

# *I Simpósio de Inovação Tecnológica e Soluções para o Meio Ambiente*

Quantificação das emissões de gases nos processos produtivos com potencial de gerar o efeito estufa no setor químico



**Conselho Regional de Química 4ª região**

**Sindicato dos Químicos do Estado de São Paulo**

**São Paulo – 1 de junho de 2011**



# Associação Brasileira da Indústria Química

- 130 EMPRESAS QUÍMICAS (290 instalações de produção), (responsáveis pela produção de 47.000.000 toneladas anuais (85% da produção do país) de 174 SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS, intermediários e finais, de uso industrial);**
- **49 EMPRESAS DE TRANSPORTE e DISTRIBUIÇÃO (responsáveis pelo transporte de 18.000.000 toneladas por ano de um total de 39.000.000 de toneladas de químicos transportadas);**
  - **5 EMPRESAS de ATENDIMENTO A EMERGÊNCIAS;**
  - **1 EMPRESA de TRATAMENTO DE RESÍDUOS.**



# Produtos químicos de uso industrial

➤ **PRODUTOS QUÍMICOS INORGÂNICOS**

➤ **PRODUTOS QUÍMICOS ORGÂNICOS**

➤ **RESINAS E ELASTÔMEROS**

➤ **PRODUTOS E PREPARADOS QUÍMICOS DIVERSOS**

cloro e álcalis, intermediários para fertilizantes, gases industriais e outros

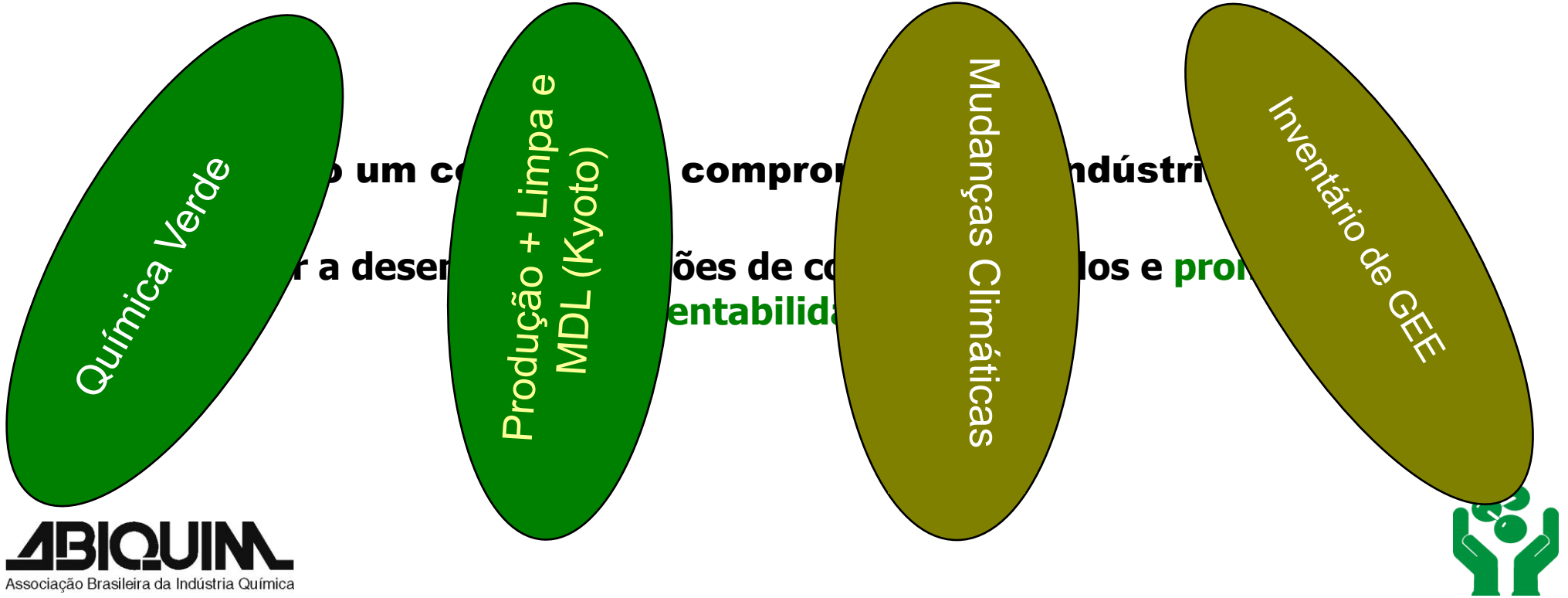
produtos petroquímicos básicos, intermediários para resinas e fibras e outros orgânicos diversos.

resinas termoplásticas, resinas termofixas e elastômeros

adesivos e selantes, aditivos de uso industrial, catalisadores, produtos químicos para fotografia e outros



**ABIQUIM tem com objetivo posicionar, até 2020, a indústria química brasileira entre as cinco maiores do mundo, tornando o País superavitário em produtos químicos e líder em química verde.**



## Inventário de emissões antrópicas de GEE (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>)

• **Emissões dos processos químicos:** Emissões de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O resultado do processamento das matérias-primas, também denominadas emissões de não-combustão. Esses GEE são produzidos como co-produtos, não desejáveis, nos processos industriais que utilizam processos de oxidação de substâncias contendo carbono ou nitrogênio, sejam elas sólidas, líquidas e gasosas. Emissões intrínsecas aos processos de fabricação.

**Emissões de combustão:** Emissões de GEE resultantes da queima de combustíveis, denominadas emissões de combustão. O CO<sub>2</sub> é emitido (direta ou indiretamente) pela combustão de qualquer material contendo carbono na sua molécula, carvão, madeira, etanol, gás natural e outros hidrocarbonetos líquidos, sólidos ou gasosos. (estão excluídas as emissões de N<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub>, equivalentes a 0,2-0,3% do total de emissões de CO<sub>2</sub>eq.).

