UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ANÁLISE DO IMPACTO AMBIENTAL DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

AUTORA: Juliana Cintra da Silva
ORIENTADORA: Profa. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Setembro de 2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Si38a

Silva, Juliana Cintra da
Análise do impacto ambiental do processo de produção de Hidrogênio / Juliana Cintra da Silva.--Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Meuris Gurgel Carlos da Silva
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Impacto ambiental. 2. Hidrogênio. 3. Metano. I. Silva, Meuris Gurgel Carlos da. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Titulo em Inglês: Hydrogen Production Process Environmental Impact Assessment
Palavras-chave em Inglês:
Área de concentração: Engenharia de Processos
Titulação: Mestre em Engenharia Química
Banca examinadora: Edson Tomaz, Valdir Apolinário de Freitas
Data da defesa: 23/09/2005

Dissertação de Mestrado defendida por Juliana Cintra da Silva aprovada em 23 de setembro de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Profª. Drª. Meuris Gurgel Carlos da Silva

Prof. Dr. Edson Tomaz

Dr. Valdir Apolinário de Freitas

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado de **Juliana Cintra da Silva** em Engenharia Química.

Profª. Drª. Meuris Gurgel Carlos da Silva

BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO
COLEÇÃO
UNICAMP

“Dedico este trabalho à minha família e especialmente em memória da minha avó Wanda”.

Agradecimentos

À minha orientadora Meuris

Aos membros da banca examinadora

À FEQ/UNICAMP

Ao Jair Vedovello pelas “aulas” sobre o processo produção de Hidrogênio

“Eu não tenho filosofia: tenho sentidos...
Se falo na Natureza não é porque saiba o que ela é,
Mas porque a amo, e amo-a por isso,
Porque quem ama nunca sabe o que ama
Nem sabe por que ama, nem o que é amar...”

Fernando Pessoa (Alberto Caiero) em “O Guardador de Rebanhos”, 1914.

RESUMO

A preocupação com desenvolvimento sustentável tem levado a uma constante melhoria nas ferramentas para gerenciamento ambiental. A Análise de Ciclo de Vida (ACV) é um processo de avaliação das conseqüências ambientais associadas com produto, processo ou atividade através da identificação e quantificação da energia e dos materiais usados e efluentes lançados ao meio ambiente. ACV é constituída das seguintes etapas: definição do objetivo e escopo do estudo, inventário do ciclo de vida, análise de impacto e interpretação.

Neste trabalho, implementou-se a metodologia de Análise do Impacto Ambiental baseada na ACV para o processo de produção de Hidrogênio via reforma a vapor do gás natural. O impacto ambiental foi alocado ao balanço material através de uma estrutura de indicadores ambientais. Determinou-se também o impacto ambiental das emissões fugitivas e da emissão secundária associada à caldeira.

As emissões fugitivas e secundária foram consideradas de impacto menor comparando-se com a emissão do processo proveniente do forno reformador. Os compostos presentes em maior quantidade são os Gases inertes, Gás Carbônico, Água, Oxigênio e NO_x.

O processo causa impacto na toxicidade humana, na geração de compostos acidificantes e na formação de oxidantes fotoquímicos devido ao NO_x. Existe também impacto, em função do Gás Carbônico presente, no aumento do aquecimento global.

Palavras-chave: impacto ambiental; análise de ciclo de vida; ACV, Hidrogênio

ABSTRACT

The concern with sustainable development has been taking to a constant improvement in the environmental management tools. Life cycle assessment (LCA) is a process, product or activity processes environmental impacts evaluation method using energy, material consumption and waste environmental releases. LCA is four steps constituted: goal definition and scope, inventory analysis, impact assessment and interpretation.

In this work, Environmental Impact Assessment methodology was implemented based in LCA for the Hydrogen via natural gas steam reforming production process. A group of environmental indicators was calculated and allocated to the material balance. The secondary (steam generation) and fugitive emissions environmental impacts were also considered.

The fugitive and secondary emissions have lower impact when compared to the reformer furnace exhaustion gases emissions of Inert Gases, Carbon dioxide, Water, Oxygen and NO_x.

The process environmental impacts are Human Toxicity, Acidification and smog effect due to NO_x. There is also global warning due to Carbon dioxide emission.

Key Words: environmental impact; life cycle assessment; LCA; Hydrogen

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

1.1 Desenvolvimento sustentável – O Estado da Arte 2

1.2 Objetivo 6

1.3 Apresentação do Trabalho 7

CAPÍTULO 2 REVISÃO DE CONCEITOS

2.1 Análise de Ciclo de Vida (ACV) 9

2.2 Fases da ACV 13

2.2.1 Definição do objetivo e escopo 13

2.2.2 Análise de inventário (Inventário de Ciclo de Vida - ICV) 15

2.2.3 Avaliação de Impacto 15

2.2.4 Interpretação 18

2.3 Aplicações da ACV 18

2.4 Análise de Impacto Ambiental 20

CAPÍTULO 3 DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA DA ACV

3.1 Análise de Impacto 22

3.1.1 Categorias de Impacto 24

3.1.1.1 Toxicidade Humana 24

3.1.1.2 Ecotoxicidade 26

3.1.1.3 Impactos Globais e Regionais 28

a) Mudança Climática Global 28

b) Redução da Camada de Ozônio 29

c) Emissão de Compostos Acidificantes 30

d) Eutrofização por Macronutrientes 31

e) Formação Oxidantes Fotoquímicos 32

3.1.1.4 Uso de Recursos Naturais 33

3.1.1.5 Uso e Transformação do Solo 34

3.2 Emissões de processos químicos 35

3.2.1 Emissões Primárias 35

3.2.2 Emissões Fugitivas 37

3.2.2.1 Método de Fatores de Emissão Médios 39

3.2.3 Emissões Secundárias 40

3.2.3.1 Emissões das caldeiras e fornalhas 41

CAPÍTULO 4 APLICAÇÃO DA ACV NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

4.1 Consumo do Gás Hidrogênio 43

4.2 Reforma a Vapor de Hidrocarbonetos 44

4.3 Reforma a Vapor do Metano 46

4.3.1 Reações químicas 46

4.3.2 Catalisadores 48

4.3.3 Pré-tratamento da alimentação 49

4.3.4 Reforma a vapor 50

4.3.4.1 Forno reformador 51

a) Seção radiante 51

b) Seção convecção 52

c) Pré-reformador 53

d) Pós-reformador 54

4.3.4.2 Reator para conversão do CO 54

4.3.4.3 Balanço de Vapor 55

4.3.5 Purificação do Hidrogênio 56

4.3.5.1 Processos de Recuperação de Hidrogênio 56

4.3.5.2 PSA 56

4.4 Definição e Estudo do Processo de Produção de Hidrogênio 62

4.4.1 Detalhamento do Processo 62

4.4.2 Efluentes e emissões 66

a) CO_2 66

b) NO_x 66

c) Catalisadores 67

4.5 Avaliação do Impacto ambiental do Processo de Produção de Hidrogênio 71

4.5.1 Balanço de Emissões Fugitivas 71

4.5.2 Emissões secundárias 74

4.5.3 Inventário de Emissões 77

4.6 Interpretação do impacto ambiental 80

4.6.1 Estimativa de Impacto Ambiental 80

4.6.1 Toxicidade Humana 84

4.6.2 Ecotoxicidade 85

4.6.3 Mudança Climática Global 85

4.6.4 Redução da Camada de Ozônio Estratosférico 85

4.6.5 Emissão de Compostos Acidificantes 85

4.6.6 Formação de Oxidantes Fotoquímicos 85

4.6.7 Uso de Recursos Naturais 85

CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES 87

CAPÍTULO 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 90

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Estrutura Técnica para ACV (Modificado a partir de SETAC 1991, 1992 e 1993). 13

Figura 2.2 – Fronteiras do sistema: (1) Análise de Processo; (2) ACV (SETAC, 1991). 14

Figura 3.1 – Distribuição típica das fontes de emissão fugitivas (Siegell, 1997). 37

Figura 4.1 – Etapas de purificação do Hidrogênio (SRI, 1994). 60

Figura 4.2 – Diagrama de blocos para o processo de produção de Hidrogênio via reforma a vapor do metano (modificado a partir de SRI, 1994). 63

Figura 4.3 – Diagrama de processos para a produção de Hidrogênio via reforma a vapor do metano (baseado no SRI, 1994). 69

Figura 4.4 – Contribuição das correntes nas emissões fugitivas. 74

Figura 4.5 – Inventário de Resíduos para o processo de produção de Hidrogênio. 79

Figura 4.6 – Balanço Global da unidade. 80

Índice de Quadros e Tabelas

Tabela 2.1 – Índices Potenciais de Impacto Ambiental (SETAC, 1991). 16

Tabela 3.1 – Distribuição das emissões em um processo químico (Siegell, 1998). 36

Tabela 3.2 – Fatores de Emissão Médios para processos orgânicos e refinarias (U.S. Environmental Protection Agency, 1995 b). 40

Tabela 4.1 – Componentes adsorvidos e correspondente força de adsorção na PSA (SRI, 1994). 58

Tabela 4.2 – Vida esperada dos diferentes catalisadores usado na reforma a vapor (SRI, 1994) 68

Tabela 4.3 – Balanço de Massa para Unidade de Produção de Hidrogênio via reforma a vapor do Gás Natural 70

Tabela 4.4 – Equipamentos considerados para a aplicação do Método dos Fatores Médios 72

Tabela 4.5 – Balanço de Emissões Fugitivas (t/ano) 73

Tabela 4.6 – Fatores de emissão médios para caldeira (Bauer, 2003) 75

Tabela 4.7 – Emissões da caldeira 76

Tabela 4.8 – Inventários de Resíduos 78

Tabela 4.9 – Fatores de caracterização da emissões 82

(Bauer, 2003)

Tabela 4.10 – Estimativa de impacto ambiental 83

Tabela 4.11 – Resumo dos indicadores ambientais 84

Índice de Letras e Variáveis

ACV – Análise de Ciclo de Vida

AICV – Análise do Impacto do Ciclo de Vida

a_j - fração mássica do componente i [% m/m]

a_j - peso do impacto ambiental da categoria considerada j

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CF - eficiência da Caldeira ou Fornalha [%]

CFC – Clorofluorcarbono

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

CT - eficiência de Controle da Caldeira ou Fornalha com controle de emissão [%]

DE - demanda de Energia do processo [MJ. ano $^{-1}$]

ECA_k - indicador de Emissão de Compostos Acidificantes da corrente *k* [kg equivalente de SO_2 . ano $^{-1}$]

EC_s - a taxa de Emissão anual da espécie *s* [t. ano $^{-1}$]

$EF_{k,s}$ - taxa de Emissão Fugitiva anual da espécie *s* na corrente [linha] *k* [t.ano^{-1}]

EMN_k - indicador de Eutrofização por Macronutrientes [kg equivalente de PO_4^{3-} . kg $^{-1}$ da substância *s*]

EPA - US Environmental Protection Agency

ETA_k - indicador de Ecotoxicidade Aquática para a corrente *k* [kg substância de referência. h $^{-1}$]

ETT_k - indicador de Ecotoxicidade Terrestrespara a corrente *k* [kg substância de referência. ano $^{-1}$]

$FE_{k,j}$ - Fator de Emissão Médio aplicável ao tipo de Equipamento *j* na linha *k* [kg.h^{-1}.fonte^{-1}]

FE_s - Fator de Emissão médio da espécie *s [*kg.kg de combustível $^{-1}$]

$FM_{k,s}$ - Fração Mássica da espécie *s* na corrente *k*

FOF_k - indicador de Formação de Oxidante Fotoquímicos [kg etileno equivalente. ano $^{-1}$]

GLP - gases liquefeitos de petróleo

HS_k - número de Horas anuais qua a linha k pemanece em serviço [h.ano^{-1}]

IAPj - indicador de impacto ambiental potencial para a categoria j para o processo global

ICV – Inventário de Ciclo de Vida

IPC – Integrated Pollution Control

ISO – International Standardization. Organization

MCG_k - indicador de Mudança Climática Global da corrente *k* [kg equivalente de CO_2 . ano $^{-1}$]

m_i - vazão mássica [kg/h]

M_i - quantidade da espécie química i [t/ano]

$m_{s,\,k}$ - taxa de emissão da substância *s* na corrente k [kg.ano^{-1}]

$NE_{k,j}$ - número de equipamentos do tipo *j* na linha *k* [fonte]

ONGs – Organizações Não Governamentais.

ONU - Organização das Nações Unidas

PAG_s - Potencial de Aquecimento Global [kg equivalente de CO_2 . ano $^{-1}$]

PC - Poder Calorífico do combustível [MJ.kg de combustível]

$PEA_{j,ce}$ - Potencial de Ecotoxicidade Aquática da substância *s* emitida no compartimento ce [kg substância de referência. kg^{-1}substância *s*]

$PET_{j,ce}$ - Potencial de Ecotoxicidade Aquática da substância *s* emitida no compartimento ce [kg substância de referência. kg^{-1}substância *s*]

PFA_s - potencial de Formação de Ácidos da substância *s*

[kg SO_2. kg^{-1}substância *s*]

PFB_s - potencial de Formação de Biomassa da substância *s*

[kg PO_4^{3-} . kg^{-1}substância *s*]

P_i - fator de impacto ambiental de uma determinada categoria para a espécie química i

P_{mix} - impacto ambiental da categoria considerada para uma corrente de processo específica.

$P_{mix,j,k}$ - valor do impacto ambiental da categoria considerada j para as k correntes de processo

POF_s - potencial de Oxidação Fotoquímica da substância *s*

[kg etileno.kg^{-1}substância *s*]

PPC – Pollution prevention control

PRA_s - Potencial de Redução do Recurso Abiótico *s* emitida na água [kg substância de referência. kg $^{-1}$recurso *s*]

PRO_s - Potencial de Redução da camada de Ozônio [kg CFC-11. kg^{-1}substância *s*]

PSA – Pressure swing adsorption

$PTHG_k$ - indicador de Toxicidade Humana por efluentes gasosos para a corrente *k* [kg substância de referência. ano $^{-1}$]

$PTHG_s$ - indicador de Toxicidade Humana da substância *s* emitida no ar [kg substância de referência. kg $^{-1}$substância *s*]

$PTHL_k$ - indicador de Toxicidade Humana por efluentes líquidos para a corrente *k* [kg substância de referência. ano $^{-1}$]

$PTHL_s$ - indicador de Toxicidade Humana da substância *s* emitida na água [kg substância de referência. kg $^{-1}$substância *s*]

$PTHS_k$ - indicador de Toxicidade Humana por resíduos sólidos para a corrente *k* [kg substância de referência. ano $^{-1}$]

$PTHS_s$ - indicador de Toxicidade Humana da substância *s* emitida no solo [kg substância de referência. kg $^{-1}$substância *s*]

PUT_s - Potencial de Uso da Terra para o insumo *s* [m^2. ano.kg^{-1} insumo *s*]

RCO_k - indicador de Redução da Camada de Ozônio [kg equivalente de CFC^{-11}. ano $^{-1}$]

RRA_k - indicador de Redução dos Recursos Abióticos [RRA] para a corrente *k* [kg substância de referência equivalente. ano $^{-1}$]

SEMA – Secretaria do Meio Ambiente

SETAC – Society of Environmental Toxicology and Chemistry

SOCMI - Indústria de Produção de Compostos Orgânicos Sintéticos

UE - União Européia

UTT_k - indicador de Uso e Transformação da Terra para a corrente *k* [m^2]

Capítulo 1 - Introdução

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Desenvolvimento sustentável – O Estado da Arte

A preocupação com o crescimento industrial e o seu impacto ambiental iniciou-se na Europa após a Segunda Guerra Mundial. Nas últimas décadas, a questão da preservação tem sido motivo de vários debates e encontros em nível mundial.

O Clube de Roma, surgido na década de 60, representou a primeira manifestação da preocupação com sustentabilidade do planeta envolvendo a capacidade de reposição de recursos naturais e de absorção dos resíduos produtivos. Foi discutida a necessidade de critérios para proteção e uso dos recursos hídricos superficiais, até então utilizados pela maioria das nações de forma indiscriminada. Pela primeira vez, autoridades governamentais, reunidas em fórum internacional, debatiam a necessidade de adoção de políticas em níveis globais envolvendo aspectos ambientais.

Em 1968, a conclusão obtida pelo Clube apresentou-se impraticável; no caso, diminuir a produção, de forma a que os recursos naturais fossem menos solicitados e que houvesse uma redução gradual dos resíduos, fundamentalmente do lixo industrial. Contudo, "Os Limites do Crescimento", publicado pelo Clube de Roma em 1972, serviu como um alerta para a necessidade de mudanças econômicas e políticas.

A evolução no conceito de sustentabilidade ocorreu durante a Conferência de Estocolmo (1972). As principais discussões centraram-se em temas relacionados ao fenômeno da chuva ácida, à necessidade das nações estabelecerem políticas de controle da poluição ambiental, principalmente do ar e da água e à preocupação com o consumo de recursos naturais não renováveis. A solução não

era diminuir a produção mas produzir melhor através de uma racionalização dos processos. Como resultado, lê-se no documento produzido durante a Conferência: “Atingiu-se um ponto na História em que devemos agir com maior prudência quanto às consequências dos nosso atos sobre o meio ambiente”.

A Conferência de Estocolmo acelerou ou desencadeou em vários países a organização institucional do setor ambiental. No Brasil, foram criados os principais órgãos de Meio Ambiente no nível federal (SEMA – Secretaria do Meio Ambiente) como estadual (CETESB – São Paulo). Na década de 70, surgiram os primeiros movimentos ambientalistas que viriam a se denominar nos anos 80, as ONGs – Organizações Não Governamentais.

Nos anos 80, os conceitos de proteção ao Meio Ambiente começaram a se ampliar. Alguns acidentes famosos, como o ocorrido em Bhopal, na Índia, onde um vazamento de Isocianato de metila, gás letal que tirou a vida de mais de 2000 pessoas ou o vazamento de petróleo do navio Exxon Valdez ocorrido no Alasca, contribuíram para as mudanças nas políticas oficiais de Meio Ambiente e nos conceitos de gerenciamento ambiental das indústrias.

Nessa mesma década, acentuou-se a preocupação com a destinação dos resíduos sólidos e com a contaminação de solos, após a descoberta de diversas área contaminadas, em todo o mundo.

No Brasil, foi publicada em 1986, a Resolução 01 do CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, instituindo a obrigatoriedade da realização de Estudos de Impactos Ambientais para qualquer empreendimento público ou privado que apresentasse impacto aos meios físicos, biológicos ou sócio-econômicos na região a ser implantado.

Assim, enquanto a década de 70 caracterizou-se pelo “controle da poluição”, a década de 80 foi marcada pelas ações de “planejamento ambiental”.

Outros instrumentos para a sustentabilidade surgiram como o Protocolo de Montreal e mais recentemente o Protocolo de Kyoto. O Protocolo de Montreal foi assinado em 1987 por 57 países comprometidos a reduzir a produção de Clorofluorcarbono (CFC) pela metade até 1999. Neste ano, cientistas haviam identificado o Cloro presente nos compostos de CFC como um dos poluentes responsáveis pela redução da camada de Ozônio. Em 1990, o acordo, ratificado pela ONU (Organização das Nações Unidas), determina o fim gradativo da produção de CFC até 2010. Mais de 90 nações aderiram ao acordo, inclusive o Brasil. O Protocolo de Kyoto (1992) estabelece a redução de emissões de CO_2 entre 2008 e 2012 até os níveis de 1990.

Em 1992, no Rio de Janeiro ocorreu a Reunião de Cúpula da Nações Unidas para o Meio Ambiente e Desenvolvimento - a Eco 92. Neste encontro, foram assinados os tratados globais que traduziram de forma inequívoca a universalização da discussão ambiental. Foi acordado, pela maioria dos países, a implementação do Desenvolvimento Sustentável através do cumprimento de uma agenda, denominada Agenda 21. Trata-se de um documento que contém uma relação de ações e de compromissos que os países concordaram em realizar no século XXI rumo à sustentabilidade.

O conceito de Desenvolvimento Sustentável, surgido em 1992, consiste em atender as necessidades atuais sem comprometer a capacidade das futuras gerações em atender às suas próprias necessidades.

A década de 90, em termos ambientais, caracterizou-se pela globalização dos conceitos e pela sistematização das ações. As indústrias, por exemplo, começaram a incorporar em seus planejamentos estratégicos a variável ambiental. A discussão sobre o Meio Ambiente começou a deixar de ser um tema isolado para se incorporar em vários setores.

O setor industrial começou também, dentro de um enfoque global, a considerar pontos que tangem a proteção ambiental, começando a atribuir à indústria a responsabilidade pelos efeitos ambientais de seus produtos e subprodutos desde a obtenção da matéria prima até a disposição final dos mesmos com resíduos (conceito do "berço ao túmulo"). Tem-se consolidado, também, o princípio do poluidor pagador, pelo que a indústria passa a ter responsabilidades tributárias pela geração de poluição, mesmo que controlada.

