

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE
SÃO PAULO

DONIZETE MACEDO COSTA

Aplicação de protocolos para inventários de gases de efeito estufa e poluentes regulados em processos de refino de petróleo.

São Paulo

2004

Donizete Macedo Costa

Aplicação de protocolos para inventários de gases de efeito estufa e poluentes regulados em processos de refino de petróleo.

DONIZETE MACEDO COSTA

Aplicação de protocolos para inventários de gases de efeito estufa e poluentes regulados em processos de refino de petróleo.

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, para obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Área de concentração: Mitigação de impactos Ambientais.

Orientador: Dr Lin Chau Jen

São Paulo

2004

Costa, Donizete Macedo

Aplicação de protocolos para inventários de gases de efeito estufa e poluentes regulados em processos de refino de petróleo./ Donizete Macedo Costa . São Paulo, 2004.

87p.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Área de concentração: Mitigação de Impactos Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Lin Chau Jen

1. Emissão atmosférica 2. Gases de efeito estufa 3. Material particulado 4. Protocolo de emissões 5. Refinaria de petróleo 6. Tese I. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Centro de Aperfeiçoamento Tecnológico II. Título

CDU 614.72(043)
C837a

Sumário

RESUMO

ABSTRACTS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS

ALGUMAS DEFINIÇÕES

1.INTRODUÇÃO	16
2.OBJETIVOS	17
3.JUSTIFICATIVAS	18
4.CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA	20
4.1 DESCRIÇÃO DAS UNIDADES	25
4.1.1 DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA E VÁCUO	25
4.1.2 DESASFALTAÇÃO	27
4.1.3 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO - FCC.....	29
4.1.4 TRATAMENTO COM DEA	30
4.1.5 NEUTRALIZAÇÃO DE ÁGUAS ÁCIDAS	31
4.1.6 HIDROTRATAMENTO.....	34
4.1.7 UNIDADE DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	35
4.1.8 UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE	20
5. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS	37
5.1 TIPOLOGIAS DAS FONTES EMISSORAS	37
6. SÍNTESE DOS PROTOCOLOS EXISTENTES	40
7.CRITÉRIOS PARA DEFINIÇÃO DE FATORES DE EMISSÃO.....	51
7.1 – FONTES DE COMBUSTÃO	51

7.2 – FATORES DE EMISSÃO.....	52
7.2.1 FORNOS E CALDEIRAS – GÁS NATURAL	59
7.2.2 FORNOS E CALDEIRAS – GÁS DE REFINARIA	60
7.2.3 FORNOS E CALDEIRAS – ÓLEO DIESEL	62
7.2.4 FORNOS E CALDEIRAS – ÓLEO COMBUSTÍVEL	64
7.2.5 TURBINAS – GÁS NATURAL.....	66
7.2.6 TURBINAS – ÓLEO DIESEL.....	67
7.2.7 TOCHAS	68
7.2.8 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO (FCC)	70
7.2.9 UNIDADE DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	71
7.2.10 UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE	72
8. TECNOLOGIAS DE ABATIMENTO DE EMISSÕES	72
9. COMENTÁRIOS	77
9.1 FONTES DE COMBUSTÃO	77
9.2 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO - FCC.....	79
9.3 PLANTA DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	81
9.4 UNIDADES RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE.....	82
10. CONCLUSÕES	83
11. PROPOSTA PARA CONTINUIDADE	84
12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

ANEXO A - DESCRIÇÃO DO APLICATIVO

ANEXO B – ROTEIRO PARA REALIZAR UM INVENTÁRIO DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS

ANEXO C – CÁLCULO ESTEQUIOMÉTRICO A PARTIR DE UMA REAÇÃO QUÍMICA

ANEXO D - TABELAS COM FATORES ORIGINAIS

RESUMO

Analisa-se os fatores de emissão atmosférica de gases de efeito estufa – principalmente CO_2 e CH_4 , - e poluentes regulados - NO_x , SO_2 , material particulado, CO e HCNM, para fontes estacionárias, unidade de craqueamento catalítico, unidade recuperação de enxofre e unidade de geração de hidrogênio apresentados nos principais protocolos internacionais – *API*, *AP-42* e *ARPEL*.

Os fatores de emissão, em particular para CO_2 e SO_2 , foram comparados com as emissões determinadas a partir de cálculos estequiométricos de fontes que utilizam como combustível gás natural, gás de refinaria, óleo diesel e óleo 1B típicos brasileiros. Comparou-se também, um caso particular das emissões de um forno que utilizou óleo 1B como combustível. Destas análises foi possível verificar os fatores de emissão para CO_2 e SO_2 , uma vez que não se dispunha de resultados de medição suficientes para realizar as comparações dos outros poluentes.

Assim, obteve-se uma análise dos principais protocolos que permite orientar a realização de inventários de emissões atmosféricas; concluiu-se que os fatores de emissão para CO_2 e SO_2 , que mais se aproximam ao caso brasileiro são aqueles apresentados pela *ARPEL*.

Palavras-chave: emissões atmosféricas, fatores de emissão, inventário de emissões, efeito estufa.

ABSTRACTS

Analyses of air emission factors for greenhouse effect – mainly CO₂ e CH₄, - and pollutant regulated by environmental agencies - NO_x, SO₂, MP, CO e NMHC, for stationary sources, fluid catalytic cracking unit, sulfur recovery plant, hydrogen generation plant, presented in the most important international protocols – *API*, *AP-42* e *ARPEL*.

The emission factors, in particular for CO₂ e SO₂, were compared with the emissions generated by the use of stoichiometric calculations for sources that utilize natural gas, refinery gas, diesel oil or typical 1B Brazilian oil as combustible. The comparison was also conducted in a particular case for a furnace that burned 1B Brazilian oil as combustible. Among these analyses, it was possible to verify only the emission factors for CO₂ e SO₂, once there are no monitoring results enough to conduct a comparison with the others pollutants.

Therefore, obtaining an analyze of the most important international protocols, which serve as an elaboration guideline for air emission inventories, aloud us to believe that ARPEL factors for CO₂ e SO₂ emissions represents even better the Brazilian reality.

Key word: air emissions, air emission factors, air emission inventory, and greenhouse effect.

Lista de Figuras

Figura 1 - Fluxograma esquemático de uma refinaria.....	25
Figura 2 - Desenho esquemático de uma unidade de destilação de petróleo.	27
Figura 3 - Desenho esquemático de uma unidade de desasfaltação a solvente.....	29
Figura 4 - Desenho esquemático de uma unidade de craqueamento catalítico.	30
Figura 5 - Desenho esquemático de uma unidade de dea.....	16
Figura 6 - Desenho esquemático de sistemas de águas ácidas.	32
Figura 7 - Desenho esquemático de uma unidade de hidrotreatamento.	34
Figura 8 - Desenho esquemático de uma unidade de geração de hidrogênio (reforma com vapor).	35
Figura 9 - Desenho esquemático de uma unidade de recuperação de enxofre	37
Figura 10 – Metodologia API para escolha de fatores de emissão.....	42
Figura 11 – Emissões de CO ₂ em função da produção de H ₂ construído a partir da equação 10.....	66

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Identificação e classificação de fontes de emissão segundo o <i>API Compendium (1995)</i>	39
Tabela 2 – Comparação entre os principais protocolos.	44
Tabela 3 – Tipologia, equipamentos, processos, combustíveis ou cargas e principais poluentes associados baseados no <i>API Compendium</i>	31
Tabela 4 – Fontes emissoras tratada por cada órgão.....	49
Tabela 5 - Especificação da ANP para Gás Natural para a Região Sudeste do Brasil.....	53
Tabela 6 – Gás de refinaria típico.	39
Tabela 7 – Composição típica do óleo diesel.....	56
Tabela 8 – Composição típica do óleo combustível 1B.....	57
Tabela 9 – Fatores de emissão para combustão de Gás Natural em Fornos e Caldeiras com capacidade < 29,3 MW.	44
Tabela 10 – Fatores de emissão para combustão de Gás de Refinaria em Fornos e Caldeiras com capacidade < 29,3 MW. .	62
Tabela 11 – Fatores de emissão para combustão de óleo diesel em fornos e caldeiras com capacidade < 29,3 MW.	63
Tabela 12 – Fatores de emissão para combustão de Óleo Combustível em Fornos e Caldeiras com capacidade < 29,3 MW.	49
Tabela 13 – Fatores de emissão para combustão de Gás Natural em Turbinas para geração de energia elétrica.....	51
Tabela 14 – Fatores de emissão para combustão de óleo diesel em Turbinas para geração de energia elétrica.....	67
Tabela 15 – Fatores de emissão para queima de Gás em Tocha	69
Tabela 16 – Fatores de emissão para Unidades de Craqueamento Catalítico.	70

Tabela 17 – Fatores de emissão para Plantas de Geração de Hidrogênio.....	71
Tabela 18 – Efeitos relativos das condições de operação em equipamentos de combustão sobre as emissões de NO _x	73
Tabela 19 - Efetividade do controle de NO _x para óleos combustíveis N ^o . 6 , Tar comb entre 15 e 20 °C (US-EPA document 4/93).	59
Tabela 20 - Sistema de controle de SO _x pós combustão (EPA document 4/93).	76
Tabela 21 - Sistema de controle de SO _x pós combustão (EPA document 4/93).	67

Lista de Abreviaturas

AA – Águas ácidas

ANP – Agência Nacional de Petróleo

API - American Petroleum Institute

ARPEL – Asociacion Regional de Empresas de Petroleo y Gas Natural en Latinoamerica y el Caribe

BSW - Basic sediments and water

BTEX –Benzeno, tolueno, etano e xileno

CAPP - Canadian Association of Petroleum Producers

CIEEDAC – Canadian Industrial Energy End-Use Data and Analyse Center

COV – Compostos orgânicos voláteis

DEA – Di-Etanol Amina

E&P – Exploração e Produção

EIIP - Emission Inventory Improvement Program

EPA - Environmental Protection Agency

ETDI – Estação de tratamento de despejos industriais

FCC – Fluid Catalytic Cracking

GLP - Gás Liqüefeito de Petróleo

GN – Gás natural

GR – Gás de refinaria

GWP – Global Warming Potential

HC – Hidrocarbonetos

HCNM – Hidrocarbonetos não metânicos

HCT – Hidrocarbonetos totais

HFC-23 – Hidrofluorcarbono-23

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change

MEA – Mono-Etanol Amina

Mg/L – miligrama por litro

MP – Material Particulado

OGP - Oil and Gas Producers

PCS – Poder calorífico superior

PSV – Pressure softening valves

UGH – Unidade de Geração de Hidrogênio

URE – Unidade de Recuperação de Enxofre

Algumas definições

O acordo de Kioto: É um instrumento para implementar a Convenção das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas. Seu objetivo é que os países industrializados reduzam e controlem até 2008-2012 as emissões de gases que causam o efeito estufa em aproximadamente 5% abaixo dos níveis registrados em 1990.

Efeito estufa: Fenômeno responsável pelo aquecimento global do planeta.

Efetividade (GWP – Global Warming Potential): É a capacidade de uma massa de gás, quando na atmosfera, de promover o efeito estufa num certo intervalo de tempo, comparada com uma massa igual de CO₂ no mesmo intervalo de tempo. De acordo com a EPA, 1999, a base usual para determinação da efetividade é de 100 anos. A abaixo apresenta uma breve comparação entre os principais gases de efeito estufa.

Tabela 1 – Efetividade de efeito estufa para os principais gases.

Gases	Efetividade (GWP)
CO ₂	1
CH ₄	23
N ₂ O	310
HFC-23	11700

Para se calcular as emissões de poluentes em CO₂ equivalente, basta multiplicar a massa do poluente emitido pela sua efetividade:

$$\text{Eq. 1} \quad \text{CO}_2 \text{ equivalente} = \sum (\text{massa do gás emitido} \times \text{efetividade})$$

Emissões evaporativas: Como o próprio nome diz, são gases oriundos da evaporação de petróleo cru ou derivados. Geralmente se dão em vasos de armazenamentos, derramamentos ou estação de tratamento de resíduos.

Emissões fugitivas: Também conhecidos como COV – Compostos Orgânicos Voláteis ou HCT – Hidrocarbonetos Totais. Estes gases são oriundos de pequenos vazamentos em singularidades (válvulas, flanges, conexões, etc.) de instalações ou processos industriais.

Gases de efeito estufa: Gases que retêm na atmosfera parte da energia solar incidente na terra. São conhecidos como gases de efeito estufa primários ou diretos (CO_2 , CH_4 e N_2O).

Poluentes regulados: Poluentes controlados por órgãos reguladores. Estes poluentes também podem causar o efeito estufa a partir de reações na atmosfera e por isso alguns são denominados de gases de efeito estufa secundários ou indireto (SO_x , NO_x , CO e MP).

Protocolo de emissões atmosféricas: É um conjunto de metodologias, fatores e algoritmos que permitem calcular as emissões atmosféricas de um conjunto de fontes emissoras.

1. Introdução

Há algum tempo a comunidade mundial vem se preocupando com o fenômeno denominado de efeito estufa, responsável pelo aquecimento global do planeta e causado principalmente por gases resultantes da queima de combustíveis fósseis. Esses gases retêm na atmosfera parte da energia solar incidente na terra causando o aquecimento global, que se caracteriza como um dos grandes problemas ambientais atuais.

Além do efeito estufa, há uma série de outros problemas relacionados com a emissão de poluentes na atmosfera (doenças respiratórias, chuva ácida, etc.). A poluição do ar é um fenômeno decorrente principalmente da atividade humana, em função do rápido crescimento populacional, industrial e econômico, pois, com as inovações tecnológicas introduzidas no século XX, ocorreu a rápida industrialização e com ela a explosão demográfica, trazendo para um papel de destaque a questão da poluição do ar.

Estudos do *IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change* sobre Mudanças Climáticas – indicam que a temperatura da Terra já aumentou entre 0,3 e 0,6 °C no último século em função do aumento das atividades antrópicas e, em particular, pela queima de combustíveis fósseis, tais como carvão mineral, petróleo e gás natural.

A produção de energia a partir da queima de combustíveis fósseis é uma das principais fontes de emissão de poluentes, dentre os quais destacam-se o dióxido de carbono (CO₂), dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), metano (CH₄), compostos orgânicos voláteis (COVs) e material particulado (MP).

Ao mesmo tempo em que se constata essa preocupante realidade, verifica-se a inexistência de instrumentos que possibilitem o controle e a diminuição de emissões atmosféricas agressivas aos diversos aspectos ambientais do planeta.

Em diversos países, distintas organizações propuseram, na última década, metodologias diferenciadas para elaboração de inventários de emissões atmosféricas voltados para a indústria de óleo e gás. Essas metodologias, ainda que não consolidadas, têm servido para a quantificação das emissões atmosféricas de gases de efeito estufa e de poluentes convencionais ou poluentes regulados.

Com a intenção de contribuir para a criação de instrumentos de controle e a diminuição de emissões atmosféricas, este trabalho se propôs a comparar os principais protocolos existentes e desenvolver um aplicativo utilizando tecnologia digital de pequena complexidade (planilha eletrônica), porém capaz de calcular as emissões atmosféricas dos principais processos de uma refinaria (protocolo de emissões).

Este protocolo em planilha eletrônica contemplou as seguintes emissões atmosféricas: Dióxido de Carbono (CO_2), Dióxido de Enxofre (SO_2), Óxidos de Nitrogênio (NO_x), Material Particulado (MP), Monóxido de Carbono (CO) e Metano (CH_4).

O protocolo de emissões proposto quantifica, através da utilização de fatores de emissão ou balanços de massa, as emissões atmosféricas de uma refinaria.

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é levantar o estado da arte dos protocolos de emissões atmosféricas utilizados no meio internacional para os principais processos de uma refinaria de petróleo.

Ao mesmo tempo, a pesquisa propõe um protocolo e define um procedimento para cálculo de emissões de gases de efeito estufa e alguns poluentes regulados em processos de refino de petróleo, que possa ser aplicado para os casos brasileiros.

3. Justificativas

Atualmente há uma crescente conscientização da sociedade civil em relação ao tema “meio ambiente”. A cada dia aumenta o número de pessoas que se manifesta em defesa da natureza ou da conservação do meio ambiente. Alguns ambientalistas defendem a mudança radical do padrão de consumo mundial uma vez que os recursos naturais, fontes de abastecimento às necessidades da vida humana, são esgotáveis. No entanto esta é uma meta difícil de ser conquistada dado o conforto que a tecnologia nos proporciona e o que hoje são considerados como necessidades básicas.

De qualquer forma deve-se estar atento às conseqüências que o desenvolvimento pode trazer e, de alguma forma, deve-se estudar formas que possam ao menos minimizar tais conseqüências. Uma delas é o efeito estufa, cuja conseqüência é o aquecimento global do planeta. Este aquecimento pode causar uma mudança significativa no *habitat* natural de certas espécies, causando o seu êxodo ou até a sua extinção.

Por outro lado há um crescente interesse comercial relativo aos chamados créditos de carbono (atribuído à redução de emissões de gases de efeito estufa obtida em relação a um valor de referência ou a um valor limite autorizado). Este tema é cada vez mais abordado dentro das discussões sobre mudanças climáticas.

Nesta discussão, a principal atenção é dada ao CO₂, já que ele representa cerca de 55% do total das emissões de gases de efeito estufa e permanece na atmosfera durante pelo menos 100 anos. Segundo o *IPCC*, se as atuais tendências de aumento de consumo de combustíveis fósseis se mantiverem, a concentração de CO₂ na atmosfera no ano de 2100 será o dobro em relação ao final da década passada, resultando no aumento de temperaturas na superfície da terra entre 1°C e 3,5°C comparadas às registradas em 1990. Es-

sa elevação de temperatura pode provocar conseqüências devastadoras: degelo das calotas polares, elevação do nível do mar, mudança nos padrões pluviométricos, enchentes e secas pronunciadas, maior incidência de determinados tipos de doenças, aumento da desertificação, deslocamento de áreas agricultáveis e alteração nos índices de produtividade.

As indústrias são as principais responsáveis pela uso destes combustíveis e portanto elas devem desenvolver ações que visem a redução das emissões. Para tanto o primeiro passo é conhecer o *que e quanto* se emite de poluentes e *quais* são as principais fontes emissoras.

Os fatores de emissão há muito são utilizados com um meio de baixo custo para o desenvolvimento de inventários de emissão. Os inventários de emissão, por sua vez, são fundamentais para o gerenciamento da qualidade do ar. Eles são utilizados para identificar as fontes que mais contribuem com a emissão de poluentes atmosféricos, bem como para o desenvolvimento de estratégias para o controle das emissões, além de possibilitar a determinação da aplicabilidade de programas de licenciamento e outras aplicações relacionadas a diversos tipos de usuários que incluem Órgãos federais, estaduais e municipais de meio ambiente, consultores e indústrias.