• **Emissões fugitivas:** emissão de metano CH<sub>4</sub> nas indústrias que utilizam gás natural no processo químico.



# Processos considerados para o cálculo das emissões de Gases de Efeito Estufa.

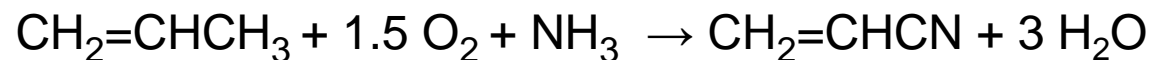
*Produção de Acrilonitrila;*  
*Produção de Ácido Adípico;*  
*Produção de Ácido Fosfórico;*  
*Produção de Ácido Nítrico;*  
*Produção de Amônia;*  
*Produção de Carbureto de Cálcio;*  
*Produção de Caprolactama;*  
*Produção de Dicloroetano e Cloreto de Vinila;*  
*Produção de Etileno;*  
*Produção de Dióxido de Titânio;*  
*Produção de Metanol;*  
*Produção de Negro-de-Fumo;*  
*Produção de Óxido de Etileno.*



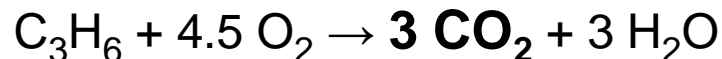
# Acrilonitrila

A acrilonitrila é utilizada na manufatura de fibras acrílicas, sínteses orgânicas, fumigantes, surfactantes e corantes. As borrachas e resinas mais conhecidas são: a) as borrachas de NBR (Butadieno-Acrilonitrila); b) as resinas ABS (Acrilonitrila-Butadieno-Estireno) para uso em aplicações onde a flexibilidade de design é necessária como no mercado de eletrodomésticos portáteis, brinquedos, componentes e acessórios para banheiro, indústria moveleira, perfumaria e cosméticos; na indústria automotiva (console central, coberturas de air bag, tampa do porta-luvas, tetos de tratores, e exteriores (espelhos retrovisores, pára-choques de carros, caminhões e ônibus).

Utiliza a tecnologia de reação catalítica de propeno, amônia e ar como matérias-primas, segundo a reação



A amoniação do propeno não rende 100% de acrilonitrila . Assim, uma pequena fração de propeno é convertida diretamente em CO<sub>2</sub> por oxidação direta.



# Ácido adípico

O ácido adípico é um sólido cristalino branco que é utilizado como intermediário na fabricação de fibras sintéticas, plásticos, poliuretanos, elastômeros e lubrificantes sintéticos. Comercialmente é o mais importante ácido alifático dicarboxílico, usado na fabricação de poliéster e nylon 6.6.

Utiliza o processo de produção baseado na oxidação de cicloexanol ou de uma mistura cicloexanol/cicloexanona com ácido nítrico. Durante a reação de oxidação nítrica é gerado como co-produto, indesejável, não-intencional, o óxido nitroso.





# Ácido fosfórico

O ácido fosfórico é utilizado principalmente para a produção de fertilizantes fosfatados sendo os mais representativos o fosfato monoamônico, o fosfato diamônico, o superfosfato simples e o superfosfato triplo.

As matérias-primas utilizadas para a produção de ácido fosfórico são o ácido sulfúrico e o concentrado fosfórico como fonte de fósforo. O concentrado fosfórico contém carbono inorgânico na forma de carbonato de cálcio que é parte integrante do mineral; o carbonato contido na rocha reage com o ácido sulfúrico produzindo como subproduto o CO<sub>2</sub>.

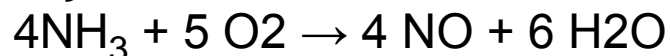


# Ácido nítrico

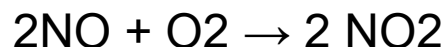
O ácido nítrico é um composto inorgânico usado principalmente na fabricação de fertilizantes sintéticos. É utilizado, também, como insumo na fabricação de ácido adípico, como intermediário na produção de ácido nítrico concentrado, agente de nitração de compostos orgânicos, gravura de metais.

O processo de produção tradicional envolve as etapas de reação e absorção que combina diferentes pressões de operação. A tecnologia usada na reação é a da oxidação catalítica de amônia com ar.

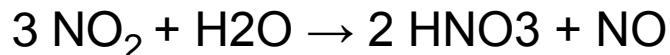
Oxidação catalítica de amônia com ar,



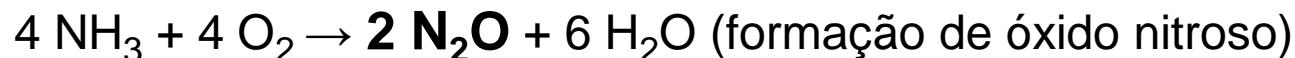
Oxidação do monóxido de nitrogênio,



Absorção de óxido de nitrogênio com água



Durante esta reação química é produzido como co-produto, indesejável, não-intencional, o principal gás efeito estufa emitido, o óxido nitroso.



# Amônia

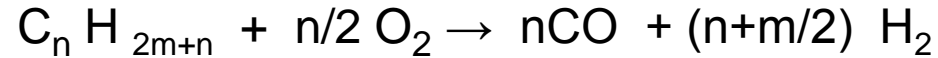
A amônia é um dos produtos químicos industriais, produzido em grande quantidade. É matéria-prima para a fabricação de uréia, o principal fertilizante nitrogenado, e para a produção de ácido nítrico, intermediário na produção de nitrato de amônio fertilizante. Aproximadamente, 10% da produção de amônia é destinada à produção de aminas e outros compostos orgânicos, como fluído refrigerante, substituindo compostos listados no protocolo de Montreal, e na produção de uréia grau técnico utilizada como matéria-prima em outros processos produtivos e para alimentação animal.