As empresas, de setores mais diversos: produção de energia, químicas e prestadoras de serviço começam a se preocupar com os impactos ambientais das suas atividades. Elas querem ser capazes de entender o impacto ambiental que causam, de forma a controlar, ou melhor ainda, evitá-lo. As empresas devem se manter competitivas num período em que a regulamentação ambiental torna-se cada vez mais restritiva e o mercado cada vez mais exigente por qualidade.

Muitas empresas consideram a preocupação ambiental como forma de se manter competitivas no mercado. Auditorias ambientais têm sido realizados para medir a performance ambiental. Porém, não é feita uma análise do sistema industrial completo, dentro do qual a empresa é apenas uma parte. Os processos industriais e atividades não trabalham independentemente, isoladamente, mas estão interligadas, através os seus fornecedores e consumidores com outras atividades e processos. As saídas na forma de transferências de produtos ou de subprodutos de uma operação para a outra as tornam interdependentes. Esta aproximação sistemática é a base do conceito de Análise de Ciclo de Vida (ACV) (Curran, 1996).

Preocupadas com o crescente nível de imposições de caráter ambiental sobre o setor produtivo, algumas entidades, como a Câmara de Comércio Internacional, tomaram a iniciativa de propor estruturas lógicas que sistematizassem a gestão ambiental na indústria, compatibilizando-as com o interesse de qualidade e produtividade. Dessas iniciativas, levadas a cabo no início da década de 90, surgiu

o conceito de Gerenciamento Ambiental, formalizado pela British Standard Institution na Norma "BS 7750 – Specification for Environmental Management Systems" que foi o embrião das normas da série ISO (International Organization for Standardization) 14000, mais especificamente da norma ISO 14001.

Na União Européia (UE), a diretiva da PPC (Controle e Prevenção da Poluição) representa um papel significativo para a base da regulamentação ambiental.

O PPC incorpora o princípio de IPC (Controle de Poluição Integrada) introduzido no Reino Unido em 1990 pelo Ato de Proteção Ambiental para regular processos com diferentes emissões. O IPPC engloba além do IPC, o ciclo de vida de processo, de materiais e de energia (incluindo o uso de recursos e disposição de resíduos). O IPPC foi planejado para ser implementado pelos membros da UE em outubro de 1999. Na aplicação estrita, o IPPC recomenda o uso da Análise de Ciclo de Vida para identificar a Melhor Prática Ambiental (Azapagic, 1995).

Com base bas preocupações relativas à prevenção e controle ambiental e na necessidade de desenvolvimento de ferramentas, metodologias e procedimentos que possam auxiliar na resolução dessas questões é que se verifica a relevância do estudo da Análise de Ciclo de Vida como contribuição para a área ambiental, em particular como uma ferramenta de aplicação nas estratégias ambientais.

1.2 Objetivo

Neste trabalho, foi proposta a implementação da metodologia de Análise do Impacto Ambiental baseada na Análise de Ciclo de Vida (ACV) para o processo de produção de Hidrogênio, identificando-se as etapas de maior impacto ambiental.

1.3 Apresentação do trabalho

Esta dissertação é apresentada de forma descritiva e com revisão da literatura apresentada no capítulo 2 mas em função do desenvolvimento do trabalho, os capítulos 3 e 4 também apresentam parte desta revisão bibliográfica sendo a dissertação composta com a seguinte estrutura:

Capítulo 1: Introdução abordando o Estado da Arte das preocupações ambientais em nível mundial e o objetivo do trabalho.
Capítulo 2: Revisão dos conceitos envolvendo a definição e detalhamento da ACV
Capítulo 3: Definição e estudo do processo de produção de Hidrogênio e implementação da avaliação de impacto baseado na Análise de Ciclo de Vida (AICV).
Capítulo 4: Aplicações do Gás Hidrogênio, descrição do processo produtivo, química reacional, balanço material e análise do impacto ambiental envolvendo emissões fugitivas e secundária (caldeira) ;
Capítulo 5: Conclusões da Análise realizada e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2 – Revisão de Conceitos

CAPÍTULO 2

REVISÃO DE CONCEITOS

A análise de Ciclo de vida é um processo de avaliação das conseqüências ambientais associadas com produto, processo ou atividade através da identificação e quantificação da energia e dos materiais usados e efluentes lançados ao meio ambiente. Ele é constituído das seguintes etapas: definição do objetivo e escopo do estudo, inventário do ciclo de vida, análise de impacto e interpretação.

2.1 Análise de Ciclo de Vida (ACV)

A grande preocupação com o impacto ambiental ligado a prestação de bens e de serviços para a sociedade tem renovado o interesse no desenvolvimento e na aplicação de métodos para melhor compreender e reduzir as conseqüências negativas das atividades humanas sobre o meio ambiente.

A Análise de Ciclo de Vida (ACV) é uma das ferramentas para examinar as conseqüências ambientais do "berço ao túmulo" da produção e do uso de produtos ou do fornecimento de serviços. Ela é a aplicação da análise de um sistema a problemas de gerenciamento ambiental. A ACV teve início na década de 60 com as análises energéticas dos sistemas industriais do período e com a crise de petróleo no início dos anos 70. Ela vem ganhando larga aceitação em muitos setores industriais.

Com o aumento da preocupação ambiental nos anos 80, a ACV foi considerada como a ferramenta potencialmente poderosa para o gerenciamento ambiental. Cada vez mais, ACVs têm sido incorporadas aos sistemas de gerenciamento ambiental de empresas e usadas pelos órgãos públicos.

Um dos métodos internacionais mais reconhecidos e aceitos para a o exame da performance ambiental (sob o consenso de “experts” de vários países) e de como conduzir a Análise de Ciclo de Vida foi iniciado em 1990 pela SETAC (Society of Enviromental Toxicology and Chemistry) que é uma sociedade profissional estabelecida para promover o uso de uma aproximação multidisciplinar para resolver os problemas de impacto da química e da tecnologia sobre o meio ambiente. Devido ao amplo interesse na aplicação deste método e ao desejo de promover a condução de modo científico e o uso correto de seus resultados, a SETAC desenvolveu e publicou linhas mestras para a prática da ACV. A Análise de Ciclo de Vida é um processo de avaliação das conseqüências ambientais associadas com produto, processo ou atividade através da identificação e quantificação da energia e dos materiais usados e efluentes lançados ao meio ambiente. Realiza-se o levantamento do impacto destas fontes energéticas e materiais lançadas ao meio ambiente, identificam-se e avaliam-se oportunidades de melhorias de impacto ambiental. O conceito de ciclo de vida tem influenciado e gerado muitos estudos e técnicas de cálculo, para melhorias da performance ambiental de sistemas de produtos e de produção (Forbes, 2000).

A ACV é uma ferramenta de performance ambiental quantitativa essencialmente baseada em balanços de massa e de energia, porém aplicados em sistemas econômicos completos, não num processo sozinho. A análise abrange o ciclo de vida inteiro do produto, processo ou atividade incluindo-se extração e processo das matérias primas, produção, transporte e distribuição, uso, reuso, manutenção, reciclo e disposição final (SETAC,1991).

A Análise de Ciclo de Vida direciona os impactos ambientais do sistema sob estudos em áreas de ecologia, saúde humana e depreciação dos recursos. Ela não leva em conta considerações econômicas ou efeitos sociais. Além disso, como outros modelos científicos ACV, é uma simplificação de um sistema físico e não pode fornecer uma representação absoluta e completa de cada interação ambiental.

Os principais objetivos na condução de uma ACV são:

(1) Fornecer uma figura tão completa quanto possível das interações de uma atividade com o meio ambiente;

(2) Contribuir para o conhecimento da natureza global e interdependente das conseqüências ambientais da atividade humana,

(3) Fornecer às pessoas que tomam decisões as informações que definam os efeitos ambientais destas atividades e identifiquem oportunidades de melhorias ambientais.

Na sua aplicação completa, ACV considera os impactos ambientais durante a vida de um produto desde a aquisição de uma matéria prima até a produção, uso e disposição. Devem ser considerados os impactos da depreciação do recurso, saúde humana e saúde ecológica. O trabalho não estará completo se as afirmações não forem registradas numa metodologia para análise de impacto, na qual os resultados do inventário são transpostos em medidas de impacto ambiental.

Embora melhorias nas análises baseadas nas informações de ICV (Inventário de Ciclo de Vida) estejam sendo conduzidas, procedimentos formais sistemáticos para melhorias não estão ainda estabelecidos.

O estudo realizado através da ACV deve identificar o ciclo de vida inteiro como já descrito. A metodologia é freqüentemente aplicada em estudos de natureza mais restrita, por exemplo um estudo de um parâmetro ambiental particular como a energia ao longo de todo o ciclo de vida ou alternativamente, examinar os impactos ambientais provenientes de um estágio selecionado do ciclo de vida. Deve-se enfatizar que, enquanto muitas informações práticas podem ser obtidas a partir de tais estudos, elas não podem ser descritas como ACV ou ICV se forem

restritas no seu escopo. Sendo apenas um dos componentes de uma metodologia mas ampla, os ICVs sozinhos, não podem ser descritos como ACVs. Contudo, a qualidade dos dados usados nos ICVs é muito importante devido a sua larga variedade de fontes e amplo escopo dos estudos.

ACV é uma das várias técnicas para gerenciamento ambiental. Ela complementa outras técnicas como análise de impacto ambiental, identificação de riscos, análise de riscos, análise tecnológica, auditorias de perdas e análise de minimização de perdas de processo, projetos ambientais, “stewardship” de produtos e padrões de sistemas de gerenciamento. Todas estas técnicas e gerenciamentos devem ser usados quando apropriado.

Adicionalmente, o procedimento sistemático para ACV facilita o diálogo construtivo entre diferentes setores da sociedade ligados à qualidade do meio ambiente. O conceito de ACV é também uma influência importante dentro das técnicas de processos de pensamento que conduzem os tomadores de decisão para selecionar as opções de projeto e de melhorias.

ACV é composta por vários componentes correlacionados, ou seja: definição do objetivo e escopo, análise de inventário, análise de impacto e de melhorias. A Figura 2.1 mostra a inter-relação destes componentes na condução de uma ACV, conforme SETAC (1991, 1992 e 1993).

Durante mais de 20 anos, os estudos relacionados ao ciclo de vida foram focados na quantificação da energia e dos materiais usados e rejeitos lançados ao meio ambiente ao longo do ciclo de vida inteiro de um produto, embalagem, processo material ou atividade. Por essa razão, a metodologia do inventário de ciclo de vida é melhor compreendida e suas práticas melhor desenvolvidas. A incorporação da análise do impacto, análise de melhorias e definição do objetivo e do escopo em uma estrutura técnica para ACV é mais recente.

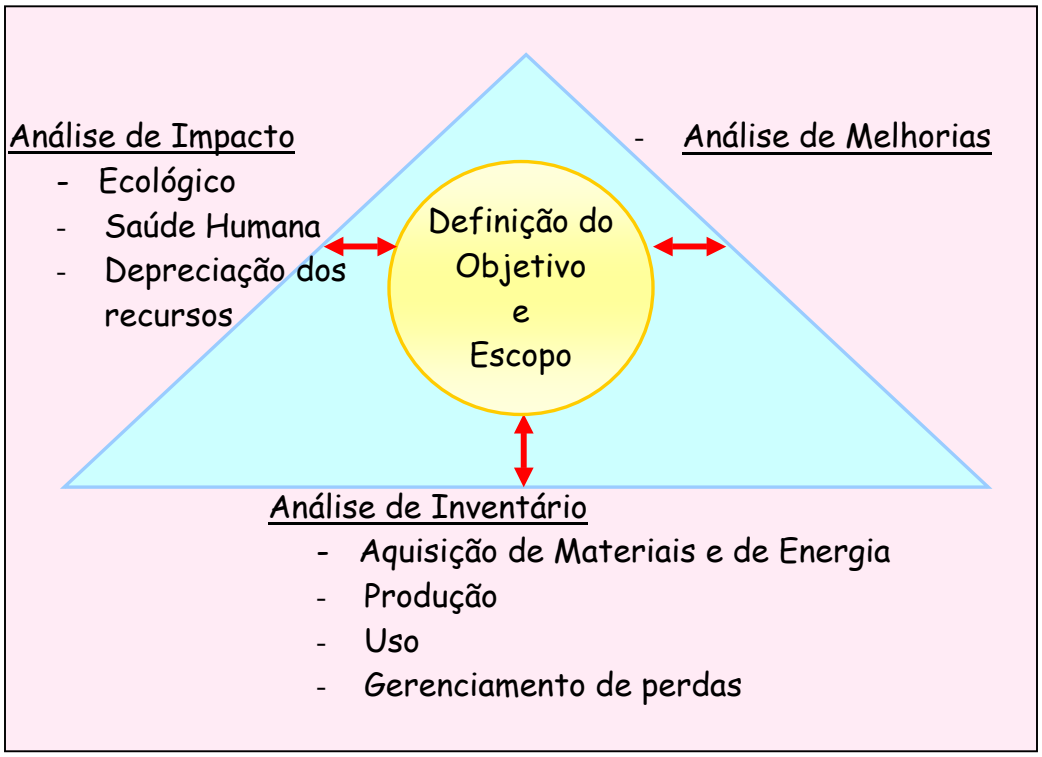

Figura 2.1 Estrutura Técnica para ACV (Modificado a partir de SETAC 1991, 1992 e 1993).

2.2 Fases da ACV

A aplicação da ACV normalmente é feita em quatro fases (ISO14040, 1997),:

2.2.1 Definições do objetivo e do escopo

2.2.2 Análise do inventário

2.2.3 Avaliação do impacto

2.2.4 Interpretação

2.2.1 Definição do objetivo e escopo

O primeiro componente de uma ACV é a definição do objetivo e de seu escopo. Este componente consiste em estabelecer a unidade funcional e estabelecer um

procedimento para garantir a qualidade do estudo. Deve-se assegurar que nenhuma parte relevante seja omitida.

Os dados e as informações necessárias para sustentar o inventário, a análise de impacto e a análise de melhorias devem ser identificadas durante a definição do objetivo e escopo. As categorias de impacto devem ser identificadas neste estágio e a coleta de dados deve ser compatível com o escopo da análise de impacto.

A definição das fronteiras do sistema na ACV representa uma extensão da análise convencional do sistema, no qual a fronteira do sistema é desenhada em torno do processo de interesse. A Figura 2.2 ilustra como a AC complementa a análise convencional do processo (SETAC, 1991).

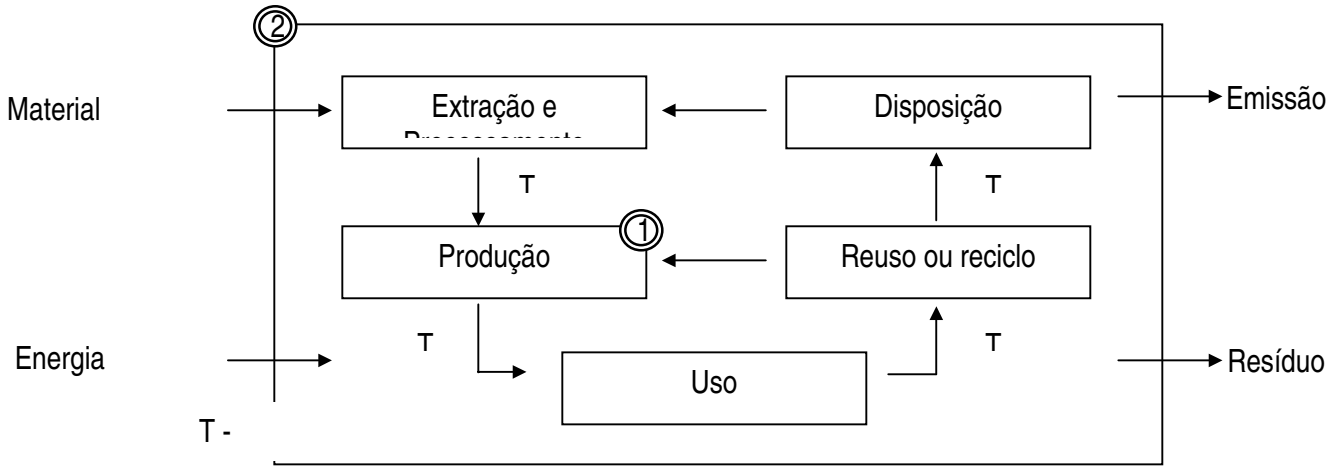

Figura 2.2 – Fronteiras do sistema: (1) Análise de Processo; (2) ACV (SETAC, 1991)

O fluxo material e de energia que entra, existe ou deixa o sistema deve incluir os recursos materiais e energéticos e emissões para o ar, água e solo chamadas fronteiras ambientais:

- extração;
- refinamento das matérias primas;
- transportes;
- produção;
- uso e disposição de produtos.

Embora não exista um consenso sobre o uso dos índices ambientais em processos químicos, alguns destes índices têm sido freqüentemente empregados. A Tabela 2.1 apresenta uma lista ampla, porém não completa, dos índices passíveis de uso em processos químicos. Além destes, outros mais específico, como calor perdido, odor, barulho, radiações, ionizantes entre outros podem ser usados. Os itens identificados no ICV têm impacto potencial na saúde humana e no meio ambiente. Por exemplo, os resíduos ambientais identificados no ICV podem prejudicar a saúde humana causando câncer ou esterilidade ou afetar a segurança no trabalho. Este resíduo pode também afetar o meio ambiente causando chuva ácida, aquecimento global ou matar peixes, entre outros.

2.2.2 Análise de inventário (Inventário de Ciclo de Vida - ICV)

A análise de inventário realiza o balanço de Massa e de Energia para quantificar todas as entradas de massa e de energia, resíduos e emissões do sistema (impacto ambiental). A execução deste procedimento pode ser quase completamente coberta, de forma bastante rigorosa, por programas simuladores de processos.

2.2.3 Avaliação de Impacto

A terceira fase é a avaliação ou análise de impacto, envolvendo inicialmente a quantificação do Potencial de Impacto Ambiental para cada corrente de material ou de energia do processo, através da utilização de seus índices ambientais.

Tabela 2.1 – Índices Potenciais de Impacto Ambiental (SETAC, 1991)

ÍNDICE	EFEITO AMBIENTAL	ORIGEM
AEE	Aumento do Efeito Estufa	Gases que provocam aquecimento global (CO_2. CH_4, CO, NO_x)
ECA	Emissão de Compostos Acidificantes	SO_x, NO_x, NHx.
EMN	Eutroficação por Macronutrientes	Nitrogênio (N) e Fósforo (P).
ERA	Esgotamento dos Recursos Aqüíferos	Extração de água subterrânea para consumo industrial.
EA	Ecotoxidade Aquática	Compostos tóxicos ao ecosistema emitidos na água.
ET	Ecotoxidade Terrestre	Compostos tóxicos ao ecosistema dispostos no solo.
FOF	Formação de Oxidantes Fotoquímicos	Compostos Orgânicos Voláteis.
RCO	Redução da Camada de Ozônio	Clorofluorcarbonos, Compostos Orgânicos Voláteis.
RRA	Redução dos Recursos Abióticos	Consumo de minerais, combustíveis fóseis, minérios.
RRB	Redução dos Recursos Bióticos	Consumo de florestas, combustíveis vegetais.
THG	Toxidade Humana por efluentes Gasosos	Compostos tóxicos à saúde humana emitidos no ar.
THL	Toxidade Humana por efluentes Líquidos	Compostos tóxicos à saúde humana emitidos na água.
THS	Toxidade Humana por efluentes Sólidos	Compostos tóxicos à saúde humana dispostos no solo.
UTT	Uso e Transformação do Solo	Ocupação e exaustão do solo, perda da biodiversidade.

A análise de impacto na ACV é uma técnica quantitativa ou qualitativa para caracterizar e estimar os efeitos dos danos ambientais identificados no Inventário. Ela encontra-se em desenvolvimento, não possuindo uma metodologia única atualmente.

A análise de impacto é composta pelas seguintes etapas:

a) Classificação: Os dados do ICV são agrupados dentro de uma categoria de impacto conforme Tabela 2.1.

b) Caracterização: Modelagem dos impactos do ICV dentro das categorias de impacto usando fatores de conversão, por exemplo modelar o potencial de impacto do CO_2 e metano para o aquecimento global do metano. Esta etapa deve ser baseada em conhecimento científico sobre processo ambiental. O cálculo é feito em termos de uma base comum para cada categoria de impacto, permitindo a agregação em um único valor, no caso, o indicador ambiental para a categoria considerada.

c) Normatização: determinar o valor de cada indicador com relação a uma informação de referência.

d) Agrupamento: as categorias de impacto são agregadas em um ou mais conjuntos de acordo com algum critério de classificação.

e) Atribuição de pesos / **Avaliação:** As contribuições de diferentes categorias de impacto recebem um peso a fim de serem comparadas entre elas; enfatizam-se as categorias de impacto mais importantes. O objetivo é obter uma melhor interpretação e junção dos dados da análise de impacto.

