

1. INTRODUÇÃO

Este documento estabelece alternativas de melhor tecnologia prática disponível (MTPD) como instrumento auxiliar para realização de diagnóstico das fontes de emissões atmosféricas do estado de São Paulo com base no Decreto Estadual nº 59.113/2013. O guia é uma referência técnica que visa dar suporte a implementação do Plano de Redução de Emissões de Fontes Estacionárias (PREFE) aprovado pela Resolução de Diretoria nº 289/14/P, de 08/10/2014.

O guia tem como função orientar quanto às principais MTPD que podem ser utilizadas pelos setores, não sendo a única referência técnica para tomada de decisão, que deve ser precedida por um estudo de viabilidade técnica de sua implantação.

A indústria do petróleo está organizada em quatro grandes setores: exploração e produção de petróleo bruto e gás natural, transporte, refino e distribuição. Este guia aborda as melhores tecnologias práticas disponíveis apenas para as atividades de refino de petróleo e calcinação de coque de petróleo. Para as bases de armazenamento e distribuição de combustíveis são aplicáveis planos setoriais específicos.

2. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Este guia utiliza como premissa a definição de melhor tecnologia prática disponível (MTPD) como o mais efetivo e avançado estágio tecnológico no desenvolvimento da atividade e seus métodos de operação, para atendimento ao limite de emissão estabelecido, para prevenir ou, se não for praticável a prevenção, reduzir as emissões e o impacto ao meio ambiente.

O guia engloba:

- Fontes pontuais de emissão: são aquelas que possuem um dispositivo que direciona as emissões, como por exemplo, uma chaminé ou duto. Estas fontes podem ser fixas ou móveis;

PLANO DE REDUÇÃO DE EMISSÕES DE FONTES ESTACIONÁRIAS

GUIA DE MELHOR TECNOLOGIA PRÁTICA DISPONÍVEL

CAPÍTULO 6

REFINARIAS DE PETRÓLEO E CALCINAÇÃO DE COQUE

- Fontes evaporativas: são aquelas cujas emissões são oriundas da emanação de vapores voláteis. Exemplos típicos destas fontes são os tanques de armazenamento de produtos, o carregamento em caminhões ou trens, os separadores água-óleo e as estações de tratamento de efluentes em refinarias de petróleo, sendo estas duas últimas classificadas também como fontes abertas, e
- Fontes fugitivas: são aquelas cujas emissões se caracterizam pela liberação difusa de poluentes para o ambiente, não passando por dispositivos projetados para direcionar seu fluxo como uma chaminé, tubo de escapamento ou outro dispositivo equivalente.

Utilizaram-se, como referência para a pesquisa, os dados da Comunidade Européia (CE), Agência Ambiental Americana (EPA) e Banco Mundial (World Bank/Environment Department).

Este guia considera como MTPD não só equipamentos de controle de emissões, mas também melhorias no processo produtivo que:

- Utilizem técnicas de processo que produzam menos emissões atmosféricas de poluentes e
- Diminuam o consumo de combustíveis (eficiência energética);

Com o objetivo de facilitar a aplicação deste guia, ele será dividido por unidade produtiva das refinarias existentes no Estado de São Paulo, contemplando os poluentes material particulado (MP), óxidos de enxofre (SOx), óxidos de nitrogênio (NOx) e compostos orgânicos voláteis (COV), que, para efeito deste setor produtivo, será expresso como hidrocarbonetos totais (HCT), classificados como metano (HCTM) e não metano (HCTNM).

3. DESCRIÇÃO RESUMIDA DO PROCESSO PRODUTIVO

Dentro de uma refinaria de petróleo, o petróleo bruto é fracionado gerando gás liquefeito de petróleo, nafta, querosene para a aviação, óleo diesel e óleo combustível, entre outros produtos utilizados como matéria-prima para a indústria petroquímica.