A produção de amônia requer de uma fonte de hidrogênio e de uma fonte de nitrogênio. A fonte de nitrogênio é o ar atmosférico.

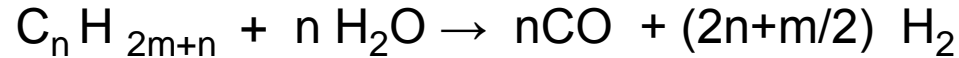
A fonte de hidrogênio pode ser obtida de diferentes matérias-primas e tecnologias: a) resíduo asfáltico (tecnologia desenvolvida pela Shell e a Texaco); b) gás residual de refinaria (tecnologia desenvolvida pela Petrobras/Ultrafértil/Vale Fertilizantes); c) gás natural (tecnologia com uma dezena de fornecedores); d) nafta petroquímica (tecnologia com uma dezena de fornecedores); e) etanol (matéria-prima já processada na unidade industrial da Vale Fertilizantes-Cubatão-São Paulo, com adaptação tecnológica desenvolvida pela Vale Fertilizantes/Ultrafértil).



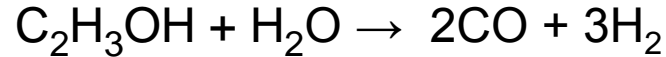
### Oxidação parcial



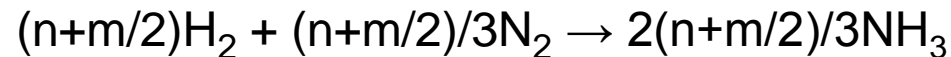
Reformação com vapor de hidrocarbonetos



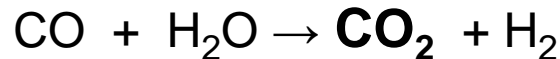
Reformação com vapor de etanol



Reação de síntese de amônia



Como subproduto da fabricação de amônia é gerado, pela oxidação do carbono contido na matéria-prima, o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que pode ser utilizado para a fabricação de uréia (o principal fertilizante nitrogenado), enviado (ventado) para a atmosfera ou pode ser recuperado, para ser utilizado como como gaseificante para líquidos ou como gás inerte.



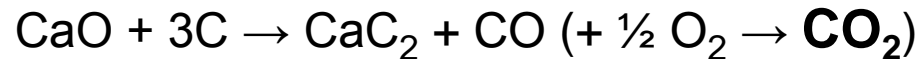
A geração de dióxido de carbono/t de amônia produzida em função das matérias-primas segue a seguinte ordem decrescente: 1) resíduo asfáltico; 2) nafta petroquímica; 3) gás de refinaria; 2) etanol; 3) gás natural.



# Carbureto de cálcio

A aplicação mais importante do carbureto de cálcio é na produção de acetileno ( $C_2H_2$ ) por reação do  $CaC_2$  com água. A aplicação principal do acetileno é na solda, na síntese de acetaldeído, ácido acético.

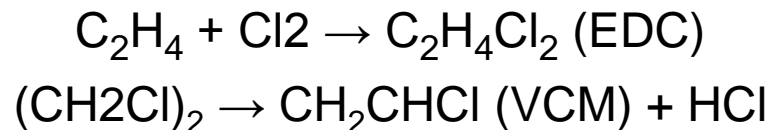
O carbureto de cálcio ( $CaC_2$ ) é produzido a partir do carbonato de cálcio (limestone) seguido da redução do  $CaO$  com carvão (coke). Ambas reações geram como subproduto emissão de  $CO_2$ .



# Dicloroetano – Cloreto de vinila

O dicloroetano (1,2 dicloroetano) é um dos primeiros hidrocarbonetos clorados sintetizado em 1795, apresentando-se como um líquido oleoso de cor clara com odor adocicado de clorofórmio. É utilizado como intermediário na produção de MVC (cloreto de vinila), solventes, hidrocarbonetos policlorados, etilenoglicol e outros. É empregado como solvente para graxas, óleos e gorduras, limpeza industrial, aditivo para combustíveis e em formulações de solventes. Na extração de produtos naturais como esteróides, vitamina A, cafeína e nicotina. O cloreto de vinila – MVC - e intermediário na produção do PVC (cloreto de polivinila) utilizado na fabricação de materiais e fios elétricos, material de construção civil, tubos, conexões, embalagens.

A planta de produção de cloreto de vinila e dicloroetano pode operar como “processo balanceado” entre os dois produtos. As reações são as seguintes:



Os gases exaustos do processo são tratados para eliminar os compostos clorinados, formados em reações secundárias e o eteno não-reagido e convertido em  $\text{CO}_2$

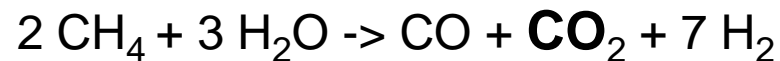


# Metanol

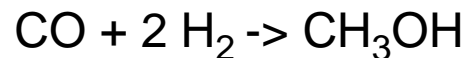
O metanol é uma das mais importantes substâncias químicas industriais. É o álcool mais simples de um carbono. Os derivados produzidos em maior quantidade são formaldeído, MTBE, MMA (produção de acrílico), DME, ácido acético. Como solvente é utilizado na produção de biosiesel, de agroquímicos e de produtos farmacêuticos. As metilaminas são intermediários para produção de especialidades químicas com aplicação em tratamento de água, detergentes. O metilmercaptano é usado como intermediário na produção de metiona (suplemento alimentação animal). O metanol é resultado, também, de processos metabólicos naturais e é biodegradável.

