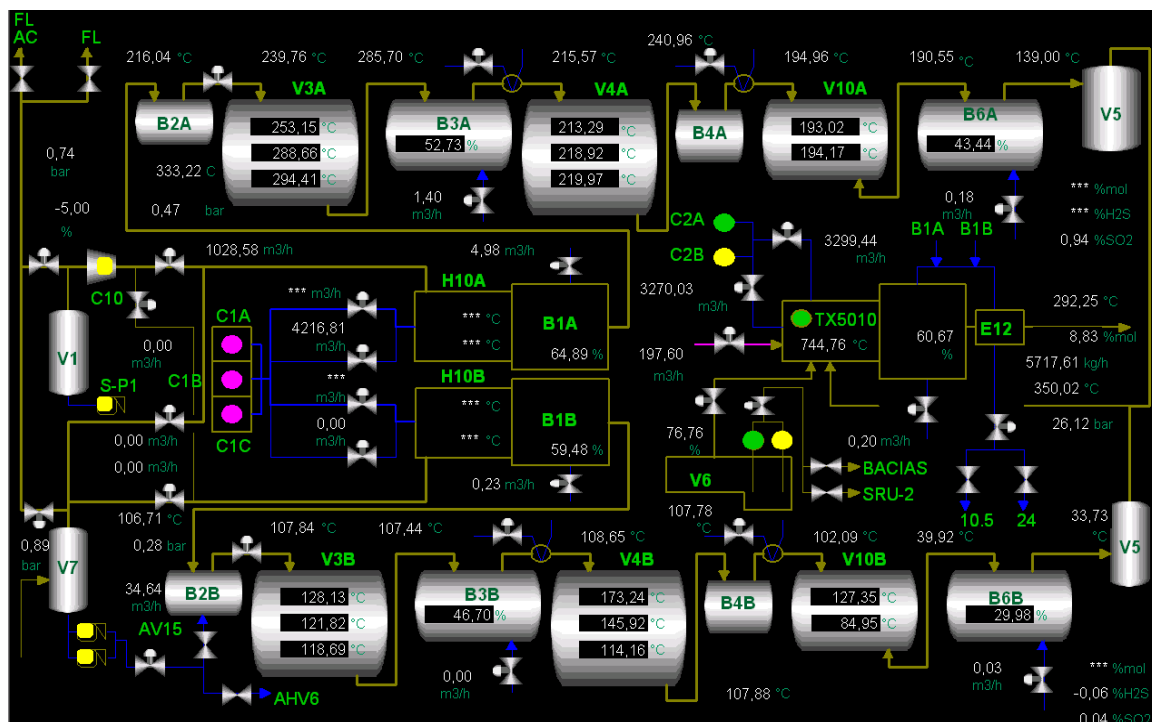


Figura 9.2 – Operação da unidade recuperação de enxofre (Fonte: [12])

No esquema de funcionamento da unidade de recuperação de enxofre ilustrado na Figura 9.2 é possível observar o equipamento e os parâmetros operacionais de uma unidade de enxofre em laboração, com carga ácida no trem A e sem carga ácida no trem B (em funcionamento a fuel gás) e sem integração do estágio SUPERCLAUS.

9.2 UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE II (URE II /SB) (SEM INTEGRAÇÃO DO ESTÁGIO SUPERCLAUS®)

Para a área de fabricação II existe a unidade de recuperação de enxofre II (URE II/SB) que está dotada de um trem de tratamento (SB), composto por um forno e três reactores CLAUS, tendo entre cada etapa um condensador, em tudo muito semelhante á área de fabricação I, apenas uma alteração em termos de reaquecimento, ou seja, através de um circuito paralelo aos condensadores, isto dá-se para os dois primeiros reactores, como é ilustrado na Figura 9.3:

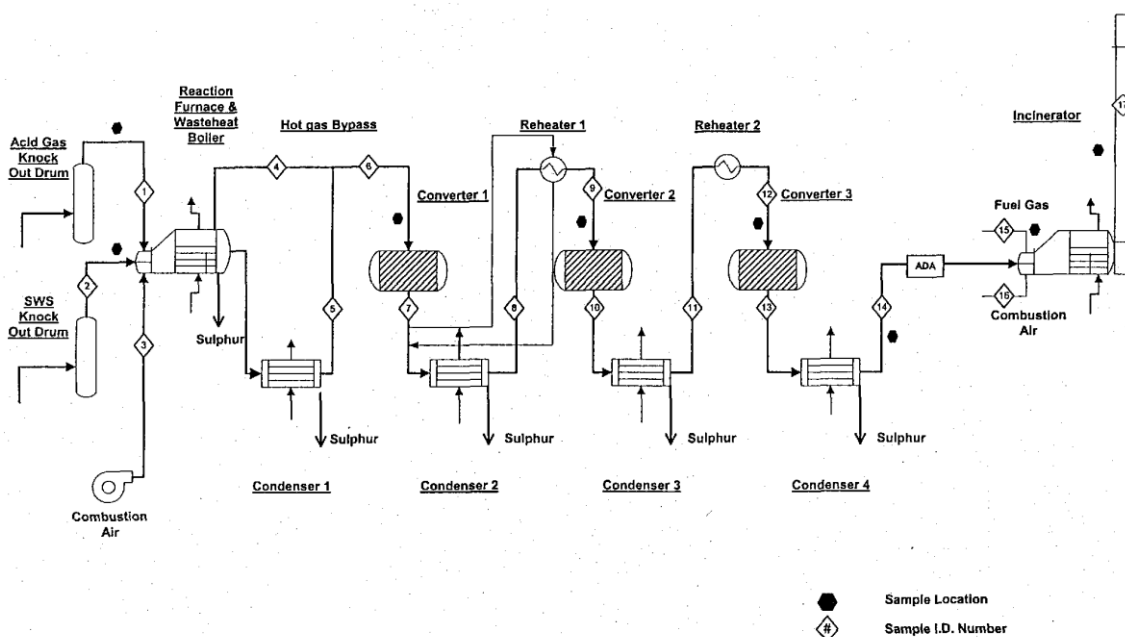


Figura 9.3 – Esquemático da URE II (SB) (Fonte: [17])

À semelhança da URE I, serão agora descritos na Tabela 9.6 e Tabela 9.7 os balanços de massa e o teste de desempenho da unidade.

Tabela 9.6 – Balanço de massa URE II (Fonte: [17])

Amostra Composto	1 Amin as	4 Bypass de Gás quente	5 Conden sador 1 (Saída)	7 Convers or 1 (Saída)	8 Conden sador 2 (Saída)	10 Convers or 2 (Saída)	11 Conden sador 3 (Saída)	13 Convers or 3 (Saída)	14 Conden sador 4 (Saída)	17 Incinerad or (saída)
H ₂ S (kmol/h)	29.4 73	1.311	5.234	1.734	1.734	0.744	0.744	0.283	0.283	-
SO ₂ (kmol/h)	-	0.728	2.907	0.891	0.891	0.453	0.453	0.225	0.225	1.002
S (vapor Sx) (kmol/h)	-	0.702	0.025	1.782	0.042	0.243	0.044	0.128	0.039	-
Produção S (t/d)	-	-	10.92	-	9.32	-	0.97	-	0.86	-

Tabela 9.7 – Eficiência de recuperação da URE II (Fonte: [17])

Gás de Entrada	Total de entrada de Enxofre (t/d)	Conversão global (%)	Recuperação global (%)	Enxofre produzido (t/d)
Aminas	22.68	97.47	96.59	21.99

Para URE II a taxa de recuperação é mais baixa (96.59%, Tabela 9.7) que o limite inferior teórico (97%) para unidades com três etapas CLAUS, o que indica algum problema com o catalisador ou com a operação da unidade. É também de realçar que só foi possível realizar um teste ao desempenho desta unidade uma vez que à data da sua realização houve problemas com a toma de gases provenientes do SWS.

9.3 UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE III (URE III /SC)

A unidade de recuperação de enxofre III distingue-se um pouco das anteriores, uma vez que esta unidade foi projectada recentemente tendo o projecto incluído o tratamento dos gases exaustos pelas unidades CLAUS tornando possível um maior investimento de modo a atingir-se melhores taxas na recuperação de enxofre. A instalação desta unidade permite estar-se acima do exigido pela legislação em vigor, que é expectável tornar-se mais restritiva ao nível das emissões num futuro próximo.

