

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO ESCOLA DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

CAROLINA PINTON ANDRADE

# AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES DE SO<sub>x</sub> no bloco de Enxofre de refinarias

Rio de Janeiro 2019 Carolina Pinton Andrade

# AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES DE SO<sub>x</sub> no bloco de Enxofre de refinarias

Dissertação submetida ao corpo docente do curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

Orientador: Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

Rio de Janeiro 2019

# FICHA CATALOGRÁFICA

Andrade, Carolina Pinton
A553a Avaliação das Emissões de SOx no Bloco de Enxofre de Refinarias / Carolina Pinton Andrade. -- Rio de Janeiro, 2019. 116 f.
Orientador: Eduardo Mach Queiroz. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2019.
1. Bloco de Enxofre. 2. Emissões. 3. Refinarias.
4. SOx. I. Mach Queiroz, Eduardo, orient. II. Título.

# AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES DE SO<sub>x</sub> NO BLOCO DE ENXOFRE DE REFINARIAS

CAROLINA PINTON ANDRADE

Dissertação submetida ao corpo docente do curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

Aprovada por:

Prof. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

(Orientador) in

Profa. Érika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc.

Leandro Chagas Barbosa, D.Sc.

Dedico esta conquista aos meus queridos pais Cleide e Jorge, e a todos que assim como eles acreditam que conhecimento é libertador.

# AGRADECIMENTOS

A Deus por todo aprendizado nessa jornada. Embora seja um curso voltado para tecnologia, o aprendizado vai muito além do conhecimento técnico, pois acredito fortemente que as relações interpessoais são fundamentais para autodesenvolvimento.

Aos meus pais ("Dona Cleide e Seu Jorge") pelo incentivo, todo amor, carinho e até mesmo pelo silêncio quando era necessário ter concentração para estudar e escrever. Agradeço a toda família Pinton Andrade pelos inúmeros mimos, afagos e todo amor.

Ao meu Orientador Eduardo Mach por toda ajuda e paciência, principalmente na reta final quando tudo parece nebuloso e não conseguimos enxergar o melhor caminho. Agradeço também à Glenda, que dedicou muito do seu tempo a me explicar sobre emissões e por fazer tão bem seu trabalho, o que me motivou na escolha do tema da dissertação.

Agradeço muitíssimo a família que escolhi aqui na Terra. Essa experiência reforçou minhas crenças que com amigos a vida é muito fácil e que meu maior ativo é meu *networking*. Leandro, Glenda, Tathi, TatInacio, Hellen, Maíra, Bianca, Martaila e Andressa Nakao muitíssimo obrigada por tudo. Citar nomes é sempre delicado, mas agradeço a todos aqueles que de alguma forma colaboraram. Não poderia deixar de agradecer por todos os abraços recebidos, mãos estendidas e também pelas palavras sejam elas de carinho, conselho e até mesmo de ordem.

Agradeço a todas as pessoas da Petrobras que colaboraram para esse trabalho. Foram muitas informações adquiridas, muitas trocas. Eu tenho muito orgulho de fazer parte dessa companhia e tenho total consciência do quanto o corpo técnico contribuiu e contribui para o desenvolvimento do Brasil. Agradeço a Giane e Fernando pela oportunidade de fazer parte do Programa de Pós Graduação, conciliando-o com as atividades laborais.

Agradeço também aos funcionários da EQ/UFRJ por toda ajuda nos trâmites acadêmicos.

"Educação não transforma o mundo. Educação transforma pessoas. Pessoas transformam o mundo" (Paulo Freire).

### **RESUMO**

ANDRADE, Carolina Pinton. **Avaliação das Emissões de SO<sub>x</sub> no Bloco de Enxofre de Refinarias**. Rio de Janeiro, 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

A preocupação em equacionar a produção de combustíveis mais limpos e de alta qualidade com a preservação da qualidade de vida da população faz com que a indústria de petróleo atue fortemente na gestão de seus processos de forma a minimizar a emissão de poluentes. Em decorrência disso surge o conceito de Bloco de Enxofre, que é a integração dos diversos processos (unidades de tratamentos com aminas, unidades de tratamento de águas ácidas, e unidades de recuperação de enxofre) que capturam e transformam compostos de enxofre contidos nas correntes de gases ácidos e águas ácidas geradas nos processos de refino, minimizando a emissão de SO<sub>X</sub> na refinaria. Uma gestão eficiente do Bloco de Enxofre possibilitará o aumento da capacidade de refino associado à diminuição dos teores de enxofre nos combustíveis. Este trabalho tem como objetivo criar uma representação do comportamento do Bloco de Enxofre relacionando as correntes de entrada, vinculadas à produção dos derivados, às correntes de saída do bloco. E assim, com as correntes de saída do Bloco de Enxofre é possível quantificar suas emissões de SOx, em condições normais, distúrbios operacionais e condições de emergência durante a operação das unidades do Bloco de Enxofre, possibilitando a proposição de gestão da operação, manutenção e investimento para aumento de capacidade de tratamento do Bloco de Enxofre visando maximização da produção de derivados mais limpos e minimização do inventário de emissões de poluentes veiculares e na refinaria.

Palavras-chave: Bloco de Enxofre, emissões, refinarias, SO<sub>X.</sub>

# ABSTRACT

ANDRADE, Carolina Pinton. **Evaluation of SO<sub>x</sub> emissions in the Sulfur Block of Refineries**. Rio de Janeiro, 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

The concern in balancing the production of cleaner and high-tech fuels with the preservation of the population life quality forces the petroleum industry to strictly manage its processes in order to minimize the emission of pollutants. As a result of this, the concept of the Sulfur Block arises, which is the integration of several processes (amine treatment units, sour water treatment units, and sulfur recovery units) that capture and transform the sulfur compounds found in petroleum and/or streams generated during refining process, minimizing SO<sub>x</sub> emissions in the refinery. Efficient management of the sulfur block will make possible to increase the refining capacity associated with the reduction of sulfur content in fuels. The main aim of this work is create a representation of the behavior of the sulfur block, linking the input streams related to the production of the petroleum products to the outflow streams of the block. Thus, with the Sulfur Block outflow streams it is possible to quantify SOx emissions under normal conditions, operational disturbances and emergency conditions during the operation of the Sulfur Block units. This enables the proposal of operation management, maintenance and investment for increasing the capacity of treatment in Sulfur Block aiming at maximizing the production of cleaner petroleum products and minimizing the inventory of emissions of pollutants by vehicles and refineries.

Key-words: Sulfur Block, emissions, refineries, SO<sub>X</sub>.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Demanda Projetada de Combustíveis (Plano Decenal 2016-2026) 19
Figura 2. Esquema de Refino Adotado 20
Figura 3. Compostos contendo enxofre no petróleo 22
Figura 4. Sistema de Compressão e Recuperação de Gases (Área Fria)
Figura 5. Representação de um Bloco de Enxofre 40
Figura 6. Fluxograma de Processo para Tratamento de Gás Combustível numa UTAMINA 43
Figura 7. Fluxograma de Processo para Tratamento de Gás Combustível e GLP numa UTAMINA 43
Figura 8. Fluxograma simplificado de uma unidade com uma torre retificadora
Figura 9. Fluxograma simplificado de uma unidade com duas torres retificadoras
Figura 10. Fluxograma simplificado de uma unidade com duas torres retificadoras e uma torre
absorvedora
Figura 11. Curva típica de recuperação de $H_2S$ e $NH_3$ no gás ácido em Torres Esgotadoras de $H_2S52$
Figura 12. Fluxograma de processo simplificado de uma URE54
Figura 13. Conversão (%) e Equilíbrio de $H_2S$ em função da temperatura
Figura 14. Esquema de Refino Adotado (simplificado)
Figura 15. Distribuição das correntes no balanço no de massa do esquema de refino
Figura 16. Cronologia do aumento da vazão de H <sub>2</sub> S na carga das unidades do Bloco de Enxofre 84
Figura 17. Fontes de Emissão de SO <sub>x</sub> no Bloco de Enxofre
Figura 18. Cronologia das emissões de SO <sub>x</sub> do Bloco de Enxofre entre 2008-2018
Figura 19. Percentual de enxofre removido em relação ao enxofre presente na carga da destilação 95
Figura 20. Vazão de $H_2S$ na carga da UTAMINA, UTAA e URE para carga variável da destilação 96
Figura 21. Distribuição das emissões de SO <sub>x</sub> no Bloco de Enxofre com operação normal das unidades
em 2018
Figura 22. Aumento das emissões de SO <sub>X</sub> no Bloco de Enxofre causadas por distúrbios nas
UTAMINAs
Figura 23. Aumento da emissão de $SO_X$ pela perda de eficiência da torre esgotadora da $H_2S$ das
UTAAs
Figura 24. Aumento das emissões de SO <sub>x</sub> no Bloco de Enxofre causado por distúrbios nas UTAAs.101
Figura 25. Fluxograma de Processo de Tratamento de Gás Residual com absorção em meio líquido.
Figura 26. Distribuição das emissões de SO <sub>x</sub> no Bloco de Enxofre com operação normal das unidades
em 2023

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição média elementar típica de um Petróleo
Tabela 2. Propriedades dos cortes da destilação do <i>blend</i> padrão calculadas no BLEND-BR <sup>OT</sup>
Tabela 3. Distribuição típica de Enxofre e Nitrogênio nos produtos gerados na UCR
Tabela 4. Percentuais de rendimentos mássicos e mássicos industriais das correntes geradas na UCR.
Tabela 5. Rendimento mássico (%) dos produtos da UFCC.    72
Tabela 6.Valores calculados a partir dos resultados do BLEND-BR <sup>OT</sup> para o <i>blend</i> básico
Tabela 7. Vazão de $H_2S$ na carga das unidades do Bloco de Enxofre e enxofre produzido
Tabela 8. Variações aleatórias de Vazão e teor de enxofre da mistura de óleos processados no período
de 10 anos
Tabela 9. Teor de enxofre na carga das unidades
Tabela 10. Vazão de H <sub>2</sub> S removido na UTAMINA e UTAA, H <sub>2</sub> S na carga da URE e enxofre
produzido em 2008
Tabela 11. Vazão de H <sub>2</sub> S removido na UTAMINA e UTAA, H <sub>2</sub> S na carga da URE e enxofre
produzido em 2009
Tabela 12. Vazão de $H_2S$ removido na UTAMINA e UTAA, $H_2S$ na carga da URE e enxofre
produzido em 2010
Tabela 13. Vazão de H <sub>2</sub> S removido na UTAMINA e UTAA, H <sub>2</sub> S na carga da URE e enxofre
produzido em 2011
Tabela 14. Vazão de H <sub>2</sub> S removido na UTAMINA e UTAA, H <sub>2</sub> S na carga da URE e enxofre
produzido em 2012
Tabela 15. Vazão de H <sub>2</sub> S removido na UTAMINA e UTAA, H <sub>2</sub> S na carga da URE e enxofre
produzido em 2013
Tabela 16. Vazão de $H_2S$ removido na UTAMINA e UTAA, $H_2S$ na carga da URE e enxofre
produzido em 2014
Tabela 17. A vazão de $H_2S$ removido na UTAMINA e UTAA e o $H_2S$ na carga da URE e o enxofre
produzido de 2015 a 2018
Tabela 18. Teor de Enxofre (ppm) na carga das unidades em 2013 e 2014
Tabela 19. Emissões do Bloco de Enxofre em 2018 (t/d)103
Tabela 20. Emissão de SOx no Bloco de Enxofre para as diferentes tecnnologias 105
Tabela 21. Emissões do Bloco de Enxofre nos anos 2018 e 2023.105
Tabela 22. Emissões do Bloco de Enxofre nos anos 2018 e 2023*

# LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Frequência de distribuição de petróleos segundo o teor de enxofre no Brasil e no mundo.	23
Quadro 2. Concentração típica de H <sub>2</sub> S e CO <sub>2</sub> no Gás Combustível nas unidades	36
Quadro 3. Concentração típica de H <sub>2</sub> S e CO <sub>2</sub> no GLP nas unidades.	37
Quadro 4. Concentração típica de H <sub>2</sub> S e NH <sub>3</sub> nas correntes de águas ácidas	38
Quadro 5. Defasagem dos limites de emissões de MP entre o Programa Europeu e o Brasileiro	63
Quadro 6. Cronologia da produção e especificações do teor de enxofre (mg/kg) no óleo diesel	64
Quadro 7. Cronologia das especificações do teor de enxofre (mg/kg) na gasolina	64
Quadro 8. Efeitos de contaminantes nos derivados	73
Quadro 9. Teor de Enxofre nos derivados produzidos e percentual mássico do derivado produzido	) a
cada ano	80

# LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis		
ASTM	American Society for Testing and Materials		
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente		
CAPEX	Capital Expenditure / Investimento em Bens de Capital		
COV	Compostos Orgânicos Voláteis		
DD	Destilação Direta		
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo		
GLV	Gasóleo Leve de Vácuo		
GPV	Gasóleo Pesado de Vácuo		
HDT	Hidrotratamento		
MP	Material Particulado		
OD	Óleo Decantado		
OPEX	Operational Expenditure / Despesas Operacionais		
PROCONVE	Programa de Controle de Emissões Veiculares		
QI	Querosene de Iluminação		
QAV	Querosene de Aviação		
RASF	Resíduo Asfáltico		
RV	Resíduo de Vácuo		
SO <sub>x</sub>	Óxido de Enxofre		
UCR	Unidade de Coqueamento Retardado		
UFCC	Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido		
URE	Unidade de Recuperação de Enxofre		
UTAA	Unidade de Tratamento de Águas Ácidas		
UTAMINA	Unidade de Tratamento com Aminas		
UTGR	Unidade de Tratamento de Gás Residual		

# ÍNDICE

1.	Introdução	15
1.1.	Contextualização	15
1.2.	Organização do trabalho	17
2.	O enxofre desde o Petróleo até o Bloco de enxofre	18
2.1.	O enxofre no petróleo	21
2.2.	Processos do esquema de refino adotado a montante do bloco de enxofre	23
2.2.1.	Destilação	23
2.2.2.	Coqueamento Retardado	28
2.2.3.	Craqueamento Catalítico Fluido	30
2.2.4.	Hidrotratamento	33
2.3.	Bloco de Enxofre	36
3.	Descrição do Bloco de enxofre	41
3.1.	Unidades de Tratamento com Aminas	41
3.2.	Unidade de Tratamento de Águas Ácidas	46
3.2.1.	Esquemas de UTAAs	48
3.3.	Unidade de Recuperação de Enxofre	53
4.	Balanço de enxofre numa refinaria	59
4.1.	Especificações dos derivados	59
4.2.	Metodologia para a execução do balanço de enxofre	54
4.3.	Premissas do balanço de enxofre	55
4.3.1.	Petróleo	56
4.3.2.	Destilação	57
4.3.3.	Coqueamento Retardado	58
4.3.4.	Craqueamento Catalítico	71
4.3.5.	Hidrotratamentos	72
5.	Estudos de caso	79
5.1	Produção de Enxofre No Período 2008-2018	79
5.2	Emissões de SO <sub>x</sub> no Bloco de Enxofre	85
5.2.1. consta	Influência nas emissões de SOx do Bloco de Enxofre com vazão e teor de enxof antes na carga da refinaria	ire 87
5.2.2. variáv	Influência nas emissões de SOx do Bloco de Enxofre com vazão e teor de enxof reis na carga da refinaria	ire 88
5.2.3. Enxof	Impacto dos distúrbios operacionais das unidades nas emissões de SOx do Bloco Fre 96	de
5.3	Cenário Futuro	05
6.	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	07
Referé	ências Bibliográficas	)9
Apênc	lice	13

# 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO

Buscando atender ao Programa de controle de emissões veiculares (Proconve), a ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis define avanço progressivo de especificações a fim de garantir características físico-químicas dos combustíveis para que estes tenham qualidade mínima necessária para a evolução de desempenho esperada. Uma dessas especificações, o teor de enxofre, tem como objetivo a redução do teor de contaminantes dos combustíveis, de modo que os veículos automotores gerem cada vez menos poluentes ambientais. Durante a combustão nos motores um dos poluentes formados é o óxido de enxofre (SO<sub>X</sub>), que reage na atmosfera provocando chuva ácida e danos à saúde humana. A redução do teor de enxofre nos combustíveis veiculares também permite a implementação de sistemas de abatimento de emissões nos veículos, que passam a emitir menos outros poluentes, tais como óxidos de nitrogênio (NOx), compostos orgânicos voláteis (COVs) e material particulado (MP).

Para que o teor de enxofre no produto final seja reduzido aos valores regulamentados, torna-se necessário que as refinarias de petróleo utilizem processos cada vez mais robustos para a remoção de compostos de enxofre. Os combustíveis regulados que farão parte desse estudo são querosene, gasolina e diesel, e o processo mais utilizado para remoção de compostos de enxofre nesses combustíveis é o hidrotratamento (HDT), que consiste no tratamento de frações de petróleo com hidrogênio, na presença de catalisador.

O problema da emissão veicular está sendo resolvido tanto com a evolução da qualidade dos combustíveis, reduzindo o teor de enxofre, quanto com o desenvolvimento dos motores. No entanto, a remoção do enxofre na refinaria, desloca o enxofre removido dos derivados para os efluentes líquidos e gasosos gerados nas unidades de processamento, podendo aumentar a emissão local.

Nesse contexto há necessidade constante de evolução da gestão das emissões dentro da refinaria, sendo então criado o conceito de Bloco de Enxofre. O Bloco de Enxofre é, na verdade, a integração das unidades de tratamento dos efluentes líquidos e gasosos dos processos de produção de derivados de petróleo. As unidades que compõem o Bloco de

Enxofre são as unidades de tratamentos com aminas (UTAMINAs), unidades de tratamentos de água ácidas (UTAAs), unidades de recuperação de enxofre (UREs), unidades de tratamento de gás residual (UTGRs) e ainda, unidades de abatimento de emissões atmosféricas.

"O Bloco de Enxofre é, portanto, essencial para que a refinaria consiga atingir seus objetivos de produção e gere receita, sem comprometer os requisitos de saúde, segurança, e meio ambiente, e possibilita a continuidade operacional do parque de refino." (GANDHI et al, 2010)

As unidades de tratamento com aminas removem compostos ácidos, principalmente sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ), das correntes de gás combustível, gás natural, gás de reciclo e gás liquefeito de petróleo (GLP). Os compostos ácidos removidos deixam a unidade numa corrente chamada gás ácido.

As unidades de águas ácidas removem principalmente sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) e amônia ( $NH_3$ ) das correntes aquosas efluentes dos processos de separação, conversão e tratamento. Os compostos removidos podem sair em corrente única de gás ácido contendo  $H_2S$  e  $NH_3$  ou separados em duas correntes, uma rica em  $H_2S$  e uma rica em  $NH_3$ , dependendo da configuração da unidade. A água tratada pode ser reciclada ou encaminhada à estação de tratamento de efluentes.

As correntes de gás ácido, tanto das unidades de tratamento com aminas quanto das de tratamento de águas ácidas, são então encaminhadas para as unidades de recuperação de enxofre. Nas UREs, ocorre a transformação do  $H_2S$  contido nas correntes em enxofre comercial. Esse processo evita a combustão direta do gás ácido, reduzindo as emissões de  $SO_X$  dentro da refinaria.

As unidades de tratamento de gás residual são unidades complementares às UREs. São utilizadas para aumentar a recuperação global de enxofre, pois transformam outros compostos sulfurados em H<sub>2</sub>S, retornando para as unidades de recuperação de enxofre.

A operação do Bloco de Enxofre da forma mais otimizada possível garante que a refinaria não irá infringir os limites de emissão de  $SO_X$  e outros poluentes regulados. É

importante enfatizar que refinarias que não atendem as legislações vigentes são passíveis de multas e paralisação de operação. Dessa forma, há necessidade de monitoramento da operação que permita a atuação prévia nos processos, evitando emissões acidental e/ou eventual, dano ambiental e o consequente prejuízo financeiro.

Para possibilitar a operação sustentável de uma refinaria e consequentemente do Bloco de Enxofre, é necessário um sistema de gestão de emissões. Um sistema de gestão é baseado em requisitos legais e de desempenho, possibilitando assim planejar, avaliar, controlar, monitorar as operações e tomar ações preventivas e corretivas de uma determinada atividade. Para que essas ações sejam tomadas são necessárias ferramentas confiáveis que oferecerão informações corretas.

O balanço de massa para o enxofre numa refinaria é uma ferramenta que possibilita monitorar a operação do Bloco de Enxofre e consequentemente fazer a precisão das emissões tanto em operação normal e de emergência e dessa forma é possível planejar ações de modo a minimizar impactos nas emissões devido ao aumento de carga da refinaria ou restrição de especificação de derivados, ou paradas das unidades integrantes do Bloco de Enxofre.

# 1.2. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No capítulo 2 é apresentado o percurso do enxofre desde sua entrada presente no petróleo bruto até o Bloco de Enxofre. São apresentados os processos e o modo como o enxofre é transformado, removido e recuperado ao longo do esquema de refino.

No capítulo 3 é apresentado o conceito do Bloco de Enxofre e as principais variáveis de cada unidade que o compõem para possibilitar a melhor compreensão da influência delas nas emissões de SOx na refinaria.

No capítulo 4 é apresentado o histórico das especificações dos derivados e as premissas para a elaboração do balanço de massa para o enxofre em cada processo do esquema de refino adotado, que também é descrito.

No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados do balanço de massa para o enxofre e estudos de caso mostrando a influência da operação e desempenho das unidades do Bloco de Enxofre na emissão de SO<sub>x</sub>.

O capítulo 6 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros. Na sequência são listadas as referências bibliográficas utilizadas no trabalho e inserido um Apêndice com resultados intermediários de alguns dos estudos de caso descritos no capítulo 5.

# 2. O ENXOFRE DESDE O PETRÓLEO ATÉ O BLOCO DE ENXOFRE

Para a melhor gestão do Bloco de Enxofre é necessário um monitoramento do percurso do enxofre contido no petróleo ao longo dos processos de separação e conversão da refinaria. A quantidade de enxofre em circulação está relacionada diretamente com a carga processada, sua quantidade, e com o combustível produzido e consumido numa refinaria. Portanto, o monitoramento pode ser feito por meio de um balanço de massa de enxofre, definindo um determinado esquema de refino.

Um esquema de refino é um encadeamento de processos físicos e químicos para a transformação de um determinando tipo de petróleo ou mistura de petróleos em derivados. Dependendo dos objetivos da refinaria e do petróleo disponível, podem ser estabelecidos diferentes esquemas de refino. Dessa forma, um determinado esquema de refino é proposto visando menor consumo de energia e maior eficiência para a produção de derivados de alta qualidade, na escala prevista para atendimento ao mercado. Portanto, a complexidade do esquema de refino é função do tipo de petróleo a ser processado e dos derivados desejados.

"Em 2017, foram produzidas no Brasil 70 correntes distintas de petróleo com densidade média de 26,3° API e teor médio de enxofre para todo petróleo produzido foi de 0,5% em peso." (ANP, 2018)

No presente trabalho será considerada uma refinaria típica de médio porte que processa óleos nacionais e o esquema de refino adotado tem como premissa a produção de destilados médios (querosene e óleo diesel) e gasolina em função da demanda nacional de combustíveis segundo o Plano Decenal de Energia (2016-2026), reportado pela ANP. A figura 1 mostra o crescimento da demanda projetada para os combustíveis do Ciclo Otto (gasolina) e do Ciclo Diesel (óleo diesel)



Serão considerados os seguintes processos no esquema de refino aqui adotado: destilação atmosférica e a vácuo, coqueamento retardado, craqueamento catalítico, hidrodessulfurização de querosene, hidrodessulfurização de diesel, hidrotratamento de diesel, hidrodessulfurização de nafta de craqueamento e hidrotratamento de nafta de coqueamento. Dessa forma, os produtos resultantes do esquema de refino são: gasolina, diesel, querosone de aviação (QAV), gás liquefeito de petróleo (GLP), asfaltos, coque verde de petróleo, óleo combustível e enxofre. A figura 2 representa o Esquema de Refino adotado no presente trabalho.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> <u>http://www.anp.gov.br/images/Palestras/seminario\_avaliacao\_2018.pdf</u>



Figura 2. Esquema de Refino Adotado

### **ESQUEMA DE REFINO**

- <7> Gasóleo Pesado de Vácuo
- <8> Resíduo de Vácuo
- <9> Nafta de Coqueamento
- <10> Diesel de Coqueamento
- <11> Gasóleo de Coqueamento
- <12> Nafta da Craqueamento

<13> Óleo Leve de Reciclo <14>Óleo Decantado <15> Água Ácida <16> Gás Ácido <17> Gás Residual <18> Enxofre

- <3>Nafta
- <4> Querosene
- <5> Diesel Leve e Diesel Pesado
- <6> Gasóleo Leve de Vácuo

Em todos os processos de refino ocorre a distribuição do enxofre presente na carga. Em função dos tipos de compostos de enxofre e do tipo de processo de refino (separação ou conversão), o enxofre da carga é distribuído de forma diferente entre os produtos gerados. Assim, desde a destilação, primeiro processo da refinaria, já ocorre distribuição do enxofre pelos produtos gerados e correntes residuais. À jusante da destilação, normalmente estão os processos de conversão, em geral, craqueamento catalítico e coqueamento retardado, onde reações físico-químicas promovem nova distribuição. Após estes processos, estão as unidades de hidrotratamento. Esses processos removerão maior ou menor quantidade de enxofre, em função da especificação de produto final a ser atingida.

Devido aos diversos tipos de reações que acontecem ao longo dos processos do esquema de refino, o enxofre incialmente presente em compostos mais complexos é removido, sendo majoritariamente transformado em  $H_2S$ . Portanto, a quantidade de enxofre que chega até o Bloco é função do teor de enxofre no petróleo e da qualidade (especificações) dos derivados, sendo possível concluir que quanto mais restritivo for o teor de enxofre nos combustíveis, maior será a quantidade de enxofre enviado para o Bloco de Enxofre.

A seguir é feita uma descrição do caminho percorrido pelo enxofre ao longo dos processos do esquema de refino adotado.

# 2.1. O ENXOFRE NO PETRÓLEO

"O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos de diversos tamanhos e de ampla variedade de estruturas químicas." (BORGES, 2016)

A composição do petróleo é variável, podendo ser diferente entre os poços de um mesmo campo. De tal modo, correntes de petróleo possuem características diferentes como cor, viscosidade, acidez, massa específica, teor de enxofre entre outras. Na tabela 1 pode-se observar a composição mássica média elementar de um petróleo:

Elemento	Análise Elementar (% m)
Н	11,00 - 14,00
С	83,00 - 87,00
S	0,06 - 8,00
Ν	0.11 -1,70
0	0,10 - 2,00
Metais	< 0,30
	,

Tabela 1. Distribuição média elementar típica de um Petróleo.

Fonte: SZKLO, ULLER e BONFÁ (2012, p.2).

Como pode ser observado na tabela 1, o enxofre é o terceiro componente mais abundante num petróleo e é classificado como um contaminante do petróleo, pois sua presença confere características indesejáveis no petróleo como, por exemplo, corrosividade, odor, cor, capacidade de envenenamento de catalisadores e de geração de poluição (formação de  $SO_x$  durante a queima).

Os compostos de enxofre contidos no petróleo podem ocorrer sob a forma de mercaptanos, sulfetos, polissulfetos, enxofre em anéis e enxofre elementar, embora esta última forma seja muito rara. Na figura 3 estão representadas algumas das formas em que o enxofre é encontrado no petróleo



Figura 3. Compostos contendo enxofre no petróleo.

