

**JUSTIFICATIVAS
PROPOSTA de LIMITES DE EMISSÕES
FONTES EXISTENTES
REFINARIAS**

1. Objetivo:

Considerando os limites estabelecidos pela CONAMA 382 como referências para as fontes existentes, este documento tem como objetivo descrever as justificativas para os valores e prazos de atendimento propostos pelo subgrupo REFINARIAS.

O documento está dividido em duas partes. A primeira descreve justificativa para as fontes cujos valores de limites propostos estão diferentes da CONAMA 382, assim como para os prazos de atendimento.

Na segunda parte, estão apresentadas as justificativas para os prazos propostos para fontes cujo limite é similar a CONAMA 382.

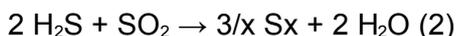
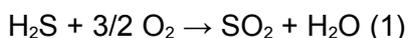
Parte 1 – Justificativas para fontes com proposta de limites diferentes da CONAMA 382 :

Considerando que os limites para emissão de NO_x da queima de gás de refinaria serão discutidos junto com os limites de gás natural, o único limite proposto diferente da CONAMA 382 é a eficiência de recuperação de enxofre para Unidade de Recuperação de Enxofre (URE) de dois estágios. A CONAMA 382 prevê uma eficiência de 96% para todas as unidades e está sendo proposta uma eficiência de 94% para UREs existentes de 2 estágios.

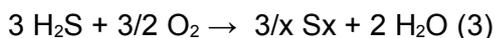
As UREs são projetadas para recuperar o enxofre contido nas correntes de gás ácido procedentes das unidades de tratamento com aminas (DEAs) e das unidades de tratamento de águas ácidas (UTAAs), que tratam o gás contendo gás sulfídrico (H₂S), gerado nas unidades de processo de refino.

O Processo Claus, utilizado em todas as UREs do sistema Petrobras, consiste de duas etapas em série, sendo uma térmica e uma catalítica.

Na etapa térmica, parte do H₂S é oxidado, conforme equação (1) e ainda nessa fase, parte do H₂S não queimado reage com o SO₂ formado durante a combustão, gerando enxofre elementar (S) e água (equação 2).



A reação que caracteriza o processo Claus é a somatória da equação 1 com a equação 2 (equação 3):



A fase térmica do Processo Claus é responsável por 60 a 70% da conversão total de enxofre. Esta ocorre numa câmara de combustão, operando com temperatura acima de 900°C. Os gases efluentes são resfriados antes de alimentar a etapa catalítica, gerando vapor d'água e condensando todo o enxofre elementar formado.

Na etapa catalítica, os gases oriundos da caldeira passam por um leito catalítico (reator) que promove a reação do restante do H₂S com o SO₂, equação 2, em temperaturas na faixa de 210°C a 340°C, produzindo mais enxofre elementar e água.

A fase catalítica eleva a recuperação de enxofre, onde a utilização de múltiplos estágios catalíticos: reatores, intercalados de condensadores com separação do enxofre produzido, favorece o deslocamento da reação em direção aos produtos. Normalmente são usadas UREs de 2 ou 3 estágios catalíticos.

A eficiência medida nas unidades de 2 estágios, cujo valor teórico máximo é de 96%, sinaliza que a conversão típica operacionalmente realizada fica em torno de 94-94,5% . Para as unidades de 3 estágios, o valor de conversão teórica máximo é de 98%, enquanto que o típico realizado é cerca de 96-96,5%.

Um grupo de trabalho envolvendo engenheiros e técnicos da área de Tecnologia do Refino da PETROBRAS, das refinarias e do CENPES¹, com apoio de uma empresa de consultoria internacional iniciou em 2004 um amplo programa de diagnóstico das UREs. Este trabalho resultou em um plano de ações que proporcionou aumentos de eficiência de 1 a 5 % nas UREs existentes.