A produção de metanol requer somente uma fonte de hidrogênio. A tecnologia utilizada é a de reformação de gás natural com vapor de água produzindo CO<sub>2</sub> como sub-produto

Reformação com vapor de gás natural



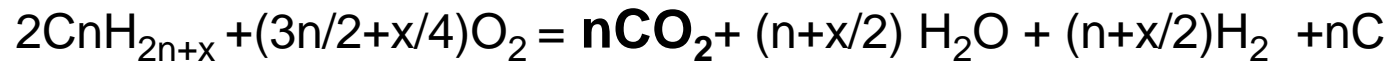
Reação de síntese de metanol



# Negro-de-fumo

O principal uso do negro-de-fumo é como aditivo na borracha para fabricação de pneumáticos. Outro uso importante é pigmento na fabricação de tintas.

O processo de produção de negro de fumo parte da combustão incompleta ou parcial de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos, sendo que, no Brasil, o resíduo aromático é a principal matéria-prima associada ao óleo combustível pesado (nafténico), na etapa de geração do negro de fumo. Como insumo secundário ou matéria-prima secundária se utiliza gás natural ou óleo combustível. A reação abaixo apresenta, genericamente, o mecanismo de formação de negro de fumo.



Durante o processo de produção é gerado um tail gás que contém dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, outros compostos orgânicos voláteis que é processado para permitir a recuperação de calor e converter os produtos intermediários em CO<sub>2</sub>.



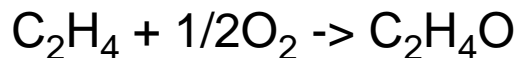


# Óxido de etileno

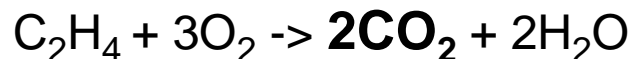
O óxido de etileno é um dos mais importantes derivados do eteno. Sua estrutura peculiar torna-o numa das principais matérias-primas da indústria química e petroquímica.

O óxido de etileno é utilizado principalmente como matéria prima na produção de etilenoglicóis, éteres glicólicos, etoxilados, acetatos de éteres e especialidades químicas. Estes produtos, por sua vez, são utilizados como matérias primas para uma série de aplicações, nos segmentos de alimentos, limpeza, agroquímicos, têxteis, catalisadores, construção civil, cosméticos, couros, higiene pessoal, farmacêuticos, fluidos automobilísticos, petróleo, tintas, resinas, e vernizes

É produzido pelo processo de oxidação direta do eteno por meio do ar, conforme a reação



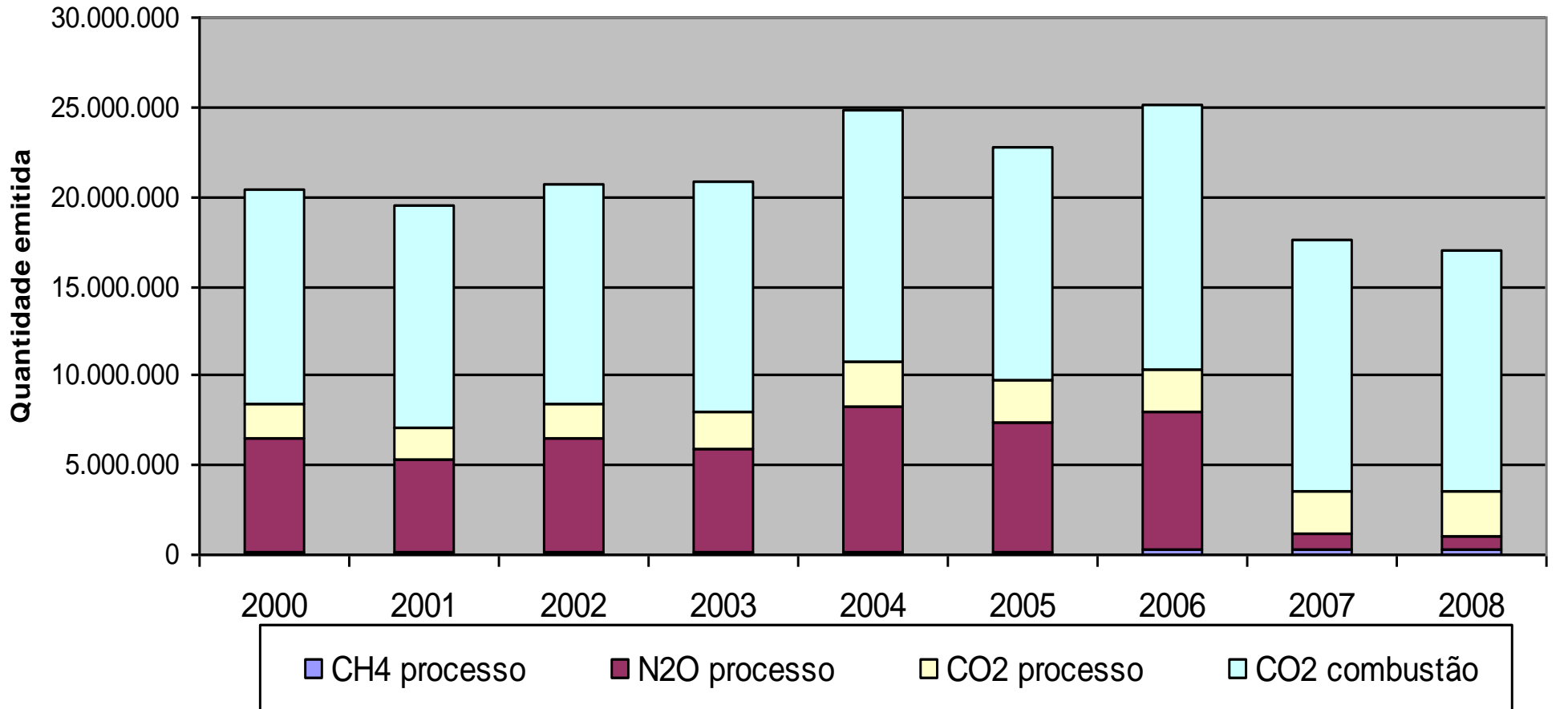
Simultaneamente, ocorre a reação completa do eteno a dióxido de carbono e água



Sendo, por tanto, essa emissão intrínseca ao processo de fabricação de óxido eteno.