Entretanto, não obstante as preocupações ambientais atuais com relação às emissões atmosféricas e a importância da aplicação de procedimentos de inventário, ainda não são encontradas sistemáticas para aplicação na indústria.

Portanto a presente pesquisa pretende suprimir essa lacuna, desenvolvendo proposta de procedimentos práticos para a execução de inventários de emissões atmosféricas na indústria.

4. Contextualização do problema

As refinarias se dedicam ao processamento do petróleo para produção de derivados líquidos e gasosos que depois são armazenados para posterior distribuição. Algumas refinarias processam gás natural para colocá-lo dentro das especificações exigidas pelos órgãos reguladores e para extrair produtos mais nobres como o GLP. A maioria absoluta das instalações de refino possui unidades de craqueamento catalítico que converte frações pesadas de petróleo de baixo valor comercial em compostos mais leves e comercialmente mais rentáveis, principalmente gasolina e GLP.

As refinarias são grandes responsáveis por emissões atmosféricas, sendo que, por suas proximidades de áreas urbanizadas, devem ser tratadas com especial atenção no que diz respeito a emissões atmosféricas de poluentes controlados por órgãos reguladores (SO_x , NO_x , CO e MP) e mesmo de gases que provocam o efeito estufa (CO_2 , CH_4 e N_2O). Daí a necessidade de um rigoroso controle operacional em relação ao consumo de energia e emissões de poluentes de qualquer natureza.

As principais emissões de uma refinaria de petróleo estão concentradas nas fontes de combustão (turbinas, fornos, caldeiras e motores) e nas unidades de craqueamento catalítico – FCC.

As emissões fugitivas (emissões que se dão por vazamentos) e evaporativas (emissões que se dão por evaporação em superfícies) não são objetos desta pesquisa, porém num inventário mais completo, ambas devem ser consideradas. As emissões fugitivas se dão por conta das linhas que contêm petróleo, gás natural e gás de refinaria (o gás natural e o de refinaria possuem elevados teores de metano) e as outras linhas (produtos intermediários e derivados) devem ser contabilizadas por conta das emissões de COVs. Já as emissões evaporativas se dão, principalmente, nos tanques de arma-

zenamento de petróleo e produtos, estações de tratamento de resíduos oleosos (mistura água/óleo), *landfarm* (áreas destinadas para a disposição de borras de óleo).

Do ponto de vista global, as emissões fugitivas e as evaporativas têm influência muito menor do que as emissões oriundas das fontes de combustão que queimam combustíveis fósseis. Das fontes de combustão podem ser destacados os seguintes poluentes:

a) CO₂: É um dos responsáveis pela vida no planeta, mas também é o principal componente dos gases de efeito estufa. É formado a partir da oxidação do carbono presente em grandes quantidades em combustíveis fósseis (derivados de petróleo e gás natural) e também de matéria orgânica.

b) SO_x (SO₂): Reage com a umidade do ar formando ácido sulfúrico que ataca as vias respiratórias. Seu efeito nocivo aumenta na presença de material particulado. O SO_x é resultante da oxidação do enxofre presente nos combustíveis, em média mais de 95% do enxofre é convertido em SO₂, de 1 a 5% é convertido em SO₃ e entre 1 e 3% é emitido na forma de sulfato¹.

c) NO_x (NO, NO₂ e N₂O): Participa de reações nas células humanas até a formação de íon Fe³⁺ na hemoglobina (metaemoglobina). Desta forma o ferro perde a sua capacidade de ligar-se ao oxigênio e, por consequência, diminui o transporte de oxigênio no organismo. Pode causar infecções pulmonares, pneumonia e bronquite. Na presença de compostos orgânicos e da luz solar pode causar o “*smog*” (fumaça + neblina). Potencializa a formação de ozônio na troposfera.

O nitrogênio para a formação desse poluente pode vir de duas fontes, originando o que se denominam o NO_x térmico e o NO_x

¹ Atmospheric Emissions Inventories Methodologies in the Petroleum Industry; ARPEL – Asociación Regional de Empresas de petróleo y Gas Natural em Latinoamérica y el Caribe; 12/1998.

do combustível; o primeiro (sempre em maior quantidade) é oriundo do nitrogênio presente no ar de combustão e o segundo é da oxidação do nitrogênio presente combustível.

Da queima de combustíveis fósseis em fornos, caldeiras e incineradores, 95% do NO_x emitido está na forma de NO e o restante na forma de NO_2 ; o N_2O não está incluído no NO_x . A formação de NO_x pode ser controlada a partir do excesso de ar, recirculação do gás de combustão, combustão estagiada ou queimadores *Low-NO_x*¹.

d) CO: Geralmente emitido por veículos automotores; também reduz a oxigenação do organismo. Pode causar problemas como a diminuição da atenção e dos reflexos, cefaléia e agravamento de problemas cardio-respiratórios, podendo levar à morte.

A emissão de CO pode ser minimizada a partir do controle dos processos de combustão. Entre as principais causas na formação de CO pode-se citar: falta de oxigênio de combustão, mistura mal feita entre o ar de combustão e o combustível, baixa temperatura de combustão e baixo tempo de residência do combustível na câmara de combustão¹.

e) Material Particulado (MP): Tem efeito carcinogênico, causa doenças respiratórias etc. Dependendo da sua concentração na atmosfera e combinado com outros poluentes pode levar à morte. A emissão de MP depende das condições de queima e da quantidade de cinzas presentes no combustível. Assim, em geral, a combustão de combustíveis sólidos ou líquidos emitem muito mais MP do que os combustíveis gasosos.

f) CH_4 : O metano é abundante no gás natural (de 85 a 95% em volume) e no gás de refinaria – gás produzido durante os diversos processos de refino e que é consumido pela própria refinaria. Sua importância é grande devido ao fato de ter uma efetividade 23 vezes maior

^{1 1} Atmospheric Emissions Inventories Methodologies in the Petroleum Industry; ARPEL – Asociación Regional de Empresas de petróleo y Gas Natural em Latinoamérica y el Caribe; 12/1998.

que a do CO_2 no efeito estufa. Sua emissão se dá por vazamentos de gases em processos industriais e em fontes de combustão, ainda que neste último caso em pequenas quantidades. Condições de combustão inadequadas são responsáveis pela emissão de CH_4 e outros hidrocarbonetos.

Todos esses poluentes são gerados em várias etapas de uma complexa malha de unidades de refino de petróleo e tratamento de derivados, das quais merecem destaque:

- a) Unidades de destilação atmosférica e a vácuo;
- b) Unidade de craqueamento catalítico;
- c) Unidade de desasfaltação;
- d) Unidade de geração de hidrogênio;
- e) Unidade de hidrotreatamento;
- f) Unidade de tratamento de águas ácidas;
- g) Unidade de tratamento DEA;
- h) Unidade de recuperação de enxofre;
- i) Tochas.

Esses processos podem ser classificados de acordo com a sua natureza e serão apresentados a seguir. Ainda que algumas unidades não sejam objetos desta pesquisa, elas serão citadas como exemplos para melhor caracterização de cada processo:

a) *Processos de Separação*: de natureza física sob ação da temperatura, pressão ou de solventes, quais sejam:

- Destilação Atmosférica
- Destilação a Vácuo
- Desasfaltação a Propano

b) *Processos de Conversão*: de natureza química que sofrem reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular, sendo eles:

- Craqueamento Catalítico (ruptura das cadeias moleculares)
- Reformação (rearranjo da estrutura molecular dos HC)
- Coqueamento Retardado (obtenção de coque)

c) *Processos de Tratamento*: para remoção de impurezas e correspondem aos seguintes:

- Tratamentos com DEA
- Tratamento de águas ácidas
- Hidrotratamento

d) *Processos Auxiliares*: para fornecimento de insumos à própria refinaria ou de subprodutos e correspondem a:

- Processamento de gás natural
- Geração de hidrogênio
- Recuperação de Enxofre

e) *Utilidades*: geração de energia e tratamento de resíduos, quais sejam:

- Caldeiras e turbinas
- Tochas (queima de gás residual)
- Tratamento de Efluentes Líquidos

A figura a seguir, apresenta um fluxograma esquemático de uma refinaria.

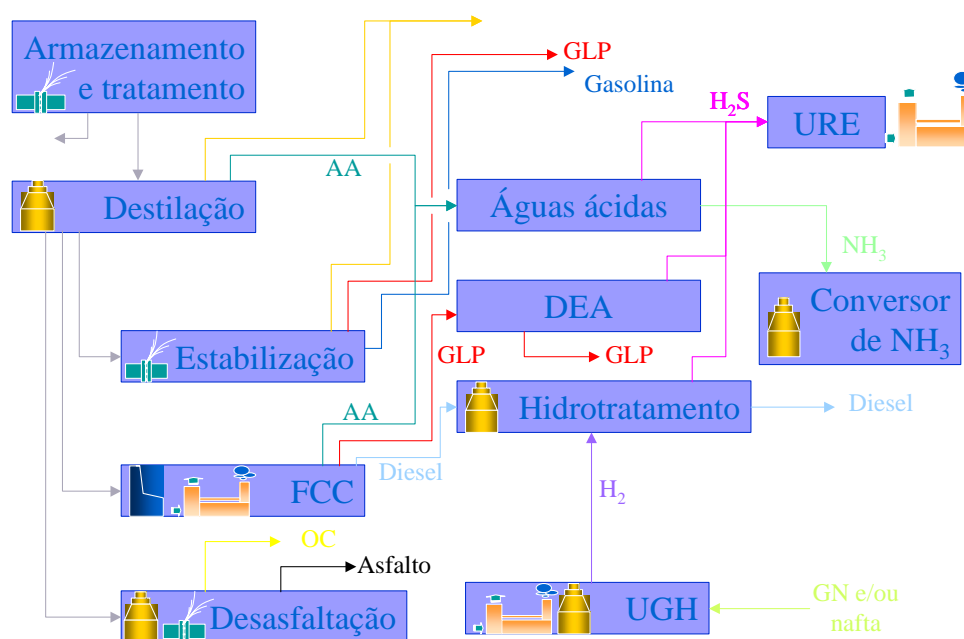


Figura 1 - Fluxograma esquemático de uma refinaria.

4.1 Descrição das unidades

O petróleo chega à refinaria com uma especificação para conter a proporção de água de até 1% de BSW (relação entre o volume de água e sedimentos e o volume de emulsão) e para os sais, de 285 mg/L.

Antes do início do processamento, propriamente dito, o petróleo passa por uma dessalgadora (pré-tratamento) para remoção das impurezas citadas acima, pois estas podem provocar a formação de ácido clorídrico, que pode ocasionar corrosão nas torres de destilação.

Após essa etapa, o petróleo é submetido aos processos descritos a seguir:

4.1.1 Destilação atmosférica e vácuo

A primeira etapa do processamento é a destilação, no qual o petróleo é bombeado para ser aquecido em fornos e seguindo dire-

tamente para uma torre vertical de destilação à pressão atmosférica, que contém ao longo de seu comprimento vários “pratos” que promovem a condensação das várias frações do petróleo.

Algumas refinarias possuem uma unidade de pré vaporização antes da torre de destilação. Nesta unidade já há a separação de GLP e nafta (frações mais leve do petróleo) cuja corrente é alinhada para uma torre de estabilização e fracionamento. A fração mais pesada desta unidade é alinhada para a torre de destilação atmosférica. O uso da unidade de “*pré-flash*” é um recurso para se aumentar a produção de processamento de petróleo.

Da unidade de destilação atmosférica saem três principais correntes: uma de nafta, para a unidade de reforma catalítica e recuperação de aromáticos; uma de óleo diesel, para a unidade de hidrotreatamento e uma de resíduos atmosféricos, para a unidade de destilação a vácuo. Nesta etapa são geradas águas ácidas (água rica em H_2S) resultante de “striper” com vapor, porém esta água geralmente é tratada em processos específicos (torres de águas ácidas). Assim as principais emissões desta etapa ficam por conta dos fornos para aquecimento da carga (petróleo). A Figura 2 mostra um esquema básico das unidades de dessalgação, destilação atmosférica e a vácuo

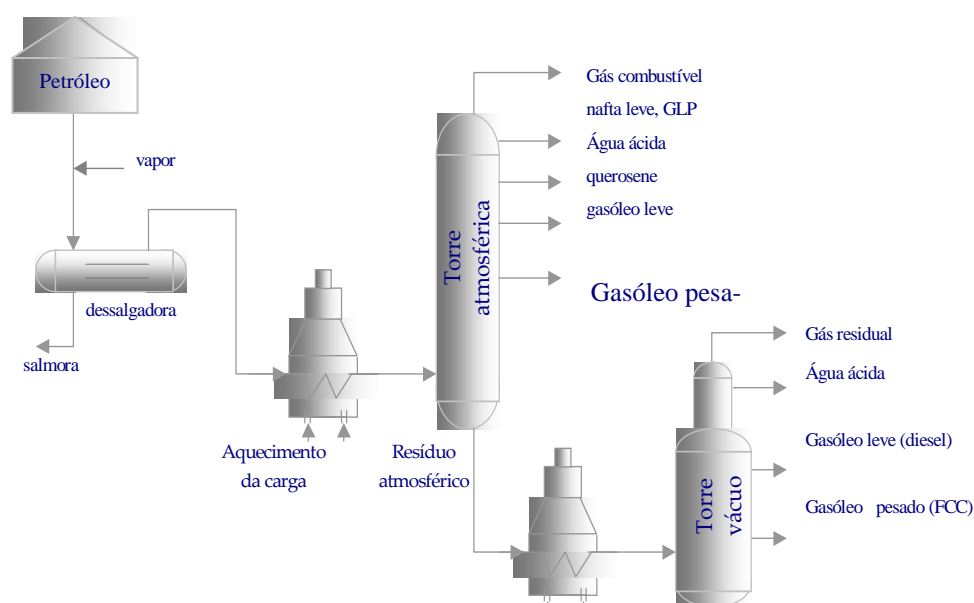


Figura 1 - Desenho esquemático de uma unidade de destilação de petróleo.

O resíduo das torres de destilação atmosférica segue para as torres de destilação a vácuo, que promovem uma redução na pressão, implicando num ponto de ebulição mais baixo, sendo, assim, possível a extração dos gasóleos, utilizados como carga para a Unidade de Craqueamento Catalítico. Dessas torres de vácuo saem, ainda, um resíduo final, que segue para a Unidade de Desasfaltação ou para as Unidades de Coqueamento.

As principais fontes de emissão destes equipamentos são os fornos de aquecimento de carga (fontes de combustão estacionárias) e as fontes não pontuais - emissões fugitivas das correntes que transitam entre os equipamentos (COVs para os líquidos e metano para as correntes gasosas).

4.1.2 Desasfaltação

O resíduo de vácuo da destilação também pode ser alinhado para uma unidade de desasfaltação a solvente (por exemplo: propano), alimentado na seção superior da torre de extração enquanto o solvente entra próximo à base da torre. A diferença de densidade entre os dois líquidos estabelece um escoamento contracorrente no interior da torre, permitindo um contato do solvente com o óleo e a dissolução dos hidrocarbonetos parafínicos pelo propano. Pelo topo da torre extratora, sai uma fase rica em solvente, de baixa densidade, composta de solvente e óleo desasfaltado, conhecida como "fase extrato". Pelo fundo da torre sai outra fase, pobre em solvente e de

alta densidade, composta de asfalto e uma pequena quantidade de solvente, conhecida como “refinado”.

O solvente, contido nas fases extrato e refinado, é recuperado na seção de recuperação. O sistema de recuperação da fase extrato é feito por torres de “*flashes*” onde o solvente é progressivamente vaporizado. O produto, óleo desasfaltado isento de solvente, segue então para armazenamento.

O refinado é aquecido e segue para torres de “*flash*” de alta pressão e de retificação.

O resíduo asfáltico desta unidade pode ser utilizado como combustível em caldeiras, diluído com óleo combustível para consumo em fornos de outras unidades, utilizado como matéria prima para produção de amônia ou ser utilizado para uso como asfalto. Uma emissão importante neste processo é o próprio solvente, parte dele é perdida pelas válvulas de alívio que podem estar alinhadas para as tochas ou, em alguns casos, são emitidos diretamente na atmosfera. A Figura 3 a seguir mostra um esquema básico de uma unidade de desasfaltação a solvente (propano).

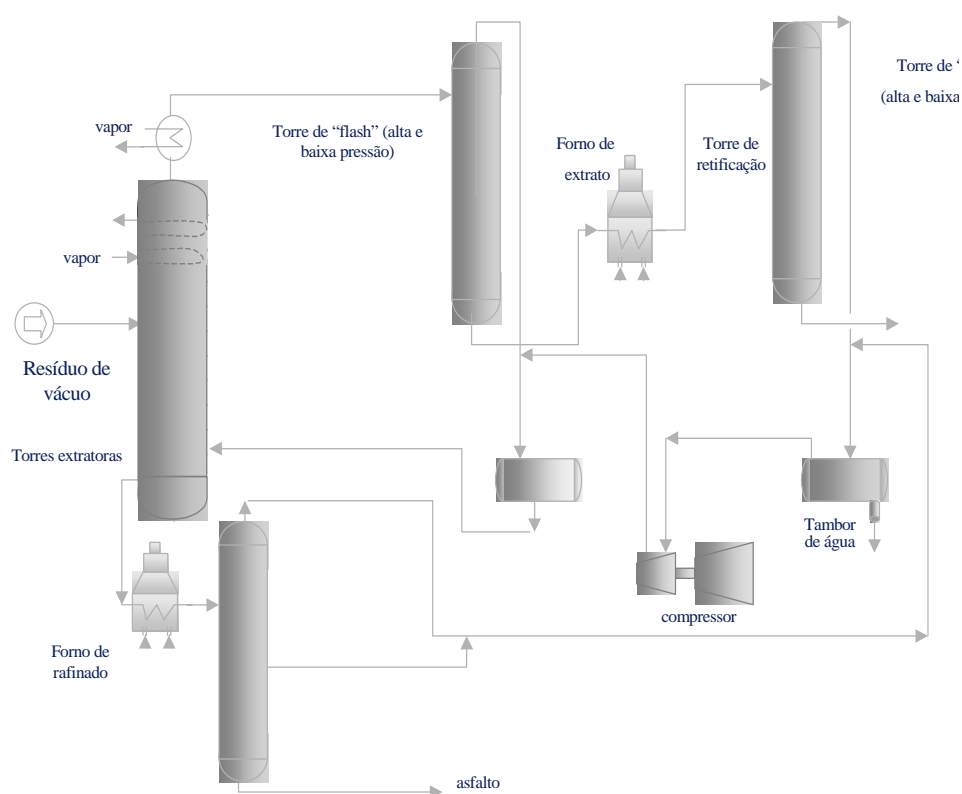


Figura 3 - Desenho esquemático de uma unidade de desasfaltação a solvente.