#### Fonte: Elaboração Própria<sup>2</sup>.

As informações quanto ao teor total e formas de enxofre contidas no petróleo são essenciais para a determinação do tipo de tratamento que os derivados deverão receber, influenciando no esquema de refino de uma nova refinaria ou restringindo o processamento de um elenco de petróleo num esquema de refino existente. Em decorrência disso, os petróleos são classificados quanto ao teor de enxofre, podendo ser considerados com alto teor de enxofre (ATE) quando possuírem mais de 1% em massa de enxofre e com baixo teor de enxofre (BTE) quando possuírem menos de 1% em massa de enxofre. (FARAH; ARAÚJO, 2012, p.33).

A maioria dos petróleos brasileiros são considerados BTE e isso pode ser observado no quadro 1 que mostra a frequência de distribuição de petróleos segundo o teor de enxofre no Brasil e no mundo.

Teor de Enxofre		FREQUÊNCIA DE	FREQUÊNCIA DE
(% massa)	Classificação	DISTRIBUIÇÃO NO	DISTRIBUIÇÃO NO
		MUNDO (%)	BRASIL (%)
%S < 0,3	BTE	43,2	31,1
0,3 > %S > 0,5		12,6	33,3
0,5 > %S > 1		15,7	33,3
1,0 > %S > 1,5	ATE	8,8	2,2
1,5 > %S > 2		6,5	0,0
2 > %S > 3		7,5	0,0

Quadro 1. Frequência de distribuição de petróleos segundo o teor de enxofre no Brasil e no mundo.

Fonte: Apostila de Avaliação de Petróleo do Curso de Formação em Engenharia de Processamento.

# 2.2. PROCESSOS DO ESQUEMA DE REFINO ADOTADO A MONTANTE DO BLOCO DE ENXOFRE

#### 2.2.1. DESTILAÇÃO

A primeira unidade de processo do esquema de refino considerado é a unidade destilação. Nesse processo, o petróleo é separado em frações pela diferença de faixas de pontos de ebulição. Quanto maior o ponto de ebulição da faixa, mais pesada é a fração do petróleo. Aproximadamente 50% do enxofre contido no petróleo é encontrado na faixa de resinas e asfaltenos. Após a destilação, o  $H_2S$  encontra-se no gás combustível e no GLP, os

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/

alquilmercaptanos na faixa do GLP ao querosene, enquanto nas frações mais pesadas estão as formas mais complexas.

No processo de destilação as correntes que contribuem diretamente para o Bloco de Enxofre são as correntes de gás combustível, GLP e água ácida. A corrente de gás combustível é a corrente mais leve do petróleo e a de menor rendimento na unidade destilação. Essa corrente pode ser gerada no topo da torre de pré-flash ou na torre atmosférica, dependendo da configuração de unidade. Porém para o presente estudo, a origem da geração do gás combustível não interfere no resultado final, pois as informações necessárias são vazão e o teor de  $H_2S$  dessa corrente.

O gás combustível, também chamado de gás de refinaria é usado como combustível nos fornos e caldeiras. Não há legislação que especifique o teor  $H_2S$  da corrente de gás combustível, porém com os novos limites de emissão de  $SO_X$  para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anterior a 02 de janeiro de 2007, definidos pela resolução CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) 436 de 2011, esta corrente passa a ser indiretamente regulamentada. Assim, é possível que em algumas refinarias seja necessário o tratamento dessa corrente, sendo encaminhada para as unidades de remoção de  $H_2S$  do Bloco de Enxofre. Neste trabalho foi considerado o envio da corrente de gás combustível oriunda da destilação para tratamento com amina.

A corrente de GLP gerada na unidade destilação tem origem no topo da torre debutanizadora. Essa corrente não contem olefinas (propeno e buteno), pois o petróleo não contem esses tipos de compostos, ao contrário das correntes de GLP oriundas de unidades de craqueamento catalítico fluido (UFCC) e unidades de coqueamento retardado (UCR). A corrente de GLP passa pelo tratamento com aminas para remoção de H<sub>2</sub>S e na sequência pelo tratamento com solução de soda cáustica para remoção de mercaptanos e assim especificada em relação ao teor de enxofre e corrosividade, é enviada para as esferas de GLP.

Na destilação, há também formação de correntes de águas ácidas. Essas correntes geradas na destilação têm origem nos vasos de processo dos seguintes serviços: topo da torre fracionadora quente, topo da torre fracionadora fria, inter-estágio dos compressores, separador de alta pressão e topo da torre debutanizadora.

As correntes intermediárias da destilação, correntes que serão cargas de outros processos, são: nafta, querosene, gasóleo atmosférico, gasóleo de vácuo e resíduo de vácuo. As correntes de nafta, querosene e gasóleo atmosférico são oriundas da torre de destilação atmosférica. Essa torre também produz uma corrente mais pesada chamada resíduo atmosférico, que é carga da torre de vácuo, que terá como produtos o gasóleo de vácuo e resíduo de vácuo.

A nafta produzida na destilação também é chamada de nafta DD (destilação direta). Essa fração é considerada leve e abrange os produtos comerciais gasolina e querosene. Pela faixa de destilação ASTM pode ser fracionada em três tipos de nafta: leve, intermediária e pesada. A nafta DD não possui alta octanagem ou alto número de octano (resistência à detonação) por não possuir muitos compostos cíclicos ou ramificados, portanto não pode compor o *pool* de gasolina em grandes proporções. Outra aplicação é ser carga da unidade de reforma catalítica, onde o produto reformado poderá então compor o *pool* de gasolina ou ser encaminhado para unidades petroquímicas para a produção de BTX (benzeno, tolueno e xileno).

No esquema de refino adotado para esse estudo mesmo a nafta não sendo fracionada em leve e pesada, podendo compor o *pool* de gasolina ou nafta petroquímica e querosene. A contribuição da corrente de nafta DD para o Bloco de Enxofre será percebida nas unidades de hidrotratamento ou hidrodessulfurização de querosene de aviação (QAV), nafta ou diesel.

O querosene é constituído por hidrocarbonetos predominantemente parafínicos com número de átomos de carbono entre 9 a 17. Foi o primeiro derivado de petróleo obtido, e utilizado para iluminação e aquecimento, sendo conhecido como querosene iluminante (QI). Atualmente o consumo de QI é bastante reduzido e dependendo do petróleo ou mistura de petróleos processados na destilação, esta corrente é processada juntamente com gasóleos atmosféricos para compor o *pool* de óleo diesel. Alguns petróleos possuem características que possibilitam produzir QAV. O QAV é uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos e aromáticos com número de átomos de carbono entre 9 e 15. No Brasil são produzidos e comercializados dois tipos de QAV: o QAV-1, utilizado na aviação civil e o QAV-5 para uso militar. Pra que esse derivado possa ser utilizado em motores de turbina a gás, diversas características físico-químicas devem ser atendidas, e essas características estão relacionadas com fluidez, estabilidade e combustão adequada nos motores. Devido ao seu uso em diversas

regiões do mundo, são comercializados vários tipos de querosene com diferentes especificações em relação aos requisitos de segurança, como por exemplo, ponto de congelamento e ponto de fulgor. Para atender aos requisitos físico-químicos do QAV, o querosene DD (destilação direta) além de características dos hidrocarbonetos necessita de processos de tratamentos podendo ser hidrotratamento ou tratamento cáustico. No esquema de refino adotado para esse estudo a corrente de querosene DD poderá ser enviada para compor o *pool* de diesel. A contribuição da corrente de querosene DD para o Bloco de Enxofre será percebida nas unidades de hidrotratamento ou hidrodessulfurização de diesel.

Os gasóleos atmosféricos têm composição química muito variável quanto à classificação entre parafínicos, naftênicos e aromáticos e, portanto podem ser fracionados em duas correntes: gasóleo leve e gasóleo pesado. São intermediários que compõe o *pool* de óleo diesel após o processamento em unidades de hidrotratamento ou hidrodessulfurização para adequação das características necessárias à combustão do motor diesel. Assim também são correntes conhecidas como diesel leve DD e diesel pesado DD. O enxofre contido nos gasóleos só será transferido para o Bloco de Enxofre após essas correntes serem processadas nas unidades de hidrotratamento.

No esquema de refino adotado para esse estudo as correntes de diesel leve e diesel pesado DD são enviadas para compor o *pool* de diesel. As correntes de diesel leve DD e diesel pesado DD são enviadas para as unidades de hidrodessulfurização de diesel (HDS) e a para unidade de hidrotratamento de diesel (HDT). Assim, as contribuições das correntes de diesel leve e pesado DD para o Bloco de Enxofre serão feitas através do processamento das mesmas nas unidades de hidrotratamento e hidrodessulfurização de diesel.

Os gasóleos de vácuo são formados pelos compostos leves do resíduo da destilação atmosférica. Normalmente essa corrente intermediária é fracionada em gasóleo leve de vácuo (GLV) e gasóleo pesado de vácuo (GPV). Essas correntes podem ser carga da unidade de FCC aumentando o rendimento de combustíveis num refinaria. A corrente de GLV pode ser adicionada totalmente ou parcialmente ao *pool* de diesel e da mesma forma que o gasóleo atmosférico deve passar por unidades de hidrotratamento ou hidrodessulfurização.

O gasóleo de vácuo também pode ser usado como carga de unidades de destilação de lubrificantes, produzindo quatro outras frações, de faixa de viscosidades especificadas,

conhecidas pelos nomes especiais: *Spindle*, Neutro Leve, Neutro Médio e Neutro Pesado. Como o esquema de refino adotado não contempla óleos lubrificantes, a aplicação dessas frações, assim como a contribuição de enxofre das mesmas não serão detalhados.

No esquema de refino adotado para esse estudo é considerada apenas a corrente de gasóleo pesado de vácuo, e esta será a carga da unidade de FCC maximizando a produção de gasolina e GLP, que é o objetivo dessa unidade. Dessa forma a contribuição da corrente intermediária de gasóleo pesado de vácuo para o Bloco de Enxofre é contabilizada na unidade de FCC (pela geração de gás combustível, GLP e águas ácidas) e unidades de hidrodessulfurização de nafta, hidrodessulfurização e hidrotratamento de diesel.

O resíduo de vácuo (RV) é a fração mais pesada da unidade de destilação. Graças ao processo de coqueamento retardado, essa fração pode ser transformada em outras frações de elevado valor comercial, como são o GLP, nafta, diesel e gasóleo. No esquema de refino adotado para este estudo, a maior parte do RV é enviada para a unidade de coqueamento retardado e deste modo a contribuição do RV para o Bloco de Enxofre é pela produção de gás combustível, GLP e águas ácidas da unidade de coque e das correntes geradas no coque, que irão ser especificadas nas unidades de hidrotratamentos e hidrodessulfurização.

Uma parcela do resíduo de vácuo também pode ter aplicações que não demandem outros processos que envolvam reações de transformação do enxofre contido nessa corrente, não tendo então contribuição de enxofre para o Bloco de Enxofre. No esquema de refino adotado para a destilação, as aplicações que não contribuem para o Bloco de Enxofre são: óleo combustível e asfalto.

O RV pode ser utilizado como óleo combustível para geração de energia térmica. Dependendo das características do petróleo, pode-se produzir um resíduo de vácuo em certas condições operacionais que permita a utilização como asfalto para pavimentações e isolamentos. O resíduo de vácuo também pode ser utilizado para produção de óleo lubrificante de alta viscosidade (*Bright Stock*) em uma unidade de desasfaltação à solvente.

#### 2.2.2. COQUEAMENTO RETARDADO

Seguindo os processos do esquema de refino considerado neste estudo, temos as unidades de coqueamento retardado e craqueamento catalítico fluido. Ambas são ditas unidades de conversão, pois nelas ocorrem reações químicas de quebra de moléculas grandes em moléculas menores além de reações onde o enxofre presente em moléculas mais complexas reage formando compostos de menor peso molecular e  $H_2S$ , que depois por processos de separação é encaminhado para o Bloco de Enxofre pelas correntes de gás combustível, GLP e águas ácidas.

A seguir, a unidade de coqueamento retardado será analisada em termos de contribuição de carga para o bloco de enxofre. Como mencionado anteriormente, a carga desta unidade será o resíduo de vácuo da destilação (> 97%) e óleo decantado (OD) da unidade de FCC (< 3%). O OD tem caráter aromático e atua como um solvente dos asfaltenos, tornando a precipitação de *shot coke* mais controlada. O *shot coke* é um tipo indesejável de coque que tem elevada dureza e alta densidade e o mecanismo predominante de formação do *shot coke* é o de precipitação de asfaltenos. Existem refinarias que possuem unidade de desasfaltação e processam resíduo asfáltico (RASF) na carga da unidade de coqueamento retardado junto com OD e RV e essa composição de carga é conhecida como mistura tripla.

Na unidade de coqueamento retardado a maioria das correntes geradas que são enviadas para o Bloco de Enxofre tem origem no topo da fracionadora (ou torre combinada). Essas correntes deixam a torre em uma corrente única de gás e entram na seção de recuperação de gases. Nessa seção os gases passam pelo vaso de topo onde é gerada corrente de águas ácidas e depois são comprimidos e enviados para um vaso de alta pressão onde são separadas três fases: vapor, líquida e aquosa. A fase vapor contem gás combustível enriquecido com GLP e H<sub>2</sub>S. A fase líquida de hidrocarbonetos contem GLP e nafta leve e a fase aquosa é a corrente de águas ácidas que se junta com as correntes de águas ácidas do vaso de topo da torre fracionadora e do sistema de separação de água e óleo provenientes dos tambores de coque (*blowdown* da unidade).

A corrente da fase vapor passa por duas torres absorvedoras (primária e secundária) de modo a separar o gás combustível do GLP. O gás combustível sai pelo topo da torre absorvedora secundária enquanto que o GLP recuperado retorna ao vaso de alta pressão para ser incorporado à fase oleosa.

A corrente da fase oleosa é enviada para torres retificadoras (desetanizadora e debutanizadora) onde o GLP e nafta são separados. No topo da torre debutanizadora sai o GLP e do fundo da mesma torre sai a nafta. Do vaso de topo dessa torre desbutanizadora também é separada uma corrente de água ácida.

No esquema de refino proposto nesse estudo, a nafta leve gerada pode compor a carga do FCC ou do HDT de nafta de coqueamento, compondo o *pool* de gasolina ou nafta petroquímica. O teor de enxofre contido nessa fração só será transferido para o Bloco de Enxofre nesses processos a jusante. Na figura 4 está representado o sistema de compressão e recuperação de gases, também conhecido como área fria onde é possível identificar as correntes de Gás combustível, GLP e águas ácidas que são enviadas para o bloco de enxofre.



Figura 4. Sistema de Compressão e Recuperação de Gases (Área Fria).

As demais correntes geradas no processo de coqueamento retardado são: nafta pesada, gasóleo leve (GOL), gasóleo médio (GOM), gasóleo pesado (GOP) e coque. Com exceção do coque formado, essas correntes irão contribuir para o Bloco de Enxofre nos processos a jusante da UCR.

A corrente de nafta leve pode compor carga de uma unidade de FCC ou pode ser enviada para uma unidade de HDT de diesel, compondo o *pool* de óleo diesel. A nafta pesada pode ser enviada para o HDT de nafta de coqueamento, que vai especificar a nafta para compor o *pool* de gasolina ou de nafta petroquímica. No esquema de refino adotado, essa corrente é encaminhada para uma unidade de HDT de diesel. Assim, a contribuição da nafta pesada para o Bloco de Enxofre será contabilizada na unidade de hidrotratamento.

As correntes de gasóleo correspondem a aproximadamente 50% dos produtos gerados numa UCR. O gasóleo leve (GOL) e o gasóleo médio (GOM) normalmente são encaminhados para unidades de HDT de instáveis para compor o *pool* de diesel de uma refinaria. O gasóleo médio também pode ser incorporado ao gasóleo pesado (GOP). O gasóleo pesado pode ser utilizado como carga de FCC ou para produção de óleo combustível. No esquema de refino adotado para esse estudo o GOL e GOM serão enviados para a unidade de HDT de instáveis e o GOP será carga de FCC.

O coque produzido, de uma forma geral é função da qualidade da carga. Assim, quanto mais baixos teores de metais e enxofre, baixo resíduo de carbono e alta aromaticidade e quanto maior for a severidade do tambor (alta temperatura, pressão e razão de reciclo) melhor é a qualidade do coque e maior seu valor agregado. Neste estudo não é importante o tipo de coque formado, pois o teor de enxofre contido no coque está mais relacionado com o ao teor de enxofre da carga e não sendo muito afetado pelo tipo de coque.

# 2.2.3. CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO

O próximo processo do esquema de refino adotado para análise de contribuição de correntes para o Bloco de Enxofre é a unidade de craqueamento catalítico fluido (UFCC). A carga para esse processo são os gasóleos e para o esquema de refino adotado no estudo a carga composta será gasóleo pesado da destilação, gasóleo e nafta da UCR. O craqueamento catalítico fluido foi desenvolvido com o objetivo maximizar a produção de gasolina e GLP, porém é um processo que tem bastante flexibilidade operacional para atender à demanda do refino por meio de desenvolvimento de catalisadores e concepções de projeto básico. Um dos desafios do FCC no Brasil é aumentar a produção de frações médias com número de cetano adequado para compor o *pool* de diesel.

A UFCC é comumente dividida em quatro seções: seção de reação ou conversão, seção de gases de combustão, seção de fracionamento e seção de recuperação de gases (ou área fria). Assim como na UCR, é na seção de recuperação de gases do UFCC que são produzidas as correntes que serão cargas do bloco de enxofre.

O gás combustível tem origem no topo da torre absorvedora secundária e o GLP tem origem no topo da torre desbutanizadora. A UFCC é uma grande produtora de gás combustível devido às reações de craqueamento. As correntes de águas ácidas são geradas nos vasos de topo das torres fracionadoras, no vaso serparador do inter-estágio dos compressores, no vaso de alta pressão e no vaso de topo da torre debutanizadora. Uma característica da seção de topo da torre fracionadora é a formação de sais de amônio devido à conjunção de alta pressão parcial de amônia, cloreto e baixa temperatura. Estes depósitos podem afetar o fracionamento da torre e levar à corrosão. Para evitar o aparecimento destes sais , a temperatura de operação deve ser maior que a temperatura de deposição do sal. A injeção de água na linha de topo de vapor auxilia na remoção da amônia e cloretos do sistema, evitando que estes se formem nas linhas, trocadores e no compressor. A água injetada para esse fim é separada e enviada para as unidades de águas ácidas.

A nafta leve instabilizada é retirada no fundo da torre debutanizadora e parte dela é usada como fluido de absorção da torre absorvedora primária e o restante enviado para remoção de compostos sulfurados, que pode ser uma unidade de tratamento cáustico (UTC) ou uma unidade de hidrodessulfurização de nafta. Assim a contribuição para o Bloco de Enxofre da corrente de nafta gerada na UFCC será feita na quando esta corrente for tratada em uma unidade de HDS.

As demais correntes produzidas na UFCC são: nafta pesada craqueada, óleo leve de reciclo (LCO- *light cicle oil*), óleo decantado (OD) e coque. Com exceção do coque todas as correntes são separadas na torre fracionadora. Cabe também ressaltar que uma parte da corrente de nafta leve instabilizada também é gerada na torre fracionadora.

A corrente de nafta pesada pode ser utilizada com o refluxo circulante da torre fracionadora para preaquecer a carga da torre e reduzir a temperatura da região superior da torre, ou como refluxo de topo para controlar a temperatura de topo da torre. Em alguns casos a corrente de nafta pesada pode ou não passar for retificação lateral e compor carga das unidades de hidrodessulfurização e/ou hidrotratamento de diesel. Para esse estudo, de acordo com o esquema de refino adotado a nafta pesada irá compor carga das unidades de HDS e HDT de diesel.

O óleo leve de reciclo (LCO) possui faixa de destilação compatível com a do óleo diesel, todavia não possui todas as características desse derivado, como por exemplo, o número de cetano, que é baixo devido à presença de compostos aromáticos. Número de cetano é atribuído à facilidade com que o combustível diesel entra em ignição. Quanto maior o número de cetano, mais facilmente o diesel entra em ignição. Outro fator é a presença de olefinas que deixa a corrente instável devido à formação de gomas. Assim, é necessário que a corrente de LCO passe por uma unidade de hidrotatamento para ser armazenado como óleo diesel. Outra aplicação para o LCO é ser diluente de óleo combustível a fim de acertar a viscosidade e densidade. Para o estudo em questão o LCO será enviado para as unidades de hidrotratamento de diesel e uma parcela menor como diluente. Assim a contribuição do LCO para o Bloco de Enxofre será dada na unidade de HDT de disel.

O óleo decantado possui alto teor de aromáticos policondensados e finos de catalisador. As aplicações dessa corrente podem ser como diluente de oléo combustível, carga da unidade de coqueamento retardado ou vendido como resíduo aromático (RARO). O RARO é a matéria prima principal para a produção de negro de carbono ou negro de fumo, utilizado para fabricação de borrachas. No esquema de refino adotado para esse estudo o OD será usado para compor carga da UFCC, diluição para óleos combustíveis e RARO. Assim, a contribuição do OD para o Bloco de Enxofre só será percebida nas correntes geradas no FCC, pois o óleo combustível e o RARO não tem especificação para teor de enxofre, não passando por tratamentos que irão gerar carga para o bloco.

Durante a etapa de reação a carga se mistura ao catalisador em altas temperaturas e então ocorrem reações de craqueamento nos poros e o coque progressivamente é formado e depositado no catalisador até a sua desativação. Na sequência o catalisador gasto é transportado do vaso separador ao regenerador, onde é queimado, produzindo energia. O calor gerado pela queima do coque no regenerador é parcialmente utilizado no aquecimento do catalisador, elevando sua temperatura até 690 °C a 720 °C. A circulação do catalisador retira esta energia do regenerador e a utiliza para aquecer e vaporizar a carga, de modo a possibilitar e manter as reações de craqueamento. A energia gerada é usada para as reações de craqueamento, vaporização de carga, aquecimento do ar e correntes de saída, além de suprir perdas para o ambiente. O coque gerado na UFCC é função da demanda energética da unidade, assim o rendimento de coque é ajustado conforme necessidade do processo.

O coque depositado no catalisador contém enxofre, assim durante a etapa de regeneração, que é feita injeção de ar por meio de um soprador, o enxofre é levado a  $SO_x$ , aumentando as emissões da refinaria. Aditivos são utilizados de modo a diminuir as emissões desse poluente. O aditivo promove a oxidação de  $SO_2$  para  $SO_3$  no regenerador, seguido pela formação de sulfato metálico no aditivo se mantendo no poro do catalisador. No riser o sulfato é reduzido a  $H_2S$ , que segue junto com os produtos para a torre fracionadora e em seguida são enviados para o bloco de enxofre.

### 2.2.4. HIDROTRATAMENTO

Continuando a análise dos processos do esquema de refino proposto, têm-se as unidades de hidrodessulfurização e hidrotratamento. As correntes que compõem a carga dessas unidades reagem com hidrogênio, e o enxofre contido é transformado em H<sub>2</sub>S de acordo com a especificação exigida para o derivado. As unidades de coqueamento retardado e craqueamento catalítico transferem o enxofre presente nas suas cargas para a faixa de destilados médios, que são as cargas do HDT. Quanto maior a massa molar da carga de um HDT, maior é a quantidade de enxofre sob a forma cíclica, aumentando a dificuldade de remoção e por consequência maior é consumo de hidrogênio na unidade.

As unidades de hidrotratamento promovem reações por meio da ação de pressão, temperatura e catalisadores. Devido às restrições de enxofre nos combustíveis é possível observar o aumento da severidade dessas reações de hidrotratamento e consequentemente o aumento das vazões e teor de contaminantes para as unidades do bloco de enxofre.

O Brasil vem reduzindo o teor de enxofre no diesel e gasolina e com isso aumentando a capacidade de hidrotratamento nas refinarias. Além do teor de enxofre outras especificações relativas às características físico-químicas dos produtos vêm sendo aplicadas e com isso não só reações de hidrodessulfurização são desejas, mas também remoção de nitrogênio, saturação seletiva de olefinas e redução de aromáticos.

A indústria convencionou a indicar o teor de enxofre nos combustíveis pela denominação SX, onde o X representa o valor numérico da especificação de teor de enxofre na unidade mg/kg ou ppm. Assim, diesel S10 significa que o diesel contem 10 mg/kg de enxofre, ou seja 10 mg de enxofre em 1 kg de diesel. O mesmo vale para a gasolina S1800, que significa que essa gasolina contem 1800 mg de enxofre em 1 kg de gasolina.

No esquema de refino proposto são consideradas apenas unidades de hidrodessulfurização e hidrotratamento. As unidades de hidrodessulfurização têm como objetivo a remoção de enxofre das correntes de nafta de craqueamento, querosene e óleo diesel na forma de H<sub>2</sub>S. Essas unidades operam em condições de baixa severidade e, portanto as cargas devem possuir baixo teor de nitrogênio de modo a atender aos requisitos de cor e estabilidade à oxidação, e também pelo fato do nitrogênio básico desativar os sítios do catalisador. A nafta de craqueamento deve ser tratada numa unidade de HDS, pois as olefinas e aromáticos são hidrogenados seletivamente, mantendo a octanagem da nafta. Já as unidades de hidrotratamento além remover enxofre, tem como objetivo a remoção de outros heteroátomos (nitrogênio, oxigênio e metais) e hidrogenar olefinas e aromáticos. Assim, as unidades de HDT têm como cargas as correntes instáveis (nafta e diesel) das unidades de coqueamento retardado e craqueamento catalítico.

Para o esquema de refino adotado serão consideradas as seguintes unidades de hidrotratamento: HDS de QAV, HDS de nafta de craqueamento, HDT de nafta de coqueamento, HDS de diesel e HDT de diesel. As unidades de hidrotratamento são projetadas para atendimento da especificação desejada para o derivado, portanto a remoção de enxofre dos derivados será função das legislações vigentes do período de execução do projeto. Assim, cada unidade terá determinada remoção de enxofre, função do derivado a ser processado, gerando mais ou menos carga para as unidades do bloco de enxofre.

Ao longo do tempo as unidades foram sendo modificadas ou foram implantadas novas unidades para atendimento da qualidade do derivado. Portanto, a contribuição das unidades de hidrotratamento para o Bloco de Enxofre será maior que os outros processos e da mesma forma que as unidades de hidrorrefino se adequam às especificações dos combustíveis, as unidades do Bloco de Enxofre devem se adequar ao aumento de carga decorrente das especificações restritivas dos combustíveis.

As correntes geradas nas unidades de hidrotratamento que irão integrar a carga do Bloco de Enxofre são gás combustível e águas ácidas.

O gás combustível tem origem no vaso de topo das torres retificadoras dos derivados hidrotratados. Ao longo da campanha da unidade, o catalisador do hidrotratamento vai perdendo atividade e para manter as reações e consequentemente a qualidade dos derivados, faz-se necessário aumentar a temperatura de reação. Sabe-se que as reações de hidrodessulfurização e hidrocraqueamento são favorecidas com aumento da temperatura, portanto no final de campanha espera-se que a vazão de gás combustível e o teor de  $H_2S$  contido nesse gás aumentem em relação ao início da campanha. Para um mesmo tipo de carga, o teor de  $H_2S$  no gás combustível será maior quanto maior for a severidade das reações e/ ou as especificações do derivado a ser hidrotratado.

As correntes de águas ácidas são geradas nos vasos de topo das torres esgotadoras de Oxigênio, Secadoras, Retificadoras e nos vasos separadores de alta e média pressão. Esses vasos separadores coletam água injetada no efluente do reator com o intuito de evitar a formação de sais de amônia (sulfeto de amônia). As correntes de águas ácidas das unidades de hidrotratamento, pincipalmente as de HDT de diesel, possuem altos teores de H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub>, isso se deve à característica das cargas e severidade das reações para atender às especificações dos produtos.