2.2.4 Interpretação

O uso dos resultados para reduzir o impacto ambiental encontra-se dividido nas seguintes etapas (ISO 14043, 1998):

a) Identificar as fontes significativas de impacto ambiental

A primeira etapa da interpretação do ciclo de vida envolve a revisão das informações das três fases do processo de ACV a fim de identificar os dados que possuem maior contribuição para os resultados do ICV e da Análise do impacto do ciclo de vida (AICV), as chamadas fontes significativas.

A identificação das fontes significativas conduz a etapa de avaliação. Para auxiliar na identificação e determinação da sua significância, existem várias técnicas tais como análise de contribuição, análise de dominância, análise de anomalias.

b) Avaliar a Totalidade, Sensibilidade e consistência dos dados

Visa estabelecer a confiabilidade dos resultados da ACV.

c) Conclusões e Recomendações

O objetivo desta etapa é a interpretação dos resultados da AICV para determinar qual produto / processo tem o impacto global mínimo à saúde humana e ao meio ambiente e às outras áreas específicas definidas no objetivo e escopo do estudo.

2.3 Aplicações da ACV

O aumento da pressão sobre a indústria de processos químicos para melhoria da performance ambiental levou ao surgimento da necessidade de passar de um sistema restrito de definições para um sistema de gerenciamento ambiental. A ACV vem ganhando crescente aceitação por ser um método que permite quantificar as intervenções ambientais e avaliação das opções de melhoria ao longo do ciclo de vida de um processo, produto ou atividade.

Embora a ACV venha se destacando a partir de 1990 (Curran, 1996), a primeira tentativa de observar a extensão do sistema produtivo remonta aos anos 60. Foram realizados estudos conhecidos como “ciclo do combustível” nos Estados Unidos pelo Departamento de Energia, que embora focados nas características ligadas à energia, estes também incluíam estimativas limitadas de emissões ambientais. Com a crise do petróleo no início da década de 70, o governo dos Estados Unidos e da Inglaterra conduziram extensos estudos industriais sobre análise energética. Com o fim da crise, reduziu-se o interesse de avaliação do uso de energia. Na metade dos anos 70, estudos importantes com foco nos recursos ambientais foram realizados pela Midwest Research Institute (MRI). Na Europa, foram realizados estudos neste período, com foco principalmente, em embalagens como containeres de bebidas. Nos anos 80, a ACV encontrou um interesse renovado com o aparecimento do Movimento Verde na Europa que trouxe a atenção pública para a necessidade da reciclagem.

A aplicação da ACV foi inicialmente expressa por líderes industriais interessados em mostrar a superioridade ambiental de seus produtos sobre o do concorrente.

Logo, a maior parte dos trabalhos sobre ACV foram feitos sobre produtos (MacLean, 2000, Malin, 2000, Lin, 2000, Song, 1999).

Literaturas mais recentes demonstram um potencial pouco explorado da ACV como ferramenta para as seguintes aplicações:

- seleção de processos e obtenção da sua melhor performance ambiental (Burguess e Brennan, 2001);
- projetos (Azapagic, 1999);
- otimização de processos (Azapagic e Clift, 1999).

Tem-se verificado que ACVs somadas às pesquisas de operação e econômicas podem ser combinadas para fornecer uma ferramenta útil para tomada de decisão para performances mais sustentáveis de processos industriais.

Existe um potencial ainda inexplorado da ACV para melhoria de processos, possuindo uma importância particular para engenheiros de processos, pois contribui com informações que permitem a partir da sua interpretação como modificar o sistema para reduzir o impacto ambiental, identificando, por exemplo, condições ótimas de operação.

2.4 Análise de Impacto Ambiental

A Análise do Impacto Ambiental do Ciclo de vida (AICV) de um processo químico pode ser definida como a identificação e avaliação sistemática dos efeitos potenciais que este processo poderá exercer durante sua operação nos componentes ambientais biológicos, físico-químicos, culturais e sócio-econômicos.

Embora esteja evidente que nenhuma metodologia pode ser aplicada a todos os casos, atendendo a qualquer finalidade pretendida, a Análise do Ciclo de Vida (ACV) vem sendo progressivamente adotada no projeto de processos químicos (Burguess e Brennan, 2001, Azapagic, 1999, Azapagic e Clift, 1999). Por ser uma metodologia extremamente rigorosa e complexa, a ACV tem sido, na maioria dos casos, aplicada de forma simplificada (Curran, 1996).

Esta quantificação é denominada de caracterização e consiste no cálculo em termos de uma base comum para cada categoria de impacto, permitindo a agregação em um único valor: o indicador ambiental para a categoria considerada.

Capítulo 3 – Descrição da metodologia da ACV

CAPÍTULO 3

DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA DA ACV

A metodologia apresentada neste capítulo será utilizada para análise de impacto ambiental do processo de produção de Hidrogênio baseada na ACV descrita no capítulo 4.

3.1 Análise de Impacto

Os índices de impacto ambiental são específicos para cada composto químico. O impacto ambiental de uma corrente de processo é determinado a partir da vazão mássica do componente *i* e do fator de impacto ambiental de uma determinada categoria para este componente conforme apresentado na equação 3.1:

$$P_{mix} = \sum_{i=1}^{N} (m_i \times P_i) \qquad 3.1$$

onde

m_i: vazão mássica ($kg.ano^{-1}$)

P_i: fator de impacto ambiental de uma determinada categoria para a espécie química *i* (kg substância de referência/kg espécie química i);

P_{mix}: é o valor do impacto ambiental da categoria considerada para uma corrente de processo específica (kg substância de referência. ano^{-1}).

Cada corrente do processo (material ou de energia) terá um vetor caracterizando o seu Potencial de Impacto Ambiental cuja dimensão será igual ao número de Indicadores (Categorias de Impacto Ambiental) utilizados. Para o processo completo, o Impacto Ambiental associado à corrente de produto será dado pela soma de todas as correntes de entrada no processo e de todas as correntes de efluentes (sólidos, líquidos e gasosos).

O passo seguinte sugerido, dentro da fase de Avaliação do Impacto, é o da Normatização que determina do valor de cada indicador em relação a uma informação de referência. Esta informação de referência pode ser relacionada, para um período de tempo definido, a um grupo de pessoas (a população de uma cidade, um estado, país ou mesmo do mundo) ou uma pessoa "padrão" e permite uma melhor compreensão da importância relativa para o sistema em estudo. (Bauer, 2003).

O Agrupamento consititui a fase seguinte, onde as categorias de impacto são agregadas em um ou mais conjuntos, de acordo com algum critério de classificação.

Por fim, pode ser realizada a Ponderação, multiplicando-se os indicadores por fatores numéricos (pesos) de acordo com sua importância e podendo-se agregá-los. A ponderação pode ser útil na particularização de um determinado estudo, porém pode comprometida pela subjetividade inerente a todo processo de atribuição de juízo de valor.

O indicador de impacto ambiental potencial (IAP) para cada corrente de processo é apresentando na equação 3.2:

$$IAP_j = a_j \sum_{k=1}^{N} P_{mix\ j,k} \qquad 3.2$$

onde

a_j: peso do impacto ambiental da categoria considerada j (adimensional);

$P_{mixj,k}$: valor do impacto ambiental da categoria considerada j para as k correntes de processo (obtido da equação 3.1) (kg substância de referência. ano $^{-1}$);

IAP_j: indicador de impacto ambiental potencial para a categoria j para o processo global (kg substância de referência. ano $^{-1}$).

A equação 3.2 pressupõe uma relação linear entre a emissão e o dano ambiental. Embora os fatores de caracterização em uso sejam derivados de perturbações em modelos altamente não lineares, a estrutura linear desta equação estabelece que a contribuição do processo químico, considerado em relação à contribuição de todas as atividades humanas, é suficientemente pequena, de forma que uma perturbação marginal no impacto ambiental pode ser aproximada por uma função linear (Bauer, 2003).

Neste trabalho, avaliou-se o impacto ambiental das emissões do processo de produção de Hidrogênio. A análise de ciclo de vida completa envolveria os impactos associados a cada um dos insumos utilizados, equipamentos de produção e o consumo do Hidrogênio.

3.1.1 Categorias de Impacto

A substância de referência adotada para os fatores de caracterização das categorias toxicidade humana e ecotoxicidade foi o 1,4 diclorobenzeno (Huijbregts, 1999).

3.1.1.1 Toxicidade Humana

Esta categoria inclui os impactos das subtâncias presentes no ambiente sobre a saúde humana.
A determinação do potencial de toxicidade humana (PTH) de uma subtância específica pode envolver até quatro dimensões independentes, em função do ponto, na cadeia de mecanismos ambientais, em que o impacto ambiental é considerado: destinação, transferência, exposição (ou consumo) e efeito.

O indicador PTH tem como unidade kg da substância de referência por kg da substância *s*.

O indicador de Toxicidade Humana devido aos efluentes gasosos (PTHG), para a corrente *k* emitida no ar é apresentado na equação 3.3:

$$PTHG_k = \sum_s PTHG_s \times m_{s,k} \qquad 3.3$$

onde:

$PTHG_k$: indicador de Toxicidade Humana por efluentes gasosos para a corrente *k* (kg substância de referência. ano $^{-1}$);

$PTHG_s$: indicador de Toxicidade Humana da substância *s* emitida no ar (kg substância de referência. kg $^{-1}$substância *s*);

$m_{s,k}$: taxa de emissão da substância *s* na corrente k (kg. ano $^{-1}$).

O indicador de Toxicidade Humana devido aos efluentes líquidos (PTHL), para a corrente *k* emitida na água é dado pela equação 3.4:

$$PTHL_k = \sum_s PTHL_s \times m_{s,k} \qquad 3.4$$

onde:

$PTHL_k$: indicador de Toxicidade Humana por efluentes líquidos para a corrente *k* (kg substância de referência. ano $^{-1}$);

$PTHL_s$: indicador de Toxicidade Humana da substância *s* emitida na água (kg substância de referência. kg $^{-1}$substância *s*);

O indicador de Toxicidade Humana devido aos efluentes sólidos (PTHS), para a corrente *k* emitida no solo é fornecido pela equação 3.5:

$$PTHS_k = \sum_s PTHS_s \times m_{s,k} \qquad 3.5$$

onde:

$PTHS_k$: indicador de Toxicidade Humana por efluentes sólidos para a corrente *k* (kg substância de referência. ano $^{-1}$);

$PTHS_s$: indicador de Toxicidade Humana da substância *s* emitida no solo (kg substância de referência. kg $^{-1}$substância *s*);

O indicador de Toxicidade Humana Total para a corrente *k* é obtido através da equação 3.6 pela soma dos três indicadores de Toxicidade Humana (efluentes gasosos, líquidos e sólidos):

$$PTH_k = PTHG_k + PTHL_k + PTHS_k \qquad 3.6$$

4.1.1.2 Ecotoxicidade

Esta categoria contém os efeitos de substâncias tóxicas nos ecossitemas aquáticos e terrestres. Para a caracterização deve-se calcular os Potenciais de Ecotoxicidade (PE) que são obtidos considerando-se a degradação da substância no compartimento de emissão e o transporte intermeios deste compartimento até o destino final.
Pode-se estabelecer uma subcategoria para cada ecossistema considerado, como por exemplo Potencial de Ecotoxicidade Aquática e Potencial de Ecotoxicidade Terrestre.

O indicador de Ecotoxicidade aquática (ETA) para a corrente *k* emitida no compartimento *ce* é dado pela equação 3.7:

$$ETA_k = \sum_s PEA_{s,ce} \times m_{s,k} \qquad 3.7$$

onde:

ETA_k : indicador de Ecotoxicidade Aquática para a corrente *k* (kg substância de referência. h^{-1});

$PEA_{j,ce}$: Potencial de Ecotoxicidade Aquática da substância *s* emitida no compartimento ce (kg substância de referência. kg^{-1}substância *s*);

$m_{s,k}$: taxa de emissão da substância *s* na corrente k ($kg.ano^{-1}$).

O indicador de Ecotoxicidade Terrestre (ETT) para a corrente *k* emitida no compartimento *ce* é dado pela equação 3.8:

$$ETT_k = \sum_s PET_{s,ce} \times m_{s,k} \qquad 3.8$$

onde:

ETT_k: indicador de Ecotoxicidade Terrestrespara a corrente *k* (kg substância de referência. ano^{-1});

$PET_{j,ce}$: Potencial de Ecotoxicidade Aquática da substância *s* emitida no compartimento ce (kg substância de referência. kg^{-1}substância *s*);

$m_{s,k}$: taxa de emissão da substância *s* na corrente k (kg. ano^{-1}).

3.1.1.3 Impactos Globais e Regionais

O aquecimento global, a redução da camada de Ozônio estratosférico e a formação de compostos acidificantes, eutrofizantes ou foto-oxidantes fazem parte da categoria de impactos globais e regionais. Estes indicadores também podem causar impacto em outras áreas de proteção (recursos naturais, saúde humana, ecossistemas e efeitos econômicos e sociais).

Ao contrário das categorias de impacto de Toxicidade Humana e de Ecotoxicidade, existe um consenso na literatura sobre o uso destes indicadores que proposto pela Organização Meteorológica Mundial. (Guinée et al., 2002).

a) Mudança Climática Global

A mudança climática global, aquecimento global ou efeito estufa relaciona-se ao aumento da temperatura na superfície terrestre pela modificação da capacidade da atmosfera de absorver a energia radiante. A Terra recebe radiação emitida pelo Sol, sendo parte dessa energia utilizada para aquecer o solo e a água e grande parte é devolvida para atmosfera através de radiação de calor. Os poluentes atmosféricos retêm parte dessa radiação que seria refletida para o espaço em condições normais, causando o aquecimento global. Como consequências temos a mudança dos padrões climáticos, a diminuição da cobertura de gelo, o aumento do nível do mar, alteração de ecossistemas e efeitos adversos na saúde humana.

O indicador de Mudança Climática Global (MCG) para uma determinada corrente do processo é dado pela equação 3.9:

$$MCG_k = \sum_s PAG_s \times m_{s,k} \qquad 3.9$$

onde:

MCG_k: indicador de Mudança Climática Global da corrente *k* (kg equivalente de CO_2 . ano $^{-1}$);

PAG_s: Potencial de Aquecimento Global (kg equivalente de CO_2 . ano $^{-1}$);

$m_{s,k}$: taxa de emissão da substância *s* na corrente k (kg. ano $^{-1}$).

b) Redução da Camada de Ozônio

Este indicador refere-se à redução da Camada de Ozônio Estratosférico através da ação de algumas substâncias gasosas. O Ozônio está constantemente sendo criado e consumido através de reações químicas na estratosfera. Emissões antropogênicas de clorofluorcarbonos e outros gases aceleram as reações de consumo de Ozônio, ocasionando a redução da camada de Ozônio ou mesmo o surgimento de buracos nesta camada. Este fenômeno provoca o aumento da quantidade de raios ultra-violeta B que atingem a superfície terrestre, provocando efeitos nocivos à saúde humana, aos ecossistemas terrestres e aquáticos , aos ciclos bioquímicos e aos recursos naturais. Afeta, portanto, as quatro áreas de proteção consideradas.

O indicador é obtido considerando-se a contribuição da taxa emitida (kg/h) de cada um dos gases à modificação no estado de equilíbrio de uma coluna de Ozônio estratosférico num determinando intervalo de tempo, em relação à CFC^{-11} (triclorofluormetano – CCl3F) (Bauer, 2003).

O indicador de Redução de Camada de Ozônio para uma determinada corrente do processo é dado pela equação 3.10:

$$RCO_k = \sum_s PRO_s \times m_{s,k} \qquad 3.10$$

onde:

RCO_k: indicador de Redução da Camada de Ozônio
(kg equivalente de CFC^{-11}. ano^{-1});

PRO_s: Potencial de Redução da camada de Ozônio
(kg CFC-11. kg^{-1}substância *s*);

$m_{s,k}$: taxa de emissão da substância *s* na corrente k (kg. ano^{-1}).

c) Emissão de Compostos Acidificantes

Os Óxidos de Enxofre (SO_X) e de nitrogênio (NO_X) emitidos, em contato com a umidade do ar e através de reações fotoquímicas, formam o Ácido Sulfúrico e Ácido Nítrico na troposfera (POTTING et al. , 1998). Estes ácidos, misturados à água da chuva, precipitam sob a forma de "chuva ácida". As principais substâncias acidificantes são SO_2, NO_x e NH_x. A acidificação produz diferentes efeitos no solo, nas águas superficiais e subterrâneas, nos organismos biológicos, nos recursos naturais e nos ecossistemas.

O potencial de formação de ácidos de uma substância está relacionado com o número de moles do íon H^+ criado por mol de substância emitida.

O indicador de Emissão de Compostos Acidificantes (ECA) para uma determinada corrente do processo é dado pela equação 3.11:

$$ECA_k = \sum_s PFA_s \times m_{s,k} \qquad 3.11$$

onde:

ECA_k: indicador de Emissão de Compostos Acidificantes da corrente *k* (kg equivalente de SO_2 . ano $^{-1}$);

PFA_s: potencial de Formação de Ácidos da substância *s*
(kg SO_2. kg^{-1}substância *s*);

$m_{s,k}$: taxa de emissão da substância *s* na corrente k (kg. ano $^{-1}$).

d) Eutrofização por Macronutrientes

Esta categoria refere-se a todos os impactos potenciais devidos às elevadas concentrações de macronutrientes, principalmente o Nitrogênio e o Fósforo que levam a um acelerado crescimento de biomassa e a uma mudança na composição das espécies em ecossistemas aquáticos e terrestres. As altas concentrações de nutrientes também podem tornar águas superficiais inadequadas para uso como água potável.
Em ecosssitemas aquáticos, o crescimento exagerado da biomassa pode reduzir drasticamente o nível de oxigênio dissolvido na água. Dentro desta categoria também devem ser consideradas as emissões de matéria orgânica degradável por terem um impacto similar.
A eutrofização afeta os recursos naturais, os ecossistemas e a saúde humana.

O indicador para a categoria de impacto Eutrofização por Macronutrientes é dado pela equação 3.12:

$$EMN_k = \sum_s PFB_s \times m_{s,k} \qquad 3.12$$

onde:

EMN_k: indicador de Eutrofização por Macronutrientes
(kg equivalente de PO_4^{3-} . kg $^{-1}$ da substância *s*);

PFB_s: potencial de Formação de Biomassa da substância *s*

(kg PO_4^{3-}. kg^{-1}substância *s*);

$m_{s,k}$: taxa de emissão da substância *s* na corrente k (kg. ano^{-1}).

O potencial de Formação de Biomassa é obtido considerando-se contribuição à formação de biomassa por mol de uma dada substância em relação ao mol de PO_4^{3-}, considerando-se uma composição química média dos organismos aquáticos (Bauer, 2003).

e) Formação Oxidantes Fotoquímicos

A formação de compostos oxidantes fotoquímicos na troposfera, também conhecida como nevoeiro de verão ou nevoeiro de Los Angeles (smog), produz efeitos na saúde humana, nos ecossistemas e nos recursos naturais. Estes compostos reativos são formados pela ação dos raios ultravioletas ocasionando a foto-dissociação de compostos orgânicos voláteis (COV) e monóxido de carbono (CO_2) em presença de óxidos de nitrogênio (NO_x). O principal oxidante fotoquímico é o ozônio.

O Potencial de Oxidação Fotoquímica (POF) é obtido considerando-se a mudança na concentração de ozônio devido a uma mudança na emissão da substância e utilizando-se o etileno como referência (Bauer, 2003).

O indicador de Formação de Oxidantes Fotoquímicos (FOF) para a corrente *k* é dado pela equação 3.13:

$$FOF_k = \sum_s POF_s \times m_{s,k} \qquad 3.13$$

onde:

FOF_k: indicador de Formação de Oxidante Fotoquímicos (kg etileno equivalente. ano $^{-1}$);

POF_s: potencial de Oxidação Fotoquímica da substância *s* (kg etileno. kg^{-1}substância *s*);

$m_{s,k}$: taxa de emissão da substância *s* na corrente k (kg. ano $^{-1}$).

3.1.1.4 Uso de Recursos Naturais

Neste grupo estão os indicadores que abrangem a área de proteção dos recursos naturais, podendo também incluir as áreas do ambiente natural e da saúde humana, conforme a definição estabelecida. Envolvem principalmente os aspectos de uso de insumos e também a ocupação e transformação do solo.

As matérias primas dos processos químicos são obtidas a partir da extração de recursos do ambiente natural. Estes recursos podem ser renováveis ou não renováveis e estão divididos em recursos abióticos e bióticos.

Os recursos abióticos são divididos em em três tipos (Guinée et al, 2002):

- Depósitos: não são regenerados dentro do tempo de duração da vida humana, como os minerais e os combustíveis fósseis.
- Fundos: podem ser regenerados dentro do tempo da vida humana entre como solo e água subterrânea;
- Fluxos: estão em constante regeneração como água superficial, energia eólica e solar.