4.1.3 Craqueamento Catalítico - FCC

Na unidade de craqueamento catalítico, que pode ser considerada a maior fonte pontual de emissão atmosférica de uma refinaria (pela queima do coque presente no regenerador), o gasóleo entra através de injetores (bicos de nebulização) em um reator (coluna externa ascendente) composto por um leito circulante com catalisador (alumina) escoando em alta temperatura e pressão (920 K e 0,8 MPa aproximadamente), promovendo a ruptura das cadeias moleculares, gerando uma mistura de hidrocarbonetos mais leves para posterior fracionamento, além de um resíduo com alto teor de carbono (coque) que fica aderido ao catalisador. Este último é encaminhado para um regenerador (reator de leito fluidizado), onde ar, produzido em alta pressão (0,8 MPa) em turbo compressores a vapor ou elétricos, é admitido como agente de fluidização do leito, promovendo a queima do coque aderido ao catalisador, gerando o calor necessário para o processo e gases de combustão com uma grande quantidade CO (por volta de 7%v) que, posteriormente, é queimado em uma caldeira de recuperação. Em alguns casos a reação no regenerador é de queima completa e a caldeira é utilizada apenas como uma recuperadora de calor (sem queima complementar).

A Figura 4 mostra um desenho esquemático da unidade de craqueamento catalítico com uma caldeira de recuperação. O material particulado emitido para a atmosfera é composto pelo catalisador arrastado pelos gases efluentes da UFCC e pelas cenosferas e cinzas volantes formadas na queima de combustíveis líquidos (óleo combustível) na caldeira.

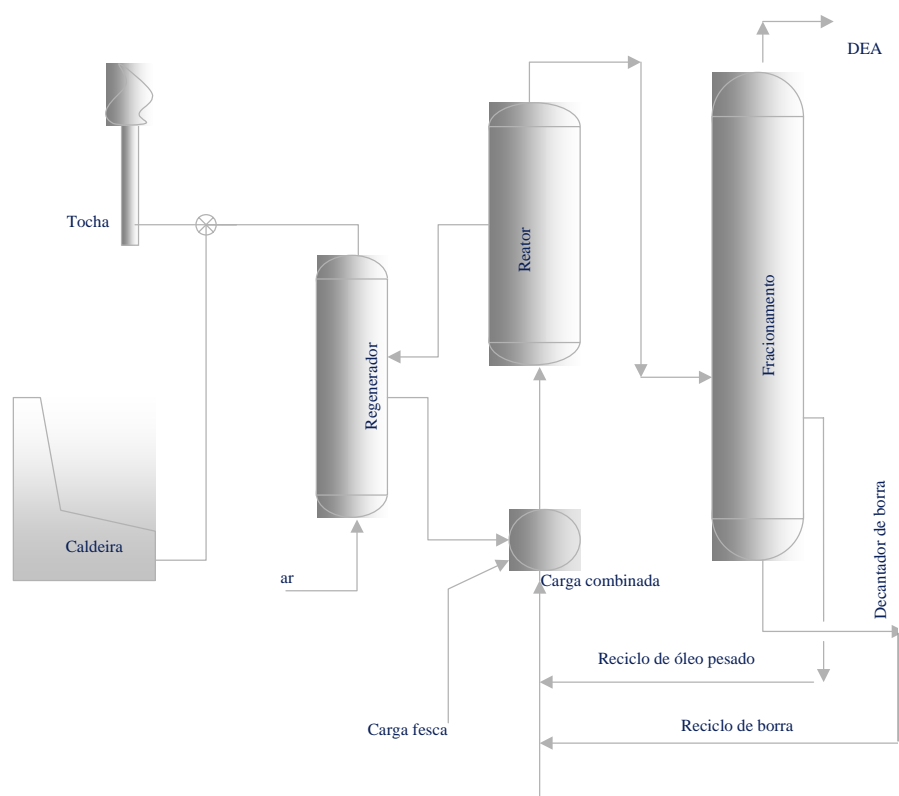


Figura 4 - Desenho esquemático de uma unidade de craqueamento catalítico.

4.1.4 Tratamento com DEA

O tratamento com DEA tem por objetivo a remoção de H_2S do gás combustível e do GLP, deixando-os de acordo com as especificações relacionadas a corrosividade e ao teor de enxofre. O processo baseia-se no fato de solução de etanol-aminas (mono, di e tri), a temperaturas próximas do ambiente, combinarem-se com H_2S e/ou CO_2 , formando produtos estáveis. Os produtos formados, quando sujeitos a aquecimento, são decompostos, regenerando a solução original e liberando H_2S e/ou CO_2 . Estes produtos podem ser encaminhados a uma unidade de recuperação de enxofre, para produzir este elemento a partir do H_2S ou mesmo, serem queimados em tochas. No caso de serem queimados em tocha as emissões de CO_2 e SO_2 são computadas para a planta de DEA uma vez que é possível conhecer a sua eficiência.

A Figura 5 mostra um desenho esquemático de uma unidade de DEA.

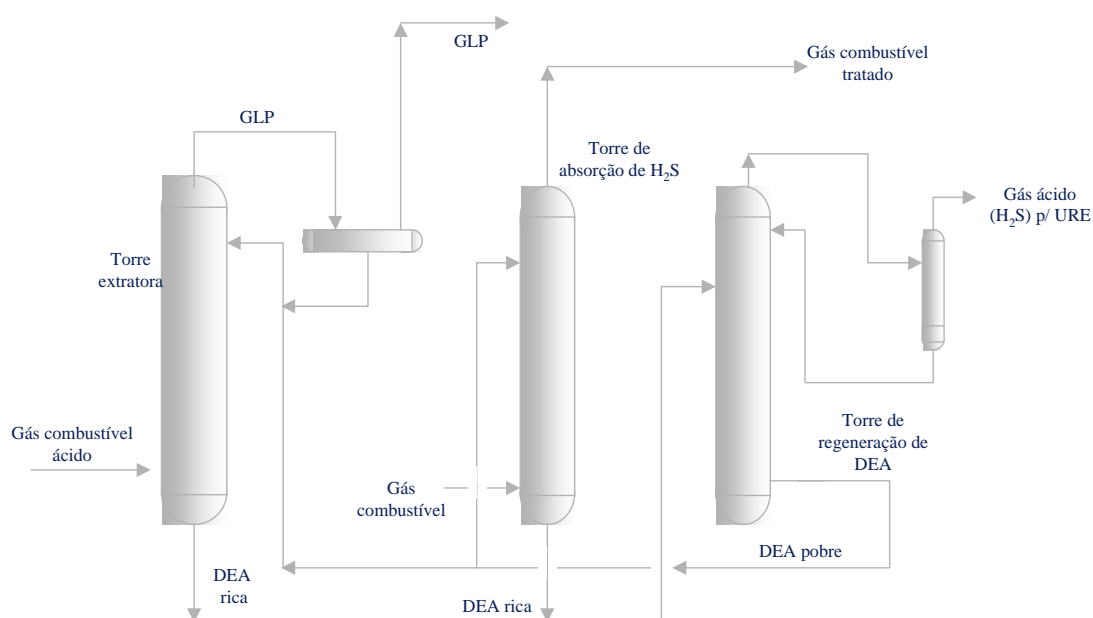


Figura 5 - Desenho esquemático de uma unidade de DEA.

4.1.5 Neutralização de águas ácidas

Nos diversos processos de uma refinaria há grande produção de águas ácidas ricas em H₂S, NH₃, CO₂ e hidrocarbonetos. Estas águas ácidas são encaminhadas para um sistema de tratamento de torres. Existem dois tipos de sistemas: com 1 ou 2 torres.

No sistema de uma torre, todo o gás ácido contendo H₂S e NH₃ são alinhados para serem queimados em tochas ou fornos. No sistema de duas torres, a primeira recupera o H₂S, que, por sua vez, é alinhado para a Unidade de Recuperação de Enxofre e a segunda torre remove a amônia (NH₃), que é enviada a um conversor (ou incinerador de amônia) ou à tocha. Assim como a planta de DEA, a planta de águas ácidas também pode ser usada para o cálculo das emissões de CO₂ e SO₂ caso os gases resultantes do processo sejam alinhados para um incinerador ou para tocha. A Figura 6 mostra um desenho esquemático de um sistema de torres de águas ácidas.



Figura 6 - Desenho esquemático de sistemas de águas ácidas.

4.1.6 Hidrotratamento

O hidrotratamento é um processo de refino com hidrogênio cuja finalidade é estabilizar uma determinada fração de petróleo ou eliminar compostos indesejáveis deles. O hidrotratamento pode ser empregado a todas as frações de petróleo, como gases, nafta, querosene, diesel, gasóleo, lubrificante, parafina, resíduos atmosféricos e de vácuos etc. Este processo é intensamente utilizado principalmente pela necessidade de se reduzir os teores de enxofre e nitrogênio nos derivados, uma vez que na combustão estes elementos se transformam em SO_x e NO_x .

Nesta unidade é injetada uma corrente de hidrogênio, que reage com o enxofre, gerando o H_2S . Este último segue para a unidade de recuperação de enxofre, que será detalhada mais adiante. A Figura 7 mostra um desenho esquemático de uma unidade de hidrotratamento.

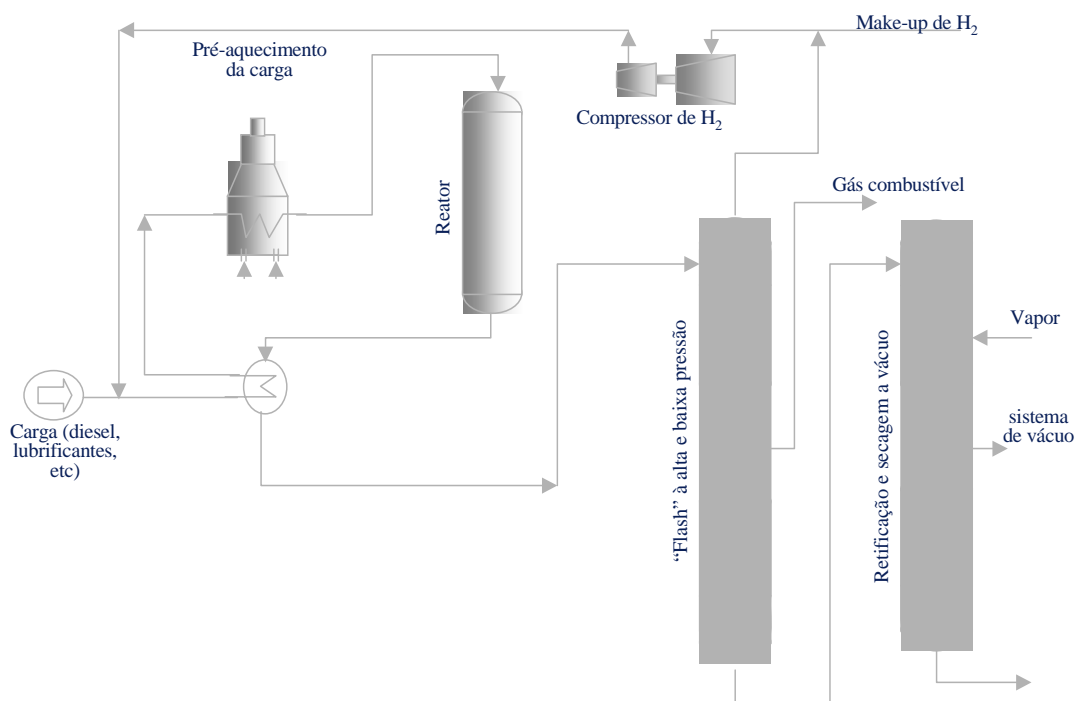


Figura 7 - Desenho esquemático de uma unidade de hidrotratamento.

4.1.7 Unidade de geração de hidrogênio

O hidrogênio utilizado no hidrotreatamento é produzido na Unidade de Geração de Hidrogênio, através de um processo de oxidação parcial (30 a 40% da relação estequiométrica) que consiste na queima de hidrocarbonetos pesados ou, mais frequentemente, através da reforma com vapor de frações mais leves, por exemplo, gás natural. Neste processo são formados H_2 e CO_2 em grandes quantidades. Esta mistura é, então, alinhada para um sistema de peneira molecular ou de tratamento MEA (processo idêntico ao DEA), onde o H_2 sai com alto grau de pureza e o gás residual (majoritariamente CO_2) é alinhado para queima no forno da unidade de geração de hidrogênio. É importante ressaltar que este gás residual contribui na redução da formação de NO_x . A Figura 8 mostra um desenho esquemático de uma unidade de geração de hidrogênio de reforma com vapor, onde o hidrogênio reciclado retorna para o compressor de hidrogênio da unidade de hidrotreatamento e volta a ser misturado com a carga.

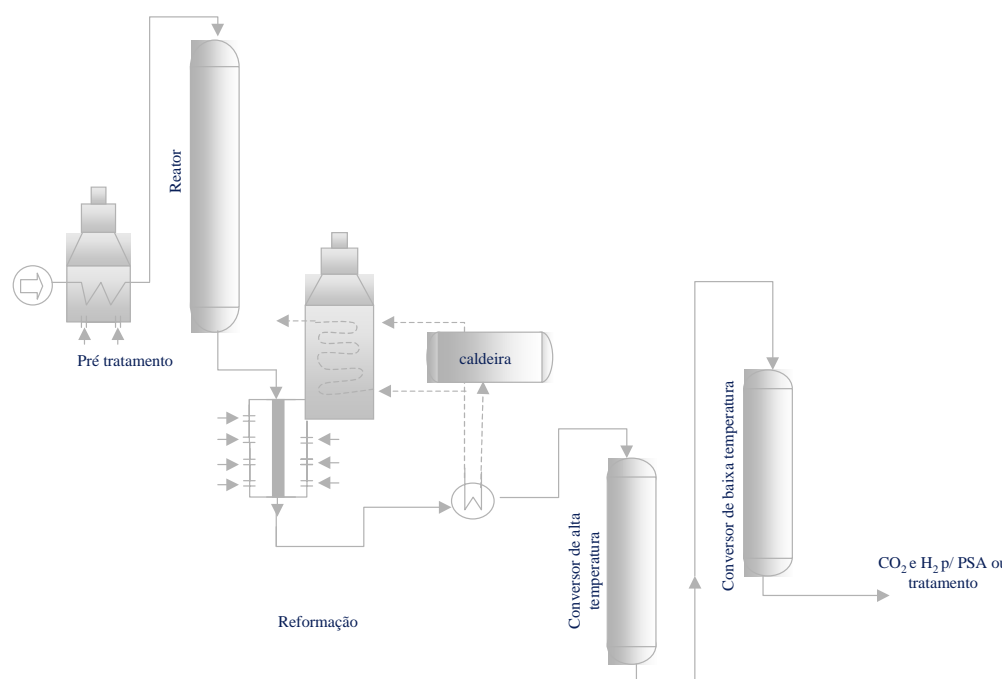


Figura 8 - Desenho esquemático de uma unidade de geração de hidrogênio (reforma com vapor).

4.1.8 Unidade de recuperação de enxofre

As Unidades de Recuperação de Enxofre recebem correntes de gás ácido de várias outras unidades, por exemplo: DEA do hidrotreatamento, torres de águas ácidas e DEA do craqueamento catalítico.

As linhas de corrente que chegam à unidade de recuperação de enxofre passam por uma câmara de combustão. Na câmara de combustão, o gás ácido é queimado em condições subestequiométricas, onde o H_2S , não convertido no processo, e o SO_2 produzem a maior parte do enxofre recuperável. No interior da câmara de combustão, o enxofre se encontra na fase vapor, junto com vapor d'água, SO_2 e H_2S gasoso. Estes gases passam por uma caldeira recuperadora de calor, onde o enxofre é condensado e em seguida recolhido em um tanque. O gás remanescente deste processo segue para queimadores e reatores em linha, de onde o enxofre é extraído gradativamente. O gás remanescente final é alinhado para um incinerador e o H_2S residual é convertido em SO_2 .

A Figura 9 mostra um desenho esquemático de uma Unidade de Recuperação de Enxofre.

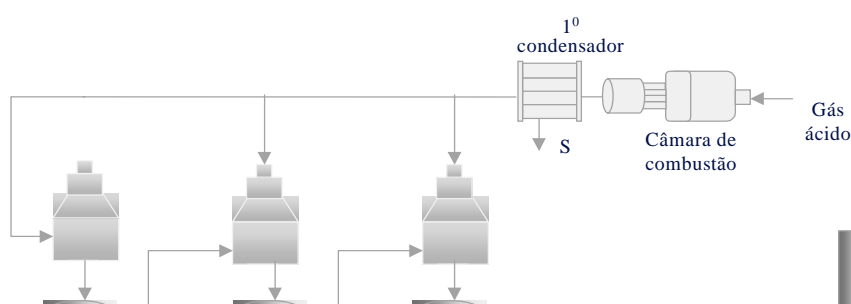


Figura 9 - Desenho esquemático de uma unidade de recuperação de enxofre

5. Métodos e procedimentos

Esta pesquisa se baseou na análise dos processos a partir das descrições apresentadas no capítulo anterior e de protocolos internacionais existentes para a indústria de óleo e gás. Foram realizados cálculos estequiométricos a partir da composição de combustíveis típicos brasileiros, comparou-se os resultados com os de fatores de emissão das tipologias das fontes analisadas.

Uma vez realizadas as análises, foi feita a opção por fatores e procedimentos de cálculos propostos pelos vários protocolos para aplicação nos casos brasileiros.

A seguir são caracterizadas as tipologias das fontes emissoras.

5.1 Tipologias das fontes emissoras

Neste trabalho as tipologias das fontes emissoras estarão ligadas aos processos descritos no item 4.1 e seguirá a classificação do *API Compendium (1995)*.

A Tabela 1, abaixo, apresenta a definição dada pelo A-*PI* aos tipos de fontes.

Tabela 1 - Identificação e classificação de fontes de emissão segundo o *API Compendium (1995)*.

Tipo de fontes	Processos associados	Equipamentos associados
Fontes estacionárias de combustão	Aquecimento de cargas para diversas unidades, geração de vapor e energia elétrica, máquinas, etc.	Fornos, caldeiras, turbinas, tochas, incineradores e motores de combustão interna (ex: guindastes, geradores);
Fontes móveis de combustão	Transporte de passageiros, cargas, etc.	Automóveis, caminhões de combate a incêndio, etc.
Fontes pontuais de processo	Craqueamento catalítico, processamento de gás natural, plantas de hidrogênio, coqueamento, recuperação de enxofre, tratamento de águas ácidas, desasfaltação, reforma catalítica, etc.	Regenerador do FCC, recuperadores de glicol/DEA/MEA, peneiras moleculares, incineradores de gás ácido residual, etc.
Outras fontes pontuais	Armazenamento de petróleo e produtos	“vents” de tanques, etc.
Fontes não pontuais	Dutos e estação de tratamento de despejos industriais (ETDI).	Separadores água/óleo, flotadores, floculadores, compressores, flanges, válvulas, etc;
Fontes indiretas	Exportação e importação (compra e venda) de energia elétrica ou vapor.	Hidroelétricas, termoelétricas, caldeiras.
Fontes não rotineiras	Paradas e partidas de unidades para manutenção	Craqueamento catalítico, recuperação de enxofre, etc.