## Emissão de GEE (CO<sub>2</sub>eq.) t/ano

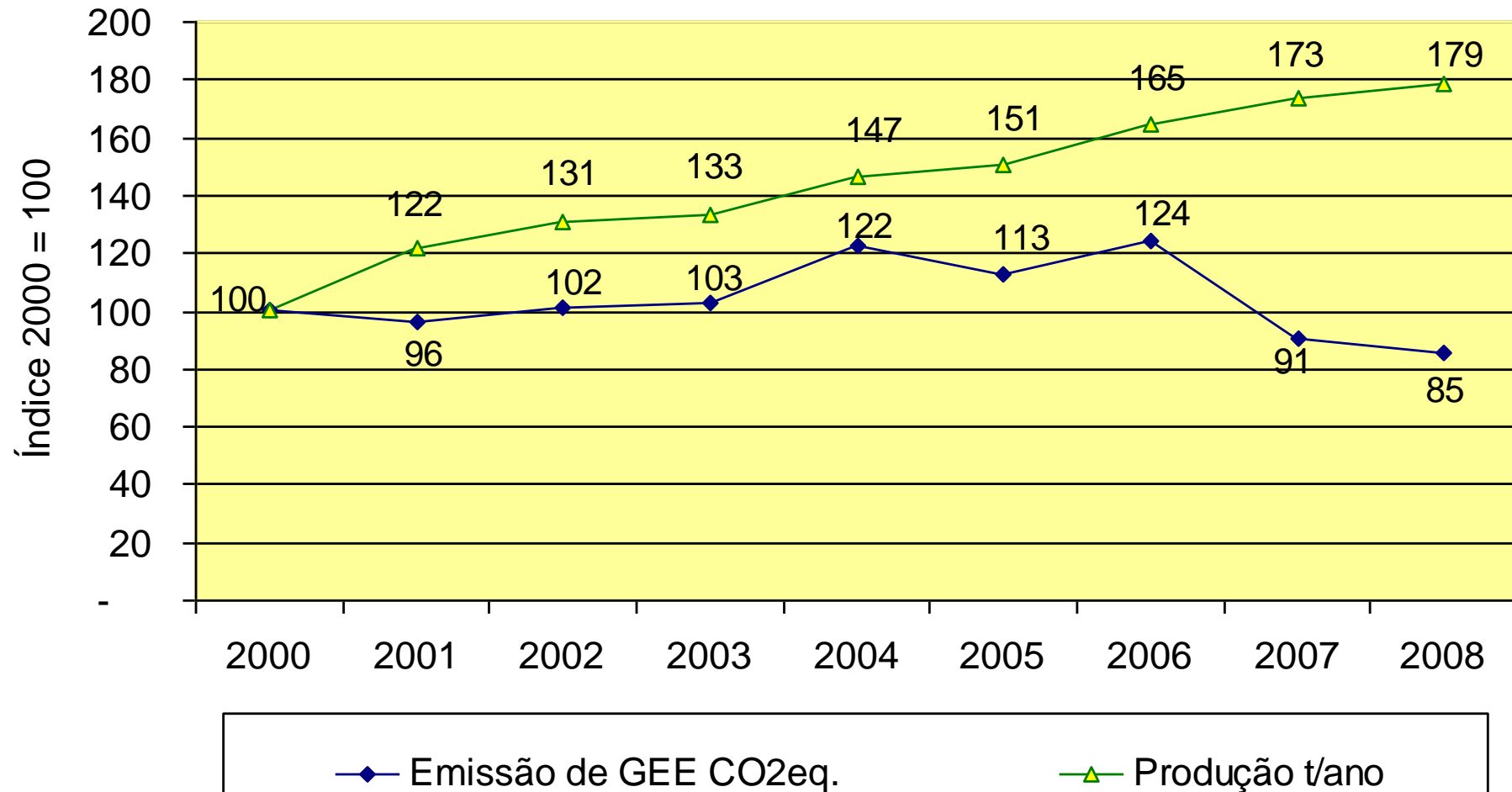


GWP (Global Warming Potencial)