O indicador de Redução dos Recursos Abióticos (RRA) para a corrente *k*, é dado pela equação 3.14, sendo considerado o antomônio como subtância de referência (Guinée at al, 2002) :

$$RRA_k = \sum_s PRA_s \times m_{s,k} \qquad 3.14$$

onde:

RRA_K: indicador de Redução dos Recursos Abióticos (RRA) para a corrente *k* (kg substância de referência equivalente. ano $^{-1}$);

PRA_S: Potencial de Redução do Recurso Abiótico *s* emitida na água (kg substância de referência. kg $^{-1}$recurso *s*);

$m_{s,k}$: taxa de emissão da substância *s* na corrente *k* (kg recurso *s*. ano $^{-1}$).

Os recursos bióticos (madeira, lenha e outros) não foram considerados por não terem impacto ambiental significativos em processos químicos.

3.1.1.5 Uso e Transformação do Solo

Trata-se de uma categoria recente que ainda não possui um consenso. O indicador mais importante é o da competição pelo uso do solo, principalmente se as matérias primas ou a energia utilizadas forem de origem vegetal. Não são considerados os indicadores relativos à perda de biodiversidade e de outras funções de suporte à vida. (Muller-Wenck, 1998, Lindeijer, 2000).

O indicador utilizado para esta categoria é o uso e transformação do Solo (UTT) apresentado na equação 3.15:

$$UTT_k = \sum_s PUT_s \times m_{s,k} \qquad 3.15$$

UTT_k: indicador de Uso e Transformação do Solo para a corrente *k* (m^2);

PUT_s: Potencial de Uso do Solo para o insumo *s* (m^2. ano.kg^{-1} insumo *s*);

$m_{s,k}$: taxa de consumo do recurso *s* na corrente k (kg. ano $^{-1}$).

Como de forma geral os processos químicos não requerem grandes extensões de terra (com exceção dos processos baseados em matérias-primas agroindustriais), este indicador não tem impacto significativo na avaliação do impacto ambiental de processos químicos industriais.

3.2 Emissões de processos químicos

As emissões aéreas de um processo químico causam um impacto ambiental mais abrangente que os outros resíduos sólidos e efluentes líquidos e têm como origem fontes diferentes. Estas fontes podem ser pontuais, ou seja, perfeitamente localizadas, ou não pontuais (distribuídas dentro de uma determinada área industrial). Neste trabalho, as emissões gasosas serão divididas em emissões primárias, emissões secundárias e emissões fugitivas. A Tabela 3.1 apresenta a percentagem de contribuição de cada tipo de emissão em um processo químico.

3.2.1 Emissões Primárias

As emissões primárias são fontes pontuais geradas nos principais equipamentos do processo químico sendo claramente definidas, caracterizadas e quantificadas. Podem ser obtidas diretamente do fluxograma de processo e são provenientes das áreas de conversão ou das áreas de separação e são descarregadas diretamente na atmosfera, ou enviadas para sistemas de recuperação ou abatimento.

Tabela 3.1 – Distribuição das emissões em um processo químico (Siegell, 1998)

Fonte	Percentagem típica
Emissões fugitivas	40-60
Operações de transferência (Emissões secundárias)	20-30
Tratamento de Efluentes (Emissões secundárias)	5-15
Tanques de estocagem (Emissões secundárias)	5-15
Emissões de processo (Emissões secundárias)	5-15

Nas áreas de conversão, as emissões podem ter origem em reações entre os componentes principais ou entre impurezas presentes, degradações gerando emissões através do respiros de reatores em fase líquida ou gasosa).

Nessas áreas, podem existir uma ou mais correntes de efluentes aéreos, com uma grande variabilidade na taxa de emissão, composição, conteúdo energético e concentração de COV. Processos envolvendo reações de oxidação são fontes potenciais de emissão para a atmosfera de grandes quantidades de material inerte. Esta emissão consiste, predominantemente, de Nitrogênio, usualmente contém com uma pequena concentração de COV (Bauer, 2003).

Nas áreas de separação (como colunas de destilação, condensadores, ejetores a vapor, bombas de vácuo), as emissões apresentam composições diferentes às da alimentação devido ao processo de separação. Elas ocorrem devido ao arraste do produto presente no equipamento pelos incondensáveis (O_2, N_2 e CO_2 e compostos orgânicos com baixo ponto de ebulição).

Existem métodos de cálculo dessas emissões considerando-se as dimensões do equipamento, vazões e condições de operação, propriedades físicas dos gases

envolvidos. As emissões podem ser barradas empregando-se lavadores, adsorvedores e condensadores secundários.

3.2.2 Emissões fugitivas

São emissões não confinadas e ocorrem em toda a área industrial e de estocagem devido a vazamentos em bombas, compressores, válvulas e flanges, não sendo medidas diretamente.

Uma emissão fugitiva é um vazamento que registra mais que 10000 ppmv em um analisador de Hidrocarbonetos na fonte de emissão e é caracterizada pela liberação na atmosfera de COV (Carbono Orgânico Volátil) (U.S. Environmental Protection Agency, 1994 b). A Figura 3.1 apresenta uma distribuição típica das fontes de emissão fugitivas.

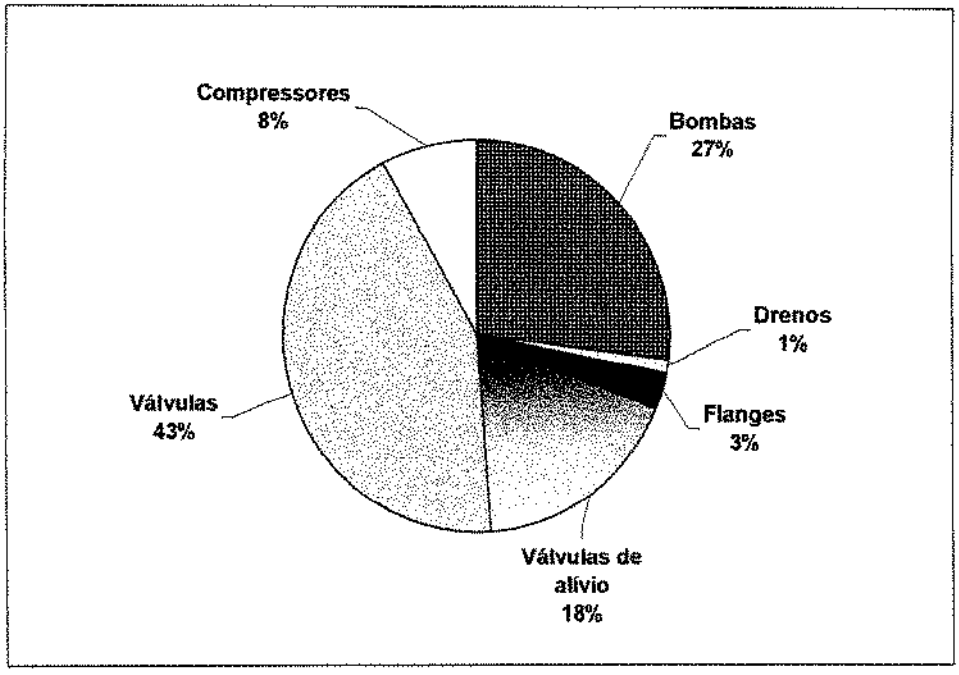

Figura 3.1 – Distribuição típica das fontes de emissão fugitivas (Siegell, 1997).

Existem alguns métodos para estimativas das emissões fugitivas que variam de acordo com a dificuldade de determinação ou medição direta: método das faixas

de triagem, método dos fatores de emissão médios, método das correlações EPA (US Environmental Protection Agency) e método das correlações específicas. (U.S. Environmental Protection Agency, 1995 b; U.S. Environmental Protection Agency, 1996).

Quanto mais refinado é o método, mais dados de campo são necessários. Todos os métodos propostos são especialmente aplicáveis para a determinação de emissões no conjunto razoalvemente significativo de equipamentos de uma planta química, não sendo recomendável seu uso na determinação de emissão de equipamentos de forma individualizada. Para a aplicação de qualquer um dos métodos propostos, é necessária uma contagem precisa da quantidade de cada tipo de equipamento potencialmente emissor (principalmente válvulas, bombas, flanges e compressores). Adicionalmente, para alguns tipos de equipamentos esta contagem deve ser feita separadamente por serviço executado (gás, líquido leve ou líquido pesado). Além disso, é necessária uma inspeção completa dos equipamentos da planta (o método dos Fatores de Emissão Médios é exceção) para a coleta de amostras do vazamento de cada equipamento com aparelho de monitoramento portátil, para obtenção de valores de triagem. Valores de triagem são medidas em concentração (em ppmv) que fornecem uma indicação da taxa de emissão de cada equipamento. Além destes dados, para o método das correlações específicas é necessário um procedimento de enclausuramento, onde cada tipo de equipamento é enclausurado (ensacado) e as emissões são captadas e medidas. Os valores de triagem e as taxas de emissão medidas para cada tipo de equipamento são usados para estabelecer correlações específicas para a planta estudada e fornecer estimativas da taxa de emissão em função do valor da triagem.

Estes métodos são aplicáveis, em princípio, para qualquer tipo de indústria química. Entretanto, diferentes conjuntos de fatores de emissão e correlações têm sido desenvolvidos para grupos de processos específicos.

Neste trabalho foi aplicado o método de Fatores de Emissão Médios. Não foi possível a implementação dos demais métodos devido à natureza dos dados requeridos.

3.2.2.1 Método de Fatores de Emissão Médios

Este método é baseado em fatores de Emissão Médios, determinados pela EPA (U.S. Environmental Protection Agency, 1995 b) a partir de estudos em refinarias de petróleo, considerando-se diferentes de processos orgânicos (pertencentes à indústria de Produção de Compostos Orgânicos Sintéticos – SOCMI) e áreas de manutenção. Para sua aplicação deve-se quantificar os equipamentos com potencial de vazamento (compressores, válvulas, bombas , flanges e outros), conhecer a composição do produto empregado e seu o tempo em operação.

O método dos Fatores de Emissão Médios fornece a estimativa de emissão fugitiva de cada espécie química *s* na corrente *m* através da equação 3.16:

$$EF_{k,s} = 0{,}001 \times FM_{k,s} \times HS_k \times \sum_j FE_{k,j} \times NE_{k,j} \qquad 3.16$$

onde

$EF_{k,s}$: taxa de Emissão Fugitiva anual da espécie *s* na corrente (linha) *k* ($t.ano^{-1}$);

$FM_{k,s}$: Fração Mássica da espécie *s* na corrente *k*;

HS_k : número de Horas anuais qua a linha k pemanece em serviço ($h.ano^{-1}$);

$FE_{k,j}$: Fator de Emissão Médio aplicável ao tipo de Equipamento *j* na linha *k* ($kg.h^{-1}.fonte^{-1}$);

$NE_{k,j}$: número de equipamentos do tipo *j* na linha *k* (fonte).

A tabela 3.2 apresenta os fatores de Emissão Médios para as indústrias de processos químicos orgânicos (SOCMI) e refinarias.

Tabela 3.2 – Fatores de Emissão Médios para processos orgânicos e refinarias (U.S. Environmental Protection Agency, 1995 b).

Tipo de equipamento	Serviço	Fator de Emissão ($kg.h^{-1}.fonte^{-1}$)	
		SOCMI[a]	Refinarias[b]
Válvulas	Gás	0,00597	0,0268
	Líquido Leve	0,00403	0,0109
	Líquido Pesado	0,00023	0,00023
Selos de bomba	Líquido Leve	0,0199	0,114
	Líquido Pesado	0,00862	0,021
Selos de compressor	Gás	0,228	0,636
Válvulas de alívio de pressão	Gás	0,104	0,16
Conectores	Todos	0,00183	0,00025
Linhas desconectadas	Todos	0,0017	0,0023
Conexões de amostragem	Todos	0,015	0,015

[a] Estes fatores representam as taxa de emissão de COT

[b] Estes fatores representam as taxa de emissão de COT excluindo o metano

[c] O Fator de Emissão para selo de bomba para líquido leve pode ser usado para estimar a taxa de emissão de selo de agitador.

3.2.3 Emissões secundárias

As emissões secundárias abrangeriam todas as fontes não relacionadas diretamente com o processo, englobando principalmente as emissões de operação de transferência de materiais, áreas de estocagem, áreas de tratamento de efluentes e áreas de geração de vapor e de energia. As emissões secundárias podem ser pontuais, como no caso das procedentes de tanques de estocagem, ou não pontuais como as originadas em tanques de clarificação e bacias de equalização e aeração.

Neste trabalho, foram calculadas as emissões para a caldeira existente.

3.2.3.1 Emissões das caldeiras e fornalhas

A geração de vapor e energia elétrica são as fontes secundárias de maior impacto Os principais gases emitidos destas áreas de combustão são o SO_2, SO_3, NO_x (expresso como NO_2), CO e CO_2. A emissão anual de cada um destes gases é dados pela pela equação 3.17 (Allen e Shonnard, 2002):

$$EC_s = 0{,}001 \times \frac{DE \times FE_s}{PC \times CF} \times (100 - CT) \qquad 3.17$$

onde:

EC_s: a taxa de Emissão anual da espécie *s* (t. ano $^{-1}$);
DE: demanda de Energia do processo para o tipo de combustível considerado (MJ. ano $^{-1}$);
FE_s:Fator de Emissão médio da espécie *s* (kg.kg de combustível $^{-1}$);
PC: Poder Calorífico do combustível considerado (MJ.kg de combustível);
CF: eficiência da Caldeira ou Fornalha considerada, normalmente entre 75-90 % (%);
CT: eficiência de Controle da Caldeira ou Fornalha com controle de emissão (%).

Capítulo 4 – Aplicação da ACV no processo de produção de Hidrogênio

CAPÍTULO 4

APLICAÇÃO DA ACV NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Neste capítulo discute-se a importância do gás Hidrogênio, é apresentada uma descrição detalhada do seu processo de produção via reforma a vapor do gás natural além do balanço material e todo o estudo de análise do impacto ambiental envolvendo emissões fugitivas e secundária (caldeira).

4.1 Consumo do Gás Hidrogênio

O Hidrogênio é produzido e consumido em larga escala em refinarias de petróleo. Grandes consumos também são observados em produções de Amônia e de Metanol. Estima-se que cerca de 65 % da demanda de Hidrogênio das refinarias seja proveniente da reforma catalítica de refinarias. Os outros 35% são produzidos em unidades próprias (SRI, 1994).

O Hidrogênio é empregado em reações de Hidrogenações para a produção de margarinas, na hidrogenação da Adiponitrila produzindo Hexametilenodiamina (um intermediário na produção de Poliamida), é consumido para hidrocraqueamento e processos de dessulfurização, retirada de contaminantes de vários produtos combustíveis, para ajuste químicos do conteúdo de Hidrogênio e peso molecular de produtos.

O Hidrogênio pode ser a base para um sistema energético globalmente sustentável ao utilizar energia renovável, porém-se deve-se avaliar o seu impacto localmente discutido nesse trabalho. Trata-se de um combustível ambientalmente amigável e versátil com várias aplicações potenciais: combustível de aviões e automóveis, aquecimento de casas e escritórios (Koroneos, 2004).

A demanda de Hidrogênio tem apresentado um crescimento constante e a capacidades das refinarias e a complexidade tem aumentado.
Unidades próprias de Hidrogênio em refinarias são construídas para alto consumo em hidrocraqueamento e em processos de desulfurização de resíduos. O processo de reforma a vapor é a tecnologia largamente utilizada na indústria embora a reforma a vapor da nafta seja comum na Ásia. A oxidação parcial não catalítica (ou gaseificação) de hidrocarbonetos é também utilizada para produzir Hidrogênio. Uma ampla diversidade de matérias primas pode ser usada neste processos, desde óleo pesado ou coque a gás natural. Para a obtenção de Hidrogênio até 90 % mais puro que o proveniente das refinarias e off-gás das plantas petroquímicas, podem ser utilizadas várias tecnologias, sendo as principais a PSA (pressure swing adsorption) e as membranas semipermeáveis e criogênicas.

Processo de hidrotratamento variam de simples dessulfurização de matérias primas leves até operações mais severas que saturam aromáticos e oleofinas (hidrotratamento de diesel). Outros consumidores de Hidrogênio incluem unidades de isomerização e de saturação de benzeno, unidades de hidrodesalcalização produzindo benzeno a partir do tolueno e processos de óleo lubrificante.

A utilização de Hidrogênio nas refinarias de petróleo encontra-se em expansão para a produção de produtos de alta qualidade, assim como a demanda de combustíveis mais leves e menos importantes (gasolinas reformuladas e diesel com baixo teor de enxofre). Por exemplo, nos Estados Unidos, exige-se gasolina reformulada em muitas cidades poluídas e diesel com baixo teor de enxofre no país inteiro desde 1993 (SRI, 1994) e esta preocupação também existe no Brasil.

4.2 Reforma a Vapor de Hidrocarbonetos

A reforma a vapor é a tecnologia mais amplamente utilizada na produção de Hidrogênio. A alimentação de Hidrocarbonetos converte-se no gás de síntese (H_2,

CO, CO_2) através da reação com vapor a alta temperatura em tubos verticais no forno reformador.

O Gás natural (metano) é a matéria prima mais comum para a produção de Hidrogênio devido a sua ampla disponibilidade e seus preços atrativos em muitos países.

A seleção de matérias primas normalmente dependem da disponibilidade e dos custos relativos. Muitos reformadores atualmente são projetados para múltiplas matérias primas para permitir o uso de compostos mais econômicos. (SRI, 1994).

Outras matérias primas podem ser empregadas como etano, propano, “off-gás” de refinaria (“vents” e correntes de purga de várias unidades de refinaria, normalmente constituído de pentano, com uma alta porcentagem de Hidrogênio), butano, nafta (leve e pesada), gases liquefeitos de petróleo (GLP), óleo combustível pesado, coque e carvão. O custo de produção e a dificuldade de processo aumentam do gás natural, hidrocarbonetos líquidos até matérias primas sólidas.

A água é o reagente necessário para a produção de Hidrogênio nas correntes de reforma a vapor e processos de oxidação parcial e é a maior fonte de Hidrogênio quando compostos pesados são usados (50 % do Hidrogênio produzido vem da água quando o metano é usado e cerca de 64 % quando a nafta é usada). Os processos para extrair Hidrogênio diretamente da água (eletrólise e decomposição térmica ferro-vapor) não são energeticamente eficientes. (SRI, 1994)

As matérias primas devem sofrer um pré-tratamento para reduzir contaminantes como compostos de enxofre, cloretos, oleolefinas e metais até baixos teores porque os catalisadores para reforma a vapor são sensíveis a estes contaminantes.

4.3 Reforma a vapor do Metano

A reforma a vapor do metano (reação catalítica em fase gasosa do metano com vapor) é realizada industrialmente desde 1920 (SRI, 1994). Desde então, as opções de matérias primas tiveram aumento considerável e muitas melhorias tecnológicas e nas formulações do catalisador permitiram aumento considerável na eficiência do processo. A reforma a vapor tem sido o processo mais econômico utilizado para produções em pequena e larga escala (para alimentações gasosas e nafta). A tecnologia da reforma a vapor é também utilizada para produzir gases de síntese como Amônia e Metanol e outros produtos químicos além do Hidrogênio.

O processo pode ser dividido em quatro etapas:
- **Pré-tratamento da alimentação**: remoção do enxofre para a operação eficiente da unidade de reforma;
- **Reforma a vapor**: o Metano e o vapor são convertidos no gás de síntese, uma mistura de equilíbrio de Hidrogênio, CO, CO_2 e metano residual;
- **Conversão do CO:** o reator converte a maior parte do CO proveniente do reformador em Hidrogênio adicional e CO_2;
- **Purificação do Hidrogênio**: fornece o Hidrogênio na pureza desejada. O processo PSA é mais frequentemente utilizado.

4.3.1 Reações químicas

As reações básicas são apresentadas a seguir:

Reforma vapor do metano

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \qquad 4.1$$

$$\Delta H^{o}_{25\,^{o}C} = 49.3 \text{ kcal/mol}$$

Gás “Shift”

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad 4.2$$

$$\Delta H^{o}_{25\,^{o}C} = -9.8 \text{ kcal/mol}$$

Por ser uma reação altamente endotérmica, a conversão do metano é favorecida a altas temperaturas e baixas pressões. A reação 4.2 é moderadamente exotérmica, independente da pressão, favorecida por baixa temperatura e logo não tem conversão total no reformador (SRI, 1994). O efluente do reformador contém H_2, CO, CO_2 e CH_4 com composição muito próxima à do equilíbrio termodinâmico para as reações 4.1 e 4.2 nas condições de operação do reformador.