6. Síntese dos protocolos existentes

No ano de 2001, o *American Petroleum Institute* publicou uma versão de um compêndio contendo uma nova classificação para definição da tipologia de fontes de emissão, critérios para definição da melhor metodologia de cálculo em função da disponibilidade de dados em cada situação e uma seleção dos melhores algoritmos de cálculo e fatores de emissão disponíveis internacionalmente para quantificação das emissões de gases de efeito estufa. A intenção do Instituto Americano é de que esse compêndio se transforme em um padrão do setor, passando a ser mundialmente adotado após sua revisão.

Outras publicações atendem setores específicos da indústria, como a da *International Organization of Oil and Gas Producers* que é voltada para o setor de exploração e produção de petróleo e gás, ou ainda para regiões específicas do planeta, como é o caso da América Latina que possui uma metodologia definida pela *ARPEL*. A metodologia elaborada pela *ARPEL* é de especial interesse, por sua abrangência relativa aos tipos de poluentes (incluindo material particulado) e por sua abrangência relativa aos tipos de combustíveis utilizados (incluindo fatores de emissão para óleos combustíveis ultra-viscosos).

Com base na tipologia das fontes escolhidas e nos poluentes contemplados no âmbito deste trabalho, foram pesquisadas as metodologias disponíveis e aplicáveis e que serão agora analisadas.

Os protocolos citados a seguir foram selecionados por sua ampla abrangência e pelo fato de serem os mais citados mundialmente nos documentos específicos existentes do setor de óleo e gás. Estes são:

a) *API - Compendium of Greenhouse Gas Emissions Estimation Methodologies for the Oil and Gas Industry*; da *API (American*

Petroleum Institute), que é uma organização não governamental norte-americana da indústria de petróleo e gás.

O *API Compendium* é uma compilação das melhores metodologias aplicáveis para as operações industriais de óleo e gás, engloba as atividades de exploração e produção, refino, transporte e a de distribuição do produto. Inclui todos os algoritmos necessários para estimar as emissões de gases do efeito estufa (CO₂ e CH₄) para as operações industriais do setor de óleo e gás, disponibiliza várias metodologias de cálculo para permitir utilizar ao máximo as informações existentes. Oferece árvores de decisão com rotas preferenciais e alternativas para cálculo de emissões, de forma a guiar o usuário a selecionar as diferentes técnicas de estimativas de emissão de acordo com a disponibilidade de informações. Porém não diferencia se um inventário é baseado em informações de caráter genérico, em medições ou mesmo em estimativas baseadas em projetos de equipamento.

b) *Canadian Association of Petroleum Producers (CAPP), Global Climate Change Voluntary Challenge Guide*; o CAPP é uma associação que representa as companhias canadenses do setor de óleo e gás. O seu guia apresenta fatores de emissão para os gases de efeito estufa (CO₂, CH₄ e N₂O) e ainda NO_x e CO para a combustão de gás natural e óleo diesel, no entanto os fatores são baseados no AP-42.

c) *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*; o IPCC foi instituído em 1988 pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) e Organização Mundial de Meteorologia (OMM), reúne cientistas internacionais para estudar a questão de mudanças climáticas e subsidiar as Partes da Convenção sobre Mudanças Climáticas com trabalhos técnico-científicos e sócio econômicos.

e) *ARPEL, Atmospheric Emissions Inventories Methodologies in the Petroleum Industry* da *ARPEL*, que é a associação latino-americana do setor de óleo e gás.

Este protocolo possui alguns fatores de emissão que podem ser aproveitados por serem específicos para a América Latina e Brasil (por exemplo, os relativos a emissões de material particulado oriundo da queima de combustíveis líquidos viscosos). O protocolo apresenta um descritivo dos processos da indústria de óleo e gás, incluindo valores típicos de emissões calculados para os equipamentos e processos mais comuns. A descrição dos processos do Protocolo da *ARPEL* é mais completa qualitativa e quantitativamente que a do *OGP* (área de *E&P*) ou *API*.

Para as emissões em tochas são apresentados fatores que consideram a utilização ou não de vapor. São também apresentados fatores para emissão de material particulado.

Para as emissões de NO_x em equipamentos de combustão são apresentados fatores de abatimento para diferentes tipos de tecnologias.

O sistema de unidades adotado é o SI (sistema internacional) que facilita a sua utilização em países como o Brasil.

Como em outros protocolos, muitos fatores da *EPA* (*AP-42*) são aproveitados.

f) *Emission Inventory Improvement Program (EIIP)*; a *U.S. EPA*, que é a agência ambiental norte-americana que contém um programa de melhoria de metodologias de inventário de emissões.

g) *Compilation of Air Pollutant Emission Factors*, publicado pela *Environmental Protection Agency – EPA*. Também conhecido como *AP-42*, que é publicado desde 1972 como uma compilação de fatores de emissão da *EPA*. Ele contém fatores de emissão e informações de mais de 200 categorias de fontes de emissão de poluição do ar, que são divididas por setores da indústria ou grupos de fontes

similares. Os fatores foram desenvolvidos e compilados a partir de dados de testes, estudos de balanço de massa e estimativas de projetos de equipamentos.

A maioria dos protocolos internacionais utiliza diversas das rotinas desenvolvidas pela *EPA* no *AP-42*. Esta é a mais completa referência para cálculo de emissões e os diversos protocolos existentes adotam muitas de suas rotinas e fatores de emissão.

Alguns protocolos consideram somente um segmento específico da indústria de óleo e gás (como o *E&P Fórum* que inclui emissões de operações de *E&P*), enquanto outros apenas descrevem fontes de combustão ou apresentam metodologias de cálculo para certos gases (por exemplo, o CO_2).

A Tabela 2 a seguir apresenta o escopo em que cada protocolo trata as diversas fontes emissoras.

Tabela 2 – Comparação entre os principais protocolos.

Protocolos	API	Canadian Voluntary Challenge Guide (CAPP)	Canadian Industrial Energy End-Use Data and Analysis Centre (CIEEDAC)	IPCC Guidelines for National Inventories	ARPEL - Latin American/Caribbean Methodology Document	EIIP (EPA)	AP-42 Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume I: Stationary Point and Area Sources
Tipo de fontes							
Comentários Gerais	Apresenta fatores de emissão para CO ₂ e CH ₄ . Reúne metodologias aplicáveis na indústria de óleo e gás.	Desenvolvido para auxiliar as companhias de petróleo na elaboração de inventários.	Fornecer fatores somente para emissão de CO ₂ .	Desenvolvido para a elaboração de inventários nacionais. Apresenta fatores de emissão para CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O, NO _x , CO e HCNM.	Apresenta fatores de emissão para CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O, NO _x , CO, SO _x , HCNM, BTEX e MP (material particulado)	Desenvolvido para a elaboração de inventários estaduais. Apresenta fatores de emissão para CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O.	Publicado pela EPA. Reúne rotinas de cálculos e fatores de emissão para CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O, NO _x , CO, SO _x , HCNM, BTEX e MP para os diversos processos e sistemas da indústria de petróleo e gás
Fontes Combustão	Apresenta fatores para emissões por combustíveis, por equipamentos, para refinarias e outras áreas.	Fatores baseados na versão de 1995 do AP-42; Fatores por combustíveis e por equipamento; inclui motores de combustão interna; e não inclui fatores específicos para refinarias.	Apresenta fatores de emissão por combustíveis e para processos de refinaria; Não apresenta fatores de emissão para motores e turbinas.	Fatores por consumo e tipo de combustíveis e equipamento. Não inclui fatores específicos para refinarias.	Apresenta fatores de emissão para equipamentos de combustão.	Não apresenta fatores específicos para processos de refinaria.	Apresenta fatores de emissão por combustíveis e para processos de refinaria; inclusive fatores de emissão para motores e turbinas.
Fontes pontuais	Apresenta fatores globais de emissão considerando CH ₄ . Não distingue o CO ₂ e HCNM quando o processo não é de combustão.	Apresenta fatores de emissão para vents de instrumentação, perdas no manuseio de tanques e baterias de óleo.	-	Apresenta balanço de massa para refino (entre outros) e média de fatores.	Apresenta estimativas de emissão para diversas fontes.	Apresenta fatores de emissão para CH ₄ , mas não cita fontes específicas.	Apresenta estimativas de emissão para diversas fontes.
Fontes não pontuais		Apresenta fatores de emissão para fontes fugitivas em operações com vapores.	-		Apresenta fatores de emissões fugitivas.		Apresenta fatores de emissões fugitivas.
Atividades não rotineiras		-	-		Não apresenta fatores para atividades em refinaria.		Não especifica estas atividades.
Fontes indiretas	Apresenta fator de emissão para compra e venda de vapor.	Apresenta fatores de emissão para CO ₂ específicos para províncias Canadenses.	-	Apresenta fator de emissão para combustão em equipamentos de geração de eletricidade e vapor.	-	Apresenta um fator de emissão médio nacional para a geração de eletricidade.	

Conforme a Tabela 3 anteriormente apresentada, o *EIIP* foi desenvolvido para a elaboração de inventários estaduais e não apresenta fatores específicos para refinaria e trata exclusivamente dos gases de efeito estufa (CO_2 , CH_4 , N_2O). O *IPCC* foi desenvolvido para a elaboração de inventários nacionais, porém apresenta fatores de emissão por consumo e tipo de combustível para CO_2 , CH_4 , N_2O , NO_x , CO e HCNM . Estes dois protocolos por terem características mais abrangentes, são baseados na quantidade de combustíveis produzidos, consumidos e importados no âmbito nacional não considerando processos específicos, assim não deverão ser discutidos profundamente neste trabalho, apesar de outros protocolos utilizarem alguns de seus fatores como é o caso da *ARPEL* e *AP-42*.

O *CAPP* por sua vez não apresenta fatores específicos para refinarias, além do que seus fatores são baseados essencialmente no *AP-42*, assim a discussão deste protocolo também não será aprofundada neste trabalho.

O *CIEEDAC* apresenta fatores de emissão somente para o CO_2 , uma vez que este poluente deve ser obtido através de balanço de massa em função do consumo e características de cada combustível e dessa forma, não se aprofundou na análise do seu conteúdo.

Desta forma, dentre os protocolos escolhidos para análise convergiu-se para a aplicação e análise do *AP-42* e *ARPEL*, no entanto o *API Compendium*, ainda que não apresente fatores de emissão para outros poluentes que não sejam o CO_2 e o CH_4 e que não englobe importantes processos de uma refinaria, é indiscutivelmente uma poderosa ferramenta de orientação para realização de inventários.

A Tabela 3 abaixo ilustra a tipologia de fontes identificada na área de refino de acordo com a classificação do *API Compendium* com principais poluentes emitidos.

Tabela 3 – Tipologia, equipamentos, processos, combustíveis ou cargas e principais poluentes associados baseados no *API Compendium*.

Tipos de fontes	Equipamentos emissores	Processos associados	Combustíveis ou cargas	Principais emissões associadas
Fontes de combustão (fixas)	Fornos	Aquecimento de cargas (destilação, FCC, Reformas etc.)	Óleos leves ou ultraviscosos e gás de refinaria e/ou natural.	CO ₂ , SO ₂ , NO _x , MP, CO, N ₂ O e HCT
	Caldeiras	Utilizada para geração de energia elétrica e vapor		
	Turbinas		Gás natural e diesel	
	Motores de combustão interna	Geradores, guindastes e bombas	Óleo diesel	
	Tochas	Despressurização de linhas e emergências	Gás de refinaria e gás ácido	
	Conversores	Queima de H ₂ S e de NH ₃	Gás de refinaria e gás ácido	
Fontes de combustão (móveis)	Motores de combustão interna	Combate a incêndio	Óleo diesel	CO ₂ , SO ₂ , NO _x , MP e CO
Fontes Pontuais de Processo	-	Unidade de Processamento de Gás Natural	Gás natural	CH ₄ e HC
	Regenerador com combustão completa e incompleta	Craqueamento Catalítico – FCC	Coque	CO ₂ , SO ₂ , NO _x , MP e CO
	Torres de coque	Coqueamento	Coque	CO e COV
	-	Plantas de Hidrogênio	Gás natural e nafta	CO ₂ , CH ₄ e HC
Fontes Pontuais de Processo	Conversores	Unidade de Recuperação de Enxofre (URE)	Gás ácido (H ₂ S, CO ₂ e gás de refinaria)	CO ₂ , SO ₂ , NO _x , MP e CO
	Torres	Torre de Águas Ácidas	H ₂ S, CO ₂ e NH ₃	CO ₂ , SO ₂ e NO _x .
	Torres	Desasfaltação a Propano	Propano	COV
	Torres de recuperação	Tratamento com DEA/MEA	GLP e gás de refinaria	CO ₂
	-	Reforma Catalítica		CO ₂
Outras Fontes Pontuais	Vents de Tanques	Tanques de teto fixo, teto flutuante e selo flutuante	Diversos	COV

Continuação da Tabela 4.

Fontes Não Pontuais	Tanques abertos	Separadores API	Óleos	COV
	Tanques abertos	Separadores de Água e Óleo	Óleos	COV
	-	Manifold	Gases e líquidos diversos	CH ₄ e COV
	Diques, caixas de recuperação de efluentes	ETDI – Tratamento de despejos	Óleos	COV
	Torres de resfriamento	Coqueamento	Água	COV
Atividades Não Rotineiras	Diversos	Manutenção	Diversos	CO ₂ , SO ₂ , NO _x , MP, CO, N ₂ O, HCT e COV
		Emergências		
		Vazamentos		
Fontes Indiretas	Fornos, Caldeiras e turbinas	Exportação de energia elétrica e/ou vapor	Gases e óleos	CO ₂ , SO ₂ , NO _x , MP, CO, N ₂ O e HCT
	Fornos, Caldeiras e turbinas	Importação de energia elétrica e/ou vapor		

A Tabela 4 abaixo apresenta os tipos de fontes que são tratadas pelos principais protocolos.

Tabela 4 – Fontes emissoras tratada por cada órgão.

	<i>API Compendium of Greenhouse Gas Emissions</i>	<i>ARPEL Atmosferic Emissions In- ventories</i>	<i>AP-42 (EPA) Compilation of Air Pollutant Emission Fac- tors</i>
FONTES DE COMBUSTÃO			
Fatores de emissão baseados em combustíveis	X	X	X
Fatores de emissão baseados em equipamentos	X	X	X
Caldeiras/tochas/fornos/motors	X	X	X
Turbinas	x	X	X
FONTES PONTUAIS			
Recuperação de enxofre	X	X	X
Geração de Hidrogênio	X	X	X
Craqueamento Catalítico	X	X	X
OUTROS VENTS			
Tanques, bombas, etc.	X	X	
FONTES NÃO-PONTUAIS			
Fugitivas e Despejos Industriais		X	X
Vazamentos (baseado em componentes)	X	X	X
ATIVIDADES NÃO ROTINEIRAS – Manutenção / Modificações			
Paradas de Emergência	X		
FONTES INDIRETAS			
Importação/exportação de eletricidade	X		
Importação/exportação de vapor	X		

Para os gases de efeito estufa, o *API Compendium* agrega de forma mais completa o conjunto de métodos existentes para se estimar emissões na indústria de petróleo e gás. É provável que em curto prazo, o *API Compendium* seja adotado como o documento de referência no setor para se estimar as emissões de gases do efeito estufa. Exatamente por ele reunir as diversas metodologias existentes no mercado, o documento é o mais abrangente possível, incluindo todas as operações (*upstream* e *downstream*) encontradas na indústria de petróleo e gás.

Em relação aos poluentes regulados (denominados de *Criteria Pollutants* pela *U.S. EPA*), o protocolo mais adotado pela indústria de óleo e gás é o *AP-42*. Embora o uso do *AP-42* tenha suas restrições, como o cálculo de emissões de NO_x e Material Particulado provindos de fontes de combustão e para emissões pontuais provindas do UFCC (gases do regenerador), o documento pode ser usado como guia para a quantificação destes poluentes num inventário. Em alguns casos específicos o Protocolo da *ARPEL* (também baseado em documentos da *EPA* e da *API*) pode ser utilizado.

Em relação às emissões de gases do efeito estufa, outras considerações adicionais na realização de um inventário são frequentemente abordadas pelos diversos protocolos existentes.

O *API Compendium* relata que o CO_2 proveniente de fontes de combustão é de longe o gás mais representativo em termos de emissões atmosféricas durante os processos incluídos na indústria. Embora o CO_2 tenha mais significância em termos de volume, o CH_4 também merece atenção pelo seu potencial de efeito estufa. Para se determinar com razoável exatidão as emissões de CH_4 , é necessário um alto grau de informações de todas as áreas de negócio da empresa.

É bom lembrar que neste trabalho foi desenvolvido uma metodologia específica para refinarias e ainda assim limitada a alguns

processos. A realização de um inventário de gases de efeito estufa para um segmento completo da indústria de óleo e gás merece algumas considerações adicionais, por exemplo: o escopo do inventário, os limites de bateria entre as diversas áreas de negócio e a dupla-contagem das emissões.

Por fim, é importante citar que a *AP-42* elaborada pela agência americana *EPA*, continua sendo para o setor o documento de referência, juntamente com os da *API*.

7. Critérios para definição de fatores de emissão

7.1 – Fontes de combustão

No que se refere à emissão de CO_2 e SO_2 , a maioria dos protocolos considera como melhor opção o balanço de massa, mas também apresentam fatores de emissão em função de volumes consumidos ou do poder calorífico do combustível e da eficiência de conversão do carbono em CO_2 presente nos combustíveis que varia de 98 a 99,99% para gás natural².

Neste trabalho, os fatores originais serão normalizados para combustíveis especificados pela ANP – Agência Nacional de Petróleo ou, quando for o caso, para alguma característica disponível de petróleo, gás de refinaria ou carga de processos.

As análises de combustíveis gasosos geralmente são apresentadas em base volumétrica, enquanto as análises de combustíveis líquidos são apresentadas em percentagem em massa. As emissões de poluentes são apresentadas em unidades de massa por unidade de energia ou unidade de tempo. Além disso, é necessário que ao se apresentar um valor em base volumétrica que este esteja referenciado às condições de pressão e temperatura. Para a indústria de petróleo e gás padronizou-se internacionalmente como sendo

T = 60 °F (15,55 °C) e P = 14,7 psia (1 atm) e sempre que não for especificado neste trabalho, estas serão as condições padrão (std) de temperatura e pressão às quais os resultados de cálculos e análises estarão referenciadas.