Uma pequena parte do  $H_2S$  gerado pelas reações tende a se acumular no gás de reciclo, que é o  $H_2$  adicionado em excesso para garantir a alta pressão parcial de  $H_2$  no reator, necessária ao processo de hidrotratamento. Esse acúmulo de  $H_2S$  reduz a pressão parcial de  $H_2$ , diminuindo a conversão. Existem unidades que fazem a purga constante ou intermitente desse gás de reciclo para as unidades de tratamento com amina, porém existe o custo da perda de  $H_2$  para o gás combustível da refinaria. Nas unidades de hidrotratamento de diesel, em que o consumo de hidrogênio é muito alto, existe uma torre absorvedora de  $H_2S$  de alta pressão em que a corrente de gás de reciclo é tratada com amina. A amina rica em  $H_2S$  é enviada para a torre regeneradora de amina numa UTAMINA do Bloco de Enxofre onde as ligações entre amina e  $H_2S$  são desfeitas e então a amina pobre retorna para a unidade de HDT mantendo o circuito fechado do tratamento.

Atualmente, com base nas especificações e na demanda nacional de combustível, dentre as unidades de hidrorrefino, as unidades de hidrotatamento de diesel são as maiores provedoras de carga para as unidades do bloco de enxofre.

### 2.3. BLOCO DE ENXOFRE

Na sequência será descrito o percurso do enxofre dentro do bloco. Conforme já mencionado, as correntes de gás combustível e GLP são encaminhadas para as unidades de tratamento com aminas. Para a corrente de gás combustível o objetivo da unidade de tratamento com amina é remover o  $H_2S$  do gás combustível de modo que o gás tratado contenha no máximo 100 ppmv desse contaminante.

Nas unidades de hidrotramento, o teor de  $H_2S$  no gás combustível dependerá também do teor de nitrogênio das cargas dessas unidades e da severidade das reações, pois quanto mais NH<sub>3</sub> é formada no reator, mais H<sub>2</sub>S sairá na água ácida efluente desse processo e, portanto menos H<sub>2</sub>S no gás combustível. Havendo torre absorvedora de H<sub>2</sub>S do gás de reciclo na unidade de HDT, também terá menor o teor de H<sub>2</sub>S no gás combustível.

No quadro 2 é mostrada a concentração típica de  $H_2S$  e  $CO_2$  para o gás combustível nas unidades de conversão e hidrotratamento. As correntes de gás combustível da destilação nem sempre são enviadas para tratamento com aminas devido ao baixo teor de contaminantes.

	UFCC	UCR	HDR	
H <sub>2</sub> S, % mol	1 - 4	1 - 4	3 - 20	
CO <sub>2</sub> , % mol	0,4 - 2	0,5 - 2	-	
Fonte: ROSA (2008)				

Quadro 2. Concentração típica de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> no Gás Combustível nas unidades.

A corrente de GLP que vai para o tratamento com aminas, passa por uma torre de extração para remoção de H<sub>2</sub>S antes de ser encaminhada para a unidade de Tratamento Regenerativo (UTCR) para a remoção de mercaptanos. Não existe especificação para o teor de H<sub>2</sub>S no GLP, porém é possível atingir valores inferiores 200 ppmm de H<sub>2</sub>S. Portanto, o tratamento com aminas deve ser eficiente para reduzir o consumo de soda na UTCR. Dentre as unidades de hidrotratamento, somente o HCC irá produzir GLP. O GLP do HCC terá teor de H<sub>2</sub>S inferior ao GLP gerado nas unidades de conversão, pois esse processo já especifica o teor de enxofre dos derivados por meio de reações com catalisador e também absorção com amina. No quadro 3 são apresentadas as concentrações típicas de H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> e mercaptanos para o GLP nas unidades.
	Destilação	UFCC	UCR	HDR		
H <sub>2</sub> S, % m	0,5 - 2,5	0,6 - 1,5	3 -6	0,02/>2		
CO <sub>2</sub> , % m	0,1	Traços	Traços	-		
Mercaptanos,						
mg/kg	20 - 30	150 - 300	1000-2500			

Quadro 3. Concentração típica de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> no GLP nas unidades.

Fonte: ROSA (2008)

Conforme observado no quadro 3, o GLP possui mercaptanos, sendo necessário um tratamento adicional para remoção desses contaminantes e assim enquadrar a corrosividade do GLP. O tratamento para remoção de mercaptanos é o tratamento cáustico regenerativo. Este tratamento não é considerado parte do bloco de enxofre, pois o enxofre removido pela soda não é recuperado diretamente no bloco. Os mercaptanos reagem com a soda formando dissulfetos. A solução de soda é regenerada e retorna ao processo e a corrente contendo dissulfetos retorna para processos de conversão de modo que esses contaminantes sejam craqueados.

O H<sub>2</sub>S e outros compostos de caráter ácido, removidos do gás combustível, GLP e gás de reciclo, contidos nas correntes de amina rica são encaminhados para a torre regeneradora onde as ligações entre a amina e o H<sub>2</sub>S são revertidas por meio de adição de calor e os compostos ácidos são então liberados da solução. Assim o H<sub>2</sub>S que foi removido, deixa a unidade de amina numa corrente chamada gás ácido, que tem origem no topo da torre regeneradora e é encaminhado para uma unidade onde esse enxofre possa ser recuperado ou transformado em outro produto que não polua oa meio ambiente. No esquema de refino adotado, o processo considerado para tratar essa corrente é a unidade de recuperação de enxofre.

As correntes de águas ácidas, por sua vez são enviadas para tratamento em torres de retificação, onde os compostos ácidos são liberados da água ao deslocar o equilíbrio no sentido da fase vapor por meio do abaixamento da pressão e/ou do aumento da temperatura. A depender da configuração da unidade de tratamento podem existir uma ou duas torres de retificação. Em uma configuração com torre única, o gás ácido do topo da torre contem H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub> e esse tipo de gás só pode ser processado em unidades de recuperação de enxofre projetadas para processar gás contendo NH<sub>3</sub>. Quando a unidade possui duas torres de retificação, a primeira torre remove H<sub>2</sub>S e a segunda remove NH<sub>3</sub>. Assim, tem-se a segregação dos contaminantes em duas correntes: gás ácido e gás amoniacal. O gás ácido é

geralmente enviado para uma unidade de recuperação de enxofre. O gás amoniacal é enviado para o conversor de amônia ou para uma URE que seja projetada para processar gás amoniacal.

No esquema de refino adotado para esse estudo as correntes de águas ácidas tem origem nos processos de destilação, coqueamento retardado, craqueamento catalítico fluido e hidrotratamento. Numa refinaria ainda existem outras origens como correntes aquosas drenadas de tanques de armazenamento, vaso de *blowdown* de tochas, sistema de topo de torres regeneradoras de amina, vaso de knock out de gás combustível não tratado.

De acordo com o esquema de refino adotado para esse estudo a unidade de tratamento de águas ácidas terá duas torres devido ao elevador teor de nitrogênio nos petróleos processados. O objetivo dessa unidade é recuperar 90% do H<sub>2</sub>S contido na carga da primeira torre e na segunda torre remover a amônia de modo a especificar a água retificada para o teor de amônia requerido para o envio para Estação de Tratamentos de Despejos Industriais (ETDI). A corrente de gás ácido será enviada para URE e o gás amoniacal será enviado para o conversor de amônia.

No quadro 4 pode ser observada a concentração típica de  $H_2S$  e NH<sub>3</sub> nas correntes de águas ácidas geradas nas unidades (MICHELETO, 2010).

Quadro 4. Concentração típica de $\Pi_2$ 5 e $\Pi_1$ 3 has concentes de aguas actuas.					
	Destilação	UFCC	UCR	HDR	
H <sub>2</sub> S, ppm	300	4200	3100	13000	
NH <sub>3</sub> , ppm	350	5400	2900	25000	

Quadro 4. Concentração típica de H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub> nas correntes de águas ácidas.

As correntes de gás ácido são enviadas para unidades de recuperação de enxofre, onde o  $H_2S$  é convertido a enxofre elementar através do processo Claus modificado. O processo Claus modificado é considerado padrão para recuperação de enxofre das correntes de gases ácidos das refinarias. As correntes de gás ácido tem o  $H_2S$  como principal componente, sendo que também podem conter  $CO_2$  caso tenham origem em UFCC e UCR e podem conter amônia também. As UREs dita convencionais são as unidades que não estão adaptadas para receber mais do que 0,5%v de  $NH_3$  e, portanto não recebem gases de unidades de águas ácidas de apenas uma torre retificadora, uma vez que toda amônia retificada estará presente no gás ácido. Além de diminuir a capacidade para recuperar enxofre na unidade, a NH<sub>3</sub> também causaria entupimento por depósito de sais de amônio.

Nesse esquema de refino adotado a URE é convencional e possui três estágios catalíticos. Não possui pré-câmara e então o gás amoniacal da UTAA de duas torres é enviado para o conversor de amônia. O enxofre produzido na forma líquida é enviado para armazenamento em tanque. O enxofre pode ser comercializado na forma líquida, porém depende de logística de distribuição e assim pode ser solidificado na refinaria e comercializado sob a forma final de pedra (solidificação em piscinas), grânulos (por processos de pelotização ou hidrociclone), escamas ou flocos e pastilhas.

Segundo a resolução CONAMA 382/2006, a eficiência de recuperação esperada para s URES é 96%. Em algumas regiões a legislação exige uma maior eficiência de recuperação sendo necessário incluir outras tecnologias a jusante de uma URE ou tecnologias que substituem a URE para atender à exigência. Dependendo da demanda do mercado também é possível produzir ácido sulfúrico em vez de enxofre elementar. Duas empresas licenciadoras de tecnologia de produção de ácido sulfúrico são a Dupont STRATCO (SAR/SGR) e a Haldor Topsoe (SNOX). Na figura 5 está apresentado um esquema de bloco de enxofre.

Nenhum processo de recuperação de enxofre é 100% eficiente, assim o enxofre que não é recuperado deixa a unidade numa corrente chamada gás residual, que é enviada para um incinerador onde ocorre a oxidação desses compostos formando o  $SO_x$ . Os produtos gerados no incinerador são enviados para uma chaminé que tem altura suficiente para proporcionar uma dispersão adequada, de modo que esses poluentes não prejudiquem a qualidade do ar.



Figura 5. Representação de um Bloco de Enxofre.

#### 3. DESCRIÇÃO DO BLOCO DE ENXOFRE

Para melhor compreensão da influência da operação do Bloco de Enxofre nas emissões de  $SO_x$  de uma refinaria, será feita uma descrição detalhada dos processos de refino das unidades constituintes do bloco. As unidades que integram o Bloco de Enxofre do esquema de refino adotado são: unidades de tratamento com aminas (UTAMINA ), unidade de tratamento de águas ácidas (UTAA) e unidade de recuperação de enxofre (URE).

As unidades que integram o Bloco de Enxofre são enquadradas no grupo de tratamentos, mais especificamente tratamentos convencionais.

#### 3.1. UNIDADES DE TRATAMENTO COM AMINAS

As unidades de tratamento com Aminas são unidades que utilizam soluções de alcanolaminas para a remoção de componentes ácidos, principalmente H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, de correntes gasosas e líquidas de baixa densidade. O gás combustível que é tratado nessa unidade é normalmente usado nos fornos da refinaria para geração de energia térmica. De acordo com a resolução CONAMA 436/2011, o limite máximo de emissão de SO<sub>x</sub> nos gases exaustos dos fornos que utilizam gás combustível é de 70 mg/Nm<sup>3</sup> em base seca a 3% de oxigênio. A partir desse limite é que foi determinado o teor máximo de 100 ppmv de H<sub>2</sub>S no gás tratado das UTAMINAs. A emissão de SO<sub>x</sub> nos fornos pode ser calculada medindo continuamente a concentração na chaminé por meio de analisadores de SO<sub>x</sub> e O<sub>2</sub>, ou ainda através da medição de vazão do gás combustível e a análise do teor de enxofre contido no gás. Já a especificação de 200 ppm de H<sub>2</sub>S no GLP está pautada na redução do consumo de soda cáustica na UTCR, que garante a especificação de corrosividade desse derivado.

A natureza ácida dos compostos a serem removidos sugere um solvente de natureza básica. Para que o processo seja economicamente atrativo, a base escolhida deve ser forte suficiente para reagir com o contaminante, porém fraca o suficiente para reverter a reação (regeneração), possibilitando o reuso do solvente. Baseado nessas e outras premissas, o uso de solução de aminas é o estado da arte na remoção de compostos ácidos numa refinaria. As principais reações que ocorrem na fase aquosa entre a amina e os compostos ácidos são:

$$2 \operatorname{RNH}_2 + \operatorname{H}_2 S \leftrightarrows (\operatorname{RNH}_3)_2 S \tag{1}$$

 $(RNH_3)_2S + H_2S \leftrightarrows 2 RNH_3HS$ (2)

$$2 \operatorname{RNH}_2 + \operatorname{CO}_2 + \operatorname{H}_2 O \leftrightarrows (\operatorname{RNH}_3)_2 \operatorname{CO}_3$$
(3)

$$(\text{RNH}_3)_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrows 2 \text{ RNH}_3\text{HCO}_3 \tag{4}$$

$$2 \operatorname{RNH}_2 + \operatorname{CO}_2 \leftrightarrows \operatorname{RNHCOONH}_3 \mathrm{R}$$
(5)

As reações (1) são instantâneas; as reações (3) são lentas e a reação (5) apresenta velocidade moderada.

As etapas principais desse tratamento são: absorção (gases) ou extração (GLP) e a regeneração da solução de amina.

Na etapa de absorção ou extração, a corrente contendo os componentes ácidos é colocada em contato com a solução de amina praticamente isenta de compostos ácidos (amina pobre). E as correntes efluentes dessa etapa são o produto tratado e a solução de amina contendo os compostos ácidos (amina rica). As reações de absorção ou extração são favorecidas em pressões altas e baixa temperatura. A faixa operacional de pressão pode variar de pressões quase atmosféricas até aproximadamente 150kgf/cm<sup>2</sup> dependendo das condições disponíveis de processo. A temperatura de operação, no entanto, fica limitada na faixa da temperatura ambiente até cerca de 60°C, já que para temperaturas maiores a qualidade do produto tratado piora significativamente (ROSA, 2008).

Na etapa de regeneração, a solução de amina rica recebe calor e então as reações são revertidas, liberando os compostos ácidos da solução. As correntes efluentes dessa etapa são uma corrente de gases ácidos e a solução de amina contendo uma concentração bem baixa de compostos ácidos (amina pobre). Esta etapa é favorecida por baixa pressão e altas temperaturas. A pressão é limitada à pressão requerida no processo à jusante e a temperatura é limitada pela temperatura de degradação do solvente.

As concentrações de componentes ácidos na carga, passíveis de serem removidos pela solução de amina, podem variar numa faixa ampla. Quanto maior é a concentração desses componentes, mais economicamente atrativo é o processo. Em concentrações muito pequenas, outros processos passam a ser mais competitivos, tais como adsorção em sólidos.

O esquema do processo de tratamento com amina varia de acordo com a unidade geradora da carga. Para unidades que só produzem Gás Combustível, haverá apenas a torre

absorvedora de  $H_2S$ , conforme indicado na figura 6. Havendo produção de GLP deve-se ter uma torre extratora além da torre absorvedora para o tratamento dos gases e o sistema de regeneração da amina pode ser único, como pode ser observado na figura 7. Deve-se ter um vaso expansor de hidrocarbonetos a fim de reduzir a quantidade de hidrocarbonetos que foram carreados e/ou absorvidos ao longo ao tratamento evitando a ida destes para a unidade de recuperação de enxofre. Existem outros equipamentos destinados a eliminar impurezas das correntes, tais como vasos de lavagem, filtros e vasos com eliminadores de névoa.



Figura 6. Fluxograma de Processo para Tratamento de Gás Combustível numa UTAMINA.



Figura 7. Fluxograma de Processo para Tratamento de Gás Combustível e GLP numa UTAMINA.

Em refinarias construídas recentemente existe o conceito de central de regeneração, separando apenas as aminas "limpas" e "sujas". A sujeira contida na carga pode degradar a amina, aumentando o consumo desse reagente e assim, separando as aminas reduz o gasto com reposição. Aminas limpas são as aminas dos tratamentos de correntes oriundas de unidades de hidrotratamento. Aminas sujas são as aminas dos tratamentos de correntes oriundas de oriundas de unidades de craqueamento e coqueamento.

Fazendo o acompanhamento das principais variáveis é possível manter a eficiência do tratamento e dessa forma o gás combustível e GLP são especificados em relação ao teor de compostos ácidos. O gás combustível gerado é queimado nos fornos da refinaria e mantendo a especificação do gás garante-se que a emissão de SO<sub>x</sub> nos fornos não exceda os limites exigidos pela regulação.

O gás ácido gerado na unidade é encaminhado para a unidade de recuperação de enxofre. Quando o gás ácido não é enviado para URE, ele é enviado para tocha e dessa forma aumenta drasticamente a emissão de SO<sub>x</sub>. Portanto, o envio para tocha deve ser minimizado.

Vários tipos de aminas podem ser usados em solução aquosa para remoção de compostos ácidos, a de maior aplicação para as correntes geradas nos processos de refino e a dietanolamina (DEA). Essa realidade, entretanto, vem se modificando ao longo dos últimos anos, com uma participação crescente da utilização da metildietanolamina (MDEA) (ROSA, 2008). A monoetanolamina (MEA) é utilizada para remoção de CO<sub>2</sub> em plantas de geração de hidrogênio e para a remoção seletiva de H<sub>2</sub>S em presença de CO<sub>2</sub> de gases residuais de plantas de recuperação de remoção de enxofre é usada MDEA.

As unidades de conversão (UFCC e UCR) contém dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como contaminante, que pela característica ácida compete com o H<sub>2</sub>S nas reações de absorção com amina. Uma alternativa de modificação na UAMINA quando há aumento do teor de H<sub>2</sub>S na entrada do bloco de enxofre e não há folga na capacidade da unidade de recuperação de enxofre (URE) para absorver o aumento de carga é o uso de MDEA, que é uma amina seletiva para absorção de CO<sub>2</sub>. Usando uma amina seletiva para H<sub>2</sub>S, o CO<sub>2</sub> contido na carga não será absorvido, e assim o gás ácido que será enviado para URE não terá mais a contribuição desse contaminante, podendo aumentar o teor de H<sub>2</sub>S no mesmo gás ácido.

Principais variáveis do processo (SHEILAN et al, 2010)

#### • Concentração da solução de amina:

15%-25% peso de MEA

20%-30% peso de DEA

35%-45% peso de MDEA

O limite superior está associado ao tipo de material a ser usado na unidade. Nessa faixa é possível o uso de aço carbono em quase toda unidade.

## • Vazão de circulação de amina:

Essa variável está associada ao teor de contaminantes contido no gás que precisa ser removido. Vazões muito grandes elevam o custo de bombeamento, podendo também causar arraste de solução de amina no gás tratado, e vazões muito baixas prejudicam o tratamento.

### • Concentração de gases ácidos na amina rica:

Essa variável está relacionada com a capacidade da solução de amina de manter o gás ácido absorvido na solução nas condições da torre absorvedora e transportá-lo através do sistema até chegar ao sistema de regeneração. Em caso de concentrações muito altas, pode haver desprendimento dos compostos ácidos e ocorrer corrosão nas linhas.

# • Pressão de operação do vaso expansor de hidrocarbonetos:

Essa variável deve ser a menor possível para possibilitar a vaporização dos hidrocarbonetos solubilizados pela amina na Torre Absorvedora e ainda permitir o escoamento da solução de amina.

### • Carga térmica cedida ao sistema de regeneração:

A carga térmica é a principal variável para a regeneração da solução de amina, pois é o calor fornecido para reverter a reação entre a amina e os compostos ácidos. A fonte de calor geralmente é vapor de baixa pressão dessuperaquecido para o refervedor. A vazão de vapor é função da vazão de aminha rica a ser regenerada.

### • Pressão da torre regeneradora

Essa variável está relacionada à regeneração da solução de amina. Quanto menor a pressão na torre, mais facilmente a reação entre amina e os compostos ácidos é revertida. A

pressão no topo da torre define a temperatura do fundo da torre e essa temperatura também está relacionada à degradação da solução de amina.

### • Temperatura do vapor de aquecimento para refervedor

Essa variável está relacionada à degradação da solução de amina e ao processo corrosivo no refervedor. Para isso deve ser usado um controle para injeção de água na linha de vapor para mantê-lo dessuperaquecido.

#### • Temperatura da amina pobre

A temperatura da amina pobre deve ser maior que a temperatura de orvalho do gás para evitar a condensação de hidrocarbonetos. A presença de hidrocarbonetos líquidos acarreta a formação de espuma na torre, prejudicando a eficiência do tratamento.

É necessário manter essas variáveis dentro dos limites operacionais estabelecidos para que o gás tratado contenha no máximo 100 ppmv de H<sub>2</sub>S, mantendo a emissão nos fornos dentro limite estabelecido pelo órgão ambiental. Apesar do tratamento do GLP não ter um valor estabelecido é necessário que o tratamento esteja operando de forma eficaz, pois a amina que faz o tratamento está num sistema fechado e poderá ter a regeneração prejudicada, afetando toda a operação da unidade, além do fato de consumir menos soda no tratamento cáustico do GLP na UTCR. Para melhor gestão das emissões é feito o acompanhamento dos parâmetros operacionais de modo a atuar na causa da ineficiência da operação da unidade, diminuindo a possibilidade de falha e consequentemente o aumento das emissões nos fornos da refinaria.

# 3.2. UNIDADE DE TRATAMENTO DE ÁGUAS ÁCIDAS

O objetivo dessas unidades é a redução do teor de amônia  $(NH_3)$  e ácido sulfídrico  $(H_2S)$  das correntes de águas ácidas, permitindo assim seu reuso em outras unidades de processo ou seu descarte sem risco para o meio ambiente.

As correntes de águas ácidas são águas que tiveram contato íntimo com as correntes de processo. São geradas devido a injeção de água diretamente no processo ou pela condensação de vapor d'água também injetado no processo. A redução do teor de contaminantes é feita em torres retificadoras. O equilíbrio é deslocado no sentido da fase vapor, através do aumento de temperatura ou abaixamento da pressão parcial, liberando os contaminantes da água. Além de

 $H_2S$  e NH<sub>3</sub> as correntes de águas ácidas podem conter outros contaminantes tais como dióxido de carbono, fenóis, cloretos, cianetos, oxigênio e ácidos orgânicos. Apesar de serem chamadas "ácidas", por conta do tipo de contaminantes (acres ou azedos), o pH dessas correntes normalmente é maior que 7.0, sendo consideradas básicas.

As etapas desse processo são: condicionamento da carga, retificação dos contaminantes.

O condicionamento da carga consiste na remoção de hidrogênio, hidrocarbonetos leves arrastados e garantia da vazão e homogeneização dos contaminantes, uma vez que normalmente a unidade de tratamento de águas ácidas recebe correntes de mais de uma unidade de processo. A presença de hidrocarbonetos na carga provoca a formação de espuma na torre diminuindo a eficiência da mesma e o gás ácido além de ter menor teor de compostos ácidos pode conter hidrocarbonetos arrastados que também irá causar distúrbios nas unidades de processamento a jusante. O tipo de condicionamento da carga varia de acordo com as unidades produtoras, podendo ser um vaso de flash seguido de tanque atmosférico, apenas tanque pressurizado ou dois vasos de flash. Segundo Sharma e outros (2009) o esquema mais comumente adotado é o vaso de flash seguido por tanque API-650/620.

A retificação dos contaminantes é feita em torres de esgotamento, com injeção direta de vapor ou com uso de refervedores. Em ambas as maneiras, o vapor injetado ou gerado é o "solvente gasoso" que remove e transporta  $NH_3$  e  $H_2S$  da água aquecendo a carga até o ponto de bolha, revertendo as reações químicas e diminuindo a pressão parcial pelo excesso de vapor. (WEILAND, 2012)

Em relação à especificação das novas UTAAs de duas torres, a resolução CONAMA 382 de 2006 exige recuperação mínima de 90% de H<sub>2</sub>S (BRASIL, 2006). Essa resolução foi complementada pela resolução 436 de 2011 que engloba as unidades que foram construídas até 2007 (BRASIL, 2011). Porém, dependendo da saturação da bacia onde está situada a refinaria o órgão ambiental local pode exigir recuperações de H<sub>2</sub>S maiores.

É necessário definir estratégias para o tratamento das correntes de águas ácidas visando operação mais estável das unidades, confiabilidade dos equipamentos e tubulações e aumento de reuso da água retificada. Segregar as correntes de águas ácidas em função da concentração de contaminantes é uma prática que corrobora para esses fins, porém pode ser inviável por falta de espaço para tancagem. Outro ponto a se destacar é que enviando todas as

correntes de águas ácidas geradas para tanque único existe ganho em flexibilidade operacional em caso de parada de alguma unidade.

Outro tipo de configuração das UTAA's é em relação ao número de torres de retificação, havendo então unidades com uma, duas ou até três torres retificadoras. O número de torres retificadoras é função do teor de  $NH_3$  que pode ser enviado para a URE. O teor de amônia nas correntes de águas ácidas aumenta devido ao tipo de petróleo processado (teor de nitrogenados) e à severidade das reações de hidrotratamento. Quando a concentração de amônia no gás ácido for maior que 30% v não é possível enviar o gás para URE mesmo com pré-câmara, assim é necessário utilizar o esquema de duas torres e a jusante da UTAA é necessário ter um conversor de amônia para limitar a emissão de  $NO_x$ .

O gás amoniacal alimenta o forno conversor de amônia, equipamento projetado para garantir a destruição de  $NH_3$  e minimizar a emissão de  $NO_x$ . O conversor de amônia é um forno dividido em três seções: seção de redução, seção de resfriamento e seção de reoxidação. Na seção de redução é feito o controle para que a combustão seja substequiométrica. A temperatura do gás de combustão, gerado na seção de redução, é diminuída na seção de resfriamento e novamente oxidado na seção de reoxidação. O excesso de combustível na seção de redução e a baixa temperatura na seção de reoxidação minimizam a formação de  $NO_x$ . O teor de  $H_2S$  do gás amoniacal queimado no conversor de amônia deve ser baixo, para reduzir a emissão de  $SO_2$  para atmosfera. Isto é possível mediante a otimização da eficiência da torre esgotadora de  $H_2S$  (QUINLAN; HATI, 2010).

# 3.2.1. ESQUEMAS DE UTAAS

## 3.1.1.1 Unidades com uma torre retificadora

Na figura 8 é mostrado o fluxograma simplificado de uma unidade com uma torre retificadora.



Figura 8. Fluxograma simplificado de uma unidade com uma torre retificadora.

- ✓ Geram corrente única de gás ácido contendo NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S
- ✓ Recuperação de 99,9% de  $H_2S$

Produto de topo: Gás ácido rico em H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub>.

Produto de fundo: Água retificada.

Destino do produto de topo: URE com pré-câmara

Destino do produto de fundo: Água de lavagem para correntes de processo (reuso).

# 3.1.1.2 Unidades com duas torres retificadoras

Na figura 9 é mostrado o fluxograma simplificado de uma unidade com duas torres retificadoras.



Figura 9. Fluxograma simplificado de uma unidade com duas torres retificadoras.

### Características das unidades com duas torres retificadoras (BRITO et al, 2011):

- ✓ Geram duas correntes: gás ácido (contendo a maior parte do H₂S) e gás amoniacal (contendo a maior parte da amônia)
- ✓ Recuperação de H<sub>2</sub>S depende dos teores de contaminante: 90 97%
- ✓ Maiores teores de NH<sub>3</sub> ou menores razões H<sub>2</sub>S/NH<sub>3</sub> levam a recuperações menores

Produto de topo da primeira torre: Gás ácido rico em H<sub>2</sub>S

Produto de fundo da primeira torre: Carga da segunda torre

Produto de topo da segunda torre: Gás ácido rico em NH<sub>3</sub>

Produto de fundo da segunda torre: Água retificada

Destino do produto de topo da primeira torre: URE convencional ou URE com précâmara.