Tabela 1 - UREs Existentes cuja LI é anterior a 382 – Refinarias Brasileiras

UREs	Estágios Catalíticos	Resultados - Eficiência (%)
URE 1	3	95,7 a 96,5
URE 2	3	95 a 96
URE 3	2	92,7 a 96
URE 4	3	95,7 a 96,5
URE 5	3	96,7 a 97
URE 6	2	86 a 93
URE 7	3	84,9 a 88,7
URE 8	2	95,5 a 96
URE 9	3	89 a 96
URE 10	3	95 a 96,4
URE 11	2	86 a 88
URE 12	3	80 a 90

¹ CENTRO DE PESQUISAS DA PETROBRAS

Sendo assim, a Tabela 1 já mostra números obtidos após o trabalho de melhoria de UREs, realizado com apoio da Consultoria externa (em 2004 e 2008). Além das medidas de gestão, tais como treinamentos e novos procedimentos já foram realizados investimentos para atingir e manter o patamar máximo de eficiência encontrado.

No entanto, considerando o limite proposto de 96% , para algumas unidades foram identificadas necessidades de alterações de projeto, o que exige um prazo maior para a adequação. Para algumas UREs de dois estágios, mesmo com os investimentos previstos só será possível alcançar a eficiência de 94% de recuperação de enxofre.

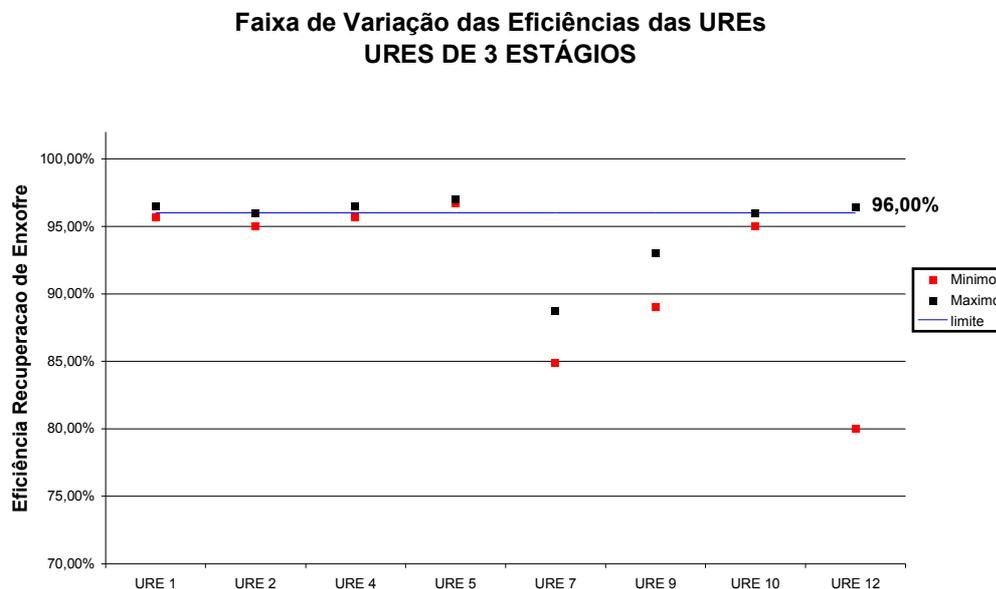
Considerando que haverá um ganho significativo já neste patamar de eficiência, está sendo proposto um valor diferenciado para UREs existentes de dois estágios. Como referência para este valor, cabe citar a resolução SEMA 54 do Estado do Paraná, primeira resolução no país que previu valores de eficiência mínima para UREs de 94%.

Nos gráficos 1 e 2 estão apresentadas as faixas de eficiências atuais das URES de três e dois estágios respectivamente, comparando-as com os limites propostos. Como é possível verificar, haverá ganhos significativos e há muito trabalho a ser feito.

O aumento de eficiência das UREs para atender esta proposta (3 estágios 96%, 2 estágios 94%) proporcionará uma redução de 20.000 a 29.000 t/ano² de emissão de SOx para a atmosfera.