Quando necessário serão feitas conversões de base volumétrica para base mássica, para tanto será utilizada a lei dos gases ideais.

7.2 – Fatores de emissão

Um fator de emissão é um número ou uma expressão utilizada para estimar as emissões de poluentes de uma fonte na atmosfera. Os fatores de emissão geralmente são expressos em massa de poluente emitido dividido por uma unidade de volume, distância ou duração de uma atividade que emite poluente. Os fatores de emissão, em geral, são dados pela equação:

$$E = A \times EF \times [1 - (ER/100)] \quad \text{Equação 2}$$

Na qual:

E = emissões;

A = taxa de atividade (consumo de combustível ou energia, geração de energia, produção etc);

EF = fator de emissão não-controlada;

ER = Eficiência de redução de emissão, % (quando se utiliza tecnologias de abatimento).

Em muitos casos os fatores de emissão são médias de valores medidos, estes valores são incorporados por serem representativos ao longo do tempo e por representarem muitas fontes pertencentes

² Em todos os equipamentos de combustão, uma parte do carbono do combustível é emitida na forma de CO e material particulado.

centes a uma categoria, ou seja, é uma média da população de fontes. Normalmente dados de amostragem são insuficientes para indicar a influência de vários parâmetros de processo, como temperatura e concentração de reagentes. Para poucos casos, no entanto, como as estimativas de emissão em tanques de estocagem de petróleo, o *AP-42* utiliza fórmulas empíricas (ou modelos de emissão) que informem emissões para variáveis como diâmetro, temperatura do líquido e velocidade do ar.

Fórmulas de fatores de emissão que incorporam a influência de outras variáveis tenderão ao campo mais realista da estimativa do que fatores de emissão que não consideram estes parâmetros.

Os fatores de emissão geralmente são desenvolvidos para representar emissões médias de fontes em grandes períodos de operação e os testes que determinam os fatores normalmente são feitos em condições normais de operação dos equipamentos e incluem possíveis flutuações de processo. Por esta razão, não se recomenda usar fatores de emissão para pequenos intervalos de tempo (menores do que o mês), isso poderá aumentar a incerteza na estimativa de emissões.

Neste capítulo serão apresentados vários fatores de emissão de poluentes atmosféricos, por tipo de combustível, para equipamentos de combustão (forno, caldeiras, turbinas e tochas) e alguns processos de refino (URE – Unidade de Recuperação de enxofre, UFCC - Unidade de Craqueamento Catalítico e Planta de Geração de Hidrogênio). Os fatores de emissão para combustão de gás natural, gás de refinaria, óleo diesel e óleo combustível quando necessário, tiveram suas unidades normalizadas pelas composições das tabelas apresentadas abaixo. Os fatores com suas unidades originais se encontram no Anexo D deste trabalho.

Tabela 5 - Especificação da ANP para Gás Natural para a Região Sudeste do Brasil.

Componente	Limites máximos	Adotado para este trabalho	% mássica de carbono
	% vol	% vol	
C ₁	86,0	86,0	54,4
C ₂	10,0	4,9	6,3
C ₃	3,0	3,0	5,7
C ₄₊	1,50	1,5	3,8
O ₂	0,5	0,5	-
N ₂ + CO ₂	4,0	2,0	1,3
N ₂	2,0	2,0	-
H ₂ S	0,01	0,01	0,017 de S
PCS (kJ/m ³ _{std})	35.000 a 42.000	42.200	
Densidade (kg/m ³ _{std})	(15,6 °C e 1 atm)	0,847	
% mássica total de carbono no gás			71,5

Para as condições dadas na tabela acima pode-se determinar um fator de emissão para o CO₂ e SO₂.

Considerando que em 1 kg do gás natural de acordo com a tabela acima tem 0,715 kg de carbono e que nas condições "std" (15,7 °C e 1 atm) ele ocupa 1,18 m³ obtemos o valor máximo de emissão de CO₂:

$$E_{\text{máx.}} = (0,715 \text{ kg C} / 1,18 \text{ m}^3_{\text{std}}) \times (44/12) =$$

$$E_{\text{máx.}} = 2,22 \text{ kg de CO}_2/\text{m}^3_{\text{std}} \text{ de gás.}$$

Para o SO₂, considerando que todo o enxofre é convertido para SO₂, faz-se o mesmo procedimento, ou seja, tem-se a máxima emissão de SO₂ como a seguir apresentado.

$$E_{\text{máx.}} = (0,00017 \text{ kg de S} / 1,18 \text{ m}^3 \text{ de gás}) \times (64/32) =$$

$$2,88 \times 10^{-4} \text{ kg de SO}_2.$$

O gás de refinaria ou gás de baixa pressão, é um subproduto dos diversos processos da refinaria e é consumido nas pró-

prias unidades. Este gás não possui uma composição definida ou regulada, no entanto em função dos limites de emissão de SO₂ exigidos pelos órgãos ambientais, ele passa por processos de tratamento para adequação dos teores de compostos de enxofre. Para ser utilizado como combustível, após o tratamento, o gás de refinaria é misturado com gás natural de alta pressão.

O procedimento para a determinação das emissões de CO₂ e SO₂ para o gás de refinaria é exatamente o mesmo, no entanto a sua composição é bem diferente do gás natural.

A Tabela 6 abaixo apresenta a composição típica de um gás de refinaria.

Tabela 6 – Gás de refinaria típico.

Componente	% vol	% mássica de carbono
CH ₄	44,0	27,15
C ₂ H ₆	13,5	16,65
C ₂ H ₄	10,0	12,33
C ₃ H ₆ + C ₃ H ₈	4,3	7,95
C ₄ H ₈ +C ₄ H ₁₀	1,9	4,69
H ₂	19,6	-
N ₂	4,3	-
H ₂ S	2,0	3,3 de S
CO	0,4	0,25
PCS (kJ/m ³ _{std})	42.366	
Densidade (kg/m ³ _{std})	0,87	
% mássica total de carbono no gás*		69,14

Assim sendo serão obtidas as seguintes emissões máximas para o gás de refinaria:

$$E_{\text{máx.}} = (0,6914 \text{ kg de C} / 1,15 \text{ m}^3 \text{ de gás}) \times (44/12) = 2,20 \times 10^0 \text{ kg de CO}_2.$$

$$E_{\text{máx.}} = (0,033 \text{ kg de S} / 1,15 \text{ m}^3 \text{ de gás}) \times (64/32) = 5,74 \times 10^{-2} \text{ kg de SO}_2.$$

O óleo diesel, em geral, é utilizado pelas refinarias como combustível de equipamentos de combustão interna (turbinas e motores de emergência) e também no início de campanhas de equipamento (partidas de caldeiras, turbinas, FCC, etc.).

A Tabela 8 abaixo apresenta a composição típica do óleo diesel.

Tabela 7 – Composição típica do óleo diesel.

Componente	Análise Elementar (% mássica)
C	86,0
H	13,1
S	0,9
PCS (kJ/m ³)	45.000
Densidade (kg/m ³)	845
% mássica carbono	86,0

Para determinação de um fator de emissão de CO₂ para o óleo diesel, basta multiplicar a fração mássica de carbono obtida através da análise elementar pela vazão de combustível, em massa ou volume, e pela relação CO₂/C, obtendo-se o resultado apresentado a seguir.

$$E_{\text{máx.}} = 0,86 \times (1 \text{ kg} / 845 \text{ kg/m}^3) \times 44/12 = 2.664,6 \text{ kg CO}_2/\text{kg óleo}$$

E para o SO₂:

$$E_{\text{máx.}} = 0,009 \times 1 \text{ m}^3 \times 845 \text{ kg/m}^3 \times 64/32 = 15,2 \text{ kg SO}_2/\text{kg óleo}$$

A cada dia se consome menos óleo combustível “pesado” devido a necessidade de periféricos necessários para o seu uso (sistemas de bombeamento, aquecedores), além da emissão de

particulado e SO_2 . Quando consumido em refinarias, ele é utilizado principalmente em caldeiras e fornos. A tabela abaixo apresenta uma composição típica do óleo combustível 1B.

Tabela 8 – Composição típica do óleo combustível 1B.

Componente	Análise Elementar
C	89,4
H	8,5
S	1,0
N	1,1
PCS (kJ/kg)	41.600
Densidade (kg/m ³)	1.050
% mássica carbono	89,4

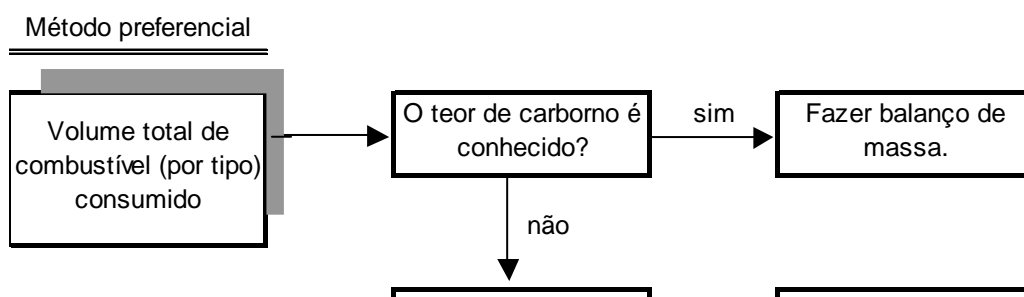
Para o óleo combustível 1B, o fator de emissão é calculado conforme apresentado a seguir:

$$F = 0,894 \times 1 \text{ m}^3 \times 1050 \text{ kg/m}^3 \times 44/12 = 3.441,9 \text{ kg CO}_2/\text{kg}_{\text{óleo}}$$

E para o SO_2 :

$$F = 0,001 \times 1 \text{ m}^3 \times 1050 \text{ kg/m}^3 \times 64/32 = 21,0 \text{ kg SO}_2/\text{kg}_{\text{óleo}}$$

Antes de se iniciar um inventário de emissões, é importante conhecer a disponibilidade e a qualidade das informações na unidade. O *API Compendium* apresenta uma metodologia que orienta para a utilização de fatores de acordo com a disponibilidade de informações (Figura 10):



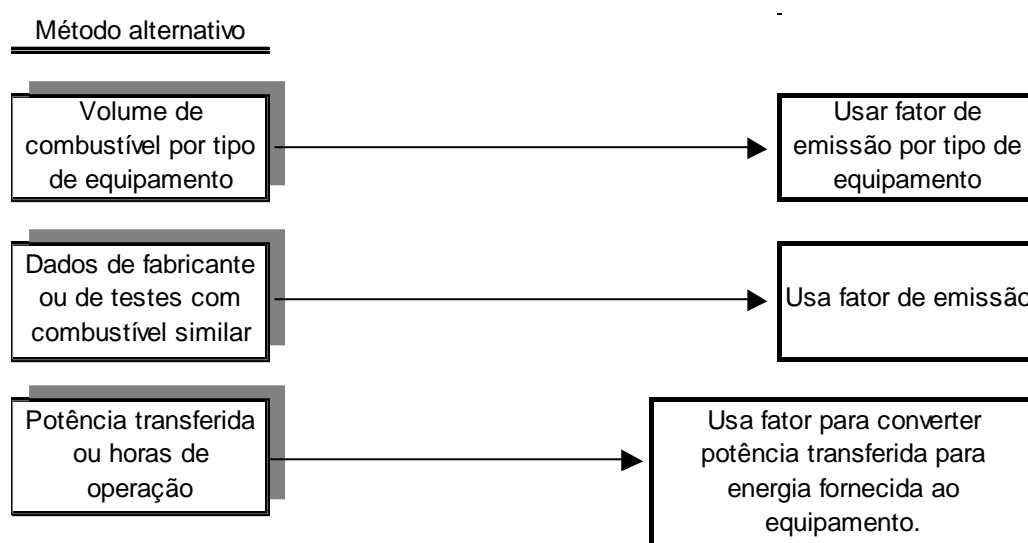


Figura 10 – Metodologia API para escolha de fatores de emissão.

É importante frisar que o balanço de massa é o método (ou fator) preferencial de todos os compêndios. É fato também que, atualmente, é bem acessível, tanto do ponto de vista prático quanto econômico, realizar uma análise cromatográfica de um gás ou fazer a análise elementar de um combustível líquido. Portanto esta é a melhor metodologia para cálculo das emissões de CO₂ e de SO₂ pois só dependem dos teores de carbono e de enxofre respectivamente, nos combustíveis e da eficiência de conversão do equipamento.

7.2.1 Fornos e caldeiras – gás natural

O protocolo da *ARPEL* apresenta fatores de emissão e métodos baseados em balanço de massa para diversos combustíveis (gás natural, gás de refinaria e óleos combustíveis). Tais fatores e métodos são referenciados ao *AP-42*, *CAPP* e principalmente ao *API*.

Os fatores da *ARPEL* são para um gás natural que contém 95% de CH_4 , cuja eficiência de conversão para CO_2 é de 99,99%, já para os HCNM a conversão é de 99,89%. No caso de se ter análise do gás natural, a *ARPEL* sugere que se use os fatores apresentados para CO e MP e se faça um balanço de massa para o CO_2 . O balanço deve considerar o CO e o MP como sendo carbono puro, então estes valores são subtraídos do total de carbono presente no combustível e a diferença é convertida para CO_2 .

O compêndio da *API* só apresenta fatores para a emissão de CO_2 e CH_4 . Propõe como melhor opção o balanço de massa para o CO_2 com uma conversão de 100% do carbono do combustível, e para o CH_4 utiliza fatores do *AP-42*. Outra alternativa é a utilização de fatores do *AP-42* relacionados com o poder calorífico do gás.

O *AP-42* apresenta fatores para diversos tipos de combustíveis, dentre os quais gás natural e óleos combustíveis. Para o GN, os fatores de emissão estão em base volumétrica, cujo teor de CH_4 no gás é maior do que 85% e poder calorífico médio de 38 MJ/m^3 .

As emissões de CO_2 e SO_2 consideram uma conversão de 100% de carbono e enxofre respectivamente. Os fatores para NO_x , expresso na forma de NO_2 e de CO são relacionados ao porte e características do equipamento, incluindo tecnologias utilizadas para abatimento de emissões.

A Tabela 9 a seguir apresenta os fatores utilizados por estes três protocolos.

Tabela 9 – Fatores de emissão para combustão de Gás Natural em Fornos e Caldeiras com capacidade < 29,3 MW.

Gás Natural em Fornos e Caldeiras			
Poluentes	API	ARPEL	AP-42
	(kg/m ³ _{std})	(kg/m ³ _{std})	(kg/m ³ _{std})
CO ₂	1,92 x 10 ⁰	2,02 x 10 ⁰	1,92 x 10 ⁰
NO _x		2,40 x 10 ⁻³	1,60 x 10 ⁻³
SO _x		8,00 x 10 ⁻⁶	9,60 x 10 ⁻⁶
MP		1,73 x 10 ⁻³	1,22 x 10 ⁻⁴
N ₂ O		1,40 x 10 ⁻⁶	3,52 x 10 ⁻⁵
CO		6,04 x 10 ⁻⁴	1,35 x 10 ⁻³
CH ₄	3,68 x 10 ⁻⁵	5,15 x 10 ⁻⁵	3,68 x 10 ⁻⁵
HCM		4,83 x 10 ⁻⁵	8,81 x 10 ⁻⁵
HCT			1,76 x 10 ⁻⁴

Como foi visto anteriormente, por estequiometria, o gás da Tabela 6, cujo teor mássico de carbono é de 71,5%, nos fornece o valor máximo de emissão de CO₂ de 2,22 x 10⁰ kg/m³_{std} de gás e para o SO₂, cujo teor mássico de enxofre é 0,017% obtém-se a emissão máxima de 2,88 x 10⁻⁴ kg/m³_{std} de gás.

7.2.2 Fornos e caldeiras – Gás de refinaria

A *ARPEL* apresenta seus fatores em função do teor de H₂ do gás. Os fatores seguem a seguinte classificação:

	Baixo H ₂	Alto H ₂
--	----------------------	---------------------

Mol	17,47	7,1
% H ₂	37,3	78,8
PCS (GJ/t)	49,3	68,4
% _{massa} C	69,56	56,37

Para valores intermediários do teor de H₂ pode-se fazer uma interpolação para se determinar o teor de carbono na mistura.

Para os demais poluentes são utilizados fatores e métodos aplicáveis ao gás natural.

O compêndio da *API* recomenda o balanço de massa, no entanto apresenta um fator de emissão fornecido por companhias americanas com base no poder calorífico do gás.

O *AP-42* utiliza os mesmos fatores que o *API* para CO₂ e CH₄. Na Tabela 10 a seguir, são apresentados os fatores de emissão dos protocolos para gás de refinaria.

Tabela 10 – Fatores de emissão para combustão de Gás de Refinaria em Fornos e Caldeiras com capacidade < 29,3 MW.

Gás Refinaria em Fornos e Caldeiras			
Poluentes	API	ARPEL	AP-42
	(kg/m ³ _{std})	(kg/m ³ _{std})*	(kg/m ³ _{std})
CO ₂	1,98 x 10 ⁰	2,07 x 10 ⁰	1,98 x 10 ⁰
NO _x		2,41 x 10 ⁻³	
SO _x		6,00 x 10 ⁻⁶	
MP		1,73 x 10 ⁻³	
N ₂ O		1,40 x 10 ⁻⁶	
CO		6,04 x 10 ⁻⁴	
CH ₄	3,87 x 10 ⁻⁵	1,18 x 10 ⁻⁵	3,87 x 10 ⁻⁵
HCNM		5,73 x 10 ⁻⁴	
HCT		-	

* Fatores utilizados para gás com baixo teor de H₂.

Novamente por estequiometria, o gás da Tabela 7 , cujo teor mássico de carbono é de 69,14%, fornece o valor máximo de emissão de CO₂ de 2,20 x 10⁰ kg/m³_{std} e para o SO₂, cujo teor mássico de enxofre é 3,3% e obtém-se a emissão máxima de 5,74 x 10⁻² kg/ m³_{std}.

7.2.3 Fornos e caldeiras – Óleo diesel

A *ARPEL* não apresenta fatores de emissão para a combustão de óleo diesel em fornos e caldeiras.

O Compendio da API apresenta fatores de emissão para CO₂ e CH₄ referenciado ao *E&P Forum* (1994) protocolo desenvolvido especificamente para a área de produção e exploração.

O AP-42 apresenta fatores de emissão para diversos poluentes de acordo com o tipo óleo (n^{os} 1 a 6). Não apresenta fatores para óleo diesel, e neste trabalho assumiu-se os fatores de emissão apresentados para o óleo classificado como n^o 4.

Os fatores são apresentados para equipamentos que operam em condições normais e supondo uma conversão de 99% do carbono presente no combustível para CO₂.