Destino do produto de topo da segunda torre: Conversor de amônia ou URE com précâmara.

Destino do produto de fundo da segunda torre: Água de lavagem para correntes de processo (reuso).

### 3.1.1.3 Unidades com duas torres retificadoras e uma torre absorvedora

Na figura 10 é mostrado o fluxograma simplificado de uma unidade com duas torres retificadoras e uma torre absorvedora.



Figura 10. Fluxograma simplificado de uma unidade com duas torres retificadoras e uma torre absorvedora.

# Características das unidades com duas torres retificadoras e uma torre absorvedora:

✓ Geram duas correntes: gás ácido (contendo a maior parte do  $H_2S$ ) e gás amoniacal (contendo a maior parte da amônia)

✓ Alta recuperação de  $H_2S$  (aproximadamente 99%)

Produto de topo da primeira torre: Gás ácido rico em H<sub>2</sub>S

Produto de fundo da primeira torre: Carga da segunda torre

Produto de topo da segunda torre: Gás ácido rico em NH3 e traços de H2S

Produto de fundo da segunda torre: Água retificada

Produto de topo da terceira torre: Gás ácido contendo NH3

Produto de fundo da terceira torre: Água ácida para tanque de carga

Destino do produto de topo da primeira torre: URE convencional ou URE com précâmara.

Destino do produto de topo da segunda torre: Alimentação de fundo da terceira torre.

Destino do produto de fundo da segunda torre: Uma parcela é alimentação de topo da terceira torre e o restante é água de lavagem para correntes de processo (reuso).

Destino do produto de topo da terceira torre: Conversor de amônia

Destino do produto de fundo da terceira torre: Água ácida para tanque de carga.

# Principais variáveis do processo:

Atuando nas principais variáveis é possível manter a eficiência do tratamento e dessa forma manter a especificação das correntes de gases ácidos para que as unidades de processamento a jusante das UTAAs mantenham sua eficiência, sendo fundamental para o controle das emissões.

## • Carga Térmica dos Refervedores

A carga térmica dos refervedores varia com a vazão de carga da torre, de acordo com uma razão entre as vazões. Essa variável está relacionada a eficiência de remoção de contaminantes.

## • Pressão das Torres

Em UTAAs de duas torres, a pressão da torre esgotadora de  $H_2S$  deve ser alta. O compromisso é com a separação  $H_2S/NH_3$ . Na segunda torre, ou em UTAAs com apenas uma torre, a pressão deve ser a mais baixa possível.

# • pH da Água Retificada

Essa variável está relacionada com a remoção de amônia da água retificada. A amônia não é removida em pH baixo.

## • Temperatura no topo das torres

Essa variável está relacionada à retificação da carga da torre. Temperaturas altas indicam que a retificação está alta. Na primeira torre pode ser usada para indicar que a torre "ferveu", havendo necessidade de desviar o gás de topo para tocha química, pois haverá passagem de NH<sub>3</sub> e água para URE.

Considerando a torre esgotadora de  $H_2S$  de uma unidade de tratamento de águas ácidas de duas torres, de forma geral, variações na vazão de carga constituem a principal fonte de distúrbio ao balanço de energia da coluna. Outras fontes de perturbação são alterações na temperatura ou na entalpia da carga. Se a temperatura da carga aumenta a uma vazão constante, menos calor é requerido do refervedor e mais refluxo é necessário para manter a qualidade do produto de topo. No caso de uma redução de vazão de carga à temperatura constante, menos carga térmica é necessária ao refervedor e menos refluxo é necessário para manter a manter o perfil de composição (SCHUBERT et al, 2011).

De acordo com a figura 11, é possível observar a curva de recuperação de  $H_2S$  e a recuperação de  $NH_3$ . Quando a recuperação de  $H_2S$  atinge aproximadamente 93% o comportamento que era linear crescente tende a ser assintótico e a recuperação de amônia começa aumentar rapidamente para a mesma carga térmica do refervedor. Devido ao aumento de carga térmica ocorre um aumento da temperatura de topo, indicando que a torre "ferveu". Um indicativo que a torre está próxima de atingir esse ponto é que as temperaturas de entrada e saída do refeverdor dessa torre se aproximam.



Figura 11. Curva típica de recuperação de H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub> no gás ácido em Torres Esgotadoras de H<sub>2</sub>S.

# • Temperatura no Vaso de topo das Torres

A temperatura no vaso está relacionada com a precipitação de sais no topo causando entupimento e corrosão no sistema de topo.

# • Diferença de Temperatura entre as correntes de entrada e saída do refervedor da Torre Esgotadora de H<sub>2</sub>S.

Um indicativo de que a primeira torre está operando com baixa eficiência é a alta diferença de temperatura entre a entrada e a saída do refervedor da torre esgotadora de  $H_2S$ , pois quanto menor o teor de contaminantes no líquido mais próximo da condição de equilíbrio líquido-vapor de substância pura, não havendo grande variação de temperatura entre entrada e saída. Assim é possível detectar o problema e tomar uma ação a fim de minimizar a emissão no conversor de amônia.

### 3.3. UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE

O objetivo dessa unidade é recuperar enxofre das correntes de gases ácidos que contem ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) em altas concentrações produzindo enxofre elementar. Conforme visto anteriormente as unidades produtoras de gases ácidos são as unidades de tratamento com aminas, unidades de tratamento de águas ácidas e unidades de tratamento de gás residual. Os efluentes gasosos dessa unidade são enviados para incinerador ou para unidade de tratamento de gás residual (UTGR).

O processo utilizado para a produção de enxofre elementar e consequentemente redução das emissões é o processo Claus modificado. A modificação ocorreu para aumentar a recuperação de enxofre e para adequar o processo às novas concentrações de  $H_2S$ . A figura Figura 1212 mostra o fluxograma de processo simplificado de uma URE



Figura 12. Fluxograma de processo simplificado de uma URE. Fonte: KNUST, 2013

O processo possui uma etapa térmica e uma etapa catalítica. Na etapa térmica ocorre a combustão parcial do  $H_2S$  mediante introdução de ar na câmara de combustão de modo que apenas um terço do  $H_2S$  reaja com o oxigênio e então o  $H_2S$  restante reage com o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) formado (reação de Claus).

$$H_2S + 3/2 O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O \tag{6}$$

$$H_2S + 1/2 SO_2 \rightarrow (3/2x)S_x + H_2O$$
 (7)

O processo completo é representado pela equação:

$$H_2S + 1/2 O_2 \iff SO_2 + H2O$$
(8)

Na etapa térmica ocorre em torno de 60% a 70% de conversão do  $H_2S$ . Esta etapa ocorre num forno e as temperaturas variam na faixa de 850°C -1250°C . O calor gerado pelas reações exotérmicas é recuperado enviando os gases efluentes do forno para uma caldeira havendo geração de vapor.

Na etapa catalítica a temperatura de operação é menor que 350°C, como pode ser observado na figura 13.



Figura 13. Conversão (%) e Equilíbrio de  $H_2S$  em função da temperatura. Fonte: SHEILAN el al, 2010.

Observa-se também o aumento da conversão na etapa catalíticabquando ocorre a diminuição da temperatura. Porém a temperatura de operação é limitada pela temperatura de fusão do enxofre (119°C).

Para aumentar a conversão de  $H_2S$  são usados resfriadores, reatores e aquecedores em série, que são chamados de conjuntos ou estágios catalíticos. Ao resfriar o gás, ocorre a condensação do enxofre formado, deslocando o equilíbrio no sentido dos produtos. Após a condensação do enxofre, o gás é reaquecido para evitar a condensação e deposição de enxofre elementar no leito catalítico, o que leva a perda da atividade catalítica no reator. A temperatura de orvalho aumenta como o aumento do teor de enxofre elementar, ou seja, à medida que aumenta a profundidade do reator aumenta o avanço reacional, aumentando o ponto de orvalho. Deve-se garantir então que a temperatura de entrada do gás nos reatores é sempre maior que o ponto de orvalho. Após passar pelos reaquecedores o gás é então enviado ao reator. O catalisador utilizado é alumina ativada. No primeiro reator é usado um leito catalítico de óxido de titânio (TiO<sub>3</sub>), pois no primeiro reator, além de converter H<sub>2</sub>S em enxofre elementar é necessário promover reações de hidrólise dos compostos COS e CS<sub>2</sub> aumentando assim a conversão de enxofre.

$$\cos + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2S \tag{9}$$

$$CS_2 + 2 H_2O \rightarrow CO_2 + 2 H_2S \tag{10}$$

As reações de hidrólise são favorecidas em temperaturas mais elevadas, por isso a temperatura de entrada do primeiro reator é mais alta. E nos demais reatores a temperatura pode ser menor para deslocar a reação no sentido dos produtos, uma vez que são reações exotérmicas.

Após o último estágio catalítico o gás efluente do condensador (gás residual) pode ser enviado para o incinerador ou para uma unidade tratamento de gás residual (UTGR).

O enxofre líquido produzido é enviado para tanque. As temperaturas de saída dos condensadores devem ser minimizadas para evitar ao máximo envio de enxofre (vapor) para o incinerador e são limitadas pela temperatura de solidificação do enxofre (119 °C).

A URE tem grande integração energética, pois vapor é gerado na caldeira recuperadora e é utilizado nos reaquecedores e nos condensadores, pode-se aquecer água de caldeira ou gerar vapor de baixa pressão.

A legislação exige que a recuperação mínima da URE de três estágios seja 96% durante todo o ciclo de vida útil da unidade (BRASIL, 2011). Com dois estágios catalíticos é possível obter até 96% de conversão de H<sub>2</sub>S, com três estágios catalíticos é possível obter até 98% de conversão de H<sub>2</sub>S. Até três estágios catalíticos o processo tem viabilidade econômica. A URE tem impacto direto na quantidade de SO<sub>x</sub> emitida pela refinaria e com a evolução da legislação ambiental esse processo passou a ser encarado como processo-chave para o tratamento de efluentes gasosos. Portanto é desejada alta eficiência operacional.

A composição do gás ácido é fundamental para o desempenho do processo, portanto devem-se evitar os contaminantes que causarão entupimento, corrosão, envenenamento do catalisador e falta de especificação do enxofre produzido, além de redução da capacidade da planta. Os principais contaminantes são amônia, hidrocarbonetos, nitrogênio e água.

Amônia e hidrocarbonetos consomem oxigênio destinado à conversão do  $H_2S$ , reduzindo a eficiência da unidade. Para a destruição de amônia é necessário temperaturas elevadas e quando não é possível atingir 1250°C a amônia irá para o gás residual aumentando a emissão de  $NO_x$  no incinerador. Também pode ocorrer a formação de sais de amônio causando entupimento e corrosão da unidade. Atualmente com o alto teor de nitrogênio no

petróleo processado no Brasil é necessário, em alguns casos, projetar câmaras de combustão com duas zonas para processar correntes de gases ácidos contendo até 30% v de amônia.

Hidrocarbonetos elevam a temperatura da câmara de combustão e levam à formação de  $CS_2$ . Hidrocarbonetos mais pesados necessitam de temperaturas muito altas para serem destruídos e a combustão incompleta gera fuligem, desativa o catalisador, aumenta perda de carga na unidade e contamina o enxofre produzido.

A presença de compostos inertes além de reduzir a capacidade da unidade, reduz também a temperatura da câmara de combustão e pressão parcial dos componentes modificando o equilíbrio das reações, reduzindo a eficiência de conversão.

#### Principais variáveis do processo:

#### • Razão Ar/Gás ácido

Pequenos desvios da razão  $H_2S/SO_2$  levam a grande perda de eficiência na recuperação de enxofre. Sendo assim, para controlar a queima de um terço do  $H_2S$  contido na carga deve-se ajustar a vazão de ar para que as reações na câmara de combustão ocorram obedecendo a razão  $H_2S/SO_2 = 2$ . No entanto, sabe-se que na carga dessa unidade existem outros componentes que também reagem com o ar, não sendo possível ajustar a vazão de ar automaticamente pela razão de vazão de gás ácido. Então é colocado um analisador de  $H_2S/SO_2$  na saída do último condensador de enxofre de modo a monitorar a razão e assim ajustar a vazão de ar.

Conclui-se que a presença de contaminantes acima dos limites permissíveis resulta na redução de eficiência e da continuidade operacional da URE, com implicações ambientais resultantes do aumento das emissões de SO<sub>x</sub>. Sendo então também de suma importância a eficiência operacional das unidades produtoras de gás ácido.

#### • Temperatura

As temperaturas são importantes para as reações e consequentemente a eficiência de recuperação de enxofre, sendo necessárias tanto temperaturas altas e moderadas para as reações e baixas temperaturas para condensação do enxofre elementar.

Devido ao aumento das exigências ambientais em todo mundo, uma variedade de processos para recuperação de gás residual vem sendo desenvolvida e oferecida comercialmente por licenciadores internacionais. Em função do grande número de unidades Claus existentes no mundo, a abordagem tecnológica mais comumente encontrada utiliza é uma combinação de URE com tecnologias que tem por objetivo superar a limitação termodinâmica deste processo e aumentar a recuperação total de enxofre. (BASTOS et al, 2015, p.5)

Para cada unidade pertencente ao Bloco de Enxofre existe um indicador de processo que é usado no cálculo da emissão de SO<sub>x</sub>. Para operação normal da UTAA, a emissão é feita pelo envio de enxofre para o Conversor via gás ácido. Já em caso de descontrole da UTAA a emissão será feita via tocha química. Para as UTAA's existe o indicador operacional das águas ácidas (IOAA) que avalia o desempenho da unidade tanto para emissões atmosféricas quanto para efluentes hídricos. O cálculo deste indicador envolve entre outros parâmetros a recuperação de H<sub>2</sub>S, desvio de gás ácido para tocha e gás amoniacal para tocha. A emissão nas UREs em operação normal é feita via gás residual, que é o enxofre não recuperado. Para as URE's existe o indicador de eficiência de recuperação de enxofre, que expressa a relação entre a quantidade de enxofre produzido e a quantidade de enxofre emitido, em relação à quantidade de enxofre na carga da unidade. A emissão nas UTAMINA s em operação normal é feita via queima de gás combustível nos fornos. Para as UTAMINA s ainda não foi implantado o indicador, mas a emissão é contabilizada pelo indicador de massa enviada para tocha.

#### 4. BALANÇO DE ENXOFRE NUMA REFINARIA

Antes de detalhar como foi feito o balanço de massa e suas premissas, serão abordadas as motivações das especificações dos combustíveis e seu histórico, visto serem elas as condições de contorno na saída da refinaria para as correntes que possuem enxofre.

## 4.1. ESPECIFICAÇÕES DOS DERIVADOS

Sabe-se que a qualidade dos combustíveis tem influência direta sobre as emissões ocasionadas pela sua utilização, envolvendo o uso adequado de motores ou a própria combustão. As emissões decorrentes do uso de óleo diesel como combustível são afetadas pelo teor de enxofre, massa específica, T90 (Temperatura na qual 90% do produto está vaporizado à pressão atmosférica), cinza, poliaromáticos e teor de biodiesel. O teor de enxofre nos combustíveis tem impacto em pelo menos dois poluentes atmosféricos regulados, que são o  $SO_x$  e o MP.

O enxofre tem um papel fundamental nas emissões de poluentes e na tecnologia de pós-tratamento de gases de combustão a ser adotada, pois este elemento pode causar resultados adversos em determinadas tecnologias, visto que envenena catalisadores dos sistemas de pós-combustão e pode degradar os filtros de material particulados. "A influência do teor de enxofre no MP é a geração de sulfatos durante a combustão não ideal, pois estes compostos são considerados os formadores da estrutura do MP". (CAPANA, 2008).

Para a diminuição e controle da emissão de poluentes atmosféricos e de ruído em todos os modelos de veículos automotores vendidos no território nacional, foi instituído em 1986 o Programa de Controle de Poluição do AR por Veículos Automotores (PROCONVE) e em 2003 o Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares (PROMOT).

O PROCONVE foi instituído pela Resolução nº 18 de 1986 e pela Lei nº 8.723, de outubro de 1993. Diversas resoluções adicionais editadas posteriormente e relacionadas no Anexo I da referida resolução estabeleceram diretrizes, prazos e padrões legais de emissão admissíveis para as diferentes categorias de veículos e motores nacionais e importados. (BRASIL, 2016)

Este programa foi elaborado com base na experiência internacional dos países desenvolvidos e exige que os veículos e motores novos atendam aos limites máximos de emissão em ensaios padronizados e com combustíveis de referência. O programa impõe ainda a certificação de protótipos e de veículos, autorização especial do órgão ambiental federal para uso de combustíveis alternativos, recolhimento e reparo dos veículos ou motores encontrados em desconformidade com a produção ou o projeto, e proíbe a comercialização dos modelos de veículos não homologados, segundo seus critérios (BRASIL, 2016).

O controle do programa é estabelecido de acordo com o tipo de veículo, sendo eles leves ou pesados. Veículo leve é um veículo rodoviário automotor de passageiros, de carga ou misto, com capacidade para transportar até 12 passageiros ou com massa igual ou inferior a 2800 kg. No Brasil, normalmente veículos leves possuem motor do ciclo Otto. Veículo pesado é aquele que transporta mais de 12 passageiros ou com massa superior a 2800 kg. No Brasil, veículos pesados normalmente possuem motores do ciclo diesel.

O Programa vem sendo implementado de forma progressiva e por meio de fases, que são definidas em conjunto com o setor automobilístico, produtores de combustíveis, órgãos ambientais e representantes da sociedade civil. No presente trabalho serão abordadas somente as fases relativas aos veículos leves e pesados. As fases de implementação são diferentes para veículos leves (Fases "L") e veículos pesados (Fase "P"). Segundo a Avaliação dos impactos econômicos e dos benefícios socioambientais da implantação das Fases do Proconve, a emissão de gases tóxicos por automóveis atualmente é 90% menor que a registrada em 1986, quando o PROCONVE foi criado. Só na região metropolitana de São Paulo, a liberação de monóxido de carbono na atmosfera foi reduzida em 60%.

A seguir é apresentado um resumo das fases do PROCONVE, desde a sua implantação até os dias atuais.

• Veículos leves: Fases "L":

<u>Fase L1 – (1988-1991)</u> – Nessa fase foram eliminados modelos de veículos mais poluentes e melhorados os modelos já em construção. Foram concebidas inovações tecnológicas para controle de emissões de poluentes como, por exemplo, reciclagem dos gases de escapamento. Nesse período, o teor de enxofre máximo permitido para a gasolina C era de 1500 mg/kg.

<u>Fase L2 – (1992-1996)</u> – A partir da Resolução CONAMA 18 de 1996 foram feitos investimentos para desenvolvimento de catalisadores e sistemas de injeção eletrônica para uso de etanol e conversores catalíticos. Nesse período, o teor de enxofre máximo permitido para a gasolina C continuava igual a 1500 mg/kg.

<u>Fase L3 – (1997-2004)</u> – Para atendimento à resolução CONAMA 15 de 1995, ocorreram reduções dos limites de emissão bastante significativas. Tecnologias para formação de misturas foram empregadas, assim como o controle eletrônico do motor. Nesse período, o teor de enxofre máximo permitido para a gasolina C baixou para 1000 mg/kg. <u>Fase L4 – (2005-2008)</u> – Como base na Resolução CONAMA 315 de 2002, nessa fase o foco foi a redução dos precursores de ozônio (hidrocarbonetos e  $NO_x$ ) e, para a viabilidade da redução desses poluentes, foram feitas otimizações na geometria da câmara de combustão e bicos de injeção, aumento da pressão da bomba injetora e injeção eletrônica. Nesse período, o teor de enxofre máximo permitido para a gasolina C continuou igual a 1000 mg/kg.

<u>Fase L5 – (2009-2013)</u> – O foco dessa fase foi o mesmo da L4 e as inovações tecnológicas também foram nos mesmos itens. Para emissões de hidrocarbonetos não-metano para os veículos leves do ciclo Otto, houve redução de 31%. As emissões de NO<sub>x</sub> para os veículos leves do ciclo Otto e Diesel foram respectivamente 48% e 42%. As emissões de aldeídos foram reduzidas em, aproximadamente, 67 % para os veículos do ciclo Otto. Nesse período, o teor de enxofre máximo permitido para a gasolina C era de 1000 mg/kg até 2010 e de 2011 a 2013 baixou para 800 mg/kg.

<u>Fase L6 – (A partir de 2013)</u> – O início dessa fase foi marcado com a aprovação da Resolução 415 do CONAMA de 2009. Também tem foco no desenvolvimento dos veículos e redução de emissões. A partir de 2014, o teor de enxofre máximo permitido para a gasolina C foi de 50 mg/kg para que, acrescida de outras especificações, pudessem ser atendidos os limites de emissão de HC (hidrocarbonetos) e de NO (monóxido de nitrogênio).

Em novembro de 2018, foi aprovada a Resolução do PROCONVE para controle das emissões de gases poluentes e de ruídos para veículos automotores leves, de passageiro e comerciais, novos e de uso rodoviário. Foram estabelecidas as Fases L7 e L8, baseadas nos parâmetros já estabelecidos pela legislação americana. A Fase L7 está prevista para 2021 e apresenta limites mais restritivos que a anterior. Também ficou estabelecido que os novos veículos devem atender aos novos limites por 160 mil quilômetros (o dobro da fase anterior). Nessa fase, começa-se a atuar sobre as emissões evaporativas durante o reabastecimento, pois estas são precursoras do ozônio troposférico. A Fase L8 está prevista para vigorar em 2025. Os limites e o cronograma propostos para as emissões de escapamento na Fase L8 diminuem a defasagem da legislação brasileira de emissões de veículos leves para apenas 3 anos em relação a dos EUA. Todavia, a durabilidade de emissões exigida (160 mil quilômetros) será menor que a exigida nos EUA (240 mil quilômetros).

A especificação da gasolina em 2018 no Brasil é compatível com o Tier 2 dos EUA (média 30 mg/kg de enxofre, máximo 80 mg/kg de enxofre), mas estaria defasada em relação ao Tier 3 (média 10 mg/kg de enxofre, máximo 30 mg/kg de enxofre), o que pode levar a

pressões para a redução do teor de enxofre para 2023. Tier é um padrão para emissão de motores dos veículos e requisitos de controle de enxofre na gasolina utilizado nos Estados Unidos. O padrão é revisado conforme as emissões se tornam mais restritivas, avançando a numeração.

• Veículos pesados: Fases "P":

<u>Fase P1 – (1989-1993)</u> – Nessa fase foram produzidos motores menos poluentes. Cabe ressaltar que nesse período não havia limites para poluentes gasosos e para MP.

<u>Fase P2 – (1994-1995)</u> – Nessa fase continuaram a ser produzidos motores menos poluentes. Nesse período continuou não havendo limites para poluentes gasosos e para MP.

<u>Fase P3 – (1996-1999)</u> – Nessa fase foram produzidos motores mais robustos, tanto para consumo de combustível quanto para a diminuição da emissão de NOx e MP. Esse desenvolvimento proporcionou uma redução de 43% na emissão de CO e 50% de emissão de HC.

<u>Fase P4 – (2000-2005)</u> – Nesse período foram reduzidos os limites de emissão impostos na fase anterior.

<u>Fase P5 – (2006-2008)</u> – Nesse período também houve redução dos limites de emissão de NO<sub>x</sub>, HC e MP, e continuou sem haver um limite específico para o teor de enxofre no combustível.

<u>Fases P6 e P7</u> – De acordo com a Resolução CONAMA 315 de 2002, essa fase deveria ser iniciada em 2009, tendo o mesmo objetivo da fase P5. A dificuldade para iniciar essa fase residiu no fato de que para o atendimento desses novos limites de emissão, os motores teriam que não só incorporar novas tecnologias como também utilizar um combustível com baixo teor de enxofre (50 mg/kg, S50). Porém, não houve regulação em tempo hábil pela ANP, que foi culpada pelo Ministério Público pela não realização desta fase. Assim, não foi possível a produção de combustível S50 para teste, atrasando então a produção de motores para que os veículos atendessem a Fase P6. Além do combustível teste também não havia um sistema de distribuição de ARLA32, fundamental para o funcionamento dos veículos com pós tratamento SCR (catalisador para redução de NO<sub>X</sub>). Dessa forma, a fase P6 foi cancelada e para compensar o atraso, foi firmado um Termo de Ajuste de Conduta (TAC) entre todos os órgãos envolvidos, no qual foram estabelecidas ações para a transição da Fase P5 para a Fase P7, cancelando então a fase P6. Uma dessas ações foi a substituição gradativa do diesel por versões com teores cada vez menores. Na Fase P6, o diesel interior seria substituído pelo S500 e o diesel metropolitano pelo diesel S50. Em decorrência do atraso de

sua implantação, a Fase P7 tem limites de emissão ainda mais rígidos e o teor de enxofre estabelecido para o diesel metropolitano é 10 ppm tendo seu início em 2012

Para os veículos pesados (Fases P) o PROCONVE tem como diretriz a legislação europeia, entretanto o CONAMA encontra-se bastante defasado. Os limites exigidos na fase atual (P7) equivalem aos da fase Euro V, que vigorou entre os anos 2008 e 2013.

No quadro 5 é mostrada a defasagem dos limites de emissões de MP entre o programa brasileiro e o programa europeu.

Quadro 5. Defasagem dos limites de emissões de MP entre o Programa Europeu e o Brasileiro.							
	g/kWh	1992	1995	2000	2005	2008	2012
		EURO I	EURO II	EURO III	EURO IV	EURO V	EURO VI
EUROPA	MP	0,36	0,15	<b>\</b> 0,1	0,02	0,02	0,01
						$\overline{}$	
BRASIL		FASE I-II	FASE IN	FASE IN	FASE P5	FASE P6	FASE P7
	MP	-	0,7/0,4	0,15	0,1	<del>0,02</del>	<b>A</b> <sub>0,02</sub>

Toda esta regulamentação teve como consequências a necessidade de adequação das plantas de refino nacionais, bem como da quantidade de frações produzidas. Em relação ao enxofre as mudanças foram significativas, levando até à definição recente do chamado Bloco de Enxofre nos esquemas de refino. No quadro 6 é mostrada a cronologia das especificações do teor de enxofre no óleo diesel, bem como a quantidade relativa média produzida a cada ano, e no quadro 7 é mostrada a cronologia das especificações do teor de enxofre na gasolina.

Para a composição dos volumes dos combustíveis produzidos foram consultados os dados referentes às vendas de combustíveis, divulgados pela ANP sob a forma de Boletins Gerenciais chamados "Abastecimento em Números". Nesse documento não há uma periodicidade definida e, portanto, os valores apresentados são valores médios.

Ano											
Teor de Enxofre (mg/kg)	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Diesel 2000	79%										
Diesel 1800		77%	72%	66%	50%	44%					
Diesel 500	21%	22%	27%	30%	44%	47%	81%	75%	70%	71%	69%
Diesel 50		1%	1%	4%	5%						
Diesel 10					1%	9%	19%	25%	30%	29%	31%

Quadro 6. Cronologia da produção e especificações do teor de enxofre (mg/kg) no óleo diesel.

Quadro 7. Cronologia das especificações do teor de enxofre (mg/kg) na gasolina.

	Teor de enxofre (mg/kg)					
Ano	1998	1999	2011	2014		
Gasolina C	1500	1000	800	50		

Fonte: http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1855-gasolina

A gasolina A é a gasolina sem a adição de álcool anidro, produzida em refinarias, formuladores ou centrais petroquímicas. A gasolina C é a gasolina A com adição de álcool anidro, sendo a gasolina fornecida pelos postos revendedores. Como o álcool é isento de enxofre, ao ser adicionado na gasolina irá ocorrer diluição e consequentemente o teor de enxofre reduz. Para o presente estudo será considerada a especificação da gasolina C, uma vez que nas refinarias a gasolina é especificada com tem teor de enxofre menor que o requerido para a gasolina A em virtude do risco de contaminação do produto durante o transporte até o destino final.