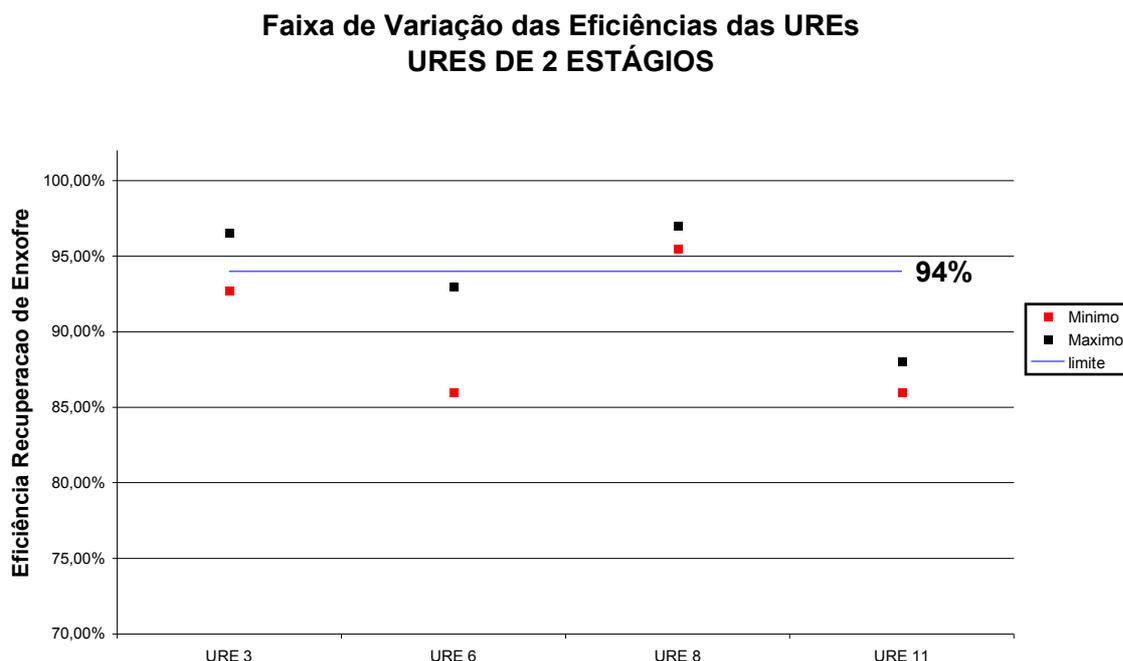
Está sendo solicitado um prazo de dez anos para que todas as UREs existentes possam não apenas atender aos limites propostos como também adequar as unidades para o controle da eficiência.

Gráfico 1: Faixa de eficiência das UREs de três estágios:



² Cálculo realizado considerando a operação de cada unidade com 70% e 90% da capacidade de produção de enxofre.

Gráfico 2 : Faixa de eficiência das UREs de dois estágios



PARTE 2 – Justificativas para Prazos para fontes cujos limites de emissão estão iguais ao da CONAMA 382:

2.1 Fornos e Caldeiras:

SO_x – a emissão de SO_x depende da quantidade de enxofre contida no gás de refinaria. O gás de refinaria é tratado em unidades de aminas (DEA, MDEA) para reduzir o teor de enxofre. O enxofre removido, normalmente na forma de H₂S é enviado para a URE que recupera o mesmo.

Em algumas refinarias o teor de H₂S do gás de refinaria após tratamento permite o atendimento imediato ao limite proposto na CONAMA 382. No entanto, existe necessidade de melhoria em algumas unidades existentes sendo necessário em alguns casos instalar unidades de tratamento.

O prazo de até dez anos considera então a necessidade de projetos novos e investimentos e ações em melhora do controle das unidades existentes.

2.2 Unidades de Fracionamento Catalítico Fluído , UFCC

No que se refere as UFCC na Tabela 2 estão às legislações existentes, todas nas formas de concentração Alguns estados controlam a emissão de MP em vazão mássica, como é o caso de São Paulo (valores entre 18 a 37 kg/h).