A Tabela 11 a seguir apresenta os fatores dos protocolos para o óleo diesel.

Tabela 11 – Fatores de emissão para combustão de óleo diesel em fornos e caldeiras com capacidade < 29,3 MW.

Óleo Diesel em Fornos e Caldeiras			
Poluentes	API	ARPEL	AP-42
	(kg/m ³)	(kg/m ³)	(kg/m ³)
CO ₂	2,69 x 10 ³		2,67 x 10 ³
NO _x			2,40 x 10 ⁰
SO _x			8,51 x 10 ⁰
MP			2,40 x 10 ⁻¹
N ₂ O			3,12 x 10 ⁻²
CO			5,99 x 10 ⁻¹
CH ₄	6,55 x 10 ⁻³		2,59 x 10 ⁻²
HCNM			4,10 x 10 ⁻²
HCT			-

Para efeito de comparação com a tabela anteriormente apresentada, as emissões máximas que foram obtidas a partir da composição típica de óleo diesel resultou em 2.664,6 kg CO₂/kg óleo e 15,2 kg SO₂/kg óleo

7.2.4 Fornos e caldeiras – Óleo combustível

A ARPEL apresenta fatores para estimativas de emissões para os combustíveis mais pesados (n^o 4 a 6) referenciados ao consumo dos equipamentos. Os fatores de emissão para o CO₂ são baseados em balanço de massa relacionados com a densidade do combustível e ao teor de enxofre. O fator de emissão do SO₂ é apresentado na forma de uma relação linear em função do teor de enxofre.

Os fatores de emissão CO₂ e CH₄ apresentados pela *API* são os mesmos utilizados pelo *AP-42*.

O *AP-42* supõe uma conversão de 99% do carbono para CO₂ e neste caso os fatores se relacionam em função do teor (alto ou baixo) de enxofre no combustível. Os demais fatores estão associados à queima do combustível, às variáveis de operação e projetos de equipamento que podem favorecer ou não a formação de poluentes. No *AP-42* são apresentados ainda, tecnologias de abatemento de poluentes em função do tipo de combustível.

Na Tabela 12, a seguir, são apresentados os fatores de emissão baseados no óleo n^o 6 como referência de óleo combustível.

Tabela 12 – Fatores de emissão para combustão de Óleo Combustível em Fornos e Caldeiras com capacidade < 29,3 MW.

Óleo Combustível em Fornos e Caldeiras			
Poluentes	API	ARPEL	AP-42
	(kg/m ³)	(kg/m ³)	(kg/m ³)
CO ₂	3,00 x 10 ³	3,24 x 10 ³	3,00 x 10 ³
NO _x	-	6,60 x 10 ⁰	2,20 x 10 ⁰
SO _x	-	1,90 x 10 ¹	
MP	-	1,49 x 10 ⁰	
N ₂ O	-	1,30 x 10 ⁻²	
CO	-	6,0 x 10 ⁻¹	8,00 x 10 ⁻²
CH ₄	3,36 x 10 ⁻²	1,2 x 10 ⁻¹	3,36 x 10 ⁻²
HCMN		3,4 x 10 ⁻²	4,00 x 10 ⁻⁶
HCT		-	

Os valores máximos de emissão para o óleo combustível 1B da Tabela 9 são: 3.441,9 kg CO₂/m³ e 21,0 kg SO₂/m³.

A partir dos resultados de um estudo: *NOx ABATEMENT FROM OIL COMBUSTION – REBURNING AND LOW NOx BURNER*, Vergnhanini, R. et al, nos quais foram realizadas medições de SO₂, MP, NO_x, e CO foi possível determinar as seguintes emissões para o óleo 1B:

$$SO_2 = 2,01 \times 10^1 \text{ kg/m}^3$$

$$NO_x = 1,45 \times 10^1 \text{ kg/m}^3$$

$$CO = 4,15 \times 10^{-1} \text{ kg/m}^3$$

$$MP = 4,27 \times 10^0 \text{ kg/m}^3$$

Nestes trabalhos não foram apresentados resultados para medições de CO₂.

7.2.5 Turbinas – Gás natural

A *ARPEL* apresenta fatores para estimativas de emissões baseados na *EPA*. Os fatores dos diversos poluentes são apresentados em massa por unidade de energia, em função do poder calorífico do combustível utilizado.

Os fatores foram gerados a partir da queima de combustível em motores e turbinas de diferentes potências e são apresentados na tabela 4.12^a do guia da *ARPEL* com fatores de emissão para motores de combustão interna. Não apresenta fatores para emissão de SO_2 , sugere que se determine a quantidade de enxofre no combustível.

O *AP-42* apresenta fatores de emissão de CO_2 baseado na conversão de 100% do carbono presente no combustível (75% em massa de carbono) e com poder calorífico de 55,6 MJ/kg de combustível. Assume também que todo enxofre presente é convertido a SO_2 .

O *API* não apresenta fatores de emissão específicos para a queima de gás natural em turbinas.

A Tabela 13 abaixo apresenta os fatores de emissão dos protocolos e na sua última coluna o fator de emissão para o CO_2 baseado na composição típica do gás natural da Tabela 6.

Tabela 13 – Fatores de emissão para combustão de Gás Natural em Turbinas para geração de energia elétrica.

Gás Natural em Turbinas – geração de ele-

tricidade			
	API	ARPEL	AP-42
	(kg/m ³ _{std})	(kg/m ³ _{std})	(kg/m ³ _{std})
CO ₂	-	1,98 x 10 ⁰	1,94 x 10 ⁰
NO _x		4,32 x 10 ⁻²	7,61 x 10 ⁻³
SO _x			2,73 x 10 ^{-5*}
MP		1,73 x 10 ⁻³	1,73 x 10 ⁻²
N ₂ O		1,40 x 10 ⁻⁶	-
CO		1,37 x 10 ⁻²	1,90 x 10 ⁻³
CH ₄	-	1,53 x 10 ⁻²	-
HCNM			-
HCT			4,15 x 10 ⁻⁴

* Considerando a % mássica do enxofre no gás natural da Tabela 6.

7.2.6 Turbinas – Óleo diesel

O *AP-42* e o *API* não apresentam fatores de emissão específicos para a queima de óleo diesel em turbinas e sim para óleo combustível destilado, o que não permite uma comparação.

Para a combustão de óleo diesel em turbinas, a *ARPEL* segue os mesmos critérios descritos acima para o uso de gás natural.

Tabela 14 – Fatores de emissão para combustão de óleo diesel em Turbinas para geração de energia elétrica

Óleo Diesel em Turbinas - geração de eletricidade			
Poluentes	API	ARPEL	AP-42
	(kg/m ³)	(kg/m ³)	(kg/m ³)
CO ₂		3,16 x 10 ³	
NO _x		5,95 x 10 ⁻²	
SO _x		1,76 x 10 ⁻⁴	
MP		1,33 x 10 ⁻³	
N ₂ O		1,58 x 10 ⁻⁶	
CO		1,57 x 10 ⁻²	
CH ₄		1,80 x 10 ⁻⁴	
HCNM		1,33 x 10 ⁻³	

7.2.7 Tochas

A *ARPEL* apresenta fatores de emissões para tochas que operam com injeção de vapor baseados na *EPA*, a injeção de vapor aumenta a eficiência de queima dos gases para 98% contra 95% para tochas sem injeção.

O fator de emissão de SO₂ é em função da quantidade de enxofre no gás. Em relação ao CH₄ e outros hidrocarbonetos, assume-se que 2% não são destruídos.

As emissões de CO₂ são estimadas por balanço do carbono e produtos de combustão, assumindo uma eficiência de 98% de conversão com chama estável. Os fatores são baseados no poder calorífico superior de componentes típicos encontrados em gases de refinaria, porém não explicita uma composição típica deste gás.

O *AP-42* apresenta fatores de emissão para queima de gás em tochas para NO_x, CO e HCT e estes fatores foram determinados pela *EPA* através de testes com propileno. Os testes foram

realizados com assistência de vapor e com assistência de ar, com velocidades variáveis. Concluiu-se que a variação de velocidade destes fluidos não interfere na eficiência de combustão. O fator de emissão de hidrocarbonetos é dado em metano equivalente.

O *API* sugere utilizar as recomendações do fabricante ou utilizar uma eficiência de queima de 98% para o CO₂ e recomenda, também o uso de fatores propostos pela EPA e não cita injeção de vapor. Apresenta fator de emissão para CH₄ baseado na quantidade de petróleo processado na refinaria.

A composição do gás que é queimado em tocha é de difícil determinação, uma vez que a tocha é utilizada como um sistema de segurança de uma refinaria (alívio dos diversos processos). Ne-la podem ser queimados gases provenientes de FCC, de torres de água ácidas (se ocorrer problemas com a URE), de válvulas de alívio (*PSV*) e tantos outros processos ou dutos que não podem sofrer pressurização por motivos de segurança, assim o teor dos diversos componentes do gás varia muito exigindo análise permanente.

Outra variável de difícil determinação é a quantidade de gás queimado e a inserção de medidores na tocha pode causar a pressurização do sistema no caso de emergências, além do que as vazões variam em função da conservação das válvulas "*PSV*" e de descargas bruscas de outras plantas.

Um queimador piloto é mantido aceso junto à tocha, queimando gás natural ou GLP que podem ser quantificados, em tempo integral para que num caso de emergência não seja enviado hidrocarbonetos diretamente para a atmosfera.

Tabela 15 – Fatores de emissão para queima de Gás em Tocha .

Gás em Tocha (flare)

Poluentes	API*	ARPEL	AP-42
	(kg/m ³ _{petr proc})	(kg/m ³ _{std})	
CO ₂		2,02 x 10 ⁰	-
NO _x		2,41 x 10 ⁻³	-
SO _x		-	-
MP		1,73 x 10 ⁻³	-
N ₂ O			-
CO			-
CH ₄	2,28 x 10 ⁻⁵	5,15 x 10 ⁻⁵	-
HCNM		-	-

* O fator *API* para queima em tocha é dado em função da produção de óleo.

7.2.8 Craqueamento catalítico (FCC)

A *ARPEL* considera os tipos de configuração de operação para regeneração do catalisador (queima parcial ou total).

O *API* apresenta o cálculo de emissões do FCC como sendo um processo de combustão. O fator de emissão do CO₂ é baseado na estequiometria de combustão completa do carbono presente no coque, enquanto a quantidade de CH₄ é desprezada.

A *ARPEL* faz referências de que o SO₂ depende da quantidade de enxofre presente no coque e os fatores para NO_x e MP dependem da tecnologia empregada para redução destas emissões.

Tabela 16– Fatores de emissão para Unidades de Craqueamento Catalítico.

Regenerador do Craqueamento Catalítico – FCC			
Poluentes	API	ARPEL	AP-42

	(kg/mês)	(kg/10 ³ L _{carga})	(kg/10 ³ l _{carga})
CO ₂	3,67xCCxCF *		
NO _x	-	1,20 x 10 ⁻¹	2,04 x 10 ⁻¹
SO _x	-	0,430 x 10 ⁻¹	1,413 x 10 ⁰
MP	-	1,25 x 10 ⁻¹	6,95 x 10 ⁻¹
N ₂ O	-		-
CO	-	3,60 x 10 ⁻²	3,92 x 10 ¹
CH ₄	-		
HCNM	-		
HCT	-	-	6,30 x 10 ⁻¹

* CC = Taxa de queima do coque

* CF = Fração de C no coque

* 3,67 = 44/12

7.2.9 Unidade de geração de hidrogênio

A *ARPEL* não apresenta fatores de emissão, porém considera que o carbono que não é convertido no processo de reforma é utilizado como gás combustível nos seus próprios fornos e as emissões são parecidas com as emissões em fornos. Deve-se considerar que este gás tem baixo poder calorífico e acaba por ser um redutor das emissões de NO_x nos fornos em que é queimado.

O compendio da *API* apresenta emissões de CO₂ através de balanço de massa, partindo da produção total de H₂. Supõe que todo carbono da carga (gás natural e/ou nafta) seja convertido em CO₂.

O *AP-42* não apresentam fatores de emissões para esta unidade

Tabela 17 – Fatores de emissão para Plantas de Geração de Hidrogênio.

Planta de Produção de Hidrogênio			
Polunetes	API	ARPEL	AP-42
	(ton/10 ⁶ scf H ₂ prod)	-	-
CO ₂	13,53	-	-

* Não há fatores específicos para os demais poluentes. Vide comentários no item conclusões.

7.2.10 Unidade de recuperação de enxofre

A *ARPEL* propõe o cálculo de emissões de SO₂ a partir da eficiência de recuperação de enxofre e a sua produção.

O compendio da *API* não faz referência a este tipo de planta.

O AP-42 apresenta fatores de emissão para SO₂ expressos em unidade de massa pela quantidade de enxofre produzido, aplicáveis às plantas do tipo Claus com vários estágios de aquecimento, reação e condensação. Os fatores só permitem estimar as emissões de SO₂ a partir das eficiências propostas pela EPA de acordo com o número de estágios da planta. O fator de emissão para Unidades de Recuperação de Enxofre da pelo AP-42 é 94 kg de SO₂ por tonelada de enxofre recuperado.

8. Tecnologias de abatimento de emissões

Os diversos protocolos apresentam tecnologias de abatimento de emissões. No entanto, a aplicação destas tecnologias só deve ser empregada a partir de uma análise criteriosa dos equipamentos que leve em conta as suas condições particulares e a relação custo benefício.

As emissões de CO₂, CO, MP e hidrocarbonetos estão intimamente ligadas. Aumentando a eficiência dos equipamentos de combustão, estará se emitindo menos CO₂ quantidade de carga

aquecida e, ao mesmo tempo, estará se reduzindo as emissões de CO, MP e hidrocarbonetos. A eficiência pode ser melhorada através de ajustes de vazão de combustível e ar de combustão, manutenção e limpeza nas linhas de combustível e nos queimadores. Pode-se também pré-aquecer o combustível e/ou o ar de combustão, ou ainda utilizar vapor para nebulização de óleos.

Ao aumentar a eficiência de um equipamento de combustão, ocorre o aumento na formação de NO_x , o que não é desejável. Por solicitação da *Canadian Petroleum Refining Industry*, a CPPI realizou estudo dos efeitos relativos na emissão de NO_x em função das condições de operação de equipamentos de combustão. Os resultados deste estudo são apresentados na tabela a seguir:

Tabela 18 – Efeitos relativos das condições de operação em equipamentos de combustão sobre as emissões de NO_x .

	Ar frio	Condição de referência	Ar pré-aquecido
Temperatura do ar de combustão (°C)	-15	15 – 30	300
Combustão de óleo			
Excesso de ar < 20%	0,93	1,00	1,50
Excesso de ar > 20 %	0,96	1,00	1,31
Combustão de gás com parede da fornalha < 700 °C			
Excesso de ar <20%	0,87	1,00	1,96
Excesso de ar >20%	0,93	1,00	1,55
Combustão de gás com parede da fornalha > 700 °C			
Excesso de ar <20%	0,83	1,00	2,24
Excesso de ar >20%	0,88	1,00	1,88

O pré-aquecimento do ar de combustão é um bom recurso para se aumentar a eficiência de equipamentos. No entanto, conforme mostra a Tabela 18 anteriormente apresentada, as emissões de NO_x aumentam consideravelmente

A *ARPEL* apresenta uma série de tecnologias que podem ser utilizadas para reduzir as emissões de NO_x. Estas tecnologias, originalmente publicadas pela *US-EPA*, são apresentadas a seguir:

Tabela 19 - Efetividade do controle de NO_x para óleos combustíveis N^o. 6 , Tar comb entre 15 e 20 °C (US-EPA document 4/93).

Técnica	Processo	Eficiência de redução de NO _x (%)
---------	----------	--

Alterações na Combustão		
Baixo excesso de ar	Redução do excesso de O ₂ para 2,5%	0,28
Combustão estagiada	Queimador rico em combustíveis, combustão secundária com “aporte de ar”	20 – 50
Queimadores fora de serviço	Alguns queimadores ricos em combustíveis e outros somente com ar	10 - 30
Recirculação de gás de combustão	25-30% de gás de combustão recirculado para os queimadores	15 – 30
Recirculação de gás de combustão + combustão estagiada	Melhoria na combustão na zona redutora	25 – 53
Redução da carga	Redução do ar e do combustível de todos os queimadores	33 – (-25)*
Queimadores “Low-NOx”	Novo projeto de queimador	20-50
Redução de ar pré-aquecido	“Bypass” do ar pré-aquecido	5 – 16
Modificações pós combustão		
Injeção de amônia	Injeção de NH ₃ no gás de combustão	40 – 70
Injeção de uréia	Injeção de uréia no forno	30- 60
DeNOx Térmico	Injeção de NH ₃ no forno	30 - 60
“Air heater baskets”	Catalizadores para promover reação de NH ₃ com o NO _x	40 -65
SCR – Redução catalítica seletiva	Catalizador nos gases de combustão	90
Duct – SCR	Pequena versão do SCR quando houver dutos	30

* Há um aumento de 15% na emissão de NO_x.

O SO₂ pode ser reduzido a partir de processos de dessulfurização do combustível, ou seja, antes da combustão. Assim mesmo alguns combustíveis – principalmente óleos e gás de refinaria - contém enxofre ou alguns de seus compostos, portanto se faz necessário um controle após a combustão. A Tabela 20 a seguir, apresenta algumas tecnologias de abatimento de emissões de SO_x.

Tabela 20 - Sistema de controle de SO_x pós combustão (EPA document 4/93).

Tecnologia de controle	Eficiência de remoção de SO_x %
<i>Wet scrubber</i>	
<i>Lime/Limestone</i>	80 – 95+
Carbonato de sódio	80 – 98
Óxido/hidróxido de magnésio	80 – 95+
<i>Dual alkali</i>	90 – 96
<i>Spray drying</i>	
<i>Calcium hydroxide slurry</i>	70 - 90
Injeção em forno	
Carbonato de cálcio hidratado	25 – 50
Injeção em dutos (saída de gases)	
<i>Dry solvent injection</i>	25 – 50+

Para abatimento de materiais particulados filtráveis, as tecnologias mais comuns são:

- Precipitador eletrostático: com eficiência de redução de até 99,2%.
- Lavadores *scrubber* : com eficiência de redução de 94%
- Múltiplos ciclones: com eficiência de redução de 80%

Quando uma ou mais destas tecnologias são utilizadas, os fatores de emissão apresentados pelos protocolos devem ser diminuídos de acordo com a eficiência proposta.

A eficiência da tecnologia que se quer adotar, pode ser obtida através de testes ou a partir de dados do fabricante, na ausência destes pode-se utilizar os valores apresentados na Tabela 20 anteriormente citada.