Numa temperatura típica do reformador de 800-900 ^{o}C, a corrente de saída do reformador contém de 10 a 15 % v/v de CO (maior relação CO/CO_2 e menor para H_2/CO). O produto do reformador encontra-se normalmente entre 15 e 30 bar relativo para otimizar a unidade de recuperação do Hidrogênio. A pressão do gás de alimentação ou a pressão necessária do Hidrogênio produzido determinam a pressão de saída do reformador. Caso seja necessária a utilização de um compressor na alimentação ou para o Hidrogênio produzido, opera-se na pressão ótima para a unidade PSA.

A conversão do metano é favorecida por altas razões carbono:vapor. Altas razões podem também levar a uma redução da relação CO/CO_2 e a um aumentado da razão H_2/CO.

A reação geral da reforma é:

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3\,H_2 \qquad 4.3$$

Como os reformadores industriais se aproximam do equilíbrio, os modelos termodinâmicos baseados nas reações 4.1 a 4.3 são adequados para predizer as composições dos produtos.

O mecanismo no qual ocorre a conversão dos hidrocarbonetos é complexa e possivelmente incluem radicais livres (SRI, 1994):

1. Quebra das hidrocarbonetos em intermediários primários;
2. Reação direta do vapor com estes intermediários, levando a Hidrogênio, Óxidos de Carbono e Metano;
3. Um estágio de equilíbrio entre H_2, vapor, CO_2, CO e CH_4.

As principais reações paralelas na reforma a vapor são as que levam à formação de carbono ou coque. Como esta formação é indesejada, muitas pesquisas têm sido realizadas para entender como ela ocorre e dessa forma minimizar sua formação em projetos de reformador e nas composições de catalisadores.

A razão vapor:carbono de operação encontra-se normalmente entre 2 e 4 com excesso de vapor para evitar o coqueamento no tubo do reformador.

4.3.2 Catalisadores

- Catalisadores para reforma a vapor: a base é Níquel (10 a 25 % de Níquel como NiO) e são suportados em material refratário como aluminato de cálcio, alumina, titanato aluminato de cálcio ou spinel de magnésio. A Sílica no suporte deve ser mantido inferior a 0.5 % em peso por ser altamente voláteis nas severas condições do reforma a vapor. Esses catalisadores não toleram enxofre e podem levar à formação de coque quando são utilizadas matérias primas mais pesadas. Podem ser empregados promotores (Potássio, Lantânio, Rutênio e Cério) para

prevenir a precipitação de carbono no reformador, especialmente quando são utilizadas matérias primas mais pesadas ou contaminadas com enxofre ou quando o reformador opera com uma razão mínima de carbono:vapor. Ao aumentar a resistência ao coque, eles também reduzem a atividade do catalisador.
Eles são colocados em tubos paralelos que são aquecidos externamente no forno do reformador. O catalisador deve ter uma alta área superficial e porosidade para um ótimo de atividade catalítica, mas também deve ser mecanicamente forte para evitar perdas durante o carregamento e operação.

- Catalisadores para conversão do CO: Um dos primeiros catalisadores industriais originalmente desenvolvido por Bosch no século XIX (SRI, 1994). A base é de Óxido de Ferro (Fe_2O_3) e contém cerca de 10 % de Óxido de Cromo para estabilizar o catalisador. São empregados para aumentar a produção de Hidrogênio por unidade de matéria prima através da reação 4.2. Existem catalisadores para conversão a alta temperatura (HTS) e para conversão a baixa temperatura (LTS).
As plantas tradicionais (com purificação convencional) de Hidrogênio usam reatores LTS (com catalisadores com Óxido de cobre e Óxido de zinco suportado em alumina). As unidades que possuem PSA normalmente operam apenas com HTS. A unidade estudada não possui reator LTS.

- Catalisadores para hidrogenação: Cobalto Molibdênio. Os compostos orgânicos da alimentação contendo enxofre e COS reagem com Hidrogênio e são convertidos em H_2S.

- Catalisadores para dessulfurização: Óxido de Zinco, Cobre, Manganês ou Ferro para adsorção de H_2S.

4.3.3 Pré-tratamento da alimentação

O catalisador usado na reforma a vapor é extremamente sensível ao enxofre e a outros contaminantes presentes no Hidrocarboneto podendo ocorrer envenenamento do catalisador levando à desativação do catalisado e em caso de envenenamento mais severo ocorre a formação de pontos quentes que pode ser catastrófica pelo aumento de temperatura.

Portanto, deve-se pré-tratar a alimentação para remoção dos compostos de enxofre, cloro e outros halogênios, oleolefinas e metais. De modo geral, a alimentação do reformador deve conter menos de 0,5 ppm de enxofre para permitir uma vida de 3 anos do catalisador. A concentração de oleofinas deve ser de 1 % vol da alimentação. A desativação do catalisador por enxofre e oleofinas pode ser reversível, embora a reativação não seja viável economicamente. O gás é pré-aquecido e passa por um leito de óxido metálico (Óxido de Zinco, Cobre, Manganês ou Ferro) para reduzir enxofre em teores inferiores a 0,5 ppmv. No processo selecionado, escolheu-se Óxido de Zinco devido à facilidade de manipulação e custo razoável.
A remoção de enxofre é uma reação química na qual a alimentação de H_2S reage com Óxido de Zinco para formar ZnS.
Existe também a contaminação devido ao vapor utilizado. Os contaminantes presentes no vapor (Sódio, Cloreto, Sulfetos) podem levar a uma desativação do catalisador assim como falha no sistema de aquecimento da alimentação. É preferível a utilização de água desmineralizada ou condensado na caldeira.

4.3.4 Reforma a vapor

O forno tubular é o equipamento principal do processo. O vapor é misturado com a alimentação pré-aquecida e dessulfurizada. O vapor pode ser introduzido por injeção e/ou por saturação da alimentação de metano.

A mistura gás e vapor é pré-aquecida utilizando-se os gases que saem do forno do reformador antes de entrar no reformador primário. Este pré-aquecimento

reduz a carga térmica na seção de fogo radiante do forno. A temperatura de entrada do reformador encontra-se entre 400 e 566 ^{o}C. Em função da temperatura do gás de saída do reformador, normalmente entre 800 e 900 ^{o}C, a conversão do metano é da ordem de 95 %. A composição do gás de saída está a cerca de 10-15 ^{o}C próximo do equilíbrio. A temperatura de saída do reformador é estabelecida num nível que produza um gás de saída da PSA com teor energético suficiente para suprir 80-90 % das necessidades de combustível do reformador. O balanço de carga térmica do forno é estabelecido por um combustível externo como gás natural ou outro gás equivalente. Se o preço da alimentação for superior ao do combustível, uma faixa maior de temperaturas de saída é utilizado para aumentar a conversão do metano.

4.3.4.1 Forno Reformador

Existem vários arranjos de fornos de reformadores. De forma geral, eles possuem sistema para injeção de ar e combustível, uma seção radiante que transfere o calor para os tubos catalisadores e uma seção de convecção onde os gases quentes são resfriados para recuperar o calor disponível. O forno pode operar sozinho ou em conjunto com um pré-reformador, pós reformador ou outras configurações.

a) Seção radiante

A reação no reformador primário ocorre em tubos verticais preenchidos por catalisador. Os tubos são colocados adjacentes à parede do forno com espaçamento entre eles de forma a fornecer aquecimento uniforme.

Para se evitar o arraste do catalisador e perigo durante a partida da unidade, o gás de processo é alimentado de cima para baixo, em contracorrente com o gás de saída do topo do reformador. O calor para a reação altamente endotérmica do reforming é transferida para o lado externo dos tubos do reformador, principalmente para o calor radiante da seção da chama de queima e também por

convecção. O calor é conduzido através das paredes dos tubos para o gás de processo e para o catalisador.
A eficência térmica do processo do reformador primário é apenas de 50 %. O restante do calor é conduzido através pelo gás de saída para a seção de convecção do forno.

Podem ser empregados queimadores especiais para conduzir combustíveis de alto e baixo poder calorífico e também devido a restrições ambientais (ruído e emissão de NO_x). Na partida, o reformador a vapor pode queimar gás natural, GLP ou oléo combustível. Quando o sistema está em operação, o principal combustível (normalmente 80-90 % da carga térmica) é o gás de purga da unidade de purificação PSA que contém uma grande quantidade de CO_2, assim como N_2 e água que reduzem a capacidade calorífica para apenas 845 Kcal/Nm^3 comparando-se à capacidade de 9600 Kcal/Nm^3 do gás natural. O uso de ar de combustão pré aquecido com queimadores forçados (forced draft) e pouco excesso de ar reduzem o custo de combustível e melhoram o controle. Entretanto, o seu uso aumentam o custo de investimento e as emissões de NO_x.

b) Seção de Convecção

O calor conduzido pelo gás de saída do reformador entra na seção de convecção do forno, onde grande parte do calor é recuperado por trocadores de calor para diferentes usos (SRI, 1994):

- Pré aquecimento da alimentação de hidrocarbonetos para o dessulfurizador, do ar de combustão, do combustível e da água da caldeira;
- Geração de vapor a partir da alimentação de água da caldeira;
- Produção de vapor superaquecido;

A eficiência térmica global é também afetada pelo projeto mecânico dos trocadores de calor, dos materiais de construção e da perda de carga disponível

assim como da limpeza do gás de saída do reformador. O fator limitante é o risco de condensação do gás e consequente corrosão devido à acidez dos gases.
Para as emissões estarem dentro do permitido, sistemas de redução catalítica seletiva para diminuir as emissões de NOx de pós combustão podem também ser instalados na seção de convecção do forno.

c) Pré-reformador

O conceito de pré-reforming foi desenvolvido no início dos anos 70 (SRI, 1994). Trata-se de um reator adiabático que contém um catalisador altamente ativo a baixas temperaturas. O pré-reformador usa calor sensível para converter a alimentação pré-aquecida até uma mistura em equilíbrio de metano, hidrogênio e Óxidos de carbono na presença de vapor. Essencialmente, todos os hidrocarbonetos mais pesados que o metano na alimentação são convertidos. A utilização de um pré-reformador pode permitir a operação com alimentações mais pesadas a temperaturas mais elevadas de pré-aquecimento e/ou baixas relações vapor:carbono.
O pré-reformador reduz a carga no reformador em 5 % (além do seu tamanho) por conduzir parte da reação endotérmica fora do forno. A quantidade da reação que ocorre no pré-reformador é limitada pela quantidade de calor sensível pode ser transferido para a alimentação. A alimentação do pré-reformador é aquecido na seção de convecção do reformador até uma temperatura de entrada entre 400 ^{o}C e 650 ^{o}C. A temperatura ao longo do pré-reformador cai cerca de 80 ^{o}C para uma temperatura típica de entrada de 550 ^{o}C. A saída do pré-reformador pode ser reaquecida (pelo gás que sai do forno) até a temperatura de entrada do reformador primário.
Ao utilizar parte da carga térmica do gás que sai do reformador, melhora a eficiência térmica global ao reduzir a quantidade de calor que deve ser recuperada como vapor.

d) Pós-reformador

Podem também ser utilizados pós-reformadores para recuperar o calor do gás de síntese produzido no reformador (900 a 600 ^{o}C). Ele consiste em um vaso de separação (trocador de calor) integrado com um forno convencional com catalisadores nos tubos verticais paralelos.
As vantagens do pós-reformador incluem utilização de maior alimentação de gás, minimização da exportação de vapor e minimizar equipamentos para recuperação de calor.

4.3.4.2 Reator para conversão do CO

Para aumentar a produção de hidrogênio, o CO (numa concentração de 10 a 15 %) é convertido via reação gás água (reação 4.2) a reduzidas temperaturas para produzir CO_2 e Hidrogênio.

Um conversor shift à alta temperatura (HTS) é sempre utilizado. Ele opera com temperaturas entre 343 a 371 ^{o}C (SRI, 1994) e utiliza catalisador Ferro-Cromo.

Reatores de conversão a baixas temperaturas (200°C) pode ser utilizado em conjunto um reator HTS para maiores conversões de CO. É utilizado um catalisador composto por óxido de cobre-óxido de zinco sobre alumina. Cerca de 80-90 % do CO na reator da saída do reator é convertido em CO_2

Com o desenvolvimento da tecnologia PSA, a maior parte das plantas de Hidrogênio utilizam apenas um HTS. A unidade PSA pode retirar facilmente CO e outros componentes do gás de alimentação para produzir Hidrogênio de alta pureza. Desenvolvimentos recentes nos catalisadores dopados de cobre a média

temperatura combinam características HTS e LTS em apenas uma etapa do conversor.

4.3.4.3 Balanço de Vapor

O ganho econômico da planta de Hidrogênio depende do uso e do valor do vapor exportado. A geração de vapor é o método mais comum para a recuperação do calor perdido no reformador e na seção de convecção da forno do reformador. Trata-se do método de menor custo e fornece o vapor requerido para a planta do reformador.

O vapor de média pressão retorna para a planta de Hidrogênio para ser usado na alimentação do reformador, representando 70 % do vapor exportado da planta de Hidrogênio. O excesso de vapor é utilizado em outros lugares da refinaria.

Se vapor exportado não é necessário na refinaria ou tem valor marginal baixo, métodos alternativos para recuperar o calor residual podem ser usados como por exemplo no pré-aquecimento do ar de combustão reduzindo o consumo de combustível no reformador. Porém, o pré-aquecimento do ar necessita de maior investimento do que a geração de vapor e aumenta a emissão de NO_x nos queimadores.

A geração de vapor também pode ser reduzida através do uso de calor de alta temperatura disponível na seção de convecção gás do reformador para carregar parte da reação do reformador como nas aplicações do pré e pós reformador. Estas aplicações, que tem sido comercializadas, podem reduzir significantemente a carga de fogo necessária para o reformador. O ganho econômico é específico de cada site e deve ser analisado caso a caso.

4.3.5 Purificação do Hidrogênio

4.3.5.1 Processos de Recuperação de Hidrogênio

Para refinarias com excesso suficiente de Hidrogênio nas correntes de gás combustível, aproximativamente é mais econômico aumentar este Hidrogênio que construir uma nova planta de Hidrogênio (SRI, 1994). Os três principais processos usados para recuperar Hidrogênio de alta pureza a partir do off-gas de refinarias são "Pressure swing adsorption" - PSA (leitos adsorventes à alta pressão contendo carvão ativo ou peneiras moleculares/zeólitas), permeação seletiva usando membranas poliméricas (componentes do gás de alimentação dissolvem em membranas e se difundem através do meio permeável) e separação criogênica (um processo a baixa temperatura, utiliza a diferença na temperatura de ebulição para remover componentes mais pesados).

Os princípios desses processos de separação são completamente diferentes e cada um tem uma escala de economia diferente, uma faixa na qual é mais competitivo. O processo PSA normalmente oferece vantagens para correntes a baixa pressão e quando o Hidrogênio deve ser recuperado com pureza superior a 95 %. Para correntes relativamente pequenas (menos 67000 Nm^3/dia) a alta pressão o processo de membrana é mais atrativo. A separação criogênica aplica-se para correntes de maior volume (superior a 0,5 milhões Nm^3/dia) com menor teor de Hidrogênio (30-70%) e também para alimentações a alta pressão. Combinação dessas três tecnologias também podem ser usadas para obter alta recuperação na recuperação e alta produção do Hidrogênio (SRI, 1994).

4.3.5.2 PSA

Os sistemas PSA utilizando carvão ativado foram inicialmente desenvolvidos em 1960 para recuperar Hidrogênio das refinarias de petróleo e plantas petroquímicas. Os processos PSAs fornecem Hidrogênio de alta pureza, tipicamente entre 99 e 99,999 vol %, para correntes de alimentação contendo de 35 % a 99 % de Hidrogênio.

Trata-se do único processo que pode remover CO_2, CH_4, CO, N_2 e água facilmente e completamente em uma única etapa. Com isso, tem-se uma redução de custos. O gás de cauda da PSA pode ser enviado diretamente para o forno reformador como combustível.

As vantagens do processo PSA incluem (SRI, 1994):

- Alta pureza do Hidrogênio para reduzir custos das unidades seguintes ;
- Tolerância a variações na alimentação do gás;
- Permite operação automática;
- Baixo consumo de utilidades;
- Os adsorvedores e tubulações são em aço carbono;
- Longa vida útil para adsorventes corretamente selecionados (mais de 20 anos);
- Capacidade “turndown” de 5 %.

No processo PSA, uma alimentação contendo Hidrogênio passa através de leitos adosrventes à alta pressão contendo peneiras moleculares de carvão ou zeólitas que adsorvem todas as impurezas. A capacidade dos adsorventes aumentam com o aumento da pressão parcial do gás até o ponto em que os microporos estejam completamente preenchidos com os adsorvidos. As impurezas podem ser adsorvidas pelo abaixamento (“swing”) da pressão dom adsorvente. Para operar de forma contínua, o processo PSA ocorre num ciclo repetitivo de adsorção e dessorção (regeneração).

Apenas os componentes menos fortemente adsorvidos do gás de alimentação estão presentes no Hidrogênio produzidos na PSA a níveis detectados. Componentes com CO e CO_2 são facilmente reduzidos a níveis de ppm. A adsortividade relativa dos componentes típicos da alimentação é comparada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Componentes adsorvidos e correspondente força de adsorção na PSA (SRI, 1994).

Não adsorvidas	**Fracamente adsorvidas**	**Intermediários**	**Fortemente adsorvidos**
H_2	O_2	CO	C_3H_6
He	N_2	CH_4	C_4H_{10}
	Ar	C_2H_6	C_5^+
		CO_2	H_2S
		C_3H_8	NH_3
		C_2H_4	BTX
			H_2O

São utilizados múltiplos adsorvedores para permitir uma alimentação, saída de produto e do gás de cauda constantes. O número de adsorvedores também depende da capacidade da unidade, recuperação de Hidrogênio desejada e pressão disponível da alimentação. Cada vaso tem um ciclo de adsorção, seguido de despressurização, purgando então Hidrogênio de alta pureza, em seguida vem a etapa de repressurização. Num sistema contendo 10 adsorvedores, 3 vasos estão na adsorção num tempo enquanto os outros 7 estão em diferentes estágios de regeneração. Um adsorvedor entra em operação enquanto outro completa sua etapa de adsorção.

A Figura 4.1 ilustra esquematicamente as principais etapas de purificação de Hidrogênio. Na Figura 4.1 vemos que adsorção encontrada em operação com adsorção (Etapa 1). Os vasos são regenerados isotermicamente utilizando-se uma

sequência controlada de despressurização e purga. O vaso é despressurizado de forma contracorrente com a alimentação em muitos estágios, incluindo-se etapas de equalização da pressão com diferentes adsorvedores a baixa pressão, seguido de uma purga (Etapa 2). Hidrogênio estocado no vaso adsorvedor na final da etapa de adsorção é empregado para repressurizar e purgar os outros adsorvedores. O adsorvedor é então despressurizado em contracorrente com a remoção das outras impurezas (Etapa 3). O adsorvedor é finalmente purgado com Hidrogênio puro para completar a remoção das impurezas do adsorvedor (Etapa 4). O vaso é repressurizado em diferentes estágios: equalização da pressão dos adsorvedores seguido de despressurização e repressurização final com Hidrogênio (Etapa 5). Um maior número de adsorvedores permite maior número de equalizações e maximiza a recuperação de Hidrogênio (SRI, 1994).

Uma relação mínima de 4:1 entre a alimentação do sistema PSA e o gás de purga é necessária para a separação do hidrogênio. A pressão absoluta da alimentação e gás de purga também são importantes, a faixa de operação encontra-se entre 14 e 28 bar relativo. Quanto maior o número de leitos, mais elevado é o valor ótimo da pressão.

O ideal é realizar a purga na menor pressão possível pois se a equalização ocorrer a uma pressão elevada, recupera-se uma menor quantidade de Hidrogênio, perdendo-se mais produto na purga. Opera-se entre 0,14 e 0,3 bar relativo. Pressões menores são usados quando ocorre compressão do gás de purga e pressões maiores quando é feito o envio direto do gás de purga para fornos combustíveis nas aplicações da reforma a vapor.

A performance do processo PSA é muito mais sensível à pressão do gás de purga que a pressão do gás de alimentação. A recuperação que pode ser atingida pelo PSA é tipicamente entre 85-90 % nas condições ótimas e de 60-80 % com pressões de purga maiores (de 3 a 6 bar relativo).

A perda de carga do sistema PSA é da ordem de 0,7 bar. A rentabilidade econômica do processo PSA depende fortemente do uso do gás de purga a baixas pressões. Se o gás de purga tiver que ser comprimido até a pressão do sistema de combustível da refinaria, o custo do equipamento de compressão pode ser equivalente ao do custo da unidade de PSA.