# 4.2. METODOLOGIA PARA A EXECUÇÃO DO BALANÇO DE ENXOFRE

- ✓ Determinação do esquema de refino com base na demanda nacional de derivados.
- ✓ Determinação do *blend* básico de petróleo a ser utilizado com base na produção nacional.
- ✓ Determinação da vazão do *blend* de petróleo a ser processado na unidade de destilação.
- ✓ Determinação das temperaturas de cortes dos produtos da Destilação.
- ✓ Uso do *software* BLEND-BR<sup>OT</sup> para obtenção de rendimentos e propriedades de mistura dos derivados da unidade Destilação.
- ✓ Determinação da distribuição das vazões dos produtos destilados entre as demais unidades integrantes do esquema de refino adotado, equacionando a capacidade máxima de cada unidade e a demanda nacional de derivados.

- ✓ Uso de planilhas para os cálculos das vazões totais e vazões de enxofre dos derivados. As planilhas são sequenciais e conectadas de modo a representar o esquema de refino adotado.
- ✓ Determinação dos rendimentos partir de correlações de Volk et al (2002) e teor de enxofre a partir de dados da literatura para os produtos gerados na UCR.
- ✓ Determinação das vazões de produtos com uso de rendimentos típicos da indústria e teor de enxofre com uso de correlações de Huling et al (1975) para os produtos gerados na UFCC.
- ✓ Determinação da remoção de enxofre das correntes de entrada de todos os processos Hidrotratamento tendo como condições de contorno as especificações vigentes dos combustíveis.
- ✓ Determinação das correntes de saída das unidades integrantes do Bloco de Enxofre tendo como condições de contorno as Resoluções CONAMA 382 e 436.
- ✓ Quantificação das emissões do Bloco de Enxofre tendo como condições de contorno as Resoluções CONAMA 382 e 436.
- ✓ Para dos cálculos dos estudos de caso podem ser considerados distúrbios operacionais onde as unidades não especificarão os produtos.

# 4.3. PREMISSAS DO BALANÇO DE ENXOFRE

Após determinar o esquema de refino deve-se escolher um *blend* típico de petróleo a ser processado, vazão da carga e quais serão os componentes do *pool* de derivados produzido, bem como a correspondente composição de enxofre.

A premissa de uma refinaria de médio porte com foco na produção de destilados médios foi a base da escolha do esquema de refino adotado. Uma vez que o objetivo de produção seja gasolina, querosene e óleo diesel e haverá o uso de petróleos nacionais, é necessário ter processos de conversão no esquema de refino para aumentar os rendimentos desses derivados. Assim, é adotada uma distribuição otimizada dos produtos da destilação entre as unidades de conversão de acordo com as propriedades necessárias para a carga das unidades e produção dos derivados, apresentada no capítulo 3. Após a unidades de conversão existem as unidades de hidrotratamento, que removem enxofre das correntes além de promoverem outras reações para conferir as propriedades necessárias ao corte. A jusante dos processos de conversão e de hidrotratamento é feita a combinação de correntes com o objetivo de atender simultaneamente qualidade e volume demandado de cada derivado.

As diversas hipóteses usadas para a realização do balanço do enxofre ao longo do esquema de refino são apresentadas a seguir, visando permitir o entendimento do esquema de cálculo adotado para obtenção dos resultados apresentados no capítulo 5.

# 4.3.1. PETRÓLEO

Numa refinaria de petróleo normalmente é processada uma mistura de óleos. A escolha do elenco de petróleos é baseada na associação dos seguintes fatores: disponibilidade de unidades e sistemas existentes da refinaria, restrições operacionais, mercado a ser atendido, projeção dos preços, oportunidades comerciais, disponibilidade de petróleos, recursos para movimentação de petróleos e derivados, possíveis gargalos operacionais e variação de estoques.

Para calibração da estrutura de balanço adotada, será considerada uma mistura típica de petróleos processada no Brasil no ano de 2018, contendo petróleos nacionais e importados. Este *blend* básico possui °API 27, ou seja, uma mistura considerada de média densidade, e tem 0,5% m de enxofre, ou seja, baixo teor de enxofre.

A seguir são apresentadas as premissas para o balanço de enxofre nos processos de refino considerados relevantes para o objetivo de acompanhar o enxofre ao longo da planta de refino. Estes processos e a sua interligação foram mostrados no esquema na figura 14 do Capítulo 2, e para facilitar a leitura, essa figura é reapresentada a seguir.



Figura 14. Esquema de Refino Adotado (simplificado).

Definida a mistura de petróleo padrão será então feita uma validação do modelo proposto para o balanço de enxofre no esquema de refino através da comparação de seus resultados com dados industriais. A vazão de processamento adotada é de 24000 m<sup>3</sup>/d (ou 720 Mm<sup>3</sup>/m), vazão típica de uma refinaria de porte médio do esquema de refino nacional.

Para o cálculo dos produtos da destilação foi utilizado o simulador BLEND-BR<sup>OT</sup> (XAVIER e BOAVENTURA, 2010), ferramenta proprietária da PETROBRAS, que é um sistema computacional integrado a um banco de dados de petróleos que realiza simulações baseadas em correlações proprietárias, curvas de pontos de ebulição verdadeiros (PEV) ou de cortes reais de destilação, para obter rendimentos e propriedades de mistura de petróleo e derivados. Os cortes aqui adotados são definidos por temperaturas típicas da indústria, apresentadas na tabela 2 a seguir. No presente trabalho, as propriedades de interesse são os rendimentos dos cortes, massa específica dos cortes, e teor de enxofre e de nitrogênio total nos cortes, cujas respectivas linhas encontram-se marcadas na tabela.

Embora o foco do estudo seja o teor de enxofre, é necessário também conhecer o teor de nitrogênio nas frações geradas na destilação (GLP, nafta, querosene, diesel leve, diesel pesado, gasóleo leve de vácuo, gasóleo pesado de vácuo e resíduo de vácuo), uma vez que ocorrem reações em que o nitrogênio é convertido em amônia e este componente tem preferência pela fase aquosa. Weiland, Hatcher e Jones (2013, p.1) afirmam que amônia e sulfeto de hidrogênio tem praticamente solubilidade ilimitada quando juntos em solução

aquosa. Assim, quando a amônia migra para fase aquosa, carrega consigo o equivalente em vazão molar de  $H_2S$ . A partir dessa informação que é possível prever a composição de água ácida, bem como valores para vazão de água de lavagem dos gases, como será visto adiante.

Os resultados da simulação, para a vazão de 24000 m<sup>3</sup>/d do *blend* padrão de petróleo adotado no presente trabalho com <sup>o</sup>API 27, obtidos no sistema computacional BLEND-BR<sup>OT</sup> podem ser observados na tabela 2 a seguir.

1								
Propriedade	Diesel Leve	Diesel Pesado	GLP	GOL	GOP	Nafta	QAV	RV
Ponto inicial de ebulição (PIE) / °C	230	320	-43	400	480	20	170	550
Ponto final de ebulição (PFE) / °C	320	400	20	480	550	170	230	1000
Rendimento (massa) / %m/m	13,19	13,01	0,64	14,98	12,19	12,08	7,64	26,22
Rendimento (volume) / %v/v	13,79	12,92	1,06	14,35	11,43	14,87	8,39	23,06
Vazão volumétrica (m³/d)	3309	3101	254	3445	2744	3568	2014	5534
Densidade API / adm.	33,32	24,98	130,23	19,37	16,16	69,61	41,75	6,91
Densidade 15°C/15°C / adm.	0,859	0,904	0,541	0,938	0,958	0,704	0,817	1,022
Enxofre total / %m/m	0,240	0,471	0,000	0,528	0,680	0,013	0,084	0,838
Nitrogênio total / Fração mássica	1,14E-04	1,27E-03	1,00E-26	2,45E-03	3,90E-03	2,73E-07	1,99E-06	9,26E-03

Tabela 2. Propriedades dos cortes da destilação do *blend* padrão calculadas no BLEND-BR<sup>OT</sup>.

O rendimento de cada fração aqui determinados são usados para definir as relações mássicas entre a alimentação do bloco de destilação e as frações produzidas, com os respectivos teores de enxofre. Exceto pelo resíduo de vácuo que parte dele é destinada para óleo combustível e asfalto, os cortes gerados serão utilizados como carga dos processos a jusante. A corrente de GLP irá diretamente para a UTAMINA, unidade integrante do Bloco de Enxofre.

#### 4.3.3. COQUEAMENTO RETARDADO

No processo de coqueamento retardado ocorre a conversão térmica de resíduos de petróleo. Esse processo permite aumentar a produção de diesel de uma refinaria que processa petróleos mais pesados, onde somente a destilação não atenderia à demanda do derivado. Os produtos gerados no coqueamento retardado são: gás combustível, GLP, nafta leve, nafta pesada, gasóleo leve, gasóleo pesado e coque.

Os rendimentos da unidade de coqueamento retardado (UCR) podem ser calculados a partir de correlações lineares de autoria de Volk et al (2002). As equações foram desenvolvidas pela Universidade de Tulsa com o patrocínio de uma agência do governo dos Estados Unidos. Estas correlações são função do percentual mássico do micro resíduo de

carbono<sup>3</sup> da carga, pressão, temperatura e velocidade espacial no tambor de coque. Segundo Muñoz et al (2013), as correlações de Volk et al, que são apresentadas a seguir, se mostraram com maior acurácia para a predição de rendimentos do processo de coqueamento retardado quando comparadas a outras opções existentes na literatura.

$$L(quido (\% massa) = -1,1139MCR + 0,0419T - 0,2897P + 1103,08LSV + 41,59 (11)$$

$$Coque (\% massa) = 0.9407 MCR - 0.0609T + 0.1529P - 319.759 LSV + 65.075$$
(12)

$$Gás (\% massa) = 0,1729MCR + 0,0191T + 0,13646P - 786,319LSV - 6,762$$
(13)

$$Nafta (\% massa) = -0.3086MCR + 0.0137T + 0.1571P - 819.63LSV + 16.461$$
(14)

$$Diesel(\%massa) = -0.3339MCR - 0.02635T - 0.0392P + 70.957LSV + 50.452$$
(15)

$$Gas \acute{o} leo (\% massa) = -0.4714 MCR + 0.0546T - 0.4076P + 1851.76 LSV - 25.315(16)$$

Nas equações (1) a (6) P representa a pressão no reator, expressa em psia, T a temperatura do reator, representada em °F, MCR é micro resíduo de carbono<sup>3</sup> representado em % massa e LSV a velocidade espacial do líquido no reator em expressa em min<sup>-1</sup>.

Volk et al (2002) mostram a necessidade de corrigir os resultados das correlações anteriores para aplicação industrial, uma vez que os rendimentos das correntes líquidas obtidas no microreator são muito menores que os obtidos na indústria. A seguir são apresentadas as correções necessárias (Volk et al, 2002), nas quais Líquido\* representa o percentual de líquido obtido na indústria e Líquido o percentual obtido na equação (11), Coque\* representa o percentual de coque obtido na indústria e Coque o percentual obtido na equação (12), Gás\* representa o percentual de gás obtido na indústria e Gás o percentual obtido na equação (13), Nafta\* representa o percentual de nafta obtido na indústria e nafta o percentual obtido na equação (14), Diesel\* representa o percentual de diesel obtido na

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> É o percentual mássico de carbono resultante da pirólise do combustível e a vaporização dos produtos formados sob atmosfera inerte, em condições controladas de temperatura. A quantidade de material carbonáceo residual é medida em termos do percentual em massa do resíduo em relação à da amostra

indústria e Diesel o percentual obtido na equação (15) e Gasóleo\* representa o percentual de gasóleo obtido na indústria e Gasóleo o percentual obtido na equação (16).

$$Coque^*(\%massa) = 0.91 Coque$$
(17)

$$G\acute{a}s^*(\% massa) = 0,82 G\acute{a}s \tag{18}$$

$$L(quido^* (\%massa) = 100 - (Coque^* - G\acute{a}s^*)$$
<sup>(19)</sup>

$$Gasolina^{*}(\%massa) = 0,75 \ Gasolina \ \left(\frac{Liquido^{*}}{Liquido}\right)$$
(20)

$$Diesel^{*}(\%massa) = 0,90 \ Diesel\left(\frac{Liquido^{*}}{Liquido}\right)$$
(21)

$$Gas \acute{o}leo^* (\%massa) = L\acute{i}quido^* - (Gasolina^* + Diesel^*)$$
(22)

GARY e KAISER (2007) propõem a distribuição típica de enxofre e nitrogênio nos produtos gerados na UCR, apresentada na tabela 3, que será adotada no presente trabalho.

Corrente	Enxofre (% massa)	Nitrogênio (% massa)
Gás	30,0	-
Nafta Leve	1,7	-
Nafta Pesada	3,3	1,0
Gasóleo Leve	15,4	2,0
Gasóleo Pesado	19,6	22,0
Coque	30,0	75,0
Eantas (CADV	LU HANDWERK C E	VAICED M L 2007)

Tabela 3. Distribuição típica de Enxofre e Nitrogênio nos produtos gerados na UCR.

Fonte: (GARY, J.H., HANDWERK, G. E., KAISER M.J, 2007).

Os rendimentos das correntes geradas na UCR foram calculadas considerando pressão no reator de 31,3 psia, temperatura no reator de 900°F, microresíduo de carbono de 16,32% massa e LSV de 0,002 min<sup>-1</sup>. Esses dados são valores típicos da indústria e são valores fixos para os cálculos feitos no decorrer do trabalho. Portanto para qualquer vazão utilizada como carga da UCR não haverá variação dos rendimentos das correntes, uma vez que as condições de operação estão fixas. Na tabela 4 estão apresentados os percentuais de rendimentos mássicos e mássicos industriais das corrrentes geradas na UCR. A corrente gasosa compreende ao gás combustível e GLP, a corrente líquida é composta pelas correntes de nafta, diesel e gasóleo.

Correntes	Redimentos					
	% massa	% massa Indústria				
Líquido =	53,89	59,53				
Coque =	29,87	27,18				
Gás =	16,21	13,29				
Nafta =	27,28	28,63				
Diesel =	20,16	20,04				
Gasóleo =	6,44	10,86				

Tabela 4. Percentuais de rendimentos mássicos e mássicos industriais das correntes geradas na UCR.

Os resultados obtidos dos cálculos dos rendimentos das correntes geradas na UCR e os respectivos teores de enxofre serão utilizados para o balanço de massa de enxofre para as seguintes unidades: UFCC (nafta e gasóleo), HDT de Nafta de Coqueamento (nafta) e HDT de diesel (nafta e gasóleo) e UTAMINA (gás).

Para determinação da corrente de águas ácidas, gerada na lavagem dos gases deste processo, que vai para o respectivo processo de tratamento no Bloco de Enxofre, foram usados dados industriais típicos conforme mostrado no quadro 4 do capítulo 2, pois não existem dados ou critérios padronizados na literatura para determinação do volume de água usado, bem como outras aplicações que necessitam utilização de água gerando águas ácidas.

# 4.3.4. CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

No processo de craqueamento catalítico a carga entra em contato com o catalisador em elevadas temperaturas, ocorrendo cisões que geram uma mistura de hidrocarbonetos mais leves. Essa unidade de conversão tem como objetivo maior aumentar os rendimentos de gasolina e GLP numa refinaria.

Os rendimentos do processo são baseados em dados apresentados por ABADIE e PASSOS (2016) reproduzidos na tabela 5 a seguir. Na ausência de dados mais detalhados, os valores máximos citados foram os adotados no presente trabalho.

	Rendimento em % mássico					
Produtos	Máxima produção de GLP	Máxima produção de Nafta				
Gás Combustível	8,04	4,30				
GLP	24,00	17,90				
Nafta de Craqueamento	44,21	53,70				
LCO (Light Cicle Oil)	10,25	11,70				
OD (Óleo Decantado)	6,70	6,00				
Coque	6,80	6,40				

Tabela 5. Rendimento mássico (%) dos produtos da UFCC.

Fonte: Apostila de Craqueamento Catalítico Fluido do Curso de Formação em Engenharia de Processamento.

Para o balanço de massa de enxofre será considerada a configuração de máxima produção de nafta, uma vez que a premissa do esquema de refino adotado é a maximização de destilados médios.

A distribuição de enxofre nas correntes produzidas no FCC é calculada com base em correlações contidas no artigo Feed-Sulfur in FCC product (HULING et al, 1975).

Pelo mesmo motivo da UCR, a determinação da corrente de águas ácidas gerada nesse processo, também será determinada usando dados industriais típicos conforme mostrado no quadro 4 do capítulo 2.

As correntes geradas na UFCC serão enviadas para a UCR (OD), HDS de Nafta de Craqueamento (nafta), HDS de diesel (nafta e LCO), HDT de diesel (nafta e LCO), UTAMINA (gás combustível e GLP) e UTAA (águas ácidas).

# 4.3.5. HIDROTRATAMENTOS

Nos processos de hidrotratamento a corrente de derivado é tratada com hidrogênio com objetivo de melhorar a qualidade dos produtos, através da remoção de olefinas, aromáticos, compostos sulfurados e nitrogenados. No quadro 4 são mostrados os efeitos de cada contaminante nos derivados.
COMPOSTOS	EFEITOS NEGATIVOS				
Sulfurados	Corrosão e poluição (emissão de SOx )				
	Envenenamento de catalisadores, incluindo catalisadores automotivos (metais)				
Nitrogenados	Instabilidade dos produtos: cor, goma, etc.				
	Envenenamento de catalisadores ácidos e metálicos da Reforma Catalítica, FCC e HCC				
Oxigenados	Acidez e corrosividade				
Organo-metálicos	Envenenamento de catalisadores - Composto de Fe, Ni, Cu, V, Na, Si, metais pesados				
Olefinas e diolefinas	Instabilidades de produtos				
Aromáticos e poliaromáticos	Excessiva formação de coque				
	Fuligem				
	Restrições ambientais / saúde (gasolina)				
	Redução do número de cetano do óleo diesel				
Asfaltenos e resíduos	Cor nos produtos (parafinas, por ex.) Desativação de catalisadores				

Quadro 8. Efeitos de contaminantes nos derivados.

Os produtos hidrotratados podem ter faixas de destilação próximas às cargas correspondentes ou podem ser mais leves do que essas, dependendo da severidade do processo. A severidade é definida pela temperatura de operação, pressão parcial de hidrogênio e velocidade espacial do reator (tempo de contato da carga com o hidrogênio). Quanto maior a temperatura e pressão parcial de hidrogênio e menor a velocidade espacial, maior a severidade. Cada unidade tem a severidade definida de acordo com a carga a ser processada e especificação do produto final.

De acordo com o modelo geral do esquema de refino adotado (figura 2), são consideradas quatro unidades de hidrotratamento: HDS de QAV, HDS de nafta de craqueamento, HDT de nafta de coqueamento, HDS de diesel e HDT de diesel.

Nas unidades de Hidrotratamento que produzem combustíveis de baixo teor de enxofre, é tipicamente considerado que todo enxofre contido na carga é transformado em sulfeto de hidrogênio.

Nas unidades de hidrotratamento, o sulfeto de hidrogênio formado se distribui nas correntes de gás de reciclo, gás combustível e água ácida. No presente trabalho não é feita

uma simulação rigorosa para explorar a geração de leves que formam a corrente de gás combustível, pois o foco deste trabalho é o balanço de enxofre, e o enxofre removido nas unidades de hidrotratamento está relacionado ao derivado hidrotratado não necessitando a determinação precisa da vazão de gás formada pelo craqueamento das moléculas. Para unidades com maior severidade (HDT e HDS de diesel) será admitido que 0,9% da vazão mássica do derivado é craqueada, gerando gás combustível, para as HDS de nafta será admitido que 0,2% da vazão mássica do derivado é craqueada, gerando gás combustível e para a HDS de QAV 0,1% da vazão mássica do derivado é craqueada, gerando gás combustível.

Nos cálculos do presente trabalho, não é considerada a contribuição segregada entre gás de reciclo e gás combustível, uma vez que isto não altera a análise do problema pois o sulfeto de hidrogênio contido nas duas correntes seria capturado pela amina na mesma unidade. Portanto, será considerado que todo sulfeto de hidrogênio formado estará contido no gás combustível.

Para a geração de águas ácidas nas unidades de hidrotratamento, é importante ressaltar o alto teor de nitrogênio nos petróleos processados no Brasil e a severidades das unidades de HDT. Durante as reações nessas unidades, o nitrogênio reage formando amônia. A amônia por sua vez é ávida por água e somando a isso existem outras espécies de contaminantes que combinam com a amônia, formando sais de amônio que, em temperaturas inferiores a 140°C, precipitam, entupindo e corroendo as unidades. Para evitar esse tipo de problema são feitas injeções de água no efluente do reator, ao longo da bateria de trocadores que resfriam os efluentes, a fim de solubilizar esses sais. Portanto será adotado um critério para injeção de água de modo que a solução resultante dessa injeção contenha 4,0% m de sais de amônio. Como o foco deste trabalho é o enxofre, será considerado que o sal majoritariamente formado é o bissulfeto de amônio (NH<sub>4</sub>HS). Dessa forma, pelas reações sabe-se que 1 mol de amônia reage com 1 mol de sulfeto de hidrogênio:

$$NH_3 + H_2S \rightarrow NH_4HS$$
 (23)

O teor de nitrogênio removido é função da severidade da operação das unidades e/ou da especificação do derivado, consequentemente cada unidade tem um valor para a remoção

de nitrogênio. Nas unidades de hidrotratamento, considera-se que todo nitrogênio que é removido, é transformado em NH<sub>3</sub>.

#### 4.1.1.1 HDS de QAV

Para a unidade de HDS de QAV a carga considerada será nafta pesada da destilação. O objetivo dessa unidade é produzir querosene para aviação civil (QAV-1). O hidrotratamento de querosene visa redução de cor, melhoria da estabilidade à oxidação (HDN e HDA principalmente), adequação do ponto de fuligem (HDA) e redução do teor de enxofre (HDS). Para o balanço de massa será considerada como especificação de enxofre total de 0,15% massa para o QAV-1 (corrente de saída da unidade). Então o enxofre removido é calculado pela diferença entre o teor de enxofre na corrente de entrada e a especificação adotada para a saída. Não existe especificação para o valor de nitrogênio contido no produto hidrotratado, porém existem especificações que estão relacionadas à presença de nitrogênio como Delta Cor. Tipicamente, as unidades são projetadas para remoção de aproximadamente 80% do nitrogênio contido na carga. Portanto, para a determinação da corrente de água ácida gerada na HDS de QAV será considerado que 80% do nitrogênio é removido nessa unidade.

#### 4.1.1.2 HDS de nafta de craqueamento

A unidade de HDS de nafta de craqueamento trata nafta oriunda da unidade de craqueamento catalítico fluido.

A nafta de craqueamento hidrotratada vai compor o *pool* de gasolina, logo o percentual de enxofre na corrente de nafta de craqueamento hidrotratada (saída da unidade) será da especificação requerida para a gasolina no ano avaliado. Assim, o enxofre e nitrogênio removidos deixam a unidade na corrente de água ácida e o enxofre que não migrou para a fase aquosa irá sair na corrente de gás combustível.

#### 4.1.1.3 HDT de nafta de coqueamento

A unidade de HDT de nafta de coqueamento terá como carga a nafta leve da destilação e a nafta leve produzida na unidade de coqueamento retardado. O percentual de remoção de nitrogênio é de 80%. A nafta de coqueamento hidrotratada pode vir a compor o *pool* de nafta petroquímica, de QAV, de Diesel S500 e de gasolina, pois a especificação do teor de enxofre para naftas são mais restritivas que as especificações do diesel S500 e QAV. Desta forma, adota-se aqui para o percentual de enxofre removido a especificação requerida para a gasolina, pois esta é mais restritiva que a exigida para a nafta petroquímica.

#### 4.1.1.4 HDT e HDS de diesel

As unidades de HDT e HDS de diesel receberão como cargas as correntes de nafta pesada, querosene, diesel leve, diesel pesado, gasóleo leve produzidos na unidade de destilação; nafta pesada, gasóleo leve e gasóleo médio produzidos na unidade de coqueamento retardado; e nafta pesada e óleo leve de reciclo (LCO) produzidos na unidade de craqueamento catalítico fluido. Todas correntes hidrotratadas nessas unidades irão compor o *pool* de diesel. Tipicamente a severidade da unidade de HDT é maior que da unidade de HDS, portanto é considerado que a unidade de HDT pode produzir diesel até o S10, enquanto que a HDS produz somente até S500.

Até aqui foram analisadas as unidades de macroprocessos que geram as cargas para o Bloco de Enxofre. A seguir são descritos os critérios adotados para o balanço de massa no interior do Bloco de Enxofre.

#### 4.2.6 BLOCO DE ENXOFRE

#### 4.2.6.1 Unidade de Tratamento com Aminas

Para o caso base do balanço de massa, será considerada apenas uma unidade de tratamento com aminas. A especificação para o gás combustível tratado é adotada como 100 ppmv e para o GLP tratado 200 ppmm. A especificação para o gás combustível garante que a geração de SO<sub>x</sub> ocasionada pela queima desta corrente não atinja o limite de emissão desse poluente dos fornos. De acordo com a resolução CONAMA 436/2011, o limite máximo de emissão de SO<sub>x</sub> nos gases exaustos dos fornos que utilizam gás combustível é de 70 mg/Nm<sup>3</sup> em base seca a 3% de oxigênio. Já a especificação do GLP está pautada na redução do consumo de soda cáustica na UTCR que garante a especificação de corrosividade desse derivado. Portanto, a remoção de H<sub>2</sub>S é calculada pela diferença entre o H<sub>2</sub>S contido em todas as correntes de gás combustível geradas na planta e a especificação adotada para o gás combustível tratado. Da mesma forma é calculada a remoção de H<sub>2</sub>S do GLP.

A amina que capturou o  $H_2S$  do gás combustível e do GLP é encaminhada para torre regeneradora, onde as reações serão desfeitas. Será considerado que gás ácido gerado na torre regeneradora contém todo o  $H_2S$  removido.

#### 4.2.6.2 Unidade de Tratamento de Águas Ácidas

Para o tratamento de águas ácidas, também é considerada apenas uma unidade de tratamento para o esquema de refino proposto. A unidade tem duas torres de retificação, sendo que a primeira torre recupera 90% do H<sub>2</sub>S contido na corrente de carga da unidade e considera-se que a amônia só é removida na segunda torre. A eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S na primeira torre é estabelecida na Resolução nº 436 do CONAMA, sendo igual a 90% do H<sub>2</sub>S da carga. O balanço de enxofre é feito considerando a eficiência de remoção da torre.

Vazão S Removido UTAA (kg/h) = Vazão S Carga (kg/h) x ( $\varepsilon_{Torre}(\%)/100$ ) sendo:

Vazão S Removido UTAA (kg/h) = Vazão de enxofre removido na Torre Esgotadora de  $H_2S$  da UTAA (kg/h)

Vazão S Carga UTAA (kg/h) = Vazão de enxofre contido na carga da Torre Esgotadora de H<sub>2</sub>S da UTAA (kg/h)

 $\varepsilon_{\text{Torre}}$  = Eficiência da Torre Esgotadora de H<sub>2</sub>S da UTAA (%)

O sulfeto de hidrogênio removido na primeira torre é enviado para a URE e o que não foi removido será enviado para o Conversor de amônia, onde será convertido a  $SO_{x.}$  Assim , o enxofre enviado para o conversor é calculado da seguinte forma:

Vazão S Conversor (kg/h) = Vazão S Carga UTAA (kg/h) x ((1 -  $\varepsilon_{Torre}$  (%)) /100) sendo:

Vazão S Conversor (kg/h) = Vazão de enxofre enviado para o Conversor de Amônia (kg/h)

#### 4.2.6.3 Unidade de Recuperação de Enxofre (URE)

As correntes de gás ácido provenientes do tratamento com aminas e das águas ácidas são encaminhadas para a URE. Conforme mencionado anteriormente, a URE considerada no presente trabalho possui três estágios catalíticos. Portanto deve manter em todo seu ciclo de vida eficiência mínima de recuperação de enxofre de 96% conforme a Resolução nº 436 do CONAMA (Anexo VI - Limites de emissão para poluentes atmosféricos provenientes de processos de refinarias de petróleo). Assim, a recuperação de enxofre é calculada com base na eficiência estabelecida. Desta forma, 96% do enxofre contido no gás ácido são recuperados como enxofre líquido e 4%, que não é recuperado, saem na corrente de gás residual para o

incinerador. No incinerador esse enxofre é convertido em SOx e lançado na atmosfera através de uma chaminé.