Assim a unidade de fabricação esta dotada de um trem de tratamento (SC), composto por um forno e dois reactores CLAUS, em tudo muito semelhante às áreas de fabricação anteriores, com a particularidade de esta ter sido projectada com tecnologia para tratamento de gases exaustos com recurso ao processo SCOT (*Shell CLAUS Ofegas Treating*) e com uma unidade de desgasificação de enxofre, como está ilustrado como está ilustrado, respectivamente, nas Figuras 9.4 e 9.5.

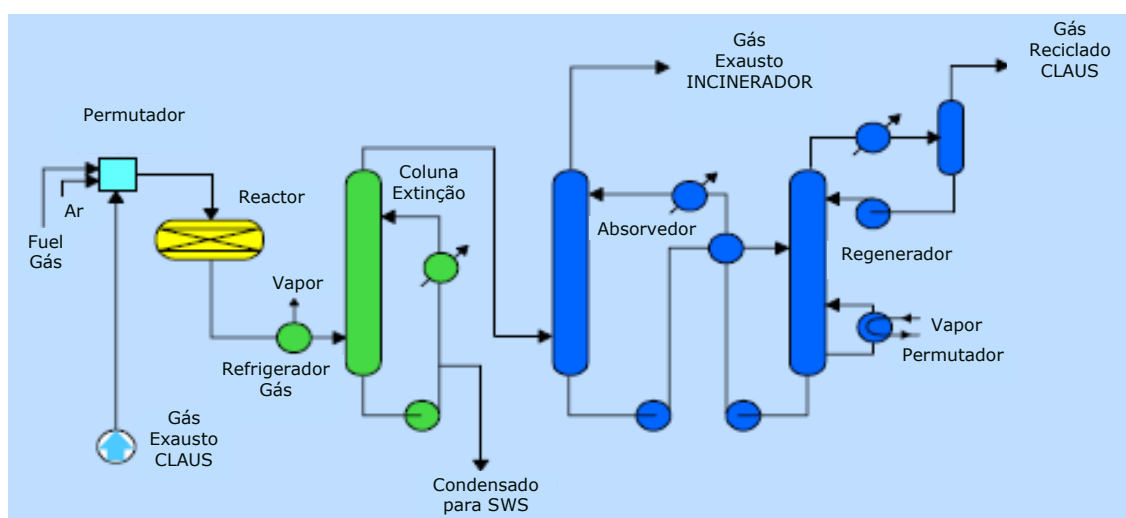


Figura 9.4 – Esquemático da URE III (SC) (Fonte: [9])

O processo SCOT consiste essencialmente num estágio de redução e num estágio de absorção com uma solução de diisopropanolamina (DIPA). No estágio de redução todos os compostos de enxofre (que não H₂S) presentes no gás residual não removido pela unidade CLAUS (SO₂, COS, CS₂ e S elementar) são completamente convertidos em H₂S sobre um catalisador de cobalto / molibdénio, a 300 ° C na presença de H₂ ou uma mistura de H₂ e CO.

O gás exausto do processo CLAUS antes de entrar no processo SCOT é aquecido a 300 ° C num forno ou permutador de calor com H₂ ou na presença de uma mistura de H₂/CO.