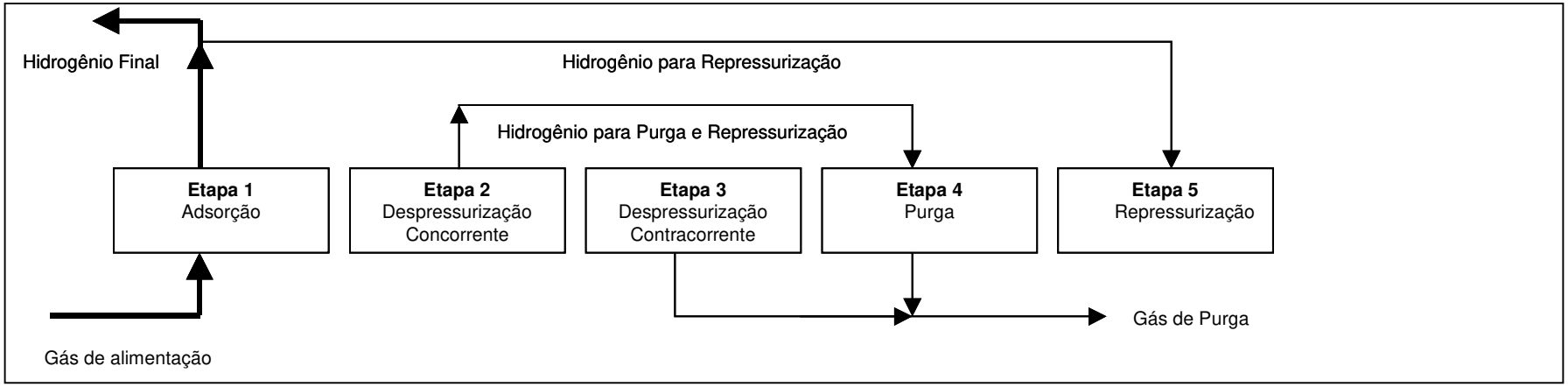

Figura 4.1 – Etapas de purificação do Hidrogênio (SRI, 1994)

A capacidade de equilíbrio das peneiras moleculares também decresce com o aumento da temperatura. A sensibilidade à temperatura não é a mesma para todos os componentes. Para a recuperação do Hdirogênio a partir dos gases das reforma a vapor, a temperatura ótima encontra-se entre 10 e 15 ^{o}C.

Deve ser feito um pré-tratamento da alimentação (vaso separador) para remoção de líquido (água ou hidrocarbonetos condensados) que podem ser arrastados e prejudicar irreversivelmente o adsorvedor. Os contaminantes típicos nas aplicações de refinaria (HCl, H_2S, aromáticos, BTX, água) nem aparecem no produto final pois são mais fortemente adsorvidos do que o Hidrogênio. A presença de componentes mais pesados (Hidrocarbonetos com mais de Carbonos) na alimentação leva à utilização de sistemas maiores devido à dificuldade em eliminar as impurezas do adsorvente.
Por ser um componente não fortemente adsorvido no sistema PSA, o Nitrogênio deve ser minimizado no gás de alimentação (10 ppm de N_2 reduzem a recuperação em 2,5 %).

A flexibilidade do processo PSA permite a manutenção da sua eficiência memos com variações na composição da alimentação pois quando a concentração da impureza de alimentação aumenta (numa pressão de alimentação constante), a pressão parcial da impureza também aumenta levando a uma maior quantidade adsorvida.

A purga do sistema PSA contém tipicamente cerca de 40-50 % CO_2, 5-15 % CO, 10-25 % Metano, 20-35 % Hidrogênio e pequenas quantidades de Nitrogênio e de água. Uma maior concentração de CO_2 reduz o valor calorífico do gás de purga para menos de 2800 kcal/Nm^3.

A recuperação de subprodutos de Hidrocarbonetos não é econômica devido a baixa pressão do gás de purga (SRI, 1994).

4.4 Definição e Estudo do Processo de Produção de Hidrogênio

Neste trabalho será aplicada a Análise de Impacto baseada na ACV para o processo de reforma a vapor do gás natural. A escala de produção é de 1,4 milhões Nm^3/d por ser um valor típico das plantas de reforma a vapor de metano mundiais (SRI, 1994).

O balanço material e energético foi baseado no SRI. A Tabela 4.1 mostra a composição do gás natural constituído principalmente de metano, representa uma corrente típica de gás do Golfo Americano.

As plantas de Hidrogênio param quando o consumidor principal (como hidrocraqueamento) não está em operação. Cerca de 2 semanas a cada 2-3 anos são suficientes para são suficientes para a substituição dos catalisadores e para manutenção.

A Figura 4.2 apresenta o diagrama de blocos simplificado do processo de reforma a vapor do metano.

4.4.1 Detalhamento do Processo

O gás natural (27 bar relativo) é misturado com Hidrogênio reciclado, passa pelo separador S-101 e é pré-aquecido até 370 ^oC na serpentina convencional E-101. A alimentação aquecida é dessulfurizada através do leito com catalisador Cobalto / Molibdênio V-102 onde os compostos orgânicos contendo enxofre e COS reagem com Hidrogênio e são convertidos em H_2S. A alimentação hidrogenada passa então por um leito de Óxido de zinco (V-103) que adsorve H_2S. Dois leitos de Óxido de zinco garantem a substituição de um leito enquanto o outro encontra-se em marcha. A alimentação dessulfurizada é misturada com vapor média pressão (na razão 3 vapor : 1 carbono) e aquecido até 550 ^oC na serpentina convencional E-102.

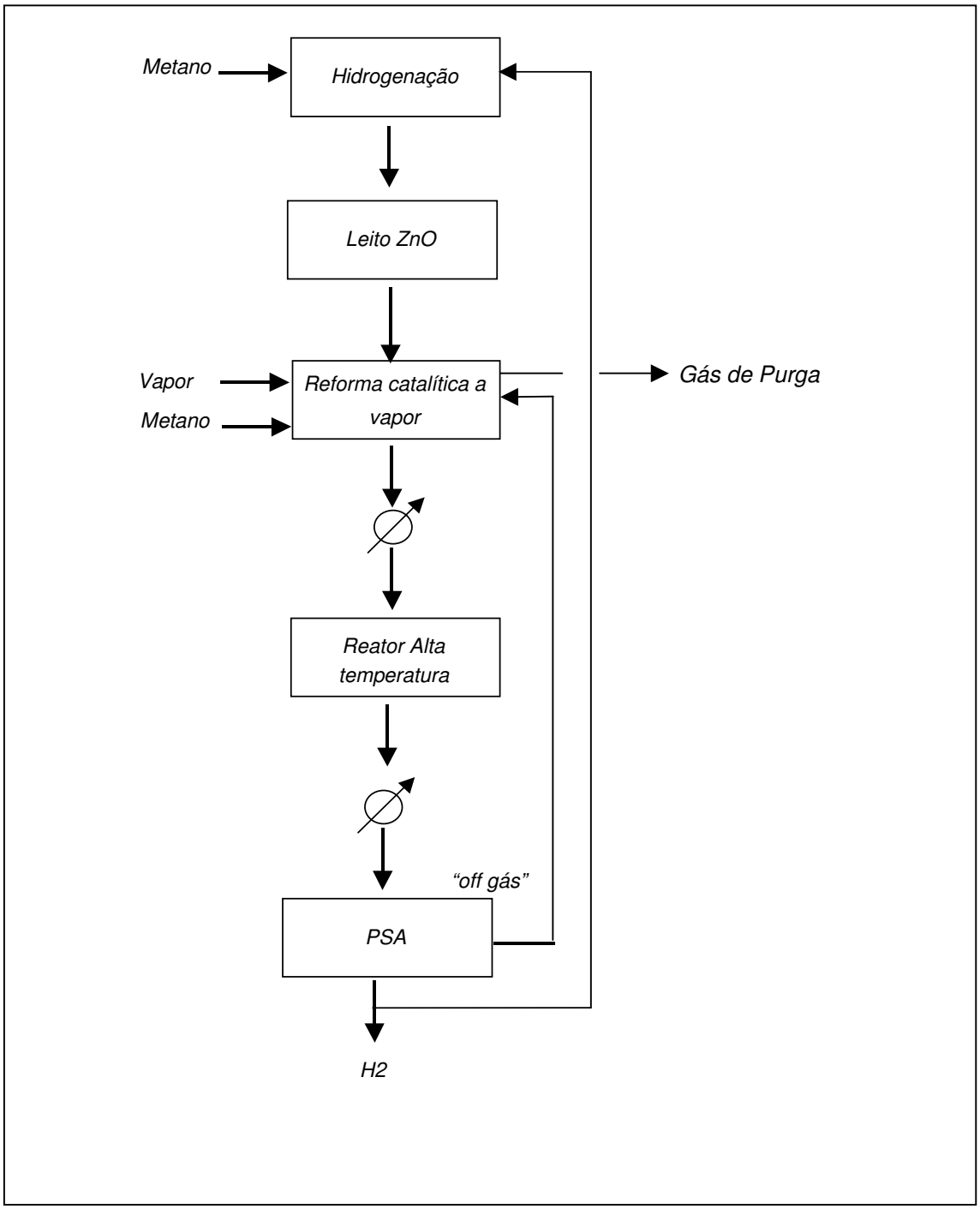

Figura 4.2 – Diagrama de blocos para o processo de produção de Hidrogênio via reforma a vapor do metano (modificado a partir de SRI, 1994).

A mistura dessulfurizada gás-vapor alimenta o pré-reformador R-101, um reator catalítico adiabático contendo um catalisador de alta atividade base Níquel. Parte da reação de reforma ocorre no pré-reformador com o calor da reação fornecido pelo calor sensível da mistura gás/vapor. Etano e Propano da alimentação são completamente convertidos junto com uma pequena quantidade de metano. A temperatura dos reagentes cai ao longo do pré-reformador até 78 ^{o}C.

O efluente do pré-reformador é reaquecido numa serpentina (E-103) até 540 ^{o}C. Esta corrente alimenta o reformador primário R-102 passando por 230 tubos verticais em paralelo com catalisador. A parte externa é aquecida por queimadores através da combustão do gás de purga da unidade PSA além de uma pequena quantidade suplementar de combustível de gás natural. O ar de combustão para o forno é fornecido pelo ventilador K-101 (5 % em excesso). O reformador primário opera com uma pressão de saída de 24 bar absoluto e uma temperatura de saída de 857 ^{o}C. A saída do reformador é uma mistura em equilíbrio de H_2, CO, CO_2, metano residual e o vapor em excesso. Cerca de 78 % do metano presente na alimentação é convertido.

A seção de convecção do reformador tem 6 serpentinas para recuperar o calor dos gases do reformador que deixam a seção radiante com cerca de 1024 ^{o}C. O calor perdido é usado para pré-aquecer a alimentação no E-101 através do E-103, exportar vapor superaquecido de 48 bar absoluto através pelo E-104, gerar vapor saturado no refervedor E-105 e pré-aquecer a água da caldeira no refervedor E-106. A temperatura final do gás do reformador é de 149 ^{o}C. O ventilador K-102 é usado para enviar o gás do reformador para a chaminé.

O vapor superaquecido é exportado (pode ser por exemplo usado em unidades de Hidrocraqueamento) e a maior parte do vapor de média pressão que sai do compressor não condensável retorna para a planta de Hidrogênio combinando-se com a alimentação de hidrocarboneto para o reformador.

A saída do reformador é resfriada até 349 ^{o}C passando através do refervedor de recuperação de calor (E-108) e gerando vapor de alta pressão saturado. O efluente alimenta o conversor R-201 onde a maior parte do CO reage com vapor formando CO_2 e Hidrogênio adicional. O R-201 é um reator adiabático leito fixo que utiliza um catalisador Ferro/Cromo. O nível de CO na saída do conversor é reduzido para 4,1 % vol (base seca). A temperatura desse gás chega a 419 ^{o}C. O gás de síntese, que é resfriado em várias etapas até a temperatura ambiente, é usado para produzir vapor no trocador de recuperação de calor E-201 e pré-aquecer a alimentação de água no refervedor E-202. A quantidade de calor recuperado é limitado pelo ponto de orvalho do gás de síntese.

Uma caldeira (V-105) é utilizada em conjunto com o refervedor de recuperação de calor na seção de convecção (E-105), o trocador de recuperação do reformador (E-107), para o refervedor dos pré-aquecedores da alimentação de água (E-106 e E-202) e para o trocador de recuperação do gás do reator HTS.

Ao ser resfriado, o gás de síntese tem a água condensada e removida no reservatório de condensado quente V-201. Os gases são resfriados até 60 ^{o}C no resfriador de ar gás de síntese E-203 e até 38 ^{o}C no resfriador E-204. A maior parte da água remanescente no gás de síntese é condensada no separador V-202. Os condensados de processo (V-201 e V-202) são enviados para um desaerador (fora da unidade considerada) onde são degaseados e reusados como água de caldeira.

O gás de síntese vai para a unidade PSA G-301 para a obtenção do Hidirogênio de alta pureza (99,9 %). A unidade de PSA utiliza 10 adsorvedores, sendo que sempre três encontram-se na fase de adsorção e os demais encontram-se em diferentes estágios de regeneração. A operação com as etapas de equalização de pressão e purga a baixa pressão, obtém-se uma eficiência de recuperação de 88 %. O Hidrogênio produzido é entregue nos limites de bateria a 21 bar absoluto, cerca de 1 bar absoluto inferior à pressão de alimentação.

A purga de gás da PSA é coletada num reservatório V-301 a 1,4 bar absoluto. A purga tem um valor calorífico relativamente baixo de 2519 kcal/Nm^3. Esse gás retorna para o forno reformador fornecendo 80-85% das necessidades de combustível do reformador. Uma pequena fração do Hidrogênio produzido é reciclado para a seção de pré-tratamento da planta de Hidrogênio após a compressão (fora dos limites considerados).

4.4.2 Efluentes e emissões

As emissões primárias da planta de reforma a vapor são o gás do reformador, os condensados e os catalisadores empregados.

a) Emissões de CO_2

Os gases de provenientes do reformador incluem os gases de exaustão e os rejeitados na PSA. O CO_2 representa 21 % (v/v) da corrente de saída do reformador. Não existe legislação brasileira referente a emissões de CO_2.

b) Emissões de NO_x

São subprodutos indesejáveis do combustível no forno do reformador que devem ser controladas. Para a remoção de NO_x existe a destruição catalítica.

Vários fatores afetam a geração de NO_x no forno, tais como (SRI, 1994):

- O uso de combustível com baixo poder calorífico no forno reduz significativamente a geração de NO_x pela redução da temperatura de chama comparando-se com combustíveis de alta capacidade como gás natural.
- Baixa ou ausência de calor do ar de combustão também reduz a formação de NO_x. Um reformador queimando principalmente a purga do PSA sem ar pré-aquecido deve ser capaz de obter uma concentração limite de NO_x de 30 ppm.
- Projetos de queimadores com baixa emissão de NO_x para a purga da PSA e combustível de gás natural. Estes queimadores com estágios internos minimizam a geração de NO_x. Projetos podem ser feitos para queimar o gás de purga e ar a

temperatura ambiente e obter uma emissão padrão de 20 ppm de NO_x. Comparando-se o uso destes queimadores com gás natural e ar ambiente aumenta a emissão para 40 ppm de NO_x (base seca). Para novas instalações, tem-se o mesmo custo para os queimadores tradicionais e para os de baixa emissão de NO_x.

- O uso do pré-reformador também gera uma menor emissão de NO_x, além de permitir um tamanho menor de reformador.

- Para se obter emissões ainda menores de NO_x (9-10 ppm) deverão ser utilizados métodos de pós combustão do gás de saída do reformador. O método mais efetivo é a redução através de catálise seletiva (SCR) que remove de 70 a 90 % do NO_x. Neste processo, injeta-se vapor de Amônia ou outro agente redutor no gás na presença de um catalisador (pentóxido de vanádio, dióxido de titânio ou um metal nobre) para reagir com NO e NO_2, fornado N_2 e água. Os sistemas SCR podem ser alocados dentro da seção de convecção do reformador para reduzir espaço e reduzir custos, porém possuem custo elevado.

c) Catalisadores

Os catalisadores usados são enviados para reprocessamento ou recuperação de metais. Eles contêm cerca de 10-20 % de Níquel que pode ser recuperado. Os catalisadores HTS que contêm Ferro/Cromo pode ser utilizado na indústria de cimento. Os catalisadores com Cobalto/Molibdênio possuem pouco valor para recuperação e tradicionalmente vão para aterros ou são reciclados. A vida esperada de uso destes catalisadores são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Vida esperada dos diferentes catalisadores usado na reforma a vapor (SRI, 1994)

Tipo	**Composição**	**Vida Esperada (anos)**
Hidrogenação	Cobalto / Molibdênio	5
Dessulfurização	Óxido de Zinco	1,5
Pré-reformador	Níquel, vários promotores	2
Reformador	Níquel, vários promotores	2
Conversor HTS	Óxido de Ferro / Cromo	3

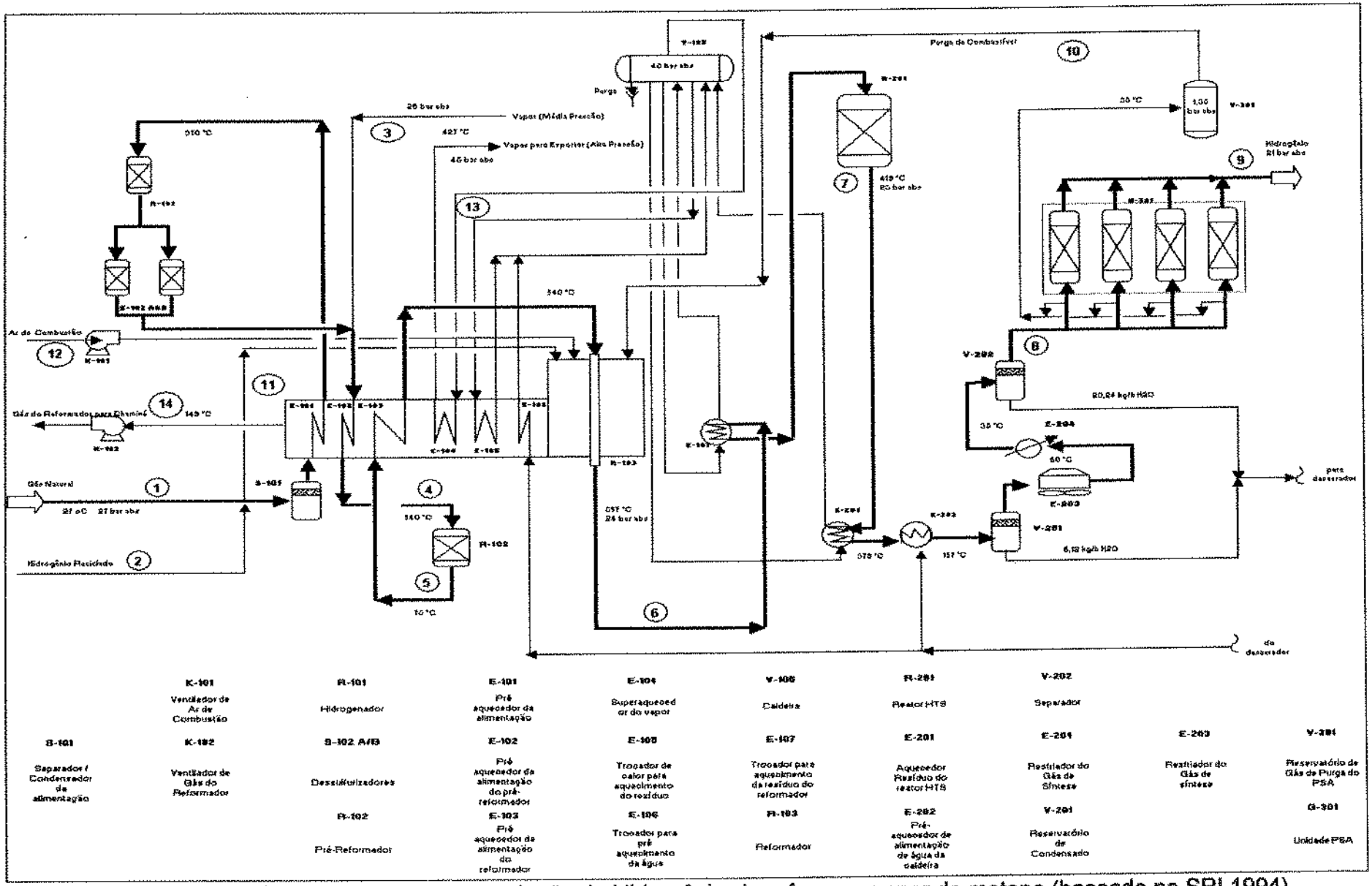

Figura 4.3 – Diagrama de processos para a produção de Hidrogênio via reforma a vapor do metano (baseado no SRI,1994)

Tabela 4.3 – Balanço de Massa para Unidade de Produção de Hidrogênio via reforma a vapor do Gás Natural