Vazão S Recuperado URE (kg/h) = Vazão S Carga URE (kg/h) x ( $\varepsilon_{\text{URE}}(\%)$  /100) sendo:

Vazão S Recuperado URE (kg/h) = Vazão de enxofre recuperado na URE (kg/h) Vazão S Carga (kg/h) = Vazão de enxofre contido na carga da URE (kg/h)  $\varepsilon_{\text{URE}}$  = Eficiência de recuperação da URE (%)

O enxofre não recuperado na URE, contido no gás residual que é enviado para o Incinerador é calculado da seguinte forma:

Vazão S Incinerador (kg/h) = Vazão S Carga URE (kg/h) x ((1 -  $\varepsilon_{\text{URE}}(\%)$ )/100) sendo:

Vazão S Incinerador (kg/h) = Vazão de enxofre do gás residual enviado para o Incinerador (kg/h)

Neste capítulo descreveu-se resumidamente o fluxo de enxofre com base na operação normal de unidades típicas do processo de refino, no entanto podem ocorrer distúrbios operacionais, levando à redução da eficiência destes processos. Esses distúrbios podem levar a desvios de correntes de gás ácido para o sistema de tocha química (*flare*). O sistema de tocha é o sistema final de segurança das unidades, pois em situações anormais de operação em que ocorrem aumento na produção de gases ou o aumento de pressão dos equipamentos, o fluxo de gases é desviado para esse sistema de alívio no qual ocorre a queima direta desses gases, evitando então que seja atingida a pressão máxima de trabalho admissível para os equipamento e rompimento dos mesmos. Na ponta da tocha existem queimadores, que ficam permanentemente acesos para proporcionar a queima imediata dos gases residuais. Assim, quando existem desvios de correntes contendo compostos de enxofre para a tocha química, haverá aumento das emissões de SO<sub>x</sub> pois o enxofre que deveria ser recuperado na URE será incinerado no sistema de tocha.

#### **5. ESTUDOS DE CASO**

Nesse capítulo são apresentados 4 estudos de caso visando mostrar a aplicação do balanço de enxofre desenvolvido para o sistema de refino básico aqui definido, focando principalmente a avaliação do trabalho do Bloco de Enxofre em função das especificações dos derivados produzidos. No primeiro estudo de caso é feita a análise da remoção de enxofre da carga da destilação e produção de enxofre numa refinaria ao longo dos últimos 10 anos. No segundo estudo de caso são avaliadas as emissões do Bloco de Enxofre para o mesmo período do estudo anterior. As análises foram divididas em vazão e concentração de enxofre na carga da destilação constantes e depois variáveis. No terceiro estudo de caso é feita a análise do aumento de emissão de SO<sub>x</sub> para distúrbios operacionais em casa unidade integrante doo Bloco de Enxofre. No quarto estudo de caso é feita uma análise das emissões de SO<sub>x</sub> para uma projeção de produção de derivados e especificações de combustíveis em 2023.

## 5.1 PRODUÇÃO DE ENXOFRE NO PERÍODO 2008-2018

Esse primeiro estudo de caso analisa a produção de enxofre numa refinaria ao longo dos últimos 10 anos (2008-2018). Nesse estudo é usado *blend* básico de petróleo citado no capitulo 4, com a vazão mantida igual a 24000 m<sup>3</sup>/d ou 888990 kg/h durante todo o período. Assim, o teor de enxofre na carga da refinaria será considerado constante e igual 4291 kg/h ou 0,50 % m e o que será variado é a especificação dos combustíveis produzidos, que seguiam a dinâmica ditada pela legislação.

A frequência de variação das especificações dos combustíveis será anual e segue os dados já mostrados no quadro 6 e quadro 7 (capítulo 4), agora adequados para a concentração em miligrama de enxofre por quilo de derivado (mg/kg), mostrados no quadro 9. Toda a gasolina produzida numa refinaria é a gasolina A, porém para esse trabalho será considerada a especificação da gasolina C para garantia da especificação final do produto.

		Ano										
Derivado	S (mg/kg)	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Diesel	2000	79%										
Diesel	1800		77%	72%	66%	50%	44%					
Diesel	500	21%	22%	27%	30%	44%	47%	81%	75%	70%	71%	69%
Diesel	50		1%	1%	4%	5%						
Diesel	10					1%	9%	19%	25%	30%	29%	31%
Gasolina	1000	100%	100%	100%								
Gasolina	800				100%	100%	100%					
Gasolina	50							100%	100%	100%	100%	100%

Quadro 9. Teor de Enxofre nos derivados produzidos e percentual mássico do derivado produzido a cada ano.

A estratégia para o balanço inicia na destilação, quando são alimentados no BLEND-BR<sup>OT</sup> os dados do petróleo usado e as frações requeridas, conforme mostrado na tabela 2 no capítulo 4. Assim, são calculadas as vazões de cada produto destilado, que se mantêm constantes ao longo do período de 10 anos. Os valores pertinentes para o estudo, calculados a partir de dados do BLEND-BR<sup>OT</sup> são apresentados na tabela 6.

Propriedade	Diesel Leve	Diesel Pesado	GLP	GOL	GOP	Nafta	QAV	RV
Ponto inicial de ebulição (PIE) / °C	230	320	-43	400	480	20	170	550
Ponto final de ebulição (PFE) / °C	320	400	20	480	550	170	230	1000
Vazão mássica (kg/h)	117220	115666	5696	133179	108347,1	107432	67921	233098
Vazão mássica de enxofre (kg/h)	267	530	5,70E-19	688	722	14	42	1939
Vazão mássica de nitrogênio (kg/h)	13	129	5,70E-23	309	404	2,94E-02	1,35E-01	2140

Tabela 6. Valores calculados a partir dos resultados do BLEND-BR<sup>OT</sup> para o *blend* básico.

As vazões que saem da destilação são então distribuídas para os processos a jusante. Estas vazões são distribuídas com foco na produção de destilados médios, ou seja, as correntes da destilação serão direcionadas para maximizar querosene e diesel. Assim, 50% da corrente de nafta da destilação será encaminhada para o HDS de QAV, 25% para HDS de diesel e 25% para HDS de nafta de craqueamento. As correntes de querosene, diesel leve e diesel leve pesado e gasóleo leve de vácuo são enviadas para as unidade de HDS e HDT de Diesel e as vazões divididas segundo a proporção do percentual indicada no quadro 9. A corrente de gasóleo pesado de vácuo é enviada em sua totalidade para a UFCC. 70% da corrente do resíduo de vácuo é enviada para a UCR e os 30% restantes são usados para produção de óleo combustível e asfalto.

Para estimar a corrente de água ácida foram utilizados os dados do quadro 5 contido no Capítulo 2. Como a água ácida tem origem no contato de água com as correntes do processo, o  $H_2S$  e  $NH_3$  estimados para essa corrente foram subtraídos proporcionalmente das correntes geradas na destilação.

Definidas as alimentações da UCR e da UFCC, as vazões e concentrações nos produtos destas unidades são calculadas com as correlações de rendimentos e distribuição de enxofre mostradas no Capítulo 4.

Quanto à distribuição das correntes geradas na UCR, 20% da corrente de nafta é enviada para a UFCC, 35% da nafta é enviada para HDT de Nafta de Coqueamento e 45% da nafta é enviada para a HDT de diesel. A corrente de diesel é totalmente enviada para o HDT de Diesel. 10% da corrente de gasóleo é enviada para HDT de diesel e os 90% restante vai para a UFCC.

Quanto à distribuição das correntes geradas na UFCC, 75% da corrente de nafta é enviada para a HDS de Nafta de Craqueamento, 10% da nafta é enviada para HDS de Diesel 15% da nafta é enviada para a HDT de diesel. A corrente de LCO é enviada para as unidade de HDS e HDT de Diesel e as vazões dividas segundo a proporção do percentual indicado no quadro 9. 60% do Óleo decantado é enviado para a UCR e o restante é usado como óleo combustível, o restante é destinado a RARO e óleo combustível.

Para facilitar a visualização dos resultados parciais, na figura 15 é mostrado o fluxo de matéria entre os processos da destilação no esquema básico de refino adotado e os valores obtidos para as respectivas vazões, considerando a alimentação do *blend* de petróleo adotado e sua vazão igual a 24 000 m<sup>3</sup>/d. São indicadas apenas as correntes e suas respetivas vazões mássicas (kg/h) que serão cargas dos processos à jusante da destilação.





Ao ser considerada a mesma carga para destilação no período de 10 anos, mantendo o mesmo volume de destilados médios e somente variando as especificações do teor de enxofre nos produtos (derivados), apenas as unidades de hidrotratamento, pelo seu propósito, sofrem modificações operacionais para diminuir os teores em seus produtos, causando assim modificações nas condições operacionais no Bloco de Enxofre, tratando maiores vazões com maiores teores de enxofre.

Na tabela 7 são mostrados os resultados para o período analisado. Fica evidente como as restrições nos teores dos combustíveis impactam a carga do bloco de enxofre.

Ano	H <sub>2</sub> S na carga da UTAMINA (kg/h)	H <sub>2</sub> S na carga da UTAA (kg/h)	H <sub>2</sub> S na carga da URE (kg/h)	Enxofre produzido (kg/h)	S <sub>Removido*</sub> /S <sub>Carga</sub> (%)
2008	1334	866	2091	1890	44
2009	1380	937	2202	1989	46
2010	1399	956	2238	2022	47
2011	1424	980	2285	2065	48
2012	1481	1035	2392	2161	50
2013	1486	1064	2423	2189	51
2014	1620	1324	2790	2521	59
2015	1612	1332	2789	2520	59
2016	1605	1339	2789	2520	59
2017	1606	1338	2789	2520	59
2018	1603	1341	2789	2520	59

Tabela 7. Vazão de H<sub>2</sub>S na carga das unidades do Bloco de Enxofre e enxofre produzido.

\*Em relação ao enxofre contido no petróleo, carga da destilação.

Percebe-se na tabela 7 que para a mesma quantidade de enxofre na carga da destilação, o enxofre produzido aumenta aproximadamente 33% no período considerado. A análise também pode ser feita por outro ponto de vista, considerando que o enxofre recuperado representa a quantidade de enxofre que não foi utilizado como combustível e, portanto não foi emitido como SO<sub>x</sub>. Por conseguinte, no decorrer desses anos, o uso de combustíveis mais limpos possibilitou não emitir, fora da refinaria, em média de 30 t/d de SO<sub>x</sub> no período considerado. Cabe ressaltar que esses resultados estão vinculados ao refino de 24 000 m<sup>3</sup>/dia de petróleo, o que em termos brasileiros significa somente uma refinaria de médio porte.

Ao longo do período estipulado para o estudo, o enxofre na carga das unidades de aminas teve um aumento de aproximadamente 20%, e o aumento de enxofre da carga para as unidades de águas ácidas foi de 55%. A grande diferença no aumento de enxofre para essas

unidades é explicada pelo aumento das reações de desnitrogenação nas unidades de hidrotratamento, que deslocam mais  $H_2S$  para água ácida.

O aumento de carga para URE é igual ao aumento do enxofre removido, pois foi considerado que a unidade opera atendendo à especificação de remoção de enxofre. Assim, o incremento da carga da unidade foi em torno de 33%.

A figura 16 mostra dados da tabela 7, permitindo uma melhor visualização do aumento da vazão de H<sub>2</sub>S na carga das unidades do Bloco de Enxofre.



Figura 16. Cronologia do aumento da vazão de H<sub>2</sub>S na carga das unidades do Bloco de Enxofre.

Uma vez que a vazão e teor de enxofre de carga da refinaria são constantes, as curvas de vazão de H<sub>2</sub>S para as unidades do Bloco de Enxofre são ascendentes, pois ocorre um aumento gradativo da produção de combustíveis com teor de enxofre cada vez menor. Percebe-se uma mudança brusca na inclinação entre os anos de 2012 e 2014, que é justificada mudança de especificação da gasolina de 800 mg/kg para 50 mg/kg e da extinção da produção de diesel S1800. A refinaria produz a gasolina A, mas o teor de enxofre é ditado pela C para garantia de atendimento à especificação do produto final.

Percebe-se também que a diferença da vazão de enxofre na carga da UTAMINA e da UTAA diminui a partir de 2014, quando os requisitos de qualidade dos combustíveis são tais que a remoção de nitrogênio se intensifica, aumentando a transferência de  $H_2S$  para a carga da UTAA. A partir de 2016 observa-se que o aumento de  $H_2S$  na carga é pequeno, isso acontece porque a partir desse ano o aumento da produção de diesel S10 é pequeno e não há redução no teor de enxofre na gasolina.

Para essa análise foi feita uma simplificação, considerando apenas uma unidade de amina, uma unidade de tratamento de águas ácidas e uma unidade de recuperação de enxofre. Esse tipo de configuração é factível apenas em refinarias novas onde todos os processos são implantados na partida da refinaria e não existem contaminantes que impeçam o reuso de produtos. Normalmente existe uma unidade de tratamento com amina para cada processo gerador de gás combustível e/ou de GLP. A unidade de destilação gera quantidades pequenas desses derivados e, portanto, essas correntes se juntam com outras correntes oriundas de outros processos. Normalmente as correntes da destilação se juntam às correntes da UCR ou da UFCC.

Como base nas boas práticas de projeto de processos, as unidades têm folga de no máximo 10% da capacidade. Sendo assim, baseado nos aumentos de capacidade relatados na tabela 6 é possível afirmar que houve necessidade de investimentos no Bloco de Enxofre de refinarias para manter a produção dos derivados sem infringir as legislações ambientais. Esses investimentos podem ser em novas unidades, modificações em unidades existentes e mudanças de esquema para aumentar confiabilidade dos processos. Das unidades integrantes do bloco de enxofre, foi a URE que ao longo desse período precisou de maiores investimentos para aumento de capacidade, pois conforme mencionado é para esta unidade que é enviado todo enxofre removido dos derivados.

É importante destacar que muitas refinarias nacionais foram projetadas para petróleos importados cujo teor de enxofre era bem maior que os óleos nacionais e, portanto muitas unidades do Bloco de Enxofre absorveram o aumento do teor de enxofre decorrente das novas especificações, necessitando por vezes apenas modificações de equipamentos. Os petróleos nacionais possuem maior teor de nitrogênio que os petróleos importados e de acordo com que já foi mencionado, o teor de nitrogênio interfere na distribuição do  $H_2S$  nas unidades do Bloco de Enxofre, aumentando mais a carga da UTAA.

#### 5.2 EMISSÕES DE SO<sub>X</sub> NO BLOCO DE ENXOFRE

A motivação da redução do teor de enxofre nos combustíveis é a redução das emissões veiculares, porém ao remover o enxofre dos derivados, este é transferido para ser processado no Bloco de Enxofre. Como as unidades do Bloco do Enxofre não convertem todo composto

sulfurado contido na carga em enxofre, existem as emissões de  $SO_x$  no Bloco de Enxofre ocasionadas pela queima das correntes residuais dessas unidades.

A seguir serão descritas as fontes de emissão no bloco de enxofre.

A UTAMINA trata o gás combustível gerado nos processos do parque de refino, especificando seu teor de H<sub>2</sub>S em 100 ppmv . Esse gás também denominado gás de refinaria é usado como combustível nos fornos. Assim quando gás combustível é queimado, todo o H<sub>2</sub>S é convertido a SO<sub>x</sub>, gerando emissões.

A unidade de águas ácidas recupera tipicamente 90% do H<sub>2</sub>S na sua carga e os 10% não recuperados, saem na corrente de gás amoniacal. Essa corrente é enviada para o conversor de amônia, que tem como objetivo levar os compostos a serem incinerados a produtos inertes e com emissão de poluentes controlada. O caso do conversor de amônia faz com que a amônia do gás amoniacal seja reduzida a N<sub>2</sub>. Uma etapa anterior a conversão da amônia a N<sub>2</sub>, ocorre a combustão do gás amoniacal, quando todo o H<sub>2</sub>S contido nesse gás é convertido a SOx gerando emissões.

Na URE de três estágios a recuperação mínima de enxofre exigida é de 96%, 4% do enxofre contido na carga sai na corrente de residual. Essa corrente é enviada para um incinerador, onde ocorrem reações de combustão, e assim todo enxofre contido é convertido a  $SO_x$ . Portanto, a corrente de gás residual é uma fonte de emissão do Bloco de Enxofre

Na figura 17 são mostradas as correntes do Bloco de Enxofre que são queimadas e por possuírem compostos sulfurados, emitem SO<sub>x</sub>. na refinaria



Figura 17. Fontes de Emissão de SO<sub>x</sub> no Bloco de Enxofre.

As emissões de  $SO_x$  são calculadas pela reação de combustão do  $H_2S$  contido nas seguintes correntes do Bloco de Enxofre: gás combustível, gás ácido, gás amoniacal e gás residual. Para os cálculos foi considerado que todo o enxofre do combustível é convertido a  $SO_2$ . (STELLING, 2004)

Vazão de  $SO_x$  (kg/h) = Vazão de S no Combustível (kg/h) x (MM SO<sub>2</sub>/MMS)

sendo MM a massa molar dos componentes.

Considerando a massa molar do SO<sub>2</sub> igual a 64 kg/kmol e a massa molar do S igual a 32 kg/kmol, a vazão de SOx emitida é calculada de forma padrão da seguinte forma:

Vazão de SO<sub>x</sub> (kg/h) = Vazão de S no Combustível (kg/h) x 2

# 5.2.1. INFLUÊNCIA NAS EMISSÕES DE SOX DO BLOCO DE ENXOFRE COM VAZÃO E TEOR DE ENXOFRE CONSTANTES NA CARGA DA REFINARIA.

Esse estudo de caso tem como objetivo mostrar somente o impacto das restrições das especificações dos combustíveis na emissão de  $SO_x$  no Bloco de Enxofre e por isso foram mantidas vazão e concentração de enxofre na carga da destilação.

Na figura 18 serão mostradas as vazões de emissão de  $SO_x$  por fonte e emissão total ao longo dos 10 anos, considerando somente a variação das especificações dos combustíveis produzidos. As vazões de  $SO_x$  foram calculadas a partir das vazões contidas na tabela 7.



Figura 18. Cronologia das emissões de SO<sub>x</sub> do Bloco de Enxofre entre 2008-2018.

Observa-se que ao longo dos anos houve aumento das emissões do Bloco de Enxofre da refinaria. Em 2008 as emissões do Bloco de Enxofre foram aproximadamente 350 kg/h (8,4 t/d) e em 2018 foram 500 kg/h (12 t/d). Com as restrições do teor de enxofre nos combustíveis crescente, ocorre na realidade o deslocamento das emissões veiculares para emissões no Bloco de Enxofre e com isso foram emitidas no Bloco de Enxofre 8215 t de SOx além do que seria emitido caso não houvesse modificações nas especificações. Além disto, há um acréscimo de 36190 t na produção de enxofre, o que significa que no período considerado, deixaram de ser emitidas 72380 t de SO<sub>x</sub> pelos veículos.

Assim, pela diferença entre o que deixou de ser emitido pelos veículos e as emissões do Bloco de Enxofre, não foram lançados na atmosfera 61110 t de SOx em 10 anos. Dessa análise é possível também extrair que a operação otimizada do Bloco de Enxofre possibilita que apenas 11% do enxofre removido dos combustíveis seja emitido na refinaria.

# 5.2.2. INFLUÊNCIA NAS EMISSÕES DE SOX DO BLOCO DE ENXOFRE COM VAZÃO E TEOR DE ENXOFRE VARIÁVEIS NA CARGA DA REFINARIA

No próximo estudo de caso é mudado o *blend* básico para cada ano com o objetivo de mostrar as influências da vazão e composição da carga da refinaria. As tabelas com dados anuais contendo temperatura, rendimento, vazão mássica, vazão mássica de enxofre e nitrogênio nos cortes resultantes das simulações do BLEND-BR<sup>OT</sup> são apresentadas no Apêndice.

Cabe lembrar que as cargas normalmente são variáveis na destilação, pois nem sempre é possível processar a mesma mistura de petróleos devido à disponibilidade dos óleos, logística e a demanda do mercado. A vazão também é variável, pois pode haver redução da capacidade de processamento da refinaria em função de indisponibilidade de algumas unidades de processo ou equipamento.

A tabela 8 mostra as vazões e teor de enxofre da mistura de petróleo utilizada em cada ano do período considerado no estudo. As variações são feitas tentando descrever uma variação industrial representativa, com uma faixa de amplitude de 6 % de variação aleatória na vazão e 5% no teor de enxofre.

Ano	Carga Destilação (m³d)	S <sub>total</sub> %m/m	Vazão S na destilação (kg/h)	S <sub>Removido</sub> /S <sub>Carga</sub> (%)
2008	22380	0,47	3862	49
2009	21910	0,52	4290	50
2010	22280	0,51	4243	50
2011	20070	0,51	3804	53
2012	22420	0,48	3995	52
2013	23130	0,49	4261	59
2014	24450	0,49	4493	58
2015	23580	0,49	4329	58
2016	23240	0,49	4237	59
2017	22520	0,43	3614	60
2018	21600	0,48	3814	64

Tabela 8. Variações aleatórias de Vazão e teor de enxofre da mistura de óleos processados no período de 10 anos

#### • <u>Ano de 2008</u>

No Brasil, em 2008, conforme informações do Capítulo 4, foram produzidos Diesel S2000 (79%), Diesel S500 (21%) e Gasolina A S1200. Com os resultados do balanço de enxofre nas unidades de destilação, craqueamento catalítico e coqueamento retardado, observa-se que os teores de enxofre nas correntes produzidas, mostrados na tabela 9, indicam que não era necessário hidrotratar as correntes de nafta de coqueamento e de nafta de craqueamento para atender os requisitos da gasolina na época. Assim, essas correntes de nafta não vão ter contribuição para o Bloco de Enxofre nesse período.

2008	Enxofre na Carga (ppm)
Destilação	3727
UCR	8676
UFCC	7531
HDS QAV	145
HDS N CQ	462
HDS N CRQ	900
HDS DIESEL	4242
HDT DIESEL	3521

Tabela 9. Teor de enxofre na carga das unidades.

As correntes que compõem o *pool* de diesel possuíam teor de enxofre superior a especificação vigente, sendo fundamental que esse derivado fosse processado em unidades de hidrotratamento de diesel. As correntes que compõem o QAV tinham o teor de enxofre enquadrado no valor requerido pelos órgãos reguladores, porém necessitam de remoção de outros contaminantes sendo necessário o envio dessas correntes para uma unidade de HDS, ocorrendo então a remoção de parte do enxofre contido na carga. As unidades que tratam QAV também podem tratar correntes de nafta desde que adequações das variáveis de processo bem como equipamentos sejam feitas. Assim, em 2008, as unidades que contribuíram para o Bloco de Enxofre eram: destilação, coqueamento retardado, craqueamento catalítico, HDS de QAV, HDS de diesel e HDT de diesel. A vazão de H<sub>2</sub>S removido na UTAMINA e UTAA e o H<sub>2</sub>S na carga da URE e o enxofre produzido no exercício de 2008 estão apresentadas na tabela 10.

Tabela 10. Vazão de H<sub>2</sub>S removido na UTAMINA e UTAA, H<sub>2</sub>S na carga da URE e enxofre produzido em 2008

		2000.		
Ano	H <sub>2</sub> S no GA <sup>*</sup> UTAMINA (kg/h)	H <sub>2</sub> S no GA <sup>*</sup> UTAA(kg/h)	H <sub>2</sub> S carga URE(kg/h)	S <sub>Produzido</sub> (kg/h)
2008	1127	954	2081	1880
		191 91		

<sup>\*</sup>GA = Gás Ácido

#### • <u>Ano de 2009</u>

Em 2009 houve uma redução do teor de enxofre de 10% no teor de enxofre no diesel interior, passando então de S2000 para S1800. O percentual de diesel interior baixou de 79% para 77%. O Diesel S500 aumentou a participação no mercado de 21% para 22% e aconteceu também a entrada do Diesel S50, com 1% de participação. Sabe-se que a produção de diesel numa refinaria depende do mercado que ela atende e que esta estratificação de teores de enxofre no diesel é para o território nacional. Não necessariamente uma refinaria produzirá todos os tipos de diesel existentes, podendo compor os teores requeridos por meio de diluição. Para esse estudo será considerado o caso que a refinaria produz os principais tipos de diesel requeridos no mercado nacional. Já para a gasolina não houve mudança na especificação em relação a 2008, mantendo Gasolina A S1200. A vazão de H<sub>2</sub>S removido na UTAMINA e

UTAA e o  $H_2S$  na carga da URE e o enxofre produzido no exercício de 2009 estão apresentadas na tabela 11.

		em 2009.				
Ano	H <sub>2</sub> S no GA <sup>*</sup> UTAMINA (kg/h)	H <sub>2</sub> S no GA <sup>*</sup> UTAA(kg/h)	H <sub>2</sub> S carga URE(kg/h)	S <sub>Produzido</sub> (kg/h)		
2009	1501	982	2365	2137		

Tabela 11. Vazão de H<sub>2</sub>S removido na UTAMINA e UTAA, H<sub>2</sub>S na carga da URE e enxofre produzido em 2009.

## \*GA = Gás Ácido

#### • <u>Ano de 2010</u>

Em 2010 foram mantidos os mesmos tipos de diesel mudando apenas o percentual da produção. Diesel S1800 foi reduzido para 72%, diesel S500 aumentou para 27% e S50 foi mantido com 1%, e as especificações da gasolina foram mantidas. Assim, pode-se observar na tabela 12 o aumento das correntes de carga do bloco de enxofre:

Tabela 12. Vazão de H<sub>2</sub>S removido na UTAMINA e UTAA, H<sub>2</sub>S na carga da URE e enxofre produzido em 2010.

Ano	H <sub>2</sub> S no GA <sup>*</sup> UTAMINA	H <sub>2</sub> S no GA <sup>*</sup>	H <sub>2</sub> S carga	S <sub>Produzido</sub>
	(kg/h)	UTAA(kg/h)	URE(kg/h)	(Kg/n)
2010	1461	1001	2341	2116
	*	GA = Gás Ácido		

#### • <u>Ano de 2011</u>

Em 2011 também foram mantidos os mesmos tipos de diesel mudando apenas o percentual da produção. Diesel S1800 foi reduzido para 66%, diesel S500 aumentou para 30% e S50 para 4%. Também houve mudança na especificação da gasolina, a gasolina produzida na refinaria teve uma redução no teor de enxofre de 1200 mg/kg para 1000 mg/kg (aproximadamente 17%). As modificações levaram a um aumento de 5 % na remoção de enxofre da carga, e devido ao teor de enxofre da mistura escolhida e das correntes que compõem o *pool* de gasolina, mesmo com a redução do teor de enxofre não há necessidade de hidrotratamento para enquadrar a especificação, logo o aumento da produção de enxofre é somente em função da mudança dos volumes de produção de diesel. Assim, pode-se observar na tabela 13 o aumento das correntes de carga do bloco de enxofre:

Ano	H <sub>2</sub> S no GA <sup>*</sup> UTAMINA (kg/h)	H <sub>2</sub> S no GA <sup>*</sup> UTAA(kg/h)	H <sub>2</sub> S carga URE(kg/h)	S <sub>Produzido</sub> (kg/h)		
2011	1393	943	2221	2007		
*GA = Gás Ácido						

Tabela 13. Vazão de H<sub>2</sub>S removido na UTAMINA e UTAA, H<sub>2</sub>S na carga da URE e enxofre produzido em 2011.