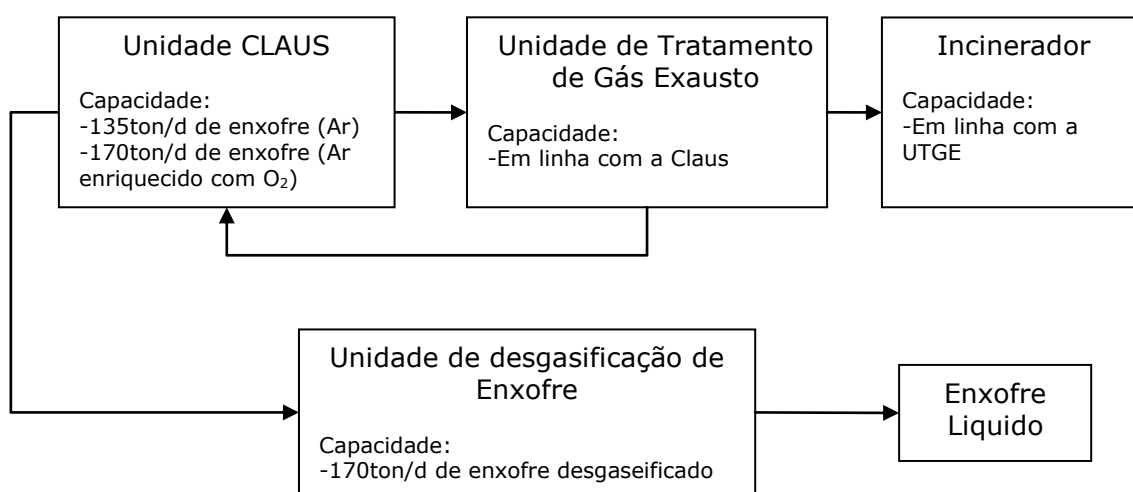


Figura 9.5 – Diagrama da URE III (SC)

Os gases aquecidos atravessam através de um leito catalisador onde os compostos de enxofre, incluindo CS₂ e COS, são reduzidos a H₂S. O vapor de processo é gerado em pelo arrefecimento do gás para cerca de 165 ° C numa caldeira de recuperação de calor e, posteriormente, pelo arrefecimento através do contacto directo com água a 40 ° C. O vapor de água no gás de processo é condensado e o condensado é enviado para um *stripper* água ácida. O gás de refrigeração, que normalmente contém até 3% (v/v) de H₂S e até 20% (v/v) de CO₂ ou é mais lavado em contracorrente com um solvente de alcanolamina numa coluna de absorção, de modo a recolher a quase a totalidade de H₂S mas relativamente pouco CO₂. O gás tratado a partir da coluna de absorção contém apenas traços de H₂S e é queimado num incinerador. O H₂S é concentrado recuperado do solvente rico num *stripper* convencional e é reenviado para a unidade de CLAUS. As unidades SCOT são projectadas para uma queda de pressão mínima, para que possam ser facilmente adicionados às unidades existentes CLAUS. Se a pressão disponíveis for insuficiente, deve ser instalado um compressor, de preferência entre a torre de arrefecimento e da torre de absorção.

10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho teve como objectivo descrever o sistema de recuperação de enxofre existente na RS, e também apresentar as novas tecnologias de tratamento instaladas de modo a melhorarem a eficiência de recuperação de enxofre no efluente gasoso. Como foi descrito, a abordagem foi desenvolvida em duas fases distintas, ou seja, na primeira fase fez-se uma análise dos equipamentos existentes. A segunda fase é respectiva à implementação da nova unidade fabril, uma vez que resulta da concepção de um projecto inovador, já adaptado a uma futura legislação mais restritiva.

Como se pode comprovar pela análise deste trabalho, o projecto de melhoramento das áreas fabris I e II, irá traduzir-se num incremento, na gama de um ponto percentual, da percentagem de recuperação de enxofre do efluente gasoso. Esta melhoria vai se reflectir no sequestro de aproximadamente 270 toneladas de enxofre por ano, que até então era emitido para a atmosfera sob a forma de SO₂, a partir da chaminé principal da RS.

Para a unidade fabril III o projecto já contemplava um sistema de recuperação de enxofre mais eficiente do ponto de vista da recuperação do enxofre. Este facto traduz o aumento da capacidade de refinação sem o aumento significativo das emissões em enxofre, uma vez que a percentagem de recuperação para esta unidade situa-se na gama dos 99.9%. Projectar uma unidade com taxas de recuperação elevadas previne investimentos futuros, garantido o cumprimento dos níveis de emissões de enxofre, para a RS, nos próximos anos.

Pode-se também afirmar que, para uma área económica como a refinação de petróleo, a procura de taxas de emissões mais baixas através do investimento em tecnologias fim de linha é crucial para o desenvolvimento desta actividade, dado que permite ficar em linha com a legislação ambiental vigente, traduzindo-se num ganho monetário indirecto. A implementação de tecnologias inovadoras pode contribuir para diminuição drástica dos impactes ambientais ligados a este sector industrial promovendo uma melhoria dos níveis da qualidade ambiental para a região envolvente.