	CORRENTE		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭
	DESCRIÇÃO		Alimentação total de Gás Natural	Hidrogênio Reciclado	Vapor Média Pressão	Alimentação Pré-Reformador	Saída Pré-Reformador	Saída Reformador	Saída Reator HTS	Alimentação PSA	Hidrogênio	Purge da PSA	Combustível de Gás Natural	Ar de Combustão	Vapor Alta Pressão	Gás do Reformador para Chaminé
	DE:		Refinaria	PSA	Caldeira	E-102	R-102	Reforming / E-108	R-201	V-202	PSA G-301	PSA	Alimentação de Gás Natural	Atmosfera	V-105	Reformador R-103
	PARA:		S-101 Separador	S-101 Separador	E-102 Aquecedor da alimentação do Pré-reformador	R-102 Pré-reformador	E-104 / R-103	R-201	E-201	PSA G-301	Coletor	Reformador	Reformador	E-102	Reformador	Atmosfera
	Pressão (bar abs)		28	20	26	27	26	24	23	22	21	1,4	28	1	48,265	24
	Temperatura (°C)		27	30	226	540	78	857	419	38	30	30	27	25	427	149
		Peso molecular														
Vazão (kg/h)	Metano	16	15520			14407	14392	3133	3133	3133		3133	1113			
	CO_2	44	231			210	4318	13269	28404	28404		28404	21			47354
	CO	28					40	14047	4429	4429		4429				
	Hidrogênio	2		95		95	745	5372	8060	6060	5238	727				
	Nitrogênio + Inertes	28	240			227	227	227	227	227	67	160	13	88709		88976
	Etano	30	829			772							57			
	Propano	44	671			629							42			
	Água	18			53717	53717	50921	33993	27810	214		214		2058	77160	14973
	Oxigênio	32												26954		1281
	NOx	30														586
	Total		17490	95	53717	70056	70043	70041	70093	42467	5304	37067	1246	117721	77160	153169
Vazão (kmol/h)	Metano	16	970			900	899	196	196	196		196	70			
	CO_2	44	5			5	98	302	646	646		646	0			1076
	CO	28					1	502	158	158		158				
	Hidrogênio	2		48		48	373	2686	3030	3030	2619	364				
	Nitrogênio + Inertes	28	9			8	8	8	8	8	2	6	0	3168		3178
	Etano	30	28			26							2			
	Propano	44	15			14							1			
	Água	18			2984	2984	2798	1889	1545	12		12		114	4288	832
	Oxigênio	32												842		40
	NOx	30														16
	Total		1027	48	2984	3985	4175	5582	5583	4050	2621	1381	73	4125	4288	5141
Composição mássica (%)	Metano	16	88,7%			20,6%	20,6%	4,5%	4,5%	7,4%		6,5%	89,3%			
	CO_2	44	1,3%			0,3%	6,2%	18,9%	40,5%	66,9%		76,6%	1,7%			30,9%
	CO	28					0,1%	20,1%	6,3%	10,4%		11,9%				
	Hidrogênio	2		100,0%		0,1%	1,1%	7,7%	8,6%	14,3%	98,7%	2,0%				
	Nitrogênio + Inertes	28	1,4%			0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,5%	1,3%	0,4%	1,1%	75,4%		58,1%
	Etano	30	4,7%			1,1%							4,6%			
	Propano	44	3,8%			0,9%							3,4%			
	Água	18			100,0%	76,7%	71,8%	48,5%	39,7%	0,5%		0,6%		1,7%	100,0%	9,8%
	Oxigênio	32												22,9%		0,8%
	NOx (ppm)	30														0,4%
	Total		100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Composição volumétrica (%)	Metano	16	94,5%			22,6%	21,5%	3,5%	3,5%	4,8%		14,2%	94,8%			
	CO_2	44	0,5%			0,1%	2,4%	5,4%	11,6%	15,9%		46,8%	0,6%			20,9%
	CO	28					0,0%	0,9%	2,5%	3,9%		11,5%				
	Hidrogênio	2		100,0%		1,2%	8,9%	48,1%	54,3%	74,8%	99,9%	26,3%				
	Nitrogênio + Inertes	28	0,8%			0,2%	0,2%	0,1%	0,1%	0,2%	0,1%	0,4%	0,6%	76,6%		61,8%
	Etano	30	2,7%			0,6%							2,6%			
	Propano	44	1,5%			0,4%							1,3%			
	Água	18			100,0%	74,9%	67,0%	33,8%	27,7%	0,3%		0,9%		2,8%	100,0%	16,2%
	Oxigênio	32												20,4%		0,8%
	NOx (ppm)	30														0,3%
	Total		100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

4.5 Avaliação do Impacto ambiental do Processo de Produção de Hidrogênio

4.5.1 Balanço de Emissões Fugitivas

O Balanço de Massa apresentado na Tabela 4.4 serviu de base para a estimativa do Balanço de Emissões Fugitivas, sendo os cálculos foram realizados em Planilha Excel.

O Método de Fatores de Emissão Médios descrito no item 3.2.2.1 foi utilizado para a estimativa das emissões fugitivas (EF). Utilizou-se a equação 3.16 com as seguintes considerações:

$$EF_{k,s} = 0{,}01 \times FM_{k,s} \times HS_k \times \sum_j FE_{k,j} \times NE_{k,j} \qquad 3.16$$

Os valores de fração mássica para os diferentes compostos estudados nas correntes do processo ($FM_{k,s}$) foram dados obtidos a partir do Balanço de Massa da Tabela 4.4. Considerou-se a planta operando 364 dias por ano (1 parada anual) com 95 % de taxa de disponibilidade (HS_k). Não foram consideradas da Figura 4.3, as correntes de ar (12) e de vapor (3 e 13) por não apresentarem impacto significativo devido à natureza dos compostos presentes.

Os fatores de emissão médios ($FE_{k,j}$) foram retirados da Tabela 3.2 considerando-se SOCMI (processos químicos orgânicos). Não foram utilizados os dados para refinaria pois estes não levam em conta o Metano. A quantidade de equipamentos foi estimada (NE_{kj}) baseando-se em uma planta típica de produção de Hidrogênio, conforme apresentado na Tabela 4.4. Considerou-se gás como o tipo de serviço. Os valores são apresentados em toneladas por ano para cada componente. O resultado do Balanço de Emissões Fugitivas obtido neste trabalho esta apresentado na Tabela 4.5.

Tabela 4.4 – Equipamentos considerados para aplicação do Método dos Fatores Médios.

	CORRENTE	①	②	④	⑥	⑥'	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑭
	DESCRIÇÃO	*Alimentação de Gás Natural*	*Hidrogênio Reciclado*	*Alimentação Pré-Reformador*	*Saída Pré-Reformador*	*Saída Reformador*	*Saída Reator HTS*	*Alimentação PSA*	*Hidrogênio*	*Purga da PSA*	*Combustível de Gás Natural*	*Gás do Reformador para Chaminé*
	DE:	Refinaria	PSA	E-102	R-102	Reforming / E-108	R-201	V-202	PSA G-301	PSA	Alimentação de Gás Natural	Reformador R-103
	PARA:	S-101 Separador	S-101 Separador	R-102 Pré-reformador	E-104 / R-103	R-201	E-201	PSA G-301	Coletor	Reformador	Reformador	Atmosfera
QUANTIDADE DE EQUIPAMENTOS	Válvula	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Selo de bomba											
	Selo de compressor											1
	Dispositivo de alívio de pressão	10					10					
	Conectores											
	Linhas desconectadas											
	Conexões de amostragem	1					1		1			1
HORAS EM SERVIÇO		8299.2	8299.2	8299.2	8299.2	8299.2	8299.2	8299.2	8299.2	8299.2	8299.2	8299.2
FATORES DE EMISSÃO	Válvula	0.00597	0.00597	0.00597	0.00597	0.00597	0.00597	0.00597	0.00597	0.00597	0.00597	0.00597
	Selo de bomba											
	Selo de compressor	0.228	0.228	0.228	0.228	0.228	0.228	0.228	0.228	0.228	0.228	0.228
	Dispositivo de alívio de pressão	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104
	Conectores	0.00186	0.00186	0.00186	0.00186	0.00186	0.00186	0.00186	0.00186	0.00186	0.00186	0.00186
	Linhas desconectadas	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017
	Conexões de amostragem	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015

Tabela 4.5 – Balanço de Emissões Fugitivas (t/ano)

	CORRENTE		(1)	(2)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(14)	(15)
	DESCRIÇÃO		Alimentação do Gás Natural	Hidrogênio Reciclado	Alimentação Pré-Reformador	Saída Pré-Reformador	Saída Reformador	Saída Reator HTS	Alimentação PSA	Hidrogênio	Purga da PSA	Combustível de Gás Natural	Gás do Reformador para Chaminé	Emissões totais
		Peso molecular												
Emissões Fugitivas (ton/a)	Metano	16	7.81E+00		1.02E-02	1.02E-02	2.22E-03	3.94E-01	3.66E-03		4.19E-03	4.42E-02		8.28E+00
	CO_2	44	1.16E-01		1.48E-04	3.05E-03	9.39E-03	3.57E+00	3.31E-02		3.80E-02	8.33E-04	6.16E-01	4.39E+00
	CO	28				2.83E-05	9.94E-03	5.57E-01	5.17E-03		5.92E-03			5.78E-01
	Hidrogênio	2		4.95E-02	6.74E-05	5.27E-04	3.80E-03	7.62E-01	7.07E-03	1.72E-01	9.72E-04			9.95E-01
	Nitrogênio + Inertes	28	1.21E-01		1.60E-04	1.60E-04	1.60E-04	2.85E-02	2.85E-04	2.19E-03	2.14E-04	5.30E-04		1.53E-01
	Etano	30	4.17E-01		5.46E-04							2.27E-03	1.24E+00	1.66E+00
	Propano	44	3.38E-01		4.45E-04							1.67E-03		3.40E-01
	Água	18			3.80E-02	3.56E-02	2.40E-02	3.50E+00	2.50E-04		2.87E-04		1.95E-01	3.79E+00
	Oxigênio	32											1.66E-02	1.66E-02
	NOx (ppm)	30											4.35E-06	4.35E-06
	Total		8.81	0.05	0.05	0.05	0.05	8.81	0.05	0.17	0.05	0.05	2.07	20.20

As emissões fugitiva são desprezíveis comparadas com a vazão de processo efluente da chaminé. A emissão da chaminé é de 12,7 x 10^5 t/ano contra as emissões fugitivas de 20 t/ano (somando-se todas as emissões fugitivas).
Comparando-se as emissões fugitivas entre si, como apresentado na Figura 4.4, observa-se que as principais contribuições são da corrente de alimentação de gás natural (44 %), da saída do reator HTS (44%) e do gás do reformador para a chaminé (10%). Isto ocorre devido à maior quantidade de dispositivos de alívio presente nesses fluxos.

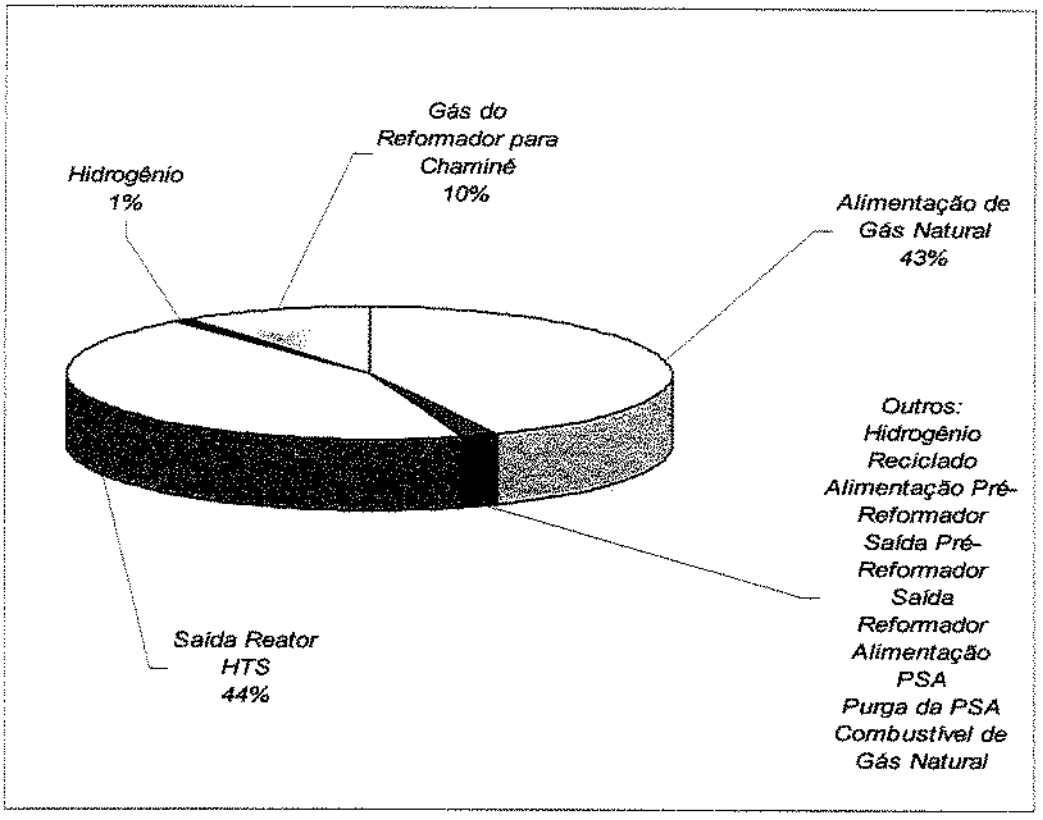

Figura 4.4 – Contribuição das correntes nas emissões fugitivas

4.5.2 Emissões secundárias

Calculou-se a emissão secundária proveniente da caldeira (EC) conforme apresentado no item 3.2.3.1, sendo utilizada a equação 3.17:

$$EC_s = 0{,}001 \times \frac{DE \times FE_s}{PC \times CF} \times (100 - CT) \qquad 3.17$$

O processo de produção de Hidrogênio gera mais vapor do que consome, porém em partidas da unidade, deve-se fornecer 54 t/h de vapor durante um dia. Sendo 0,4 kcal/kg, a capacidade calorífica do vapor de 26 bar abs, a demanda de energia é de 0,09 MJ/ano. Considerou-se como combustível o gás natural que tem um Poder Calorífico (PC) de 1092 MJ/kg combustível. A eficiência da Caldeira foi considerada 85 % (valor típico) e não se considerou a eficiência de controle (CT). Os Fatores de emissão médios (FEs) utilizados foram os fornecidos por Bauer, 2003 e estão apresentados na Tabela 4.6:

Tabela 4.6 - Fatores de Emissão médios para caldeira (EPA, 1998):

Espécie	(kg/kg Gás Natural)
CO_2	5,52E+01
SO_2	2,76E-01
NO_2	4,60E+02
CO	3,87E+01

O gás CO_2 e o CO são gerados devido à combustão do próprio gás natural, sendo o Dióxido de carbono o composto gerado em maior quantidade. O NO_2 é emitido devido à oxidação do N_2 molecular atmosférico e dos compostos nitrogenados presentes no gás natural. Os óxidos de enxofre também são gerados devido à combustão e ao enxofre presente na matéria prima empregada.

A Tabela 4.7 apresenta os resultados das emissões relacionadas à caldeira.

Tabela 4.7 – Emissões da caldeira

	Consumo de Vapor (26 bar abs)	**($t.h^{-1}$)**	53,7
		($t.ano^{-1}$)	1288,8
	Capacidade calorífica	**(kcal/kg)**	0,4
DE	**Demanda de Energia**	**($MJ.ano^{-1}$)**	2,17E+03
PC	**Poder calorífico**	**(MJ.kg combustível^{-1})**	1092
	Quantidade de gás natural	**($kg.ano^{-1}$)**	1,98E+00
FE	**Fator de Emissão CO_2**	**(kg.kg combustível^{-1})**	5,52E+01
	Fator de Emissão SO_2	**(kg.kg combustível^{-1})**	2,76E-01
	Fator de Emissão NO_2	**(kg.kg combustível^{-1})**	4,60E+02
	Fator de Emissão CO	**(kg.kg combustível^{-1})**	3,87E+01
CF	**Eficiência da caldeira**	**(%)**	85
CT	**Eficiência de controle**	**(%)**	-

	COMPONENTE	**Taxa de Emissão ($t.ano^{-1}$)**	**% Contribuição**
Vazão Mássica (t/ano)	**Dióxido de carbono**	1,29E-03	10,0%
	Dióxido de enxofre	6,44E-06	0,05%
	Dióxido de nitrogênio	1,07E-02	83,0%
	Monóxido de carbono	9,03E-04	7,0%

As emissões relacionadas à caldeira são desprezíveis comparadas com a vazão do processo proveniente da chaminé. A vazão da chaminé é de 586 kg/h de Dióxido de nitrogênio contra as emissões fugitivas de 4,47x 10^{-4} t/h. O Dióxido de nitrogênio representa 83 % das emissões da caldeira.

4.5.3 Inventário de Emissões

A Tabela 4.10 apresenta o Inventário de Emissões. O inventário apresenta, numa base anual, as emissões dos diferentes compostos analisados.

O único efluente do processo de Hidrogênio é a corrente proveniente do reformador (corrente 14 na Tabela 4.3) contendo os gases de exaustão da reforma além dos gases rejeitados na PSA.

Para os gases, os valores das emissões anualizadas foram obtidos somando-se os resultados do Balanço Fugitivo, as emissões associadas à caldeira e a corrente do gás do reformador para a chaminé (corrente 14 na tabela 4.3) multiplicada pelas horas em serviço (HS) e considerando-se que não há emissões de efluente líquidos, conforme equação 4.1

$$QR_s = \sum EF_{k,s} + EC_s + 0.001 \times V_{14,s} \times HS_{14,s} \qquad 4.1$$

Onde

QR_s : quantidade anual de resíduo da espécie *s* ($t.ano^{-1}$);

$EF_{k,s}$: taxa de Emissão Fugitiva anual da espécie *s* na corrente *k* ($t.ano^{-1}$);

$EC_{,s}$: taxa de Emissão anual da Caldeira da espécie *s* ($t.ano^{-1}$);

$FM_{m,s}$: Vazão da espécie *s* na corrente *14* (kg.h);

HS_m : número de horas anuais qua a linha k pemanece em serviço ($h.ano^{-1}$);

Considerou-se que não há emissão de efluentes líquidos.

Com relação aos resíduos sólidos, foi possível apenas estimar a quantidade do catalisador de Óxido de zinco (empregado na dessulfurização) gerada como resíduo pois seu consumo encontra-se disponível na literatura, ou seja, 1 kg de Óxido de Zinco pode absorver 0,418 kg de H_2S (SRI,1994). Como o gás natural contém cerca de 10 ppm de enxofre numa corrente de cerca de 8300 t/ano (pelo

Balanço de Massa e pelas horas de serviço consideradas), temos 83 kg de Enxofre por ano que correspondem a 88 kg de H_2S e a 221 kg de Óxido de Zinco. A quantidade de Zinco (ZnO) correspondente é 170 kg. Como a vida útil desse catalisador é de 1,5 anos, temos em um ano um consumo de 113 kg. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Inventários de emissões

PROCESSO	**Produção de Hidrogênio**
PRODUÇÃO	**1,4 milhões Nm^3/d**
Data	**16/10/2004**
Horas/ano em serviço	**8736**
Taxa de disponibilidade	**96%**

	EMISSÕES (t/ano)			SEM EMISSÕES SECUNDÁRIAS E FUGITIVAS (t/ano)		
NOME	**EMISSÕES GASOSAS**	**EFLUENTES LÍQUIDOS**	**RESÍDUOS SÓLIDOS**	**EMISSÕES GASOSAS**	**EFLUENTES LÍQUIDOS**	**RESÍDUOS SÓLIDOS**
Metano	8,28E+00			0		
Dióxido de carbono	3,93E+05			3,93E+05		
Monóxido de carbono	5,72E-01			0		
Hidrogênio	9,94E-01			0		
Nitrogênio + Inertes	7,38E+05			7,38E+05		
Etano	1,66E+00			0		
Propano	3,40E-01			0		
Água	1,24E+05			1,24E+05		
Oxigênio	1,06E+04			1,06E+04		
NO_x	4,86E+03			4,86E+03		
SO_2	6,44E-06			0		
Cobalto						
Cromo						
Ferro						
Molibdênio						
Níquel						
Zinco			0,1			0,1
TOTAL	1,27E+06		0,1	1,27E+06		0,1

A partir do inventário de emissões, verifica-se que os compostos emitidos pelo processo de produção de Hidrogênio em maior quantidade são os Gases inertes (Nitrogênio) e Gás Carbônico, conforme apresentado na Figura 4.5.