9. Comentários

Para fontes de combustão constituídas por caldeiras, fornos e turbinas de geração de energia elétrica, as discussões realizadas neste trabalho, bem como o aplicativo desenvolvido, podem ser utilizados para distintas áreas produtivas, uma vez que tais fontes e combustíveis são comuns na indústria nacional.

É importante ressaltar que os diversos órgãos revisam seus fatores de emissão e portanto, deve-se estar atento para que, quando isso ocorrer, os fatores do aplicativo que acompanha este trabalho sejam atualizados.

Nas tabelas apresentadas anteriormente se observa que muitos fatores de emissão para alguns tipos de equipamentos são iguais. Isso ocorre porque os diversos órgãos se utilizam dos mesmos estudos ou utilizam fatores já existentes que se aplicam às suas particularidades. Ressalta-se que, por ser uma importante referência e ser bastante completa, muitos fatores do *AP-42* são utilizados por outros protocolos, e assim é importante que ao se iniciar um inventário de emissões se defina, a priori, pelo protocolo a ser utilizado para que haja coerência na análise de seus resultados.

9.1 Fontes de combustão

As fontes de combustão são responsáveis por quase todo o CO₂ emitido pelas refinarias. Também são responsáveis pela maior parte das emissões de MP, CO, NO_x e SO_x, por isso é que se dá

grande importância a estas fontes. De fato, os gases provenientes de tratamento DEA/MEA, torres de águas ácidas, resíduos das unidades de recuperação de enxofre e até mesmo de FCC, acabam sendo queimados em tochas, fornos ou caldeiras.

A questão que se deve entender é: Qual é a origem destas emissões? Por exemplo, se a Unidade de Recuperação de Enxofre aparece num inventário como uma grande fonte emissora de SO_x , na verdade o conversor desta unidade é quem emite, deve-se atuar na eficiência ou controle do conversor. Assim, um inventário de emissões passa a ser, também, um forte instrumento de gerenciamento de emissões e de eficiência de equipamentos e unidades de produção.

Gás Natural

Os fatores de emissão encontrados para CO_2 e SO_x para o gás natural são da ordem de 9 a 14% menores se comparados com a o balanço de massa feito com o gás natural especificado pela ANP. Assim, independente da fonte e do combustível, propõe-se que o fator de emissão para estes dois poluentes seja definido por estequiometria de reação, a partir da análise do combustível, descontando o carbono e o enxofre emitido na forma de CO e MP e outros hidrocarbonetos, se estes forem avaliados.

Gás de Refinaria

O gás de refinaria não tem uma especificação definida e a sua qualidade acaba por ser função dos limites de emissão determinados por órgãos reguladores. Assim os fatores de emissão devem seguir o mesmo procedimento adotado para gás natural, ou seja, balanço de massa.

Óleo Diesel

Os fatores de emissão para CO_2 e SO_2 apresentados pela ARPEL e EPA são muito parecidos com o balanço de massa reali-

zado para o óleo diesel aqui apresentado. Portanto, na falta da análise elementar ou de dados de especificação, estes fatores são recomendados.

Óleo Combustível

Para óleos combustíveis não se aconselha utilizar fatores de emissão para CO₂ e SO₂ porque não há uma clara identificação do óleo utilizado, ou pelo menos, seria necessária fazer uma boa relação entre a classificação apresentada nos compêndios e a classificação dos óleos brasileiros.

NO_x, CO, MP, CH₄, HCNM

Os fatores de emissão de NO_x, CO, MP, CH₄ e HCNM não puderam ser comparados, uma vez que as suas emissões não dependem de balanço de massa simplesmente (NO_x depende das temperaturas da chama enquanto os demais poluentes dependem essencialmente da eficiência de combustão e do tipo de equipamento) e não dispusemos de resultados de medições. No entanto, os fatores apresentados nos protocolos estudados apresentam coerência entre si (são da mesma ordem de grandeza) o que nos permite recomendar o uso destes fatores, em particular do AP-42 e ARPEL, quando não se dispuser de dados de medições.

9.2 Craqueamento Catalítico - FCC

O FCC representa uma importante fonte de emissão de CO₂, SO₂, CO e MP. A exemplo das fontes de combustão, recomenda-se fazer o balanço de massa ou utilizar valores obtidos a partir de medições.

Um sub-produto do FCC é o coque que é queimado no seu próprio regenerador. Quando o FCC é de combustão incompleta, há grande formação de CO, que sai do regenerador e é queimado em

uma caldeira com o auxílio de combustível adicional. Assim pode-se considerar este gás como combustível da caldeira.

No FCC de combustão completa, considera-se que todo carbono contido no coque é convertido para CO_2 e a energia do gás é aproveitada em recuperadores de calor ou turbo expansores. A grande dificuldade de se fazer um balanço de massa é conhecer a quantidade de coque formada, o teor de carbono no coque e ainda os resíduos de carbono e enxofre que ficam no catalisador. A carga do FCC é o gasóleo que sai da torre de destilação a vácuo, assim as emissões do FCC são fortemente dependentes das características do petróleo processado, portanto é recomendado que se use fatores específicos para cada unidade. Os fatores podem ser obtidos através de campanhas de medições que formariam um histórico das emissões da unidade.

As emissões de CO_2 para uma unidade de FCC pode ser expressa da seguinte forma:

$$E_{\text{CO}_2} = 3,67 \times \text{CC} \times \text{CF} \quad \text{Equação 3}$$

Na qual:

E_{CO_2} = emissões de CO_2 (kg/mês);

CC = taxa de queima de coque (kg/mês);

CF = fração de carbono no coque queimado (adimensional);

3,67 = razão entre as massas moleculares do CO_2 e do C (44/12).

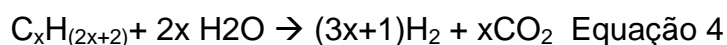
Esta estimativa parte do princípio de que todo o carbono no coque é oxidado a CO_2 .

Para os demais poluentes, os fatores são bastantes distintos entre si. Chama a atenção o fato de que os fatores do AP-42 são mais conservadores do que os da ARPEL. É fortemente recomendado que se determine fatores específicos para cada unidade, a partir de medições dos gases de saída do regenerador e do tipo de carga do equipamento.

9.3 Planta de Geração de Hidrogênio

As plantas de hidrogênio emitem valores significativos de CO₂. Esta emissão depende diretamente da relação C/H do gás, portanto a melhor estimativa está no balanço de massa da reação.

As refinarias produzem hidrogênio a partir da reforma de metano ou nafta com vapor. O gás passa por catalisadores e são convertidos em hidrogênio, CO₂ e CO, este último reage com o vapor produzindo CO₂ e H₂. Esta reação química pode ser expressa da seguinte forma:



Após as reações os gases passam por uma PSA – “Pressuring Swing Adsorption”- onde o hidrogênio é removido. O gás residual contém H₂, CH₄ e muito CO₂ e é queimado como combustível nos próprios fornos de reforma. Este gás tem características parecidas com os gases de combustão, assim a sua utilização em fornos funciona como um redutor das emissões de NOx⁶.

O fator de emissão para a planta de hidrogênio pode ser obtido através da equação 9 acima, se é possível conhecer a produção de hidrogênio, porém a relação não é linear, conforme mostra a figura 11 abaixo, e ainda há que se levar em conta a eficiência da planta. Portanto a forma mais eficaz para se determinar as emissões de CO₂ é conhecer a quantidade de carbono que compõe a carga e utilizar as mesmas relações das fontes de combustão.

Algumas plantas exportam (vendem) parte do CO₂ produzido, assim esta quantidade deve ser abatida do valor total formado.

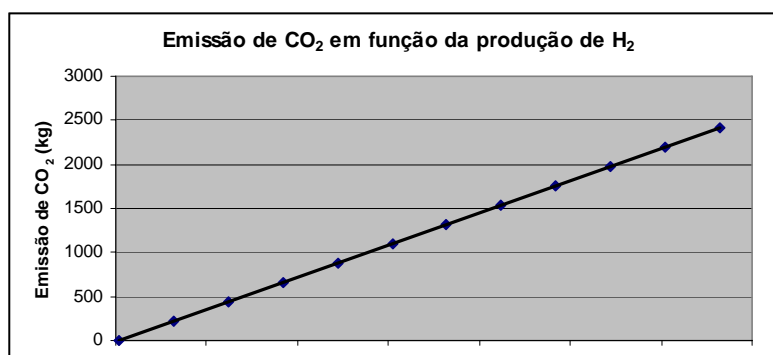
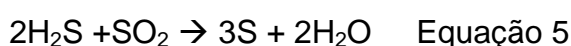


Figura 11 – Emissões de CO₂ em função da produção de H₂ construído a partir da equação 10.

9.4 Unidades Recuperação de Enxofre

As unidades de recuperação de enxofre são baseadas no processo de Clauss que segue a seguinte equação:



A máxima recuperação de enxofre se dá quando a relação de H₂S e SO₂ é 2:1.

Quando a concentração molar de H₂S é maior do que 50%, todo o ar e o gás ácido participam das reações nas quais 1/3 do H₂S é queimado, formando SO₂.

Para baixas concentrações (menores do que 50%) somente 1/3 do gás ácido é queimado e o SO₂ formado se mistura com o restante do gás ácido.

Estas unidades têm eficiência de 65 a 68%, por estágio, na recuperação de enxofre, que depende também da concentração de H₂S no gás. A tabela abaixo apresenta exemplos de eficiência em função do número de estágios e da concentração de H₂S no gás.

Tabela 21 - Sistema de controle de SO_x pós combustão (EPA document 4/93).

Concentração de H ₂ S no gás (%)
--

⁶ ARPEL, *Atmospheric Emissions Inventories Methodologies in the Petroleum Industry*

	20	60	100
2 estágios	95,2	96,2	96,4
3 estágios	97,2	97,8	98,0
4 estágios	97,6	98,2	98,3

Novamente os fatores de emissão devem ser obtidos através de balanço de massa. Neste caso deve-se conhecer:

- a) A composição do gás ácido (carga da unidade);
- b) A quantidade de gás ácido que entra na unidade;
- c) A quantidade de enxofre recuperado.

Com estas informações é possível determinar a eficiência da unidade e estabelecer um fator de emissão de SO₂.

10. Conclusões

A análise realizada sobre os protocolos, permite orientar a realização de inventários de emissões atmosféricas, não só em unidades de refino, como em outros setores industriais que se utilizam de equipamento de combustão.

Uma vez que não se pode comparar os fatores de emissão dos protocolos com resultados de medição, o principal parâmetro acabou por ser o cálculo estequiométrico. Destas análises é possível verificar que os fatores de emissão para CO₂ e SO₂ para fontes de combustão que mais se aproximam para os casos brasileiros são os apresentados pela ARPEL. Além disso, a ARPEL apresenta fatores de emissão para combustíveis viscosos que são mais comuns no Brasil e traz refinamentos que devem ser levados em conta. Alguns deles são apresentados a seguir:

- a) Fatores de emissões em tochas, com ou sem assistência de vapor;
- b) Fatores de abatimento de emissões quando tecnologias são utilizadas:

- b.1) FCC com múltiplos estágios de ciclones e precipitador eletrostático para abatimento de material particulado;
- b.2) Fatores específicos para NO_x quando se utiliza pré-aquecimento do ar de combustão, queimadores *low-NO_x*, recirculação de gases de combustão, etc;
- b.3) Fatores de emissão de SO_x para Unidades de Recuperação de Enxofre em função da quantidade de estágios utilizados.

Para as demais fontes – FCC, URE e UGH – não se pode fazer nenhuma avaliação mais rigorosa, no entanto o uso de cálculo estequiométrico sempre é a melhor opção.

Assim, para a realização de inventários de emissões atmosféricas sugere-se que sejam utilizados os fatores apresentados pela ARPEL, inclusive para os demais poluentes, que não o CO_2 e o SO_2 , uma vez que inventários devem sempre ser orientados por uma só referência, quando possível.

O aplicativo apresentado no anexo B deste trabalho, oferece opções para o uso de fatores e para cálculo estequiométrico, no entanto o uso de fatores só é recomendado quando não houver informações suficientes para realização de cálculo estequiométrico ou uso de valores de medição.

11. Proposta para continuidade

De acordo com o apresentado nas conclusões deste trabalho, algumas atividades importantes de continuidade podem ser realizadas de forma que se possam constituir fatores de emissões próprios para o setor produtivo no Brasil.

A principal atividade é constituir bancos de dados, por região do país, com informações que permitam associar fontes, combustíveis, cargas e emissões. Os diversos compêndios aqui estudados, como EPA e ARPEL, por exemplo, construíram seus fatores de

emissão a partir da criação de bancos de dados com informações da própria indústria ou de laboratórios.

Os principais bancos de dados a serem construídos são:

a) Combustíveis

O banco de dados de combustíveis deve conter: composição, densidade, poder calorífico superior.

b) Fontes

As fontes devem ser caracterizadas pelo tipo de combustível utilizado, pela potência nominal e pelo tipo de equipamentos acessórios (tipo de queimadores, pré-aquecimento de ar, precipitadores, ciclones, etc).

c) Dados de amostragem

As campanhas de amostragem que normalmente são solicitadas pelos órgãos reguladores devem estar relacionadas às características das fontes e do combustível e às condições operacionais da fonte (consumo de combustível, quantidade de carga aquecida ou energia gerada).

É importante também, avaliar estas informações em procedimentos de paradas de emergência ou manutenção. Geralmente nestes casos, há grandes emissões de monóxido de carbono, material particulado e combustíveis não queimados (metano e outros hidrocarbonetos).

12. Referências bibliográficas

ABREU, P.L. Gás natural: o combustível do novo milênio. Porto Alegre: Plural Comunicação, 1999. 92p.

American Petroleum Institute –API. Compendium of Greenhouse Gas Emissions Estimation Methodologies for the Oil and Gas Industry, Pilot Test Version, april 2001.

Canadian Association of Petroleum Producers (CAPP). Global Climate Change Voluntary Challenge Guide.

Environmental Protection Agency – EPA. Introduction to AP 42. Volume I, 5^a ed., chapters 1, 5, 8 and 13. Janeiro 1995. EUA.

Environmental Protection Agency – EPA. Producers For Preparing Emission Factor Documents. EPA-454/R95-015. Novembro 1997. EUA.

HIMMELBLAU, D.M. Engenharia Química: Princípios e cálculos. 4.ed. Rio de Janeiro, RJ: Prentice-Hall do Brasil Ltda,1984.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL - INMETRO. SI – Sistema Internacional de Unidades. 7.ed. Rio de Janeiro: INMETRO. 2000.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories.

Neil, Franklin & Leahey, Douglas. ARPEL GUIDELINES: Atmospheric Emissions Inventories Methodologies in the Petroleum Industry. December 1998

REID, R.C.; PRAUSNITZ,M.J.; POLING,B.E. The properties of gases & liquids. 4. Ed. EUA:MacGraw-Hill, 1987

THOMAS, J.E. (organizador). Fundamentos de engenharia de petróleo. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2001.

U.S. EPA, Emission Inventory Improvement Program (EI-IP).

VAN WYLEN, G.J.; SONNTAG, R.E. Fundamentos da termodinâmica clássica. 2.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1976.

VARGAS, M. Metodologia da Pesquisa Tecnológica. Rio de Janeiro:Globo, 1985.

VERGNHANINI FILHO, R., SOUSA, F.D.A., MARQUES, C.S.T., BERTRAN, C.A. and SERFATY, R. NOx abatement from oil combustion - reburning and low NOx burner, 7a International Conference on Energy for a Clean Environment, Lisbon-Portugal, 07-10/07/2003.

VERGNHANINI FILHO, R., SOUSA, F.D.A., SABINO, L.F. and LASSEN, M. Experimental investigation of fuel oil additives efficacy on reducing the emission of atmospheric pollutants from ultra-viscous oils, 7a International Conference on Energy for a Clean Environment, Lisbon-Portugal, 07-10/07/2003.

ANEXO A - Descrição dos aplicativos

A seguir são apresentados os aplicativos desenvolvidos em planilha Excel, dos quais um é aplicado a fontes de combustão e o outro para fontes pontuais. Os aplicativos acompanham este trabalho na forma de CD.

Em cada arquivo encontram-se 3 (três) planilhas:

- a) **Combustão ou Pontuais:** chamada de “JANELA PRINCIPAL”, onde são inseridos os dados de entrada que permitirão os cálculos das emissões (vide figura 1 abaixo);
- b) **Tabela:** nesta planilha encontram-se as tabelas dos fatores de emissão dos diversos protocolos e algumas rotinas e lógicas do aplicativo;
- c) **Balanço:** nesta planilha são realizados os principais cálculos de estequiometria (CO_2 e SO_2) para os combustíveis que são denominados de *específicos*.

A Figura 1 a seguir mostra a janela principal do aplicativo de cálculo das emissões atmosféricas de fontes de combustão.

EMISSIONS ATMOSFÉRICAS PARA FONTES DE COMBUSTÃO									
3	Identificação:	(TAG)							
4	Equipamento:	(selecionar)	Caldeiras	Tostas	Turbinas geração elétrica				
5	Combustível:	(selecionar)	Gás específico	Gás natural típico	Óleo diesel típico	Óleo c			
6	Consumo mensal:	(m³/mês)	5,30	1.000,00	1,00				
7	Fatores de emissão:	(selecionar)	ARFEL	ARFEL	AP				
8	Cálculo de CO ₂ e SO ₂ pelo fator		Balanc	FATOR	FATOR				
9			Fração molar (%)	Fração molar (%)	Análise e errentar (%)	Análise			
10			CO ₂ = 0,1	CO ₂ = -	c = 87,1%	c =			
11			CO = 1	CO = -	o =	o =			
12			O ₂ = 0,5	O ₂ = 0,5%	h = 12,5%	h =			
13			N ₂ = 2	N ₂ = 2,0%	n = 0,1	n =			
14			SO ₂ = 0	SO ₂ = -	s = 0,3%	s =			
15			CH ₄ = 88	CH ₄ = 88,3%	Densidade (kg/m ³) = 840	Densidade (kg			
16			H ₂ =	H ₂ = -					
17			H ₂ S = 0,1	H ₂ S = 0,01%					
18			C ₂ H ₄ = 0,2	C ₂ H ₄ = -					
19			C ₂ H ₆ = 6	C ₂ H ₆ = 4,9%					
20			C ₃ H ₈ = 1,2	C ₃ H ₈ = 3,0%					
21			C ₄ H ₁₀ = 0,5	C ₄ H ₁₀ = 1,5%					
22			C ₅ H ₁₂ = 0,3	C ₅ H ₁₂ = -					
23			C ₆ H ₁₄ = 0,1	C ₆ H ₁₄ = -					
24			Total	100	Total	0	Total	0	Total
25			Calcula fonte 1	Calcula fonte 2	Calcula fonte 3	Calcula			
26		CO ₂	CO ₂	1015	CO ₂	2.096,22	CO ₂	2.668,00	CO ₂
27		NO _x	NO _x	-	NO _x	2,41	NO _x	-	NO _x
28		SO ₂	SO ₂	1,35	SO ₂	27,08	SO ₂	-	SO ₂
29		MP	MP	-	MP	1,73	MP	-	MP
30		N ₂ O	N ₂ O	-	N ₂ O	-	N ₂ O	-	N ₂ O
31		CO	CO	-	CO	-	CO	-	CO
32		CH ₄	CH ₄	-	CH ₄	0,05	CH ₄	0,01	CH ₄
33		HCNM	HCNM	-	HCNM	-	HCNM	-	HCNM
34		HCT	HCT	-	HCT	-	HCT	-	HCT

Figura 12 – Janela principal para cálculo das emissões atmosféricas de uma fonte de combustão.