11 BIBLIOGRAFIA

- [1] Speight, J. G. – *Environmental Analysis and Technology for the Refining Industry*. Wiley – InterScience, John Wiley & Sons (2005).
- [2] Matar, S., Hatch, L.F. – *Chemistry of petrochemical processes* – Butterworth-Heinemann
- [3] Fernandes, M. Teresa – *Desenvolvimento de sensores inferenciais para a previsão das emissões de SO₂ na chaminé principal da refinaria de Sines* – Galp Energia (Setembro 2003)
- [4] Nunes, F – *Optimização do processo de tratamento de efluentes líquidos oleosos da Refinaria de Sines* – Galp Energia (Setembro 2010)
- [5] *Relatório operacional* – Galp Energia (2010)
- [6] *Qualidade das Ramas* – Galp Energia (2010)
- [7] *Licença Ambiental da Refinaria de Sines* – Agencia Portuguesa do Ambiente (2008)
- [8] Dias, F., Guerreiro, H. – *Tratamento de Gases Ácidos e Recuperação de Enxofre* – Galp Energia (Junho 2011)
- [9] Jacobs® Comprimo® Sulphur Solutions. – *Technology Portfolio* –
- [10] *Manual Introdutório da unidade de recuperação de enxofre* – Galp Energia (Janeiro2003)
- [11] *Manual Operatório da unidade de recuperação de enxofre* – Galp Energia (Janeiro2003)
- [12] *Esquemático de Operação da unidade recuperação de enxofre do TDC300 da GalpEnergia (Fabricação I)* – Galp Energia (Junho2011)
- [13] *Manual Introdutório da SUPERCLAUS®* – Galp Energia (Janeiro2011)
- [14] *Manual Operatório da SUPERCLAUS®* – Galp Energia (Janeiro2011)
- [15]– *Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries* - EUROPEAN COMMISSION (Dezembro 2011)