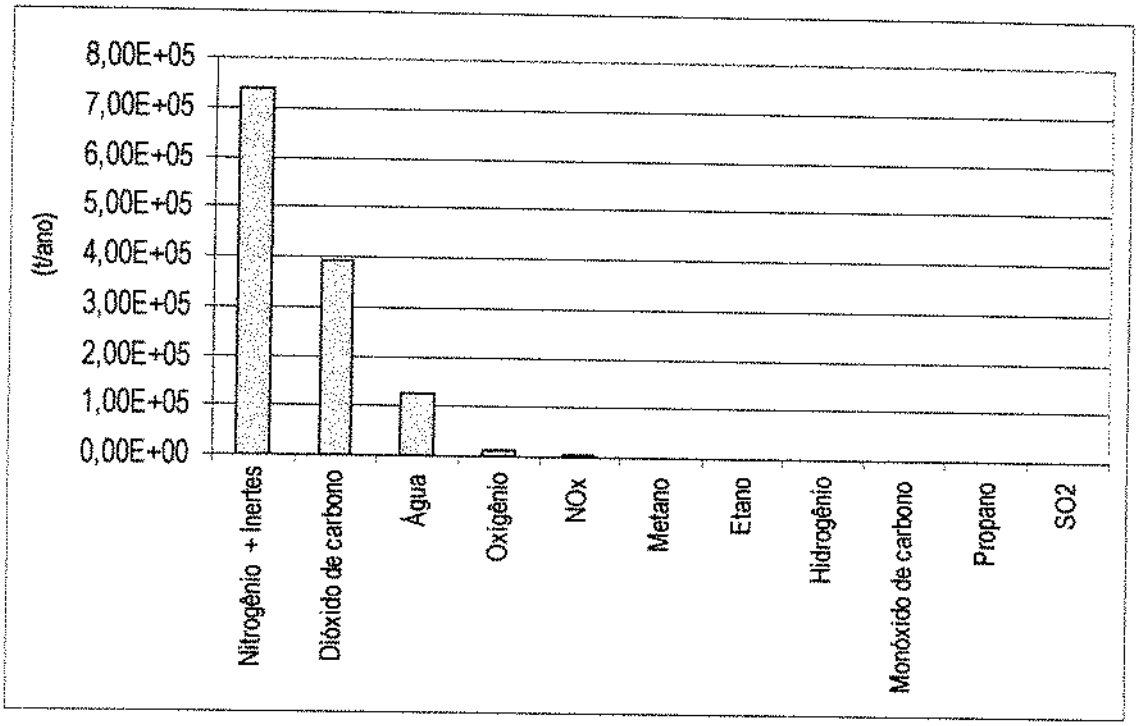

Figura 4.5 – Inventário de Emissões para o processo de produção de Hidrogênio.

A Tabela 4.10 apresenta também o inventário de resíduo ao se desconsiderar as emissões fugitivas e a emissão secundária da caldeira (que opera apenas uma vez ao ano). Neste caso, tem-se a eliminação das emissões em pequenas quantidade (inferior a 10 t/ano) de Metano, Monóxido de carbono, Hidrogênio, Etano, Propano e SO_x. As emissões em maior quantidade (superior a 5000 t/ano) de Gás carbônico, Vapor de água e Inertes não sofrem alteração. Conclui-se que para o processo estudado a emissão proveniente dos gases de exaustão da reforma é a principal fonte de impacto ambiental.

4.6 Interpretação do impacto ambiental

A Figura 4.6 resume as principais correntes de entrada e saída do processo:

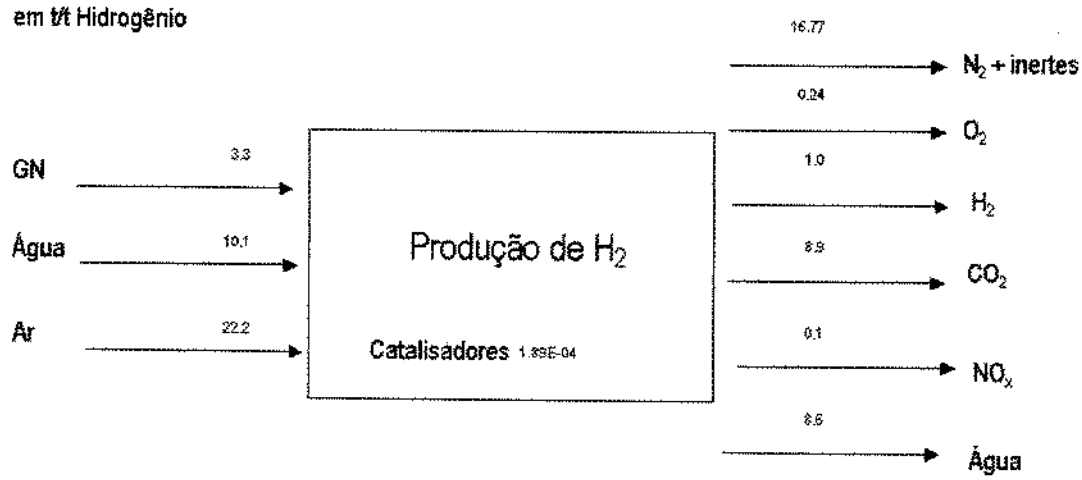

Figura 4.6 – Balanço Global da unidade

4.6.1 Estimativa de Impacto Ambiental

A partir do inventário de emissões e dos fatores de caracaterização foi avaliado o impacto ambiental nas categorias Toxicidade Humana, Mudança climática global, Emissão de compostos acidificantes, Eutrofização por macronutrientes, Formação de Oxidantes Fotoquímicos e Redução de recurso abiótico. O Impacto Ambiental Potencial de cada categoria (IAP_j) foi calculado utilizando-se as equações 3.1 e 3.2. Não foi realizado o agrupamento e a ponderação destas categorias e foram utilizados os fatores apresentados na tabela 4.9 para a olbtenção dos fatores P_i.

$$P_{mix} = 1000 \times \sum_{i=1}^{N} M_i \times P_i \qquad 3.1$$

$$IAP_j = a_j \sum_{k=1}^{N} P_{mix\ j,k} \qquad 3.2$$

onde

$P_{mixj,k}$: valor do impacto ambiental da categoria considerada j (kg subtância de referência/ano);

M_i : quantidade da espécie química i a partir do inventário de emissões (t/ano) apresentado na Tabela 4.8;

P_i : fator de impacto ambiental de uma determinada categoria para a espécie química i (kg subtância de referência/kg substância química i).

IAP_j: fator de impacto ambiental potencial da categoria j (kg subtância de referência/ano);

Os valores de impacto ambiental para as espécies consideradas nas categorias estabelecidas são apresentadas na Tabela 4.10. A partir desses valores, utilizou-se a equação 3.2 para obter o impacto para o processo global para cada categoria considerada.

A Tabela 4.11 apresenta os indicadores ambientais para o processo de produção de Hidrogênio obtidos neste trabalho.

Tabela 4.9 – Fatores de caracterização das emissões (Bauer, 2003)

NOME	FÓRMULA	Toxicidade Humana			Ecotoxicidade						Impactos Globais e Regionais					Uso de recursos
		PTH_{ar}	$PTH_{água}$	PTH_{solo}	PEA_{ar}	$PEA_{água}$	PEA_{solo}	PET_{ar}	$PET_{água}$	PET_{solo}	PAG	PRO	PFA	PFB	POF	PRA
Metano	CH_4										2,30E+01				6,00E-03	
Dióxido de carbono	CO_2										1,00E+00					
Monóxido de carbono	CO														2,70E-02	
Hidrogênio	H_2															
Nitrogênio + inertes	N_2														1,23E-01	
Etano	C_2H_6														1,76E-01	
Propano	C_3H_8															
Água	H_2O															
Oxigênio	O_2															
NOx	NO_2	1,20E+00											5,00E-01		2,80E-02	
Dióxido de enxofre	SO_2															
Cobalto	Co															2,62E-05
Cromo	Cr															8,58E-04
Ferro	Fe															8,43E-08
Molibdênio	Mo															3,17E-02
Níquel	Ni															1,08E-04
Zinco	Zn															9,92E-04

Tabela 4.10 – Estimativa de impacto ambiental

PROCESSO Produção de Hidrogênio
PRODUÇÃO 1,4 milhões Nm^3/d
Data 16/10/2004

NOME	FÓRMULA	EMISSÕES AÉREAS									EFLUENTES LÍQUIDOS				RESÍDUOS SÓLIDOS				Uso de Recursos
		VAZÃO (t/ano)	Toxicidade Humana	Ecotoxicidade		Impactos Globais e Regionais					VAZÃO (t/ano)	Toxicidade Humana	Ecotoxicidade		VAZÃO (t/ano)	Toxicidade Humana	Ecotoxicidade		
			PTH_{ar}	PEA_{ar}	PET_{ar}	PAG	PRO	PFA	PFB	POF		$PTH_{água}$	$PEA_{água}$	$PET_{água}$		PTH_{solo}	PEA_{solo}	PET_{solo}	PRA
Metano	CH_4	8,28				1,90E+05				4,97E+01									
Gás carbônico	CO_2	393004,95				3,93E+06													
Monóxido de carbono	CO	0,57								1,54E+01									
Hidrogênio	H_2	0,99																	
Nitrogênio + inertes	N_2	736428,19																	
Etano	C_2H_6	1,66								2,04E+02									
Propano	C_3H_8	0,34								5,98E+01									
Água	H_2O	124266,56																	
Oxigênio	O_2	10629,07																	
NOx	NO_2	4864	5,84E+06					2,43E+08		1,36E+05									
Dióxido de enxofre	SO_2	5,44E-06																	
Cobalto	Co	0																	
Cromo	Cr	0																	
Ferro	Fe	0																	
Molibdênio	Mo	0																	
Níquel	Ni	0																	
Zinco	Zn	0,113													0,1				1,12E-01

Tabela 4.11 – Resumo dos indicadores ambientais

SIGLA	NOME	VALOR	UNIDADE
THT	Toxicidade Humana Total	5,84E+06	kg 1,4 diclorobenzeno / ano
ETA	Ecotoxicidade aquática	NA	kg 1,4 diclorobenzeno / ano
ETT	Ecotoxicidade terrestre	NA	kg 1,4 diclorobenzeno / ano
MCG	Mudança climática global	3,93E+08	kg CO_2 / ano
RCO	Redução da camada de ozônio	NA	kg CFC^{-11} / ano
ECA	Emissão de compostos acidificantes	2,43E+06	kg SO_2 / ano
EMN	Eutrofização por macronutrientes	NA	kg PO_4 / ano
FOF	Formação de Oxidantes Fotoquímicos	1,37E+05	kg C_2H_4 / ano
RRA	Redução recurso abiótico	1,12E-01	kg antimônio / ano

4.6.1 Toxicidade Humana

Nesta categoria foi avaliada apenas o NO_X (avaliado como Dióxido de Nitrogênio). Esta espécie está presente na corrente do gás do reformador para a chaminé numa concentração de 3000 ppm. Ainda não existe legislação brasileira para padrões de qualidade de emissão de NO_x. As formas de redução foram apresentadas na seção 4.4.2 e sugere substituir o gás natural por outro combustível com menor poder calorífico, reduzir ou eliminar o ar de combustão utilizar queimadores com estágios internos e principalmente (mais efetivo) empregar o processo catalítico de destruição.

4.6.2 Ecotoxicidade

Nenhum parâmetro foi avaliado nessa categoria devido à indisponibilidade dos fatores de caracterização.

4.6.3 Mudança Climática Global

Nesta categoria de aquecimento global, foram considerados o Metano e Gás Carbônico sendo que este último responde por 99,95 % devido a maior vazão proveniente do gás do reformador. Este impacto do CO_2 no aquecimento global está de acordo com o estudo realizado por Spath e Mann (Spath e Mann, 2001).

4.6.4 Redução da Camada de Ozônio Estratosférico

Nenhum parâmetro foi avaliado nessa categoria devido à indisponibilidade dos fatores de caracterização.

4.6.5 Emissão de Compostos Acidificantes

Nesta categoria foi avaliada apenas o NO_x (avaliado como Dióxido de Nitrogênio) conforme comentários do item 4.6.1.

4.6.6 Formação Oxidantes Fotoquímicos

Os compostos oxidantes considerados foram: Metano, Monóxido de carbono, Etano, Propano e NO_x. Este último, analisado no item 4.6.1, responde por 99,8 % do impacto total.

4.6.7 Uso de Recursos Naturais

Devido à indisponibilidade de dados de consumo, foi considerado apenas o catalisador de Óxido de Zinco empregado na etapa de dessulfurização. Não existe padrão para comparação do impacto desta categoria.

O consumo de água não foi considerado nos fatores de caracterização mas conforme apresentado na tabela 4.3, utiliza-se 480000 t de água/ano. Deveria ser incluída na metodologia esse tipo de análise.

A categoria uso e transformação do solo não foi avaliada.

Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A análise impacto ambiental baseada na ACV (AICV) mostrou-se uma metodologia viável ao permitir identificar, dentro das categorias estabelecidas, as substâncias de maior impacto e suas fontes.

Esta metodologia pode ser aplicada em conjunto com o balanço de massa e energia em projetos e em estudos de unidades industriais existentes permitindo uma visão mais clara de seus impactos ambientais e identificar quais são os efeitos após melhorias.

Conclui-se que para o processo estudado a emissão proveniente dos gases de exaustão da reforma é a principal fonte de impacto ambiental. Esta corrente causa impacto na toxicidade humana, na geração de compostos acidificantes e na formação de oxidantes fotoquímicos devido ao NO_x. Essa corrente também impacta, em função do CO_2 presente, no aumento do aquecimento global. Mesmo presente em quantidade bem inferior ao Gás Carbônico no gás de exaustão do reformador (0,3 % de NO_x contra 21 % de CO_2), o NO_x impacta em um número maior de categorias.

Com base nos resultados, propõe-se como melhorias da unidade, a instalação de um sistema de recuperação do Gás carbônico presente na corrente do gás do reformador, além da destruição catalítica de NO_x para redução dos impactos associados.

Sugestão de trabalhos futuros:

- Aplicar a metodologia de análise de impacto ambiental em outros processos;

- Realizar o estudo de impacto ambiental para todo o processo de produção de Hidrogênio incluindo a produção de suas matérias primas e os equipamentos;
- Utilizar o Método dos Fatores de Correlação Específicas para as emissões fugitivas através da medição de dados;
- Determinar as perdas associadas ao transporte de Metano, avaliando seu impacto; e
- Aplicar para outras rotas de geração de Hidrogênio.

Capítulo 6 – Referências Bibliográficas

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, D. T.; SHONNARD, D. R. Green Engineering – Environmentally Conscious Design of Chemical Processes. Upper Saddle River, NJ. Prentice Hall, 2002. apud BAUER, P.E. Metodologia e Procedimentos para a Consideração Ambiental no Projeto de Processos Químicos. Tese de Doutorado, Campinas, SP, 2003.

AZAPAGIC, A.; CLIFT, R. Life cycle assessment and linear programming – environmental optmisation of product system. *Computers chem eng,* Vol. 19, p. S229-234, 1995.

AZAPAGIC A.; CLIFT R., The application of life cycle assessment to process optimisation, *Comp. and Chem. Eng.*, vol. 23, p.1509-1526, 1999.

AZAPAGIC A., Life cycle assessment and its application to process selection, design and optimisation, *Chem. Eng. J.*, vol. 73, p. 1- 26, 1999.

BAUER, P. E. e MACIEL FILHO, R. Metodologias de avaliação do impacto ambiental para o projeto e a operação de processos químicos. II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL, Florianópolis, SC, 1999.

BAUER, P. E. e MACIEL FILHO, R. Incorporação de Critérios de Impacto ambiental no Projeto e na Operação de Processos Químicos. XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Natal, RN, 2002.

BAUER, P.E. Metodologia e Procedimentos para a Consideração Ambiental no Projeto de Processos Químicos. Tese de Doutorado, Campinas, SP, 2003.

BURGUESS, A. A. e BRENNAN, D. J., Application of life cycle assessment to chemical processes, *Chem. Eng. Sci.*, v. 56, p. 2589-2604, 2001.

CURRAN M. A., Environmental Life-Cycle Assessment, *McGraw-Hill*, New York, 1996.

FORBES, P. VON BLOTTNITZ, H. Environmental assessment of base metal processing: a nickel refining case study. *The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. Oct 2000*

GUIDELINES FOR LIFE-CYCLE ASSESSMENT: "A CODE OF PRACTICE". Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), 1993.

GUINÉE, J. B.; GORRÉE, M.; HEIJUNGS, R.; HUPPRES, G.; KLEIJN, R. ; DE KONING, L.; WEGENER SLEESWIJK, A.; SUH, S.; UDO DE HAES, H. A.; DE BRUIJN, H.; VAN DUIN, R.; HUIJBREGTS, M. A. J. *Handbook on Life Cycle Assessment. Operational Guide to the ISO Standards.* Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. apud BAUER, P.E. Metodologia e Procedimentos para a Consideração Ambiental no Projeto de Processos Químicos. Tese de Doutorado, Campinas, SP, 2003.

HUIJBREGTS, M.A.J. *Priority Assessment of Toxics Substances in the frame of LCA. Development and application of the multi-media fate, exposure and effect model USES-LCA.* IVAM Environmental Research Report. Amsterdam : Interfaculty Department of Environmental Science, University of Amsterdam. 1999. apud BAUER, P.E. Metodologia e Procedimentos para a Consideração Ambiental no Projeto de Processos Químicos. Tese de Doutorado, Campinas, SP, 2003.

ISO International Standard 14040, Environmental Management – Life Cycle Assessment – Principles and framework, International Organisation for Standardisation (ISO), Genebra, 1997.

ISO International Standard 14043, Environmental Management – Life Cycle Assessment – Life cycle interpretation, Organisation for Standardisation (ISO), Genebra, 2000.

KORONEOS, C. A. et al., Life cycle assessment of hydrogen fuel production process, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004.

LINDEIJER, E. Review of land use impact methodologies. *Journal of Cleaner Production,* v.8, p. 273-281, 2000. apud BAUER, P.E. Metodologia e Procedimentos para a Consideração Ambiental no Projeto de Processos Químicos. Tese de Doutorado, Campinas, SP, 2003.

LIU, S.; LIN, K. KANG, M. Environmental impact assessment of cement-concrete system. *Journal of Wuhan University.* 2000

MACLEAN H.; LAVE L. A life cycle comparison of alternative automobile fuels. Journal of the air & waste management association. Oct 2000

MALIN N. The cost of green materials. Building Research and Information. 2000

MÜLLER-WENCK,R. Land Use- The Main Threat to Species, How to include Land Use in the LCA. Amsterdam, 1998. IWÖA Diskussionsbreitag n. 64. Institut für Wirtschaft und Ökologie, Universität St. Gallen. apud BAUER, P.E. Metodologia e Procedimentos para a Consideração Ambiental no Projeto de Processos Químicos. Tese de Doutorado, Campinas, SP, 2003.

POTTING, J.; SCHOPP, W.; BLOK, K.; HAUSCHILD, M. Comparison of the acidifying impact from emissions with different regional origin in life-cycle assessment. *Journal of Hazardous Materials,* v.61, p.155-162, 1998. apud BAUER, P.E. Metodologia e Procedimentos para a Consideração Ambiental no Projeto de Processos Químicos. Tese de Doutorado, Campinas, SP, 2003.

SOCIETY OF ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY – SETAC (1991, 1992, 1993). *Guidelines for Life-Cycle Assessment: "A code of practice".*

SIEGELL, J.H. Control loading emissions. Hydrocarbon Processing, n.5, p.61-70, 1998 apud BAUER, P.E. Metodologia e Procedimentos para a Consideração Ambiental no Projeto de Processos Químicos. Tese de Doutorado, Campinas, SP, 2003.

SONG, H. AND HYUN J (1999) A study on the comparison of the various waste management scenarios for PET bottles using the life-cycle assessment (LCA) methodology. Resources Conservation and Recycling

SPATH, P. L.; MANN, M.K., Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming, *National Renewable Energy Laboratory Technical Report*, 2001.

SRI International, Options for Refinery Hydrogen. Menlo Park, California, 1994.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. AP-42 Documents. 1.4 Natural Gas Combustion. Cincinnati, Ohio, 1994

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Handbook Control Techniques for Fugitive VOC Emissions from Chemical Process Facilities. Cincinnati, Ohio, 1994b apud BAUER, P.E. Metodologia e Procedimentos para a Consideração Ambiental no Projeto de Processos Químicos. Tese de Doutorado, Campinas, SP, 2003.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Protocol for Equipment Leak Emission Estimates. Research Triangle Park, North Carolina. EPA-453/R-95-017. 1995b apud BAUER, P.E. Metodologia e Procedimentos para a Consideração Ambiental no Projeto de Processos Químicos. Tese de Doutorado, Campinas, SP, 2003.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Emission Inventory Improvement Program. Volume II: Point Sources Chapter 4: Preferred and Alternative Methods for Estimating Fugitive Emissions from Equipment Leaks. Morrisvilee, North Carolina. 1996 apud BAUER, P.E. Metodologia e Procedimentos para a Consideração Ambiental no Projeto de Processos Químicos. Tese de Doutorado, Campinas, SP, 2003.