Tabela 2 – Resumo das exigências por estado

	NOx	SOx	MP	
Rio de Janeiro	Não tem	1800 mg/Nm ³	75 mg/Nm ³	Sem determinar Oxigênio de referência
Paraná SEMA 54 (2006)	700 mg/Nm ³ a 3% O ₂ BS	1700 mg/Nm ³ a 3% O ₂ BS	100 mg/Nm ³ a 3% O ₂ BS	
Minas Gerais COPAM		1800 mg/Nm ³ a 8% O ₂ BS	75 mg/Nm ₃ a 8% O ₂ BS	
Brasil – fontes novas (2007) CONAMA 382	600 mg/Nm ³ a 3% O ₂ BS	1200 mg/Nm ³ a 3% O ₂ BS	75 mg/Nm ³ a 8% O ₂ BS	

Está sendo proposto prazo de até dez anos para atendimento dos limites de NOx e MP. A emissão de SOx, que depende do teor de enxofre da carga será atendida de imediato.

A fonte de emissão atmosférica das unidades de FCC é a oriunda do gás do regenerador. O FCC é um processo catalítico que converte correntes de hidrocarbonetos pesados em leves. O processo é contínuo e inclui uma etapa de regeneração do catalisador, que ao final do processo está com coque agregado às partículas. O catalisador é regenerado com ar, gerando uma corrente de gás rica em CO e/ou CO₂. Este gás também tem SOx e NOx, formados no processo em quantidades que dependem tanto da característica da carga quanto de condições de processo. Este gás é um energético importante e é normalmente encaminhado para uma caldeira recuperadora de energia.

Em função da velocidade dos gases do regenerador, há arraste de catalisador. Para reduzir este arraste para as caldeiras, existem estágios de ciclones instalados no regenerador. Desta forma, já existe uma redução de emissão de particulados dentro da unidade.

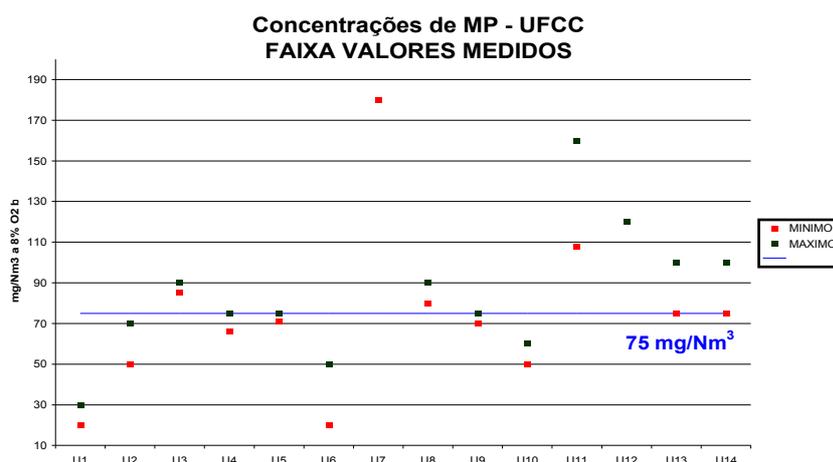
Nas 14 unidades de FCC existem diferentes configurações de estágios de ciclones que, associados às condições de projeto de cada unidade acabam por conferir valores diferentes de concentração de emissão de particulados. Desta forma, existem unidades que tem três estágios de ciclone que conseguem atender a concentração de 75 mg/Nm³ a 8% O₂ base seca e outras que apresentam resultados no limiar desta concentração. Existem também unidades com 2 estágios e com sistemas modificados, desenvolvidos pela PETROBRAS.

Das 14 unidades, 7 atendem ao limite proposto, sendo que uma das unidades tem um precipitador eletrostático instalado em função do histórico do local onde se encontra (Cubatão). Na Tabela 3 está apresentado um perfil de resultados médios de amostragens nas unidades. Cabe lembrar que algumas unidades, embora estejam acima do limite da CONAMA 382, estão atendendo aos limites licenciados.