#### • <u>Ano de 2012</u>

Em 2012 foram mantidos os mesmos tipos de diesel mudando mais uma vez apenas o percentual da produção. Diesel S1800 foi reduzido para 50 %, diesel S500 aumentou para 44% e S50 para 5%. Nesse ano começa a ser produzido o diesel S10, com participação de 1%. As especificações da gasolina foram mantidas. Assim, pode-se observar na tabela 14 o aumento das correntes de carga do bloco de enxofre:

Tabela 14. Vazão de H<sub>2</sub>S removido na UTAMINA e UTAA, H<sub>2</sub>S na carga da URE e enxofre produzido em 2012.

Ano	H <sub>2</sub> S no GA <sup>*</sup> UTAMINA (kg/h)	H <sub>2</sub> S no GA <sup>*</sup> UTAA(kg/h)	H <sub>2</sub> S carga URE(kg/h)	S <sub>Produzido</sub> (kg/h)		
2012	1423	1018	2319	2095		
*GA = Gás Ácido						

Em 2012 a mistura de petróleo considerada tem teor de enxofre mais baixo que em 2011, por conseguinte a remoção de enxofre foi menor que em 2011, mesmo aumentado o volume produzido de combustíveis de menor teor de enxofre.

#### • <u>Ano de 2013</u>

Em 2013 ocorre a extinção do S50. O diesel S1800 foi reduzido para 44 %, diesel S500 aumentou para 47% e o S10 para 9%. As especificações da gasolina foram mantidas. E assim, com essas reduções de teor de enxofre nos derivados, aumenta a produção de enxofre diária em 19%, como mostrados na tabela 15.

Tabela 15. Vazão de H<sub>2</sub>S removido na UTAMINA e UTAA, H<sub>2</sub>S na carga da URE e enxofre produzido em 2013.

Ano	H <sub>2</sub> S no GA <sup>*</sup> UTAMINA (kg/h)	H <sub>2</sub> S no GA <sup>*</sup> UTAA(kg/h)	H <sub>2</sub> S carga URE(kg/h)	S <sub>Produzido</sub> (kg/h)
2013	1803	1106	2777	2510

#### \*GA = Gás Ácido

#### • <u>Ano de 2014</u>

Em 2014 ocorre uma grande mudança no cenário de produção de diesel com extinção do diesel S1800. Diesel S500 passou a ser o mais produzido, com 81 % e diesel S10 aumentou para 19%. Já a especificação da gasolina reduziu drasticamente para 50 ppm. Como adição de etanol anidro é de 27%, o teor de enxofre na gasolina A deve ser aproximadamente 67 ppm. Nesse ano também foi processada a maior vazão de petróleo do período estudado. Assim, as novas vazões previstas para o Bloco de Enxofre são mostradas na tabela 16.

Tabela 16. Vazão de H<sub>2</sub>S removido na UTAMINA e UTAA, H<sub>2</sub>S na carga da URE e enxofre produzido

_	CIII 2014:						
	Ano	H <sub>2</sub> S no GA <sup>*</sup> UTAMINA (kg/h)	H <sub>2</sub> S no GA <sup>*</sup> UTAA(kg/h)	H <sub>2</sub> S carga URE(kg/h)	S <sub>Produzido</sub> (kg/h)		
	2014	1576	1460	2869	2592		
	*GA = Gás Ácido						

### • <u>Anos de 2015 a 2018</u>

De 2015 a 2018 foram mantidos os mesmos tipos de diesel, mudando apenas o percentual da produção. Em 2015 o Diesel S500 foi reduzido para 75 % e diesel S10 aumentou para 25%, em 2016 o Diesel S500 foi reduzido para 70 % e diesel S10 aumentou para 30%, em 2017 o Diesel S500 aumentou para 71 % e diesel S10 diminuiu para 29% e em 2018 o Diesel S500 foi reduzido para 69 % e diesel S10 aumentou para 31%. As especificações da gasolina foram mantidas. Não houve grandes mudanças e como as vazões de petróleo processadas e teor de enxofre variam, além dos rendimentos de cada fração, não foi possível detectar uma tendência no comportamento da produção de enxofre conforme mostrado na tabela 17.

$\Gamma$ abela 17. A vazão de H <sub>2</sub> S reme	ovido na UTAMINA	e UTAA e o H <sub>2</sub> S na o	carga da URE e o enxofre
	produzido de 2015 a 2	2018.	

Ano	H <sub>2</sub> S no GA <sup>*</sup> UTAMINA (kg/h)	H <sub>2</sub> S no GA <sup>*</sup> UTAA(kg/h)	H <sub>2</sub> S carga URE(kg/h)	S <sub>Produzido</sub> (kg/h)			
2015	1547	1410	2795	2526			
2016	1560	1372	2774	2506			
2017	1378	1164	2404	2172			
2018	1584	1246	2685	2426			
*GA = Gás Ácido							

#### <u>Avaliação dos Resultados</u>

Ao considerar as diferentes vazões e composições para a carga da destilação na refinaria, a diferença anual na remoção de enxofre não é apenas função da especificação do enxofre nos derivados, pois mesmo ao mantermos temperaturas análogas de corte das frações na destilação e fixarmos os tipos de correntes que compõem o *pool* de derivados, ocorre mudança nos rendimentos e concentração de enxofre das frações produzidas na destilação, ocasionadas pela mudança nas cargas.

Em 2009 (tabela 8), por exemplo, a vazão típica processada na refinaria foi de 22000 m<sup>3</sup>/d, com teor de enxofre de 0,52%. Feito o respectivo balanço, observa-se um aumento de enxofre produzido em relação ao ano anterior de 257 kg/h (tabelas 10 e 11), porém o aumento de remoção de enxofre em relação ao enxofre contido na carga foi apenas 1% (tabela 8). Já em 2014, com a vazão na carga (24450 m<sup>3</sup>/d – maior valor no período) e o teor de enxofre de 0,49%, houve aumento de 82 kg/h de enxofre produzido (tabelas 15 e 16), porém houve redução de 1% de remoção de enxofre da carga de destilação quando comparado ao ano anterior. A explicação para essa redução de enxofre removido em relação à carga é que mesmo com vazão mais alta na entrada da refinaria, as correntes de HDT e HDS de diesel (as grandes contribuintes de enxofre) tiveram teor de enxofre menores, conforme mostrado na tabela 18.

	S Carga (ppm)		
Processo	2013	2014	
Destilação	4273	4526	
CR	8532	8673	
FCC	7315	7267	
HDS QAV	116	99	
HDS N CQ	516	495	
HDS N CRQ	900	900	
HDS DIE	4176	4051	
HDT DIE	3394	3311	

Tabela 18. Teor de Enxofre (ppm) na carga das unidades em 2013 e 2014.

A produção de enxofre no ano de 2016 foi menor que em 2015 mesmo com o aumento da produção de diesel S10, e isso se deve ao fato da refinaria ter processado menor vazão de petróleo na destilação com menor teor de enxofre. Observa-se também que a produção de enxofre em 2017 foi bem menor que os demais anos em que foi produzido diesel do tipo S10, o que também pode ser explicado pela vazão e teor de enxofre da carga.

Outra análise possível diz respeito ao percentual de enxofre produzido em relação ao enxofre contido na carga da destilação, que pode ser observada na figura 19.



Figura 19. Percentual de enxofre removido em relação ao enxofre presente na carga da destilação.

Em 2011 a vazão processada foi uma das menores, em compensação o teor de enxofre na destilação era um dos maiores do período e o teor de enxofre das unidades de HDT e HDS de diesel eram mais altos que os de 2012, contribuindo para a necessidade de maior remoção de enxofre. O teor de enxofre das cargas dos HDTs e HDSs de diesel em 2013 também é alto e justifica o alto percentual de remoção de enxofre em relação à carga da destilação.

Para as vazões e composições variáveis da carga da destilação, também é possível observar a mesma tendência em relação à diferença entre a carga da UTAA e a carga da UTAMINA a partir de 2014 conforme mostrado na figura 20. Em 2017 ocorre uma queda mais acentuada na vazão de H<sub>2</sub>S no Bloco de enxofre (tabela 8) devido ao teor de enxofre da carga da destilação ser o menor de todos os anos do período estudado.



Figura 20. Vazão de H<sub>2</sub>S na carga da UTAMINA, UTAA e URE para carga variável da destilação.

# 5.2.3. IMPACTO DOS DISTÚRBIOS OPERACIONAIS DAS UNIDADES NAS EMISSÕES DE SOX DO BLOCO DE ENXOFRE

As análises anteriores foram feitas considerando que todas as unidades da refinaria operavam sem distúrbios, mantendo todas as especificações dos derivados. Assim, a recuperação de enxofre era a maior possível e por consequência as emissões eram as mínimas esperadas. Sabe-se que numa refinaria a operação estável de todas as unidades não acontece por longos períodos, pois ocorrem falhas dos equipamentos, falha dos suprimentos e falha humana. Os cenários que serão avaliados a seguir têm como base a carga, composição e especificações de derivados do ano 2018.

De acordo com o balanço de massa realizado com os dados de 2018, as emissões de  $SO_x$  do Bloco de Enxofre da refinaria, considerando todas as unidades em operação normal, têm a distribuição indicada na figura 21.



Figura 21. Distribuição das emissões de SO<sub>x</sub> no Bloco de Enxofre com operação normal das unidades em 2018.

#### 5.2.3.1 Avaliação das emissões pelos distúrbios operacionais nas UTAMINA s

Nesse esquema de refino adotado, os fornos utilizam o gás combustível gerado que tem como especificação 100 ppmv de  $H_2S$ . Quando existe algum descontrole nas unidades de tratamento com amina, o gás combustível pode não ser especificado e haverá aumento de emissão nos fornos.

Todos os estudos feitos anteriormente consideraram que todo o gás combustível gerado na refinaria era tratado numa única UTAMINA . Essa premissa não afeta em nada o balanço de enxofre, uma vez que a especificação dos derivados tratados nas UTAMINA s é igual. Nas refinarias o usual é que exista uma UTAMINA para cada conjunto de unidades de conversão ou tratamento e normalmente o gás combustível e o GLP da unidade de destilação se junta ao grupo de conversão. Com o intuito de estratificar as emissões por conjunto de unidades, serão consideradas 5 unidades de tratamento com aminas para o esquema de refino. UTAMINA 1 trata o gás combustível e o GLP gerados na UCR, UTAMINA 3 trata o gás combustível e o GLP gerados na UCR, UTAMINA 3 trata o gás combustível gerado nas HDSs de nafta, UTAMINA 4 trata o gás combustível gerado na HDS de diesel e UTAMINA 5 trata o gás combustível gerado na HDT de diesel.

No presente estudo são avaliadas as emissões de  $SO_x$  no Bloco de Enxofre quando cada UTAMINA estiver fora de operação. Quando cessa o tratamento, o gás combustível rico em H<sub>2</sub>S deve ser enviado para a Tocha Química, pois se for enviado para os fornos pode causar danos por corrosão devido ao alto teor de enxofre. Quanto à geração de  $SO_x$ , não há diferença entre enviar para Tocha ou para os fornos, pois em ambos acontecem reações de



combustão. A figura 22 apresenta o aumento das emissões de cada UTAMINA fora de operação enquanto as demais unidades operam normalmente.

Figura 22. Aumento das emissões de SO<sub>X</sub> no Bloco de Enxofre causadas por distúrbios nas UTAMINAs.

Ao fazer essa distribuição é possível identificar qual corrente terá maior impacto nas emissões quando o tratamento for deficiente ou não ocorrer. As correntes de gás combustível geradas nas unidades de HDT possuem maior teor de H<sub>2</sub>S devido às especificações do diesel. À vista disso, a maior emissão ocorre quando a unidade que especifica o diesel S10 (UTAMINA 5) não trata o gás combustível rico em H<sub>2</sub>S. O tratamento pode não ocorrer por falta de amina na torre absorvedora, ou por não ocorrer a regeneração da amina, por problemas nos dispositivos de contato das torres, por manobras operacionais erradas, dentre outros. Aos ser constatado que existe um problema na UTAMINA , o gás combustível não tratado ou parcialmente tratado pode ser enviado para a tocha química em vez de enviado para os fornos, a fim de evitar riscos à saúde e danos ao equipamento pela presença de alto teor de enxofre. Porém, o envio desse gás para a tocha química não minimiza as emissões, pois assim como nos fornos, todo H<sub>2</sub>S contido no gás sofrerá combustão, sendo convertido a SO<sub>x</sub> na tocha.

Para o caso de não haver nenhum tipo de abatimento de  $H_2S$  do gás combustível da UTAMINA 5, as emissões ocasionadas pela queima do gás combustível aumentam cerca de 40 vezes e a emissão total aumenta em 189%. A UTAMINA 4, que trata o gás oriundo da unidade que especifica o diesel S500, aumenta as emissões em 107 %. As unidades UTAMINA 1 e UTAMINA 3 são as que causam menos impacto no aumento das emissões

pois são as unidades que tem a carga contendo menos enxofre. As unidades UTAMINA 1 e UTAMINA 2 podem aumentar o potencial de emissão de  $SO_x$  caso o petróleo processado tenha maior teor de enxofre nas frações usadas como carga das unidades geradoras de gás combustível. As unidades UTAMINA 3, UTAMINA 4 e UTAMINA 5 podem aumentar o potencial de emissão de  $SO_x$  não só pelo processamento de petróleo com teor de enxofre mais alto que o adotado para o estudo, como também pela redução de teor de enxofre dos combustíveis que aumenta a vazão de  $H_2S$  no gás combustível uma vez que eles têm origem nas reações de HDT.

Para determinação da concentração de enxofre no gás tratado podem ser usados analisadores de enxofre em linha, protegendo os fornos e possibilitando a atuação mais rápida no processo de modo a reestabelecer o tratamento do gás e consequentemente a mitigação das emissões de SO<sub>x</sub> nos fornos.

#### 5.2.3.2 Avaliação das emissões pelos distúrbios operacionais nas UTAAs

As unidades de tratamento de águas ácidas de duas torres podem aumentar as emissões do Bloco de Enxofre quando a eficiência da remoção de  $H_2S$  na primeira torre for menor que 90%, assim o enxofre não removido vai para o conversor de amônia sendo convertido em  $SO_x$  por meio da combustão da corrente.

Outra forma de aumento de emissão é quando ocorre um descontrole da primeira torre e a remoção de H<sub>2</sub>S excede 90%. Remover mais H<sub>2</sub>S parece ter efeito benéfico, porém além do H<sub>2</sub>S também é removida amônia e o aumento de amônia no gás ácido é prejudicial para o desempenho das UREs sem pré-câmara. Em função desse problema existe um intertravamento que consiste em cessar o envio de gás ácido da primeira torre para URE quando houver disparo de temperatura no topo da torre, enviando o gás para a tocha química. Ao enviar para tocha química, haverá então o aumento das emissões por conta das reações de combustão que ocorrem, levando todo o H<sub>2</sub>S do gás a SO<sub>x</sub>. Assim, será avaliado o impacto das emissões para eficiências diferentes de 90%.

Da mesma forma que foi feito para o estudo das emissões das UTAMINA S, o tratamento de águas ácidas será dividido em 5 unidades : UTAA 1 recebendo as correntes de águas ácidas das unidades de destilação e UFCC, UTAA 2 recebendo as correntes de águas

ácidas da UCR, UTAA 3 recebendo as correntes de águas ácidas das HDSs de nafta, UTAA 4 recebendo as correntes de águas ácidas da HDS de diesel e UTAA 5 recebendo as correntes de águas ácidas do HDT de diesel . A UTAA 4 tratará correntes de águas ácidas da unidade que especificou diesel S500 e a UTAA 5 tratará correntes de águas ácidas da unidade que especificou diesel S10. A divisão das correntes não muda os cálculos no balanço, pois é somente divisão das correntes processadas. Não há diferença nas especificações dos produtos.

## 5.2.3.2.1. Eficiência baixa na Torre Esgotadora de H<sub>2</sub>S

Variando a eficiência da torre esgotadora de  $H_2S$  (50% a 80%) e usando as equações do capítulo 4, foi construída a figura 23, onde é possível observar que a UTAA 4, que trata a água ácida oriunda da unidade produz diesel S500, é a que mais contribui para o aumento das emissões no bloco de enxofre. A carga da unidade de HDS de diesel possui teor de nitrogênio mais elevado e conforme já explicado anteriormente isso acarreta em mais  $H_2S$  sendo carreado para o efluente líquido, e dessa forma terá mais  $H_2S$  no gás amoniacal, levando a uma maior emissão de  $SO_X$  no conversor. É importante destacar que a baixa recuperação de enxofre também causa corrosão no refervedor da torre esgotadora de  $H_2S$ , diminuindo a confiabilidade do equipamento, comprometendo o desempenho da unidade



Figura 23. Aumento da emissão de  $SO_X$  pela perda de eficiência da torre esgotadora da  $H_2S$  das UTAAs.

Nas unidades UTAA 2 e UTAA 3 que são unidades que tratam respectivamente as correntes oriundas da UCR e HDSs de nafta possuem menor teor de nitrogênio, levando a menor teor de  $H_2S$  e por isso emitem menos  $SO_x$ .

#### 5.2.3.2.2. Retificação excessiva na Torre Esgotadora de H<sub>2</sub>S

Nessa avaliação será considerado o intertravamento que desvia o gás ácido do topo da primeira torre da URE para a tocha química. Dessa forma, todo o  $H_2S$  será convertido a  $SO_x$  na tocha e, portanto as emissões serão bem maiores que as ocasionadas por baixa eficiência.

Baseado no ponto de recuperação máxima indicado na figura 11 do capítulo 3, será feita a análise da emissão quando 93% do  $H_2S$  contido na primeira torre que é enviado para tocha química e convertido a  $SO_x$ . Na figura 24 é apresentado o aumento das emissões de SOx no Bloco de Enxofre causado por distúrbios nas UTAAs.



Figura 24. Aumento das emissões de SO<sub>x</sub> no Bloco de Enxofre causado por distúrbios nas UTAAs.

Comparando as figuras 21 e 22, nota-se que ao enviar para tocha química 93% do  $H_2S$  da carga, as emissões podem aumentar entre 7% e 195% dependendo da unidade que esteja operando fora das condições normais. Quando a eficiência é reduzida, mesmo a 50% de remoção de  $H_2S$ , a emissão máxima é de 90%. Comparando somente os valores das emissões pelos eventos na UTAAs, a remoção de 93% de  $H_2S$  na torre esgotadora tem efeito negativo muito mais pronunciado, pois a corrente de gás é enviada para a tocha, queimando todo o  $H_2S$  enviado. Porém, se este gás não fosse desviado para tocha iria provocar a parada da URE e portanto todas as outras correntes de gás ácido da refinaria não teriam tratamento e

acarretaria emissões ainda maiores. Dessa forma, o intertravamento que desvia gás ácido para tocha química com o objetivo de proteger a URE é imprescindível a fim de minimizar as emissões de  $SO_x$  decorrentes da parada da URE. As emissões referentes à parada da URE serão vistas no item a seguir.

Algumas unidades são projetas de modo a elevar a recuperação do  $H_2S$  até 95% minimizando o arraste de amônia para a URE, pois dessa forma é possível minimizar a emissões tanto pelo conversor, que processa o gás amoniacal que contém os 5% restantes da vazão de  $H_2S$  quanto pela diminuição do risco de parada da URE por envio de  $NH_3$ . É importante destacar que existe uma grande dificuldade de operar a torre esgotadora em níveis elevados de recuperação.

#### 5.2.3.3 Avaliação das emissões da unidade recuperação de enxofre – URE

A URE é a unidade prioritária no sistema de emissão, pois recebe todo enxofre que foi removido das correntes de gás combustível e GLP nas UTAMINA s e das correntes de águas ácidas das UTAAs. No esquema de refino adotado para o estudo, a URE é a última unidade do bloco de enxofre. Segundo a resolução CONAMA 382, é obrigatório que uma URE de três estágios tenha eficiência de recuperação mínima de 96%, e portanto mesmo em operação normal serão emitidos 4% do enxofre da carga.

No esquema proposto existe apenas uma URE. Diante disso, é importantíssimo investir em acompanhamento dessa unidade para a manutenção da eficiência e fator operacional (medida da disponibilidade de operação da unidade) para mantê-la sempre em operação otimizada a fim de evitar aumento de emissões. As emissões da URE podem levar a perda da qualidade do ar, obrigando a redução na vazão de processamento de petróleo para atender às legislações ambientais, comprometendo então o lucro da refinaria.

A perda de eficiência na URE pode ser ocasiona por contaminantes na carga, excesso ou falta de ar (estequiometria pobre), baixa conversão de  $CS_2$  e COS no primeiro reator, segundo e terceiro reator operando com temperaturas muito acima do ponto de orvalho, baixa atividade do catalisador, temperatura baixa na câmara de combustão, temperatura alta no último condensador. Pelo fato do esquema de refino adotado ter apenas uma URE, a queda de um ponto percentual na eficiência da URE ocorre o aumento de 25% das emissões de  $SO_x$ . Pelo balanço de enxofre feito para o ano de 2018, a emissão de  $SO_x$  do Bloco de Enxofre com todas as unidades operando normalmente é aproximadamente 11 t/d conforme indicado na tabela 19.

EMISSÃO DO BLOCO DE ENXOFRE - SOX (t/d)						
	Fornos	Conversor	Incinerador	Total		
2018	0,6	5,6	4,8	11,0		
2018 (%)	5%	51%	44%			

Tabela 19. Emissões do Bloco de Enxofre em 2018 (t/d).

Para o caso de parada não programada da URE, e as demais unidades operando de forma estável, todo o gás ácido da refinaria será enviado para a tocha química e assim todo o  $H_2S$  será convertido a SOx, e então a emissão de SO<sub>x</sub> será de 127 t/d. A emissão do Bloco de Enxofre aumenta mais de 10 vezes, o que rapidamente levará a redução de carga da refinaria para manter a qualidade do ar na região.

Dependendo do evento causador da parada da URE, o tempo para a unidade retornar a operação pode ser longo o suficiente para prejudicar a qualidade do ar. A fim de evitar prejuízos na produção de derivados decorrentes da redução de carga da destilação, muitas refinarias possuem redundância na URE. A redundância é feita de forma que a capacidade instalada para a recuperação de enxofre seja maior que a produção de gás ácido da refinaria, para que as unidades operem simultaneamente evitando assim o envio de gás ácido para tocha química em caso de indisponibilidade de uma delas. Outro ponto a se destacar é que devido às características corrosivas do processo, as unidades devem ser mantidas aquecidas para não haver condensação e formação de ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), e também a partida da unidade não é instantânea , corroborando para que as duas unidades estejam sempre operando.

Dependendo da qualidade do ar da região em que a refinaria esteja localizada é possível que a refinaria seja obrigada a instalar outra tecnologia a jusante da URE para aumentar a recuperação de enxofre.

Devido ao aumento das exigências ambientais em todo mundo, uma variedade de processos para recuperação de gás residual vem sendo desenvolvida e oferecida comercialmente por licenciadores internacionais. Em função do grande número de unidades Claus existentes no mundo, a abordagem tecnológica mais comumente encontrada utiliza uma combinação de URE com tecnologias que têm por objetivo

# superar a limitação termodinâmica deste processo e aumentar a recuperação total de enxofre. (BASTOS et al, 2015, p. 5)

Existem tecnologias de tratamento para o gás residual que associadas à URE elevam a recuperação de enxofre para até 99,9%. Essas tecnologias podem ser divididas em 4 rotas: oxidação direta a enxofre, continuação da reação Claus (absorção em leito frio-SUPERCLAUS), absorção em meio líquido e oxidação a SO<sub>2</sub> e recuperação do enxofre.

A rota mais empregada no mundo é a absorção em meio líquido. Essa rota consiste na hidrogenação e hidrólise de todos os compostos de enxofre a  $H_2S$ , seguida de absorção do  $H_2S$  gerado em amina seletiva e posterior reciclo do  $H_2S$  para a URE. Badesada nessa rota, a Shell desenvolveu a unidade SCOT – Shell Claus Off-Gas Treatmente. Na figura 25 é mostrado o fluxograma de processo dessa unidade.



Figura 25. Fluxograma de Processo de Tratamento de Gás Residual com absorção em meio líquido.

Essa rota associada à URE leva até 99,9% de recuperação de enxofre enquanto que a oxidação direta leva a recuperação até 99%. A tecnologia SUPERCLAUS é baseada na rota de oxidação direta.

A tabela 20 mostra a emissão de  $SO_x$  do Bloco de Enxofre para as três tecnologias considerando a eficiência mínima exigida por lei para uma URE de três estágios (96%). A eficiência indicada para a Superclaus e SCOT é a eficiência destas quando operando associadas uma URE de três estágios.

	URE (3 Estágios)	SUPERCLAUS	SCOT
Eficiência	96	99	99,9
SO <sub>x</sub> (t/d)	4,84	1,21	0,12

Tabela 20. Emissão de SOx no Bloco de Enxofre para as diferentes tecnnologias.

A legislação atual exige que a recuperação de enxofre seja 96%, o que bastaria uma URE com três estágios, uma vez que esta unidade pode atingir até 98% de recuperação de enxofre. Todavia, em vista dos problemas operacionais já citados, manutenção qualidade do ar, tendência dos combustíveis cada vez mais limpos, aumento da produção de derivados e o tempo de implantação de uma unidade nova é necessário uma antecipação a esses fatos e portanto deve-se avaliar qual rota tecnológica que terá a melhor relação custo/efetividade para a redução das emissões.

#### 5.3 CENÁRIO FUTURO

Mesmo no cenário menos otimista do refino mundial, o petróleo segue como a principal fonte de energia para os próximos anos. Assim, avaliando uma projeção futura de aumento de carga na destilação para 30000 m<sup>3</sup>/d com o mesmo *blend* básico (2018), subindo carga da UCR com foco no aumento de diesel, e considerando que a recuperação de enxofre será de 99% (em função das restrições crescentes considera-se que no parque de refino deva haver ou está em fase de implantação algum tipo de tecnologia de tratamento de gás residual à jusante das UREs), as emissões de SO<sub>x</sub> do Bloco de Enxofre serão aproximadamente 10 t/d, uma queda de aproximadamente 12% em relação a 2018 conforme pode ser observado na tabela 21. Isso acontece em decorrência do aumento da recuperação de enxofre no Bloco.

rabela 21. Emissões do Bioco de Enxoire nos anos 2018 e 2025.						
EMISSAO DO BLOCO DE ENXOFRE - SOX (t/d)						
Fornos Conversor Incinerador Total						
2018	0,6	5,6	4,8	11,0		
2023	0,7	7,4	1,6	9,7		

Tabela 21. Emissões do Bloco de Enxofre nos anos 2018 e 2023.

É importante destacar que a redução da emissão de  $SO_x$  da URE será de 68% devido ao aumento de recuperação de enxofre (99%), o aumento de emissão de  $SO_x$  nos fornos será 39%, pois aumenta a geração de gás combustível com o aumento das vazões de derivados produzidos e nas UTAAs terá aumento de 32%. A mudança na distribuição das emissões de  $SO_x$  no bloco de enxofre pode ser vista na figura 26.



Figura 26. Distribuição das emissões de SO<sub>x</sub> no Bloco de Enxofre com operação normal das unidades em 2023.