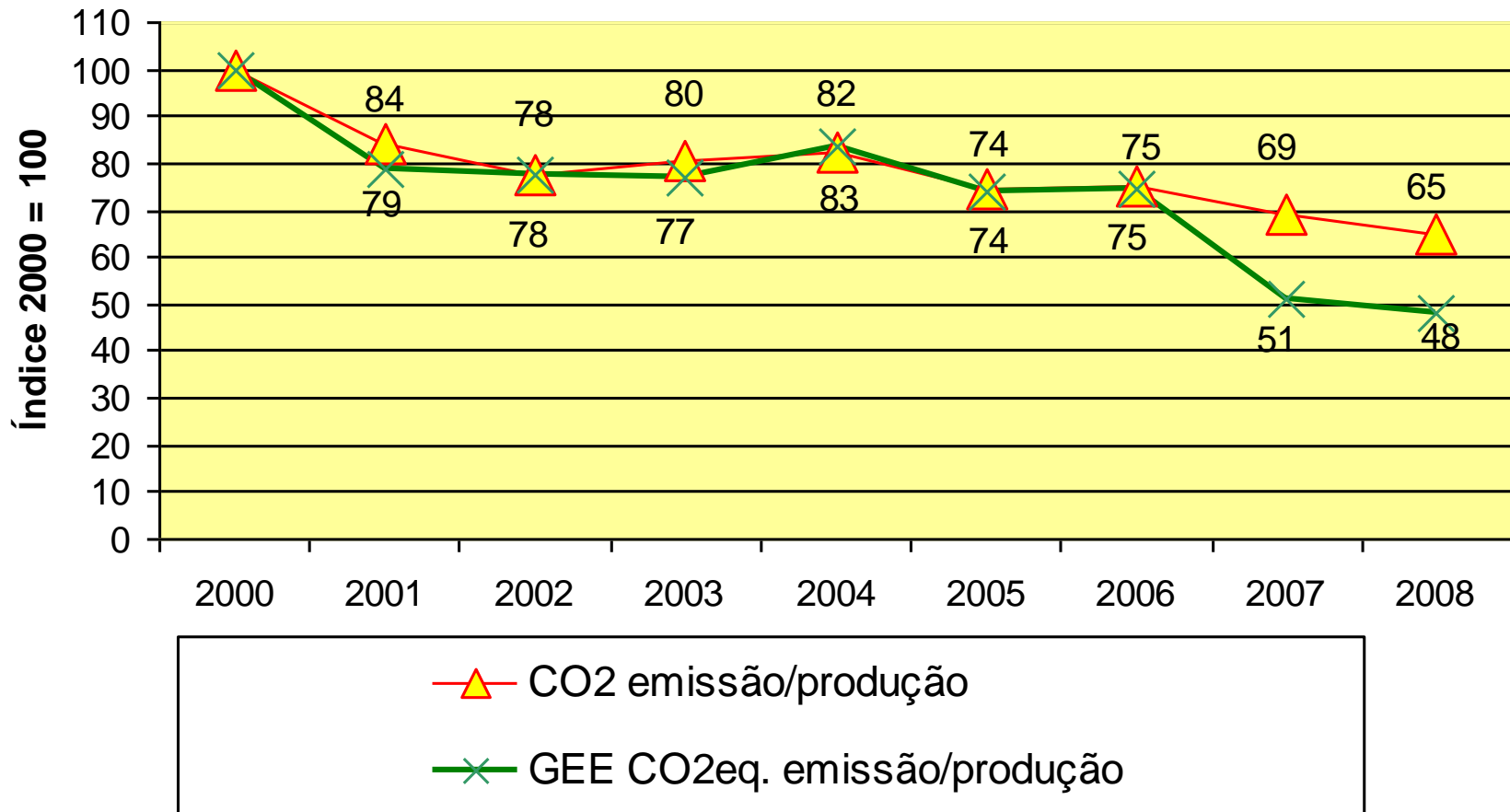
1t. N<sub>2</sub>O = 310 t. CO<sub>2</sub>eq. ; 1t. CH<sub>4</sub> = 21 t. CO<sub>2</sub>eq.



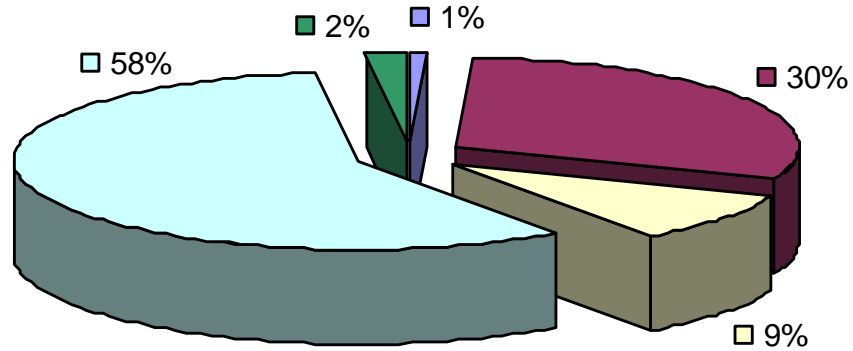
## Índices da Indústria Química



## Índices de intensidade CO<sub>2</sub> e GEE (CO<sub>2</sub>eq.)

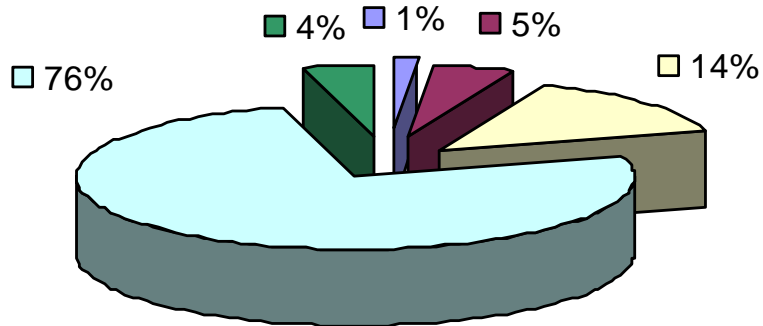


### Emissões GEE ano 2000 (CO2e.)



- Metano processo
- Oxido nitroso processo
- Dióxido Carbono Processo
- CO2 Combustão
- CO2 Eletricidade grid

### Emissões GEE ano 2008 (CO2e.)



- Metano processo
- Oxido nitroso processo
- Dióxido Carbono Processo
- CO2 Combustão
- CO2 Eletricidade grid



# Projetos MDL de redução de emissões nas unidades de processo

Rhodia. “Redução de emissões de N<sub>2</sub>O na planta de ácido nítrico Paulínia, SP.

Rhodia. “Redução de emissões de N<sub>2</sub>O, na planta de ácido adípico em Paulínia,SP”.

Vale Fertilizantes. “Projeto de Abatimento de óxido nitroso na PAN2, planta de ácido nítrico. Cubatão,SP”.

Vale Fertilizantes. “Projeto de Abatimento de óxido nitroso na PAN4, planta de ácido nítrico.Cubatão,SP”.