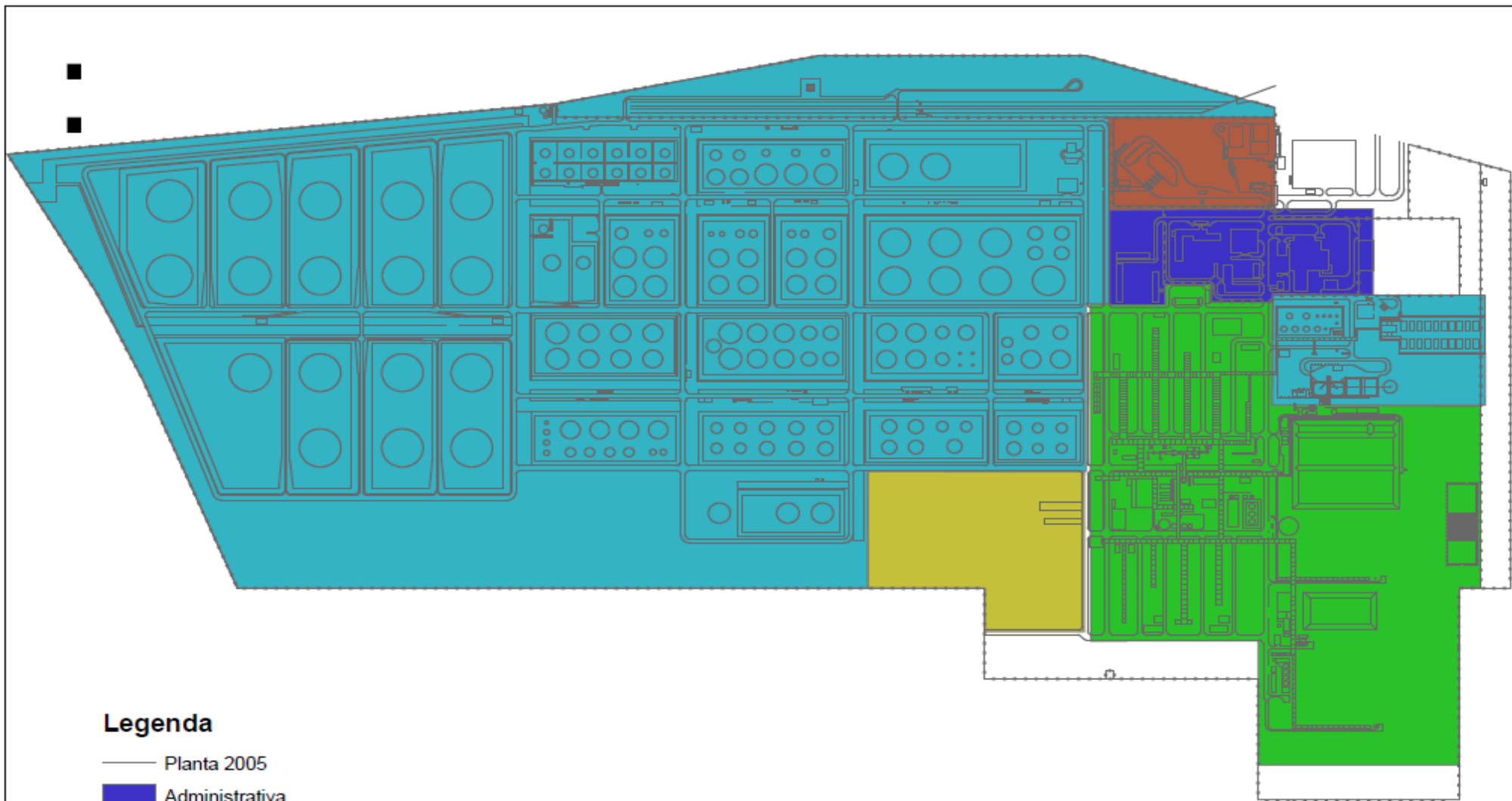
- [16] Guerreiro, M. – *Relatório sobre Revamping unidades Claus* – Galp Energia (Agosto 2005)
- [17] Sulphur Experts Inc. – *Performance Evaluation of Petrogal Sines Sulphur Recovery Facility* – Galp Energia (Novembro 2002)
- [18] *Sulphur – from Frasch to Claus: advances in the 20th century* – Sulphur Magazine nº 336 pags.20 to 24 (September-October 2011)
- [19] *Manual Introdutório da unidade de tratamento de gases com amina* – Galp Energia (1997)
- [20] *Manual Introdutório da unidade de stripping das águas ácidas* – Galp Energia (1993)
- [21] *Data Book de Segurança, Saúde e Ambiente* – Galp Energia – Refinaria de Sines (2010).

Sites consultados a 16 de Janeiro de 2012:

- [22] Decreto de Lei n.º 276/99 de 23 de Julho
(<http://www.dre.pt/pdf1sdip/1999/07/170A00/45994604.PDF>)
- [23] Decreto de Lei n.º 281/2000 de 10 de Novembro
(<http://dre.pt/pdf1s/2000/11/260A00/63106313.pdf>)
- [24] Decreto de Lei n.º 111/2002 de 16 de Abril
(<http://dre.pt/pdf1s/2002/04/089A00/37113722.pdf>)
- [25] Decreto de Lei n.º 178/2003 de 5 de Agosto
(<http://dre.pt/pdf1s/2003/08/179A00/46264638.pdf>)
- [26] Decreto de Lei n.º 78/2004 de 3 de Abril
(<http://dre.pt/pdf1s/2004/04/080A00/21362149.pdf>)
- [27] Poluição Atmosférica e Camada de Ozono – proclira Clima e Ambiente (<http://www.proclira.uevora.pt/modulos/modulo5.pdf>)
- [28] <http://www.epa.gov/air/sulfurdioxide/>

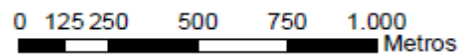
12 ANEXO I

13 ANEXO II




Legenda

- Planta 2005
- Administrativa
- Armazenagem
- Estaleiros
- Expedição
- Processo



Sistema de Coordenadas: IGeoE

	Refinaria de Sines	
	Distribuição da área da Refinaria de Sines por Actividade Desenvolvida	
Data: 30/ 11/ 2005		
Escala: 1:10.000	Formato: A4	Autor: Pedro Muralha Antunes

OUTUBRO 2011

Diagrama Processual