Considerando também que em 2023 os motores fase P8 do PROCONVE só utilizarão diesel S10, ou seja, todo diesel produzido seja S10 e que o teor de enxofre da gasolina seja S30, as emissões de SO<sub>x</sub> do Bloco de Enxofre serão de 10,8 t/d, e a redução na emissão total de SO<sub>x</sub> será 1,2% em relação ao ano de 2018. A emissão nos fornos não terá impacto no valor das emissões (em relação ao aumento de carga) devido ao efeito da maior remoção de nitrogênio para especificação dos derivados, que desloca o H<sub>2</sub>S para a água ácida. Assim, o aumento maior da emissão será no conversor como pode ser observado na Tabela 22 22.

	Tabela 22. Emissões do Bioco de Enxone nos anos 2018 e 2025 <sup>+</sup> .						
EMISSÃO DO BLOCO DE ENXOFRE - SO <sub>X</sub> (t/d)							
	Fornos Conversor Incinerador Total						
2018	0,6	5,6	4,8	11,0			
2023 *	0,7	8,3	1,8	9,7			

Tabela 22. Emissões do Bloco de Enxofre nos anos 2018 e 2023\*.

\*Considerando todo diesel S10 e Gasolina S30

As tabelas contendo os resultados do balanço de massa para este estudo de caso estão contidas no apêndice.

#### 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesse trabalho foi proposto um modelo para representar o comportamento do enxofre ao longo de um esquema de refino previamente estabelecido. O final desta trajetória recentemente foi definido como o Bloco de Enxofre, que envolve o conjunto de processos que lidam com as correntes residuais geradas que contem entre outros contaminantes, o enxofre. Esse processos são tratamento com aminas, unidade de águas ácidas e a URE.

Com base na cronologia do volume de derivados produzido, bem como nas especificações do teor de enxofre para a gasolina e para o óleo diesel, foi mostrado o histórico dos últimos 10 anos de remoção enxofre na refinaria típica aqui estudada, com um aumento de 33% na produção de enxofre no período compreendido entre os anos de 2008 e 2018.

Com as restrições do teor de enxofre nos combustíveis ao longo do período entre 2008-2018 mantendo a vazão constante e o mesmo *blend* de petróleo na destilação, ocorre o deslocamento das emissões veiculares para emissões no Bloco de Enxofre, porém, devido à boa operação dessas unidades, apenas 11% do enxofre removido dos combustíveis foram emitidos nos últimos dez anos nesta refinaria típica.

Avaliando os distúrbios nas unidades do Bloco de Enxofre constata-se que cada unidade integrante tem impacto significativo nas emissões e que apenas uma única URE deixa a refinaria muito suscetível à redução de carga para que seja mantida a qualidade do ar da região. É visível que as cargas oriundas das unidades de hidrotratamento de diesel são as maiores contribuintes para o aumento de vazão das unidades do Bloco de Enxofre e consequentemente para aumento de emissões em caso de distúrbios operacionais das unidades de tratamento desses efluentes. Também foram avaliadas as emissões ocasionadas pela variação da eficiência da torre esgotadora de H<sub>2</sub>S das UTAAs e demonstrada a importância de equacionar a máxima recuperação de H<sub>2</sub>S com o mínimo envio de amônia para as URE. Em relação à recuperação de enxofre foram calculadas as reduções das emissões com o emprego de tecnologias de tratamento de gás residual à jusante da URE.

Com os estudos de distribuição de emissões foi possível identificar que as tecnologias que mais contribuem para emissões em operação normal das unidades são as UTAAs e UREs e assim para um cenário futuro de aumento de carga e aumento das restrições de enxofre nos combustíveis é mandatório que haja uma recuperação de enxofre maior que 99% e para isso é necessário um estudo de custo e efetividade para determinação da tecnologia.

A partir da realização de todos esses estudos de caso, fica evidente a importância do Bloco de Enxofre para a manutenção da qualidade de vida da população, pois com a boa operação dessas unidades a refinaria pode aumentar a produção de combustíveis mais limpos, diminuindo a emissão veicular de poluentes, sem desqualificar o ar no entorno da refinaria pela emissão de SOx no Bloco de Enxofre.

O modelo proposto pode ser usado como ferramenta para tomada de decisão de investimentos futuros ou priorização de manutenção de unidades ou equipamentos, pois permite quantificar as emissões por fonte segundo as especificações de combustíveis e a carga processada e assim determinar os gargalos de cunho ambiental nessas unidades.

Com fundamento nos resultados dos estudos de caso são propostos os seguintes trabalhos futuros:

- Estudo de custo-efetividade para implantação de analisadores on-line de gás combustível tratado nas correntes das UTAMINAS, de modo a prever distúrbios no tratamento e assim retratar o gás evitando danos nos queimadores dos fornos da refinaria e principalmente emissão de SO<sub>x</sub>.

- Uma forma de reduzir as emissões de SO<sub>x</sub> no conversor é modificando as UTAAs com o objetivo de minimizar a vazão de H<sub>2</sub>S enviada para o conversor. Projetos que aumentem a eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S para 95% na torre esgotadora com o compromisso de minimizar a passagem de NH<sub>3</sub> para o gás ácido enviado para a URE, promovem redução de 38% nas emissões de SO<sub>x</sub> no Bloco de Enxofre. Outra possibilidade é o desenvolvimento de preditores de limites operacionais da torre esgotadora de H<sub>2</sub>S de UTAAs com duas torres baseados em dados de simulação dinâmica do processo.

- Como alternativa de redução de emissões de SO<sub>x</sub> pode-se avaliar os sistemas de dessulfurização de gases de combustão (FGD- *Flue Gas Dessulfurization*). Existem algumas desvantagens dessas tecnologias para emprego no refino, como, por exemplo, a geração de resídio sólido, pois uma possibilidade de solvente para a absorção de SO<sub>2</sub> é o calcário (CaCO<sub>3</sub>). Dessa forma, são necessários estudos aprofundados para melhorias nos processos para o seu emprego em refinarias.
## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABADIE, E., PASSOS, C. N., **Craqueamento Catalítico Fluido**. Apostila do Curso de Formação de Engenheiros de Processamento, Universidade Petrobras, 2016.

ARAÚJO, M. A. S., SANTOS, A. C. B., LAGE, D. F. DA S., MACIEL, M. A. B. **Hidrorrefino,** Apostila do Curso de Formação de Engenheiros de Processamento, 2016.

ANP – Agência Nacional do Petróleo – **Abastecimento em Números**. 2018. Disponível em: <u>http://www.anp.gov.br/publicacoes/boletins-anp/2394-boletim-abastecimento-em-numeros</u>. Acesso em: Novembro de 2018

ANP – Agência Nacional do Petróleo - **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustívei**s. 2018. Disponível em: <u>http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018</u>. Acesso em: Novembro de 2018

ANP – Agência Nacional do Petróleo – **Seminário de Avaliação de Mercado de Combustíveis (Ano-Base 2017)**. 2017. Disponível em: <u>http://www.anp.gov.br/images/Palestras/seminario\_avaliacao\_2018.pdf</u>. Acesso em: Outubro de 2018.

BARROS, D.J.S. Investigação do efeito das variáveis de processo na eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S nas unidades de tratamento de águas ácidas de duas torres, 2016. 22 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

BASTOS, A.B.F.D.; RODRIGUES, G. R.; BARBOSA, L. C.; MORADO H. P. M.C.; ANDRADE, C. P. **Gestão De Gases Ácidos Nas Refinarias Da Petrobras Com Foco Em Redução De Emissões Atmosféricas**. Anais do I CONEPETRO. 2015.

BORGES, C.N. **Modelagem matemática do processo industrial de coqueamento retardado**. 2016. 61 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

BRASIL. Avaliação dos impactos econômicos e dos benefícios socioambientais do Proconve/João Batista Drummond Câmara. Brasília: Edições Ibama, 2016

BRASIL. **Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis**. Avaliação dos impactos econômicos e dos benefícios socioambientais do Proconve/João Batista Drummond Câmara. Brasília: Edições Ibama, 2016

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente**. PROCONVE: Programa de Controle de Poluição do ar por Veículos Automotores <u>http://www.mma.gov.br/estruturas/163/\_arquivos/proconve\_163.pdf</u>. Acesso em: Novembro de 2018

BRASIL. Resolução CONAMA n°382, de 26 de Dezembro de 2006 Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil n°1**, Brasília, DF, de 2 de janeiro de 2007, Seção 1, p. 131-137.

BRASIL. Resolução CONAMA n°436, de 22 de Dezembro de 2011 Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil n°247**, Brasília, DF, de 26 de dezembro de 2011.

BRITO, C. O., ROSA, C., MICHELETTO, S. R., KNUST, C. M., CARVALHO, H. P., Material do Curso de Tratamento de Águas Ácidas, Universidade Petrobras, 2011.

CAPANA, G. H. Estudo do Impacto do Enxofre Presente no Diesel na Emissão de Poluentes e em Tecnologia de Pós Tratamento de Gases de Escape. 2008. 84 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia Automotiva) – Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CNT SEST, SENAT. A Fase P7 do PROCONVE e o Impacto no Setor de Transporte, 2.ed. – Brasília: CNT : Sest/Senat, 2012

FARAH, M. A. **Avaliação de Petróleos**, Apostila do Curso de Formação de Engenheiros de Processamento, Universidade Petrobras, 2011.

FARAH, M. A.; ARAÚJO, M. A. S. **Petróleo e seus Derivados** 1. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GANDHI, S.; CHUNG, W.; NANGIA, K. Designing for Sulphur Removal and Storage: Part I – Selection of Technologies for the Sulphur Block must Serve Legislative Demands and the Efficient Operation of Upstream Processes, **Petroleum Technology Quarterly**, No. Q2, pp 75-84, 2010.

GARY, J.H.; HANDWERK, G. E.; KAISER M.J. Coking and thermal process In: **Petroleum refining: technology and economics**, 5<sup>th</sup> ed. New York: CRC Press, 2007.

HULING; G. P.; MCKINNEY; J. D; READAL, T. C. Feed-Sulfur Distribution on FCC Product . **The Oil and Gas Journal**, United States: N. p., 1975.

JAFARINEJAD, S. Control and treatment of sulfur compounds specially sulfur oxides (SOx) emissions from the petroleum industry: A review, **Chemistry International**, 2(4) p. 242-253, 2016.

KNUST, C. M. Análise de Superfícies de Resposta para Projeto de Unidades de Tratamento de Águas Ácidas. 2013. 27 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal Do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

MICHELETO, S.R. Unidades de Tratamento de Águas Ácidas, Universidade Petrobras, 2010.

MORADO, H. P. M. C., de Medeiros, J. L., Araújo, O. de Q. F., Emission Minimization of a Two-Stage Sour Water Stripping Unit Using Surrogate Models for Improving Heat Duty Control, **J. sustain. dev. energy water environ**. syst., DOI: https://doi.org/10.13044/j.sdewes.d6.0241.

MUÑOZ, J. A.D., et al, Comparison of Correlations for stimating Product Yields from Delayed Coking. **Energy & Fuels**. 2013, 27, 7179-7190, Mexico, D.F., Mexico. QUELAS, A. D., PASSOS, C. N., LAGE, D. F. S., ABADIE, E., de SOUZA, E. C. M., CORDEIRO, F. G., KRAHL, I. M., FARAH, M.A., ARAÚJO, M. A. S., do BRASIL, N. I., CAMARGO, P. R. C., PINTO, R. R. C., Processo de Refino e Esquema de Refino. **Processamento de Petróleo e Gás: Petróleo e Seus Derivados, Processamento Primário, Processo de Refino, Petroquímica e Meio Ambiente** 2. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014. P. 48–63

QUINLAN, M., HATI, A., Processing NH3 acid gas in sulphur recovery unit, **Gas**, 2010, páginas 45-55 www.digitalrefining.com/article/1000464.

ROSA, C. A. R ; **Tratamentos Convencionais de Derivados de Petróleo**, Universidade Petrobras, Rio de Janeiro, 2008.

SHARMA, M. K. e Nag, A. 2009. Process developed for enhanced H2S recovery from sour-water strippers. **Oil & Gas Journal**. May de 2009, Vol. 107, 18, pp. 44-49.

SHEILAN. M.H.; SPOONER. B.H.; VAN HOORN. E. Amine Treating and Sour Water Stripping, 7th Edition, Sulphur Experts Inc, Canada, 2010.

SCHUBERT, U., et al. 2011. Unified model-based fault diagnosis for thre eindustrial application studies. **Control EngineeringPractice**. 2011, Vol. 19, pp. 479-490.

STELLING, G.R.R. **Implantação e utilização de indicador de emissões atmosféricas como ferramenta de gestão em refinarias de petróleo**. 2004. 15 f. Dissertação (Mestrado em Sistemas de Gestão) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

SZWARC, A.; BRANCO, G. M. Redução na Emissão de Partículas de Motores Diesel Contribui para o Combate às Mudanças Climáticas –

http://www.afeevas.org.br/intranet/arquivos/leis/emissao\_de\_particulas\_e\_o\_combate\_as\_mu dancas\_climaticas.pdf

SZKLO A. S.; ULLER V. C.; BONFÁ M. H. P. Fundamentos do Refino de Petróleo – Tecnologia e Economia- 3.ed., atual. E ampl.- Rio de Janeiro: Interciência, 2012.

VOLK M. JR.; WISECARVER K. D.; SHEPPARD C. M. Fundamentals of Delayed Coking Joint Industry Project, The University of Tulsa, 2002.

XAVIER, G. M.; BOAVENTURA, K. M. BLEND-BR<sup>OT</sup> - A Simulation and Optimization Tool For Crude Oil and Derived Products Blending – **Rio Oil and Gas Conference** – Rio de Janeiro - 2010

WEILAND, R.H., HATCHER, N.A. E. JONES, C.E. Stripping sour water: the effect of heat stable salts , **Petroleum Technology Quarterly**, No. Q4, 2012.

WEILAND, R.H., HATCHER, N.A. E. JONES, C.E. Stripping phenolic water, **Sulphur**, No. 344, p.1, 2013.

WILSON, J. W. Fluid Catalytic Cracking The cology and Operations. 1. ed. Tulsa: PennWell Publishing Company, 1997.

## APÊNDICE

Propriedade	Diesel Leve	Diesel Pesado	GLP	GOL	GOP	Nafta	QAV	RV
Ponto inicial de ebulição (PIE) / °C	230	320	-43	400	480	20	170	550
Ponto final de ebulição (PFE) / °C	320	400	20	480	550	170	230	1000
Rendimento (massa) / %m/m	15,80	13,48	0,99	13,56	11,20	12,68	9,07	23,16
Rendimento (volume) / %v/v	16,36	13,21	1,60	12,88	10,44	15,25	9,89	20,20
Vazão volumétrica (m³/d)	34	25	128	19	16	61	42	7
Densidade API / adm.	0,86	0,91	0,55	0,94	0,96	0,74	0,81	1,02
Densidade 15°C/15°C / adm.	0,856	0,906	0,546	0,937	0,957	0,736	0,814	1,025
Enxofre total / %m/m	0,284	0,522	0,000	0,581	0,687	0,015	0,102	0,843
Nitrogênio total / Fração mássica	1,2E-04	1,4E-03	1,0E-26	2,5E-03	4,0E-03	1,8E-07	2,3E-06	8,9E-03

Tabela A1. Propriedades dos cortes da destilação do *blend* 2008 calculadas no  $BLEND-BR^{OT}$ 

Tabela A2. Propriedades dos cortes da destilação do *blend* 2009 calculadas no BLEND-BR<sup>OT</sup>

Propriedade	Diesel	Diesel Pesado	GLP	GOL	GOP	Nafta	QAV	RV
	Leve	resauo						
Ponto inicial de ebulição (PIE) / °C	230	320	-43	400	480	20	170	550
Ponto final de ebulição (PFE) / °C	320	400	20	480	550	170	230	1000
Rendimento (massa) / %m/m	13,75	13,00	0,59	15,36	12,48	9,95	7,81	27,03
Rendimento (volume) / %v/v	14,45	12,93	0,97	14,82	11,83	12,20	8,65	24,02
Vazão volumétrica (m3/d)	3167	2834	213	3247	2593	2674	1895	5264
Densidade API / adm.	32,85	24,01	128,16	19,32	16,72	60,20	41,67	7,36
Densidade 15°C/15°C / adm.	0,861	0,910	0,545	0,938	0,955	0,738	0,817	1,019
Enxofre total / %m/m	0,280	0,543	0,000	0,577	0,709	0,015	0,102	0,832
Nitrogênio total / Fração mássica	1,2E-04	1,4E-03	1,0E-26	2,5E-03	3,5E-03	2,8E-07	1,6E-06	8,3E-03

Tabela A3. Propriedades dos cortes da destilação do *blend* 2010 calculadas no BLEND-BR<sup>OT</sup>

Propriedade	Diesel Leve	Diesel Pesado	GLP	GOL	GOP	Nafta	QAV	RV
Dente inicial de chediaão (DIE) / %	220	220	42	400	490	20	170	550
Ponto inicial de ebuição (PIE) / <sup>4</sup> C	230	320	-43	400	480	20	170	550
Ponto final de ebulição (PFE) / °C	320	400	20	480	550	170	230	1000
Rendimento (massa) / %m/m	13,96	13,13	0,60	15,31	12,24	10,17	7,92	26,62
Rendimento (volume) / %v/v	14,65	13,06	1,00	14,76	11,59	12,45	8,75	23,61
Vazão volumétrica (m3/d)	3263	2909	223	3287	2582	2774	1950	5260
Densidade API / adm.	32,99	24,29	128,28	19,46	16,73	60,58	41,81	7,30
Densidade 15°C/15°C / adm.	0,860	0,908	0,545	0,937	0,955	0,737	0,816	1,019
Enxofre total / %m/m	0,270	0,522	0,000	0,564	0,697	0,014	0,097	0,830
Nitrogênio total / Fração mássica	1,2E-04	1,4E-03	1,0E-26	2,5E-03	3,5E-03	2,9E-07	1,8E-06	8,5E-03

Propriedade	Diesel Leve	Diesel Pesado	GLP	GOL	GOP	Nafta	QAV	RV
Ponto inicial de ebulição (PIE) / °C	230	320	-43	400	480	20	170	550
Ponto final de ebulição (PFE) / °C	320	400	20	480	550	170	230	1000
Rendimento (massa) / %m/m	13,58	12,94	0,60	15,55	12,55	10,02	7,72	27,00
Rendimento (volume) / %v/v	14,28	12,90	1,00	15,00	11,88	12,31	8,55	23,96
Vazão volumétrica (m3/d)	2865	2589	201	3010	2384	2471	1716	4808
Densidade API / adm.	33,04	24,45	127,93	19,46	16,62	60,78	41,90	7,26
Densidade 15°C/15°C / adm.	0,860	0,907	0,545	0,937	0,955	0,736	0,816	1,020
Enxofre total / %m/m	0,262	0,508	0,000	0,556	0,695	0,013	0,092	0,840
Nitrogênio total / Fração mássica	1,2E-04	1,4E-03	1,0E-26	2,6E-03	3,7E-03	3,1E-07	1,9E-06	8,8E-03

Tabela A4. Propriedades dos cortes da destilação do *blend* 2011 calculadas no BLEND-BR<sup>OT</sup>

Tabela A5. Propriedades dos cortes da destilação do *blend* 2012 calculadas no BLEND-BR<sup>OT</sup>

Propriedade	Diesel	Diesel	CLP	COI	COP	Nafta	OAV	BV
Topricuade	Leve	Pesado	ULI	UOL	UUI	Tana	QAV	N V
Ponto inicial de ebulição (PIE) / °C	230	320	-43	400	480	20	170	550
Ponto final de ebulição (PFE) / °C	320	400	20	480	550	170	230	1000
Rendimento (massa) / %m/m	13,76	12,99	0,58	15,58	12,56	10,17	7,85	26,47
Rendimento (volume) / %v/v	14,44	12,93	0,96	15,02	11,88	12,50	8,69	23,45
Vazão volumétrica (m3/d)	3238	2899	215	3368	2662	2802	1948	5256
Densidade API / adm.	33,28	24,83	128,69	19,83	16,88	61,43	42,33	7,45
Densidade 15°C/15°C / adm.	0,859	0,905	0,544	0,935	0,954	0,733	0,814	1,018
Enxofre total / %m/m	0,241	0,476	0,000	0,528	0,661	0,012	0,084	0,812
Nitrogênio total / Fração mássica	1,1E-04	1,3E-03	1,0E-26	2,5E-03	3,7E-03	3,1E-07	1,9E-06	8,7E-03

Tabela A6. Propriedades dos cortes da destilação do *blend* 2013 calculadas no BLEND-BR<sup>OT</sup>

Propriedade	Diesel Leve	Diesel Pesado	GLP	GOL	GOP	Nafta	QAV	RV
Ponto inicial de ebulição (PIE) / °C	230	320	-43	400	480	20	170	550
Ponto final de ebulição (PFE) / °C	320	400	20	480	550	170	230	1000
Rendimento (massa) / %m/m	13,63	13,02	0,61	15,40	12,48	10,29	7,81	26,72
Rendimento (volume) / %v/v	14,32	12,98	1,01	14,85	11,79	12,64	8,64	23,65
Vazão volumétrica (m3/d)	3313	3002	234	3434	2727	2924	2000	5469
Densidade API / adm.	33,46	24,88	128,91	19,70	16,70	61,52	42,34	7,21
Densidade 15°C/15°C / adm.	0,858	0,905	0,543	0,936	0,955	0,733	0,814	1,020
Enxofre total / %m/m	0,250	0,488	0,000	0,540	0,674	0,012	0,086	0,830
Nitrogênio total / Fração mássica	1,1E-04	1,4E-03	1,0E-26	2,5E-03	3,9E-03	3,5E-07	2,2E-06	9,1E-03

Tabela A7. Propriedades dos cortes da destilação do *blend* 2014 calculadas no BLEND-BR<sup>OT</sup>

Propriedade	Diesel	Diesel	CIP	COL	COP	Nafta	OAV	DV
riopneuaue	Leve	Pesado	GLF	GOL	GOF	Inalia	QAV	ΝV
Ponto inicial de ebulição (PIE) / °C	230	320	-43	400	480	20	170	550
Ponto final de ebulição (PFE) / °C	320	400	20	480	550	170	230	1000
Rendimento (massa) / %m/m	13,46	13,12	0,57	15,58	12,33	10,10	7,60	27,21
Rendimento (volume) / %v/v	14,19	13,12	0,94	15,05	11,66	12,43	8,43	24,09
Vazão volumétrica (m3/d)	3469	3209	230	3680	2852	3040	2062	5891
Densidade API / adm.	33,74	25,18	128,22	19,85	16,72	61,39	42,40	7,17
Densidade 15°C/15°C / adm.	0,856	0,903	0,545	0,935	0,955	0,734	0,814	1,020
Enxofre total / %m/m	0,235	0,470	0,000	0,527	0,667	0,010	0,079	0,844
Nitrogênio total / Fração mássica	1,2E-04	1,3E-03	1,0E-26	2,6E-03	4,1E-03	5,3E-07	3,0E-06	9,5E-03

Propriedade	Diesel Leve	Diesel Pesado	GLP	GOL	GOP	Nafta	QAV	RV
Ponto inicial de ebulição (PIE) / °C	230	320	-43	400	480	20	170	550
Ponto final de ebulição (PFE) / °C	320	400	20	480	550	170	230	1000
Rendimento (massa) / %m/m	13,34	13,15	0,57	15,47	12,32	10,34	7,56	27,20
Rendimento (volume) / %v/v	14,06	13,15	0,95	14,94	11,65	12,71	8,38	24,07
Vazão volumétrica (m3/d)	3315	3101	223	3523	2746	2998	1976	5675
Densidade API / adm.	33,76	25,32	128,84	19,89	16,69	61,49	42,29	7,21
Densidade 15°C/15°C / adm.	0,856	0,902	0,544	0,935	0,955	0,733	0,814	1,020
Enxofre total / %m/m	0,231	0,467	0,000	0,527	0,675	0,010	0,077	0,850
Nitrogênio total / Fração mássica	1,1E-04	1,3E-03	1,0E-26	2,6E-03	4,1E-03	5,1E-07	3,0E-06	9,6E-03

Tabela A8. Propriedades dos cortes da destilação do *blend* 2015 calculadas no BLEND-BR<sup>OT</sup>

Tabela A9. Propriedades dos cortes da destilação do *blend* 2016 calculadas no BLEND-BR<sup>OT</sup>.

Propriedade	Diesel	Diesel	GLP	GOL	GOP	Nafta	OAV	RV
Topredate	Leve	Pesado	ULI	GOL	UUI	Tarta	QAV	IX V
Ponto inicial de ebulição (PIE) / °C	230	320	-43	400	480	20	170	550
Ponto final de ebulição (PFE) / °C	320	400	20	480	550	170	230	1000
Rendimento (massa) / %m/m	13,51	13,10	0,59	15,39	12,44	10,67	7,75	26,50
Rendimento (volume) / %v/v	14,19	13,07	0,98	14,83	11,74	13,09	8,57	23,42
Vazão volumétrica (m3/d)	3298	3037	227	3447	2728	3042	1991	5444
Densidade API / adm.	33,74	25,36	129,08	20,02	16,89	61,68	42,38	7,41
Densidade 15°C/15°C / adm.	0,856	0,902	0,543	0,934	0,954	0,732	0,814	1,019
Enxofre total / %m/m	0,237	0,474	0,000	0,531	0,673	0,011	0,081	0,837
Nitrogênio total / Fração mássica	1,1E-04	1,3E-03	1,0E-26	2,5E-03	3,9E-03	3,4E-07	2,2E-06	9,2E-03

Tabela A10. Propriedades de	os cortes d	la destila	ção do <i>ble</i>	end 2017	calculadas	s no BLEI	ND-BR <sup>OT</sup>	
_			-					

Propriedade	Diesel Leve	Diesel Pesado	GLP	GOL	GOP	Nafta	QAV	RV
Ponto inicial de ebulição (PIE) / °C	230	320	_/13	400	/80	20	170	550
	230	520	-+3	400	400	20	170	550
Ponto final de ebulição (PFE) / °C	320	400	20	480	550	170	230	1000
Rendimento (massa) / %m/m	13,83	13,27	0,67	15,37	12,07	11,49	8,13	25,12
Rendimento (volume) / %v/v	14,44	13,18	1,09	14,76	11,35	14,02	8,94	22,08
Vazão volumétrica (m3/d)	3252	2969	246	3324	2555	3156	2013	4973
Densidade API / adm.	34,12	26,18	129,94	20,70	17,29	62,63	43,06	7,54
Densidade 15°C/15°C / adm.	0,854	0,897	0,541	0,930	0,951	0,729	0,811	1,018
Enxofre total / %m/m	0,201	0,409	0,000	0,477	0,613	0,010	0,068	0,789
Nitrogênio total / Fração mássica	9,3E-05	1,1E-03	1,0E-26	2,2E-03	3,4E-03	2,9E-07	2,3E-06	8,4E-03

	20	18	2023 =	= 2023*	
Processos	Carga (kg/h)	S <sub>Carga</sub> (kg/h)	Carga (kg/h)	S <sub>Carga</sub> (kg/h)	
Destilação	800427	3863	1111241	5364	
CR	166419	1421	229218	1958	
FCC	123216	913	170781	1266	
HDS QAV	53352	7	53352	131	
HDS N CQ	38290	18	63335	26	
HDS N CRQ	48560	44	67306	61	
HDS DIE	223422	879	320520	1227	
HDT DIE	277842	935	385052	1299	

Tabela A 11. Vazão total e de enxofre da carga dos processos do esquema de refino em 2018,2023 e 2023<sup>\*</sup>.

\* Todo diesel produzido é S10 e toda gasolina é S30

Tabela A 12. Vazão de H<sub>2</sub>S no gás ácido da UTAMINA e UTAA e na carga da URE em 2023 e 2023\*

Ano	H2S no GA UTAMINA(kg/h)	H2S no GA UTAA(kg/h)	H2S carga URE(kg/h)	S*(t/d)
2023	2064	1466	3530	79
2023*	2276	1657	3933	88

\* Todo diesel produzido é S10 e toda gasolina é S30