Instruções gerais

As células da cor verde devem ser preenchidas normalmente, ou seja, os valores devem ser digitados, enquanto as células da cor branca possuem “barra de rolagem”, assim os seus valores são definidos e devem ser escolhidos através da barra de rolagem. As demais células só devem ser preenchidas quando solicitadas (vide definições abaixo).

O campo “Identificação” (TAG) é utilizado para definir exatamente o equipamento (fonte) que se quer calcular as emissões. O TAG pode ser definido como sendo o “RG” do equipamento, define o tipo de equipamento e sua localização dentro de uma planta;

O campo “Equipamento” apresenta uma lista de equipamentos de combustão (tochas, fornos, caldeiras e turbinas de geração elétrica). O equipamento (fonte emissora) deve ser selecionado a partir da barra de rolagem. Na figura se escolheu calcular as emissões de uma tocha.

O campo “Combustível” oferece várias opções de combustíveis (Gás de refinaria típico, Gás específico, Gás natural típico, Óleo combustível típico, Óleo diesel típico ou Óleo específico).

Ao escolher um combustível gasoso ou líquido acompanhado do termo *típico*, a sua composição (fração molar para gases ou mássica para líquidos) aparecerá automaticamente nos campos correspondentes. Esta é a composição do combustível que o aplicativo utilizará para realizar eventuais cálculos estequiométricos para determinar as emissões de CO₂ e SO₂.

Ao escolher um combustível gasoso ou líquido acompanhado do termo *específico*, os campos correspondentes a cada componente do combustível aparecerão em branco. Assim, pressupõe-se que a composição do combustível seja conhecida e, portanto, os campos devem ser preenchidos.

Nota: *A soma de todos os componentes do combustível dever ser igual a 100%. O campo “Total” ficará na cor **vermelha** sempre que esta soma for diferente de 100% e **verde** sempre que a soma for igual a 100%.*

O campo “Consumo mensal” (verde) se refere à quantidade de combustível utilizada, em m³, pelo equipamento de combustão durante o período de referência. A partir da composição do combustível e da quantidade total consumida, é possível se fazer o cálculo estequiométrico para a fonte emissora.

O campo “Fator de emissão” define o protocolo que se quer utilizar (AP-42 ou ARPEL) para cálculo das emissões. O usuário pode optar pelo uso de fatores de qualquer um dos protocolos listados.

É importante ressaltar que para calcular as emissões de diversas fontes, deve-se utilizar sempre o mesmo protocolo ou metodologia, caso contrário pode haver muita inconsistência nos resultados.

O campo “Cálculo de CO₂ pelo fator” possui duas opções: *Fator* ou *Balanço*.

A opção for *Fator*, utilizará fatores a partir do protocolo escolhido para realizar os cálculos das emissões.

Se a opção for *Balanço*, os cálculos das emissões de CO₂ e SO₂ serão feitos por cálculos estequiométricos a partir da composição indicada; os demais poluentes serão calculados pelo fator do protocolo escolhido.

O botão “*Calcula fonte x*” deve ser acionado sempre que se quiser calcular as emissões da referida fonte (após a inserção ou modificação dos dados de entrada). Os resultados aparecerão nos campos da cor azul clara em kg/mês.

Foi arbitrado que os resultados das emissões sejam expressos em kg/mês, na verdade os resultados são calculados a partir dos dados de consumo. Se os valores de consumo forem inseridos como m³/dia, as emissões serão calculadas em kg/dia.

O botão “Imprimir”, quando acionado, apresenta o formato de impressão das planilhas no modo visualização do Windows. Se for desejável pode-se alterá-lo de acordo com a conveniência do usuário.

O botão “Ajustar fatores”, quando acionado, vai direto a planilha que contém as tabelas com os fatores utilizados nos cálculos de emissões. Estes devem ser alterados de acordo com as revisões realizadas nos protocolos ou completadas se necessário;

O botão “Calcular todas as fontes” pode ser utilizado caso o usuário deseje preencher os dados de entrada de diversas fontes e calcular as suas emissões de uma só vez. Pode ser útil também, pa-

ra garantir que todas as fontes tenham as suas emissões calculadas (se houver dúvida que os botões “calcular fontes” foram acionados).

ANEXO B – Roteiro para realizar um inventário de emissões atmosféricas

Roteiro para realizar um inventário de emissões atmosféricas.

O conhecimento de protocolos aplicáveis e dos processos envolvidos numa refinaria é fundamental para se iniciar um inventário de emissões. A partir disso, sugere-se as seguintes etapas:

Visitas às áreas: sempre acompanhadas por profissionais das unidades, para que dúvidas sejam esclarecidas e que detalhes, geralmente específicos para cada unidade, não passem despercebidos. Nestas visitas, deve-se identificar os tipos de fontes existentes e os tipos de informações disponíveis, como: análises de combustíveis e cargas, consumos, dados de amostragem, etc;

Definição do protocolo a ser utilizado: esta é uma fase importante, deve-se ter em mente que o protocolo utilizado deve ser reconhecido pelos órgãos reguladores como o aplicável na atividade e ainda, se ele contempla fatores ou metodologias para todas as fontes da unidade;

Classificação das fontes: uma vez conhecidos os tipos de fontes, deve-se classificá-las de acordo com o protocolo adotado ;

Abrangência: o grau de informações necessário ao inventário depende de quão abrangente ele será. Esta abrangência deve, é claro, ser negociada com as partes interessadas e depende diretamente da disponibilidade de informações na refinaria;

Levantamento de dados: deve-se elaborar questionários específicos para cada tipo de fonte emissora. Os questionários devem ser elaborados de forma tal que seja de fácil entendimento e que aborde todas as informações possíveis sobre um determinado processo, levando em conta a abrangência negociada e o protocolo adotado. Um entrevistador deve preencher o questionário junto às instalações e com os responsáveis dos diversos processos.

Preparação das rotinas de cálculo: as rotinas de cálculo das emissões devem ser preparadas de forma que sejam fáceis a sua

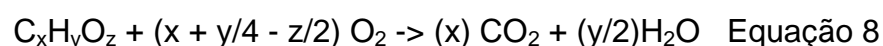
conferência e eventuais alterações. Sua estrutura deve acompanhar a estrutura dos questionários de forma que não haja dúvidas no seu preenchimento e que facilite a transferência de dados;

Apresentação de resultados: a EPA tem discutido a padronização de relatórios de apresentação de resultados de inventários, no entanto não há ainda uma proposta concreta. Sugere-se por ora que os resultados sejam apresentados em forma de relatório contendo a metodologia aplicada, a descrição sucinta dos processos, os tipos das fontes encontradas, dados de equipamentos (processo relacionado, localização em coordenadas UTM, valores utilizados, *tag*'s, etc), tabelas com resultados e uma análise sobre a qualidade do inventário.

ANEXO C – Cálculo estequiométrico a partir de uma reação química

Para realização de cálculo estequiométrico será feita uma breve discussão, a seguir, de uma reação simples de combustão de hidrocarbonetos, assumindo-se a combustão completa⁷.

A reação de combustão pode ser representada pela seguinte equação:



Na qual:

C_x = quantidade de carbono

H_y = quantidade hidrogênio

O_z = quantidade de oxigênio

Da equação 8 é direto que para cada mol de carbono presente no combustível é gerado um mol de CO_2 . Raciocínio idêntico pode ser aplicado ao enxofre se ele estiver presente no combustível.

Assumindo-se o índice “x” como sendo igual a 1, da equação 4 podemos extrair também que para cada 12 gramas de carbono, são gerados 44 gramas de CO_2 , ou seja, a relação entre a massa de carbono presente no combustível e a massa de CO_2 formada na combustão é de:

$44/12 = 3,67$ gramas de CO_2 / grama de C, na qual 44 é a massa molecular do CO_2 e 12 é a massa atômica do carbono.

Para o enxofre tem-se:

$64/32 = 2$ gramas de SO_2 / grama de S, na qual 64 é a massa molecular do SO_2 e 32 é a massa atômica do enxofre.

⁷ De acordo com o API, *Compendium of Greenhouse Gas Emissions Estimation Methodologies for the Oil and Gas Industry*

Em geral as análises da composição dos combustíveis líquidos são apresentadas na forma elementar e em porcentagem mássica, por exemplo:

Tabela 23 – Exemplo da análise elementar de um combustível líquido.

Elemento	% mássica	Elemento	% mássica
C	82	O	1
S	0,9	N	2
H	13,1	Z (cinzas)	5
Densidade (kg/m ³)	840	PCS (kJ)	45000

Já os combustíveis gasosos têm os resultados de suas análises cromatográficas apresentados em porcentagens volumétricas ou frações molares de cada constituinte, por exemplo, para um gás natural:

Tabela 24 – Exemplo da composição de gás natural e gás de refinaria – fração molar.

Componentes	Gás Natural (%bs)	Gás de Refinaria (%bs)
C ₁ ou CH ₄	90,0	56
C ₂ ou C ₂ H ₆	2,1	15
C ₃ ou C ₃ H ₈	0,2	7
O ₂	3,2	6
N ₂	1,5	12
H ₂ S	-	3
C ₄₊	3	1
Total	100	100

Neste caso, para que se possa trabalhar com a equação 4, deve-se primeiro transformar as frações volumétricas em frações mássicas e depois determinar as quantidades dos componentes de interesse.

Em primeiro lugar deve-se determinar a massa molecular da mistura ($Mol_{mistura}$) a partir das relações:

$$\%Mol_i = \%massa_i \times Mol_{mistura} / Mol_i \quad \text{Equação 9}$$

Na qual tem-se:

$$Mol_{mistura} = (1/100) \times \sum (\%Mol_i \times Mol_i) \quad \text{Equação 10}$$

Utilizando como exemplo os gases da Tabela 6, a massa molecular da mistura para o gás natural do exemplo é:

$$Mol_{mistura} = (1/100) \times (90 \times 16 + 2.1 \times 30 + 0.2 \times 44 + 3.2 \times 32 + 1.5 \times 28 + 3 \times 84)$$

$$Mol_{mistura} = 19,08 \text{ gmol}$$

A massa molecular da mistura para o gás de refinaria do exemplo é:

$$Mol_{mistura} = (1/100) \times (56 \times 16 + 15 \times 30 + 7 \times 44 + 6 \times 32 + 12 \times 28 + 3 \times 34 + 1 \times 84)$$

$$Mol_{mistura} = 23,68 \text{ gmol}$$

A percentagem mássica do componente i na mistura é:

$$\%m_i = \%Mol_i \times Mol_i / Mol_{mistura} \quad \text{Equação 11}$$

Agora determina-se a fração mássica de carbono em cada componente da mistura a partir da equação abaixo:

$$\%C_i = C_x \times 12 \times \%m_i / Mol_i \quad \text{Equação 22}$$

Analogamente faz-se a mesma coisa para o enxofre. Desta forma temos os resultados abaixo:

Tabela 25 – Fração mássica de carbono por componente na mistura.

Componente	%vol GN	%vol GR	Mol	%m _{GN}	%m _{GR}	%C _{GN}	%C _{GR}	%S _{GR}
CH ₄	90	56	16	75,47	37,84	56,60	28,38	0
C ₂ H ₆	2,1	15	30	3,30	19,00	2,64	15,20	0
C ₃ H ₈	0,2	7	44	0,46	13,01	0,38	10,64	0
O ₂	3,2	6	32	5,37	8,11	0	0	0
N ₂	1,5	12	28	2,20	14,19	0	0	0
H ₂ S	-	3	34	-	4,31	0	0	4,05
Outros (C ₆₊)	3	1	84	13,21	3,55	11,32	9,70	0
Total	100	100		100,01	100,00	70,94	63,93	4,05

Agora determina-se para o gás natural e para o gás de refinaria da tabela 25 acima a percentagem mássica de carbono e enxofre. Então a equação 4 é utilizada para se determinar as quantidades de CO₂ e SO₂ que serão gerados na combustão destes gases. Ou seja, a percentagem mássica de carbono no gás natural é de 70,94 % e para o gás de refinaria é de 63,93, enquanto a fração mássica de enxofre no gás de refinaria é de 4,05%. Assim, tomando como base 1 kg de cada gás tem-se que:

A combustão de 1 kg do gás natural dado gera:

$$(70,94 * 44) / (12 * 100) = 0,7094 * 3,67 = 2,60 \text{ kg de CO}_2$$

A combustão de 1 kg do gás de refinaria dado gera:

$$(63,93 * 44) / (12 * 100) = 0,6393 * 3,67 = 2,34 \text{ kg de CO}_2 \text{ e}$$

$$(4,05 * 64) / (32 * 100) = 0,0405 * 2 = 0,081 \text{ kg de SO}_2$$

Na verdade, a estequiometria de reação é a própria determinação dos fatores de emissão de CO₂ e SO₂, a menos da eficiência de conversão num dado equipamento, que por sua vez pode ser estimada a partir de históricos de medições ou mesmo das condições operacionais e de manutenção do equipamento.

Basta agora multiplicar os fatores (2,60 para o gás natural e 2,34 para o gás de refinaria) pela quantidade de gás, em massa, queimado que se terá as emissões de CO₂.

Se a quantidade de gás queimado é dada em volume, basta multiplicar esta quantidade pela sua densidade – sempre nas condições padrão (15,6 °C e 1 atm). A densidade pode ser obtida a partir da manipulação adequada da equação 2 (gases ideais).

$$PV = nRT \Rightarrow PV = mRT / \text{Mol} \Rightarrow (m/V) = PM / RT \Rightarrow$$

$$\text{dens.} = PM / RT$$

Usando as variáveis nas unidades adequadas, ou seja:

$$P = 1 \text{ atm} \quad R = 0,08026 \text{ atm.M/K} \quad T = K \text{ (Kelvin)}$$

A densidade será:

$$D = [1 \text{ atm.M}_{\text{mistura}}] / [0,08026.(273+15,5)], \text{ portanto:}$$

$$D_{\text{GN}} = 0.82185 \text{ kg / m}^3 \quad \text{e} \quad D_{\text{GR}} = 1,02267 \text{ kg / m}^3$$

ANEXO D - Tabelas com fatores de emissão originais

Tabela 26 - Fatores de emissão originais para gás natural em fornos e caldeiras

	API	ARPEL	AP-42
	(lb/10 ⁶ scf)	(t/PJ)	(lb/10 ⁶ scf)
CO ₂	120.000	50.270	120.000
NO _x		59,9	100
SO _x		0,2	0,6
MP		43	7,6
N ₂ O		0,035	2,2
CO		15	84
CH ₄	2,30	1,28	2,3
HCNM		1,20	5,5
HCT			11

Tabela 27 - Fatores de emissão originais para gás de refinaria em fornos e caldeiras

	API	ARPEL	AP-42
	(lb/10 ⁶ BTU)	(t/PJ)	(lb/10 ⁶ BTU)
CO ₂	117,65	514.435	117,65
NO _x		59,9	
SO _x		0,149	
MP		43	
N ₂ O		0,035	
CO		15	
CH ₄	0,0023	0,293	0,0023
HCNM		14,234	
HCT			

Tabela 28 - Fatores de emissão originais para óleo diesel em fornos e caldeiras

	API	ARPEL	AP-42
	(lb/lb diesel)	(kg/m ³)	(lb/10 ³ galões)
CO ₂	3,20	-	22.300
NO _x		5,24	20
SO _x		18.s	71
MP		0,84	150.s
N ₂ O		-	0,26
CO		0,6	5
CH ₄	7,80E-06	0,06	0,28
HCNM		0,024	0,76
HCT		0,030	

Tabela 29 - Fatores de emissão originais para óleo combustível em fornos e caldeiras

	API	ARPEL	AP-42
	(lb/1000gal)	(kg/m ³) (oil n.6)	(lb/10 ⁶ gal)
CO ₂	25.000	-	
NO _x		6,6	47
SO _x		19.s	157.s
MP		1.12s+0.37	-
N ₂ O		0,013	-
CO		0,6	5
CH ₄	0,28	0,12	0,28
HCNM		0,154	0,76
HCT		0,274	1,4

Tabela 30 - Fatores de emissão originais para gás natural em turbinas de geração de eletricidade

	API	ARPEL	AP-42
	lb/10 ⁶ BTU	(t/PJ)	lb/10 ⁶ BTU
CO ₂	109	49.075	110
NO _x		1.073	0,32
SO _x			0,94.s
MP		43,00	0,0066
N ₂ O		0,035	-
CO		340	0,082
CH ₄	0,0510	379,2000	0,0086
HCNM			-
HCT			0,024

Tabela 31 - Fatores de emissão originais para óleo diesel em turbinas de geração de eletricidade.

	API	ARPEL	AP-42
	lb/10 ⁶ BTU	(t/PJ)	
CO ₂	157	7,02E+04	
NO _x		1,32E+03	
SO _x		3,91E+00	
MP		2,95E+01	
N ₂ O		3,50E-02	
CO		3,49E+02	
CH ₄	-	4,00E+00	
HCNM		2,95E+01	
HCT			

Tabela 32 - Fatores de emissão originais para gás natural em tochas

	API	ARPEL	AP-42
	scf/10 ³ bbl	(t/PJ)	Lb/10 ⁶ BTU
CO ₂		50.270	
NO _x		59,9	0,068
SO _x		Bal	
MP		43,0	
N ₂ O		~	
CO		15,0	0,37
CH ₄	0,189	1,28	0,14
HCNM		1,2	
HCT			

Tabela 33 - Fatores de emissão originais para unidades de craqueamento catalítico de queima total.

	API	ARPEL	AP-42
	(lb/ano)	(kg/1000 m ³ _{carga})	(kg/1 ³ _{carga})
CO ₂	3,67xCCxCF		
NO _x		120,00	0,204
SO _x		369,00	1,413
MP		125,00	0,695
N ₂ O			
CO		36,00	39,200
CH ₄			
HCNM			
HCT			0,630

Tabela 34 - Fator de emissão originais para unidades de geração de hidrogênio

	API	ARPEL	AP-42
	(lb/10 ⁶ scf H ₂ prod)		
CO ₂	29.839		