Tabela 3 - Resultados para emissão de Material Particulado em caldeiras de FCC

Identificação da fonte			Concentração MP (mg/Nm ³ a 8% de O ₂)
REF 1	U1	Precipitador Eletrostático	20-30
REF 2	U2	Terceiro estágio	50- 70
REF 3	U3	Terceiro estágio	85 -90
REF 4	U4	Terceiro estágio	66-75
	U5	Terceiro estágio	71-75
REF 5	U6	Terceiro estágio	20-50
REF 6	U7	Dois Estágios (SACI)	180-250
	U8	Terceiro Estágio	80-90
REF7	U9	Terceiro Estágio	70-75 50-60
REF8	U10	Terceiro Estágio	108 a 160
	U11	Segundo estágio Segundo estágio	120
REF 9	U12	Segundo estágio	>75
	U13	Segundo estágio	>75
REF 10	U14	Em Fase de teste	>75

Gráfico 3 - Resultados de algumas Unidades para emissão de Material Particulado em caldeiras de FCC



Para resolver o problema das sete unidades que não atendem o limite proposto de imediato, o CENPES, centro de pesquisa da PETROBRAS, está desenvolvendo projetos de novos ciclones e alternativas de mudanças nos internos das unidades. Os projetos estão sendo aprimorados e testados em uma unidade protótipo e também em escala industrial na Unidade de FCC da REMAN³.

³ Refinaria em Manaus

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

O prazo de até dez anos considera principalmente a complexidade dos projetos e a necessidade de trabalhar em 7 unidades espalhadas pelo país. Cabe ressaltar que está sendo considerada a alternativa de solucionar a emissão de particulados com um sistema que não acarretará aumento no consumo de energia, água ou geração de efluentes.

NOX – A emissão de NOx nas unidades de FCC depende tanto da quantidade de Nitrogênio da carga quanto de condições específicas de cada projeto. As concentrações atuais se situam em uma faixa entre 300-700 mg/Nm³ a 3% O₂ base seca..

Para o atendimento, serão necessários ajustes em algumas unidades para garantir o resultado de forma contínua. Desta forma, está sendo solicitado um prazo de até dez anos para atendimento integral.

2.3 Conversores de amônia:

NOX e Eficiência de destruição de amônia –.Medições indicam que é possível atendimento imediato aos limites propostos.

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

O conversor de amônia é um equipamento complementar das unidades de tratamento de águas ácidas (UTAA). As UTAA são necessárias em refinarias para remover a amônia e o H₂S de algumas correntes de efluentes, evitando descartar tais poluentes na estação de tratamento de despejos industriais.

Normalmente, esta unidade dispõe de duas torres de águas ácidas. A primeira torre, com maior pressão, remove o H₂S da água sem remover amônia que passa a ser esgotada na segunda torre que opera normalmente com pressão atmosférica. Sendo assim, a corrente rica em H₂S que é esgotada na primeira torre pode ser encaminhada para recuperação na URE. É importante garantir nesta torre que o arraste de amônia seja mínimo, evitando problemas na URE. Em função da necessidade de evitar aumento deste arraste, não é possível enviar todo o H₂S para a URE.

Os conversores de gás amoniacal complementam o sistema, recebendo a corrente de gás esgotada da segunda torre, convertendo a NH₃ (amônia) à N₂ (nitrogênio), garantindo baixa emissão de NOx . Já a emissão de SOx, depende da operação das UTAA.

A proposta do CONAMA 382, prevê que cada nova unidade a ser licenciada, defina a máxima emissão de SOx, expressa em forma de taxa de emissão, considerando que no máximo 10% do H₂S da corrente de efluente a ser tratada na UTAA possa ser enviada ao conversor.

A proposta para fontes existentes é que seja negociada na renovação de licença uma taxa calculada na mesma base, considerando um prazo de até 10 anos após a publicação da resolução para atendimento.

O prazo é necessário, pois serão necessários investimentos em algumas unidades existentes para ajustar este envio máximo de 10%.