# Troca de Matriz Energética - Gás Natural



- Investimento: 1.000.000 Euros
- Redução das emissões
  - 80% Material Particulado (140 t/ano)
  - 95% SOx (360 t/ano)
  - 22% Dióxido de carbono



# Redução de Emissões Atmosféricas

## Substituição de óleo combustível por gás natural nas caldeiras.

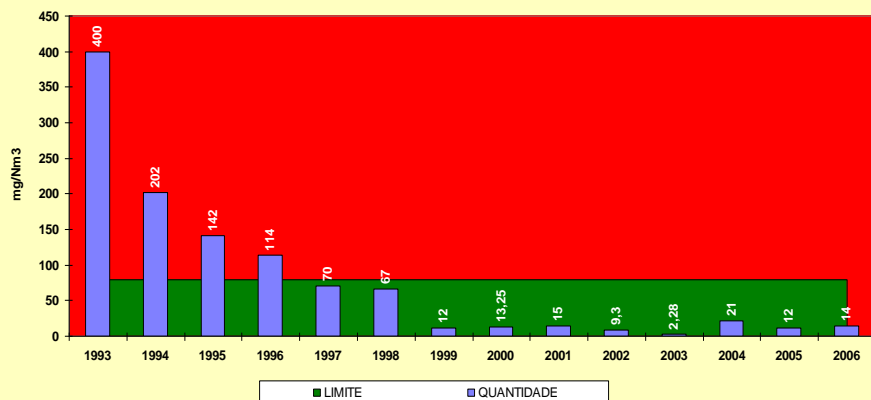


**QUATTOR**

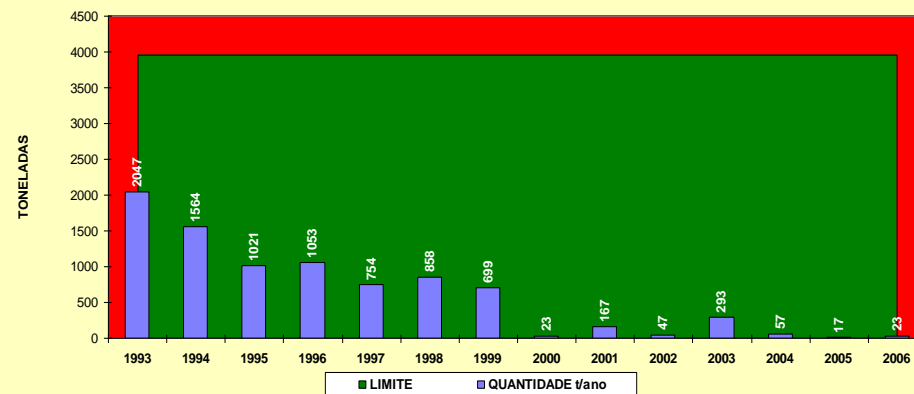
- Aumento da eficiência na queima de combustíveis.
- Redução de material particulado e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>).
- Redução da emissão de gás efeito estufa CO<sub>2</sub>
- Investimento de 6.000.000 de dólares



EMIÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO - CALDEIRAS



EMIÇÃO DE SO<sub>2</sub>





## Substituição da Caldeira a Óleo por Caldeira a Gás

### Caldeira à Gás

- Redução de Poluentes e GEE
- Mais estável
- Mais fácil de Operar (redução de riscos)

### Resultados:

Parâmetro	Redução
<b>Material Particulado</b>	<b>95,6 %</b>
<b>Emissão de CO<sub>2</sub></b>	<b>20%</b>
<b>Emissão SO<sub>x</sub></b>	<b>99,6 %</b>



## Usina de Cogeração Energia sustentável com bagaço de cana



(Projeto MDL- Mecanismo de Desenvolvimento Limpo -Protocolo de Kyoto)



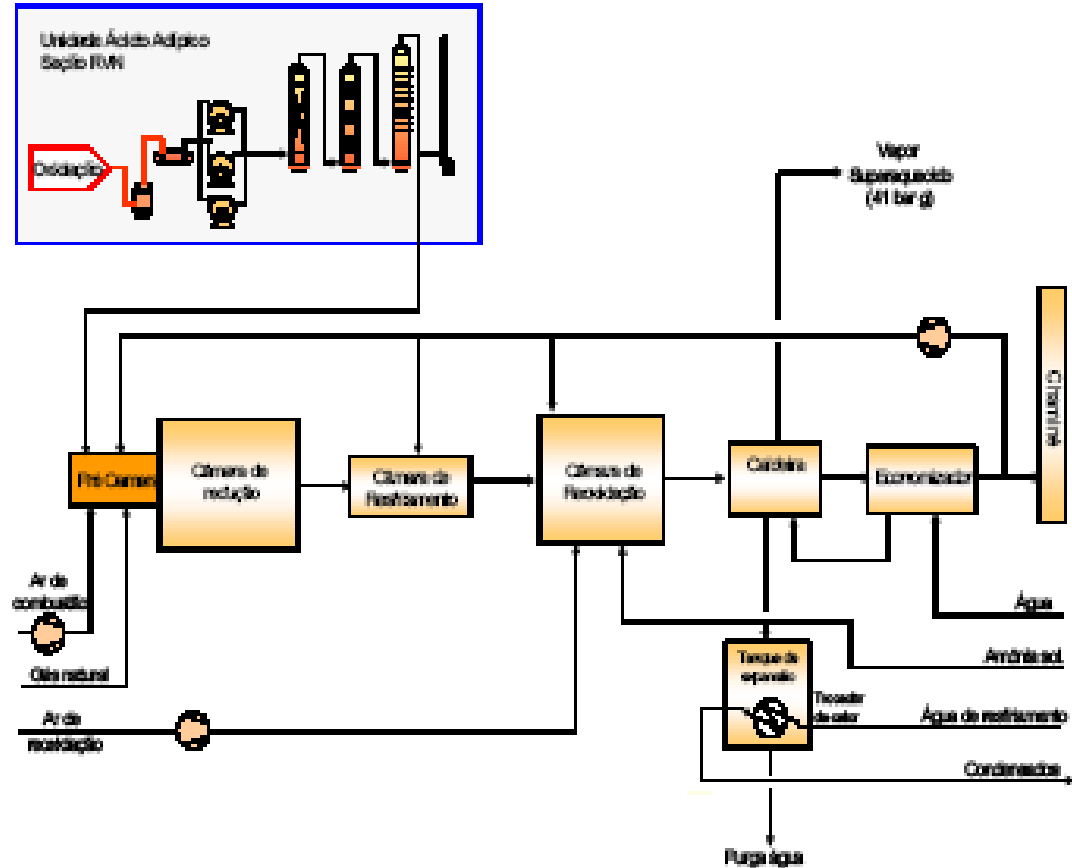
- Investimento: R\$ 20.000.000
- Redução das emissões de CO<sub>2</sub> (aprox. 40.000 t/ano), projeto carbono neutro.
- Geração de 34.000 Mwh/ano de energia elétrica



# Projeto ANGELA – Redução da emissão de N<sub>2</sub>O

(Projeto MDL- Mecanismo de Desenvolvimento Limpo -Protocolo de Kyoto)

- Redução em 80% na emissão de gás efeito estufa na unidade de ácido adípico
- Investimento: R\$ 30.000.000



# Programa de Controle e Redução de Emissões Gasosas

## Projeto CONCALD

- **Substituição do Óleo Combustível queimado nas caldeiras por Gás Natural**
- **Reduções: 96% Material Particulado, 22% CO<sub>2</sub>, 21% NO<sub>x</sub> e 99% SO<sub>x</sub>**
- **Investimento: R\$ 18.200.000**



# Substituição do combustível óleo para gás natural

(Projeto MDL- Mecanismo de Desenvolvimento Limpo -Protocolo de Kyoto)

As caldeiras para geração de vapor, e os fornos de pirólise, para fabricação do Cloreto de Vinila, utilizavam óleo como combustível.

Foi realizada a conversão destes equipamentos, para a substituição do óleo combustível para gás natural.

## *Resultados*

- Redução de 99,9 % das emissões de SO<sub>x</sub>
- Redução 99,99 % das emissões de Material Particulado
- Redução de 25% das emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera



# Uso de matérias-primas e combustíveis renováveis

- Bioetanol para produção de amônia  
Vale Fertilizantes (originalmente Ultrafértil)<sup>1</sup>
- Bioetanol com combustível em forno de reforma na produção de amônia  
Vale Fertilizantes (originalmente Ultrafértil)<sup>1</sup>
- Óleos vegetais para a produção de álcoois superiores e bioetanol para solventes e ETBE  
Oxiten; Rhodia; Braskem
- Bioetanol como matéria-prima para produção de etileno  
Braskem/Dow<sup>2</sup>/Solvay<sup>2</sup>
- Biomassa com combustível, resíduos/madeira/bagaço de cana  
White Martins; Angloamerican; Lanxess; Rhodia<sup>2</sup>

(1) Descontinuada

(2) Projetos



ABIQUIM - Posição da indústria química brasileira em relação à mudança climática.

[http://abiquim.org.br/pdfs/mudanca\\_climatica.pdf](http://abiquim.org.br/pdfs/mudanca_climatica.pdf)

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. São Paulo. “Inventário de Emissões de Gases de Efeito Estufa na Indústria Química no Estado de São Paulo, 1990 a 2008”.

<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/mudancasclimaticas/geesp/file/docs/consulta/relatorios/quimica.pdf>

MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia – Brasil. “Segundo Inventário Brasileiro de Emissões e Remoções Antrópicas de Gases de Efeito Estufa. Relatórios de Referência. Emissões de gases de efeito estufa nos processos produtivos: Indústria Química”.

<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/330198.html>

ABIQUIM. “Pacto Nacional da Indústria Química”.(2010).

[http://www.abiquim.org.br/pacto/Pacto\\_Nacional\\_Ingles.pdf](http://www.abiquim.org.br/pacto/Pacto_Nacional_Ingles.pdf)

Ultrafértil. SEDET. Setor de Desenvolvimento Tecnológico. “Relatório Preliminar sobre o processamento de Álcool Etílico como matéria prima para a produção de Amônia Anidra”.  
Cubatão. São Paulo. (1980).



Solvay Indupa do Brasil. “Projeto de Substituição de Óleo Combustível por Gás Natural”.  
[http://www.mct.gov.br/upd\\_blob/0018/18317.pdf](http://www.mct.gov.br/upd_blob/0018/18317.pdf)

Rhodia. “Redução de emissões de N<sub>2</sub>O em Paulínia,SP”.  
[http://www.mct.gov.br/upd\\_blob/0018/18104.pdf](http://www.mct.gov.br/upd_blob/0018/18104.pdf)

Vale Fertilizantes. “Projeto de Abatimento de óxido nitroso na PAN2 Cubatão”.  
[http://www.mct.gov.br/upd\\_blob/0023/23455.pdf](http://www.mct.gov.br/upd_blob/0023/23455.pdf)

Vale Fertilizantes. “Projeto de Abatimento de óxido nitroso na PAN4 Cubatão”.  
[http://www.mct.gov.br/upd\\_blob/0024/24849.pdf](http://www.mct.gov.br/upd_blob/0024/24849.pdf)

Fanti, O, Alcantara, J., Paiva. C, Furtado J,. Patente “Processo de Auto-hidrogenação”.  
INPI–Instituto Nacional da Propriedade Industrial. PI840305. Brasil

Barrocas,H. & Lacerda, A. Patent “Process for the Production of Ethylene from Ethyl Acohol”.  
WIPO, Internacional Bureau. C07C 1/24 ed. Brazil.

Fanti, O.D., Paiva,C.R. “Hydrogen and ammonia from refinery off-gas”. British Sulfur. Nitrogen  
n°170, November-December (1987) 31-34





# Obrigado

[obdulio@abiquim.org.br](mailto:obdulio@abiquim.org.br)