O petróleo bruto, também chamado de óleo cru, quando chega à refinaria passa por vários processos físico-químicos. O primeiro e mais importante desses processos é a destilação, onde o petróleo é aquecido a altas temperaturas separando os componentes principais. No entanto, o óleo combustível produzido a partir da destilação atmosférica ainda contém uma elevada proporção de destilado mais valioso, portanto, a maioria das refinarias processa novamente este fluxo usando a destilação a vácuo.

Os produtos mais pesados da destilação são encaminhados para as unidades de conversão, tais como unidades de craqueamento catalítico de leito fluidizado e de coqueamento retardado, para converter componentes pesados em componentes mais leves e de maior valor agregado.

PLANO DE REDUÇÃO DE EMISSÕES DE FONTES ESTACIONÁRIAS

GUIA DE MELHOR TECNOLOGIA PRÁTICA DISPONÍVEL

CAPÍTULO 6

REFINARIAS DE PETRÓLEO E CALCINAÇÃO DE COQUE

Na sequência há vários tratamentos com o objetivo de estabilizar e melhorar os produtos petrolíferos, separando-os de produtos menos desejáveis e removendo elementos como enxofre e nitrogênio que são removidos por hidrodessulfurização, hidrotratamento e remoção de águas e gases ácidos.

As principais fontes de poluição do ar, por poluente, existentes em uma refinaria de petróleo e calcinação de coque verde são:

Tabela 1 – Principais fontes de poluição do ar

| Fonte | Poluente | | | |
|--|----------|-----|-----|------|
| | MP | SOx | NOx | COV* |
| Emissões fugitivas (bombas, flanges, válvulas, vents, separador água-óleo) | | | | * |
| Flare | * | * | * | * |
| Fontes de Combustão (caldeiras, fornos e turbinas) | * | * | * | * |
| Unidade de Coque | * | * | * | * |
| Unidade de Craqueamento Catalítico Fluído (UFCC) | * | * | * | |
| Unidade de Recuperação de Enxofre (URE) | | * | | |
| Unidades de Armazenamento | * | | | * |
| Unidades de Tratamento de gases | * | * | * | * |

(*) expresso como HCT

4. MELHOR TECNOLOGIA PRÁTICA DISPONÍVEL (MTPD)

As técnicas enumeradas e descritas como MTPD neste documento são referências para diagnóstico e caracterização do nível tecnológico e de controle das atuais fontes de emissão das refinarias no Estado de São Paulo.

Visando à melhoria contínua das instalações e processos de refinação de petróleo quanto ao desempenho ambiental, constitui-se uma boa prática a implantação de um Sistema de Gestão Ambiental (SGA).

A seguir, serão enfocadas as MTPD por unidade e/ou atividade das refinarias de petróleo e calcinação de coque verde. A exigibilidade de implantação de uma ou outra tecnologia ocorrerá em função da necessidade de enquadramento das emissões das fontes aos limites de emissão estabelecidos em legislação ou em licenças ambientais, devendo ser atendidos sempre os valores mais restritos.

Medidas adicionais de controle de emissões serão abordadas e, se necessárias, solicitadas após o diagnóstico final previsto pelo PREFE 2014.

4.1 FONTES DE COMBUSTÃO

Unidade que queima combustíveis de refinaria, isolados ou combinados com outros combustíveis, para produção de energia in loco, tais como caldeiras (exceto caldeira de CO), fornos e turbinas a gás.

Entende-se, para efeito deste guia, como combustível de refinaria o combustível sólido, líquido ou gasoso resultante da destilação e conversão do petróleo bruto. Por exemplo: gás de refinaria, gás de síntese, gás natural, e coque de petróleo.

Para evitar ou reduzir as emissões de NO_x para a atmosfera, proveniente de fornos e caldeiras, constitui MTPD utilizar uma das técnicas a seguir indicadas ou uma combinação das mesmas. A descrição resumida de cada uma destas técnicas encontram-se no Anexo I deste documento:

Constitui MTPD:

- Utilização de gás em vez de combustíveis líquidos
- Utilização de queimadores LowNO_x ou Ultra LowNO_x
- Redução catalítica seletiva (SCR)
- Redução não-catalítica seletiva (SNCR)
- Oxidação a baixa temperatura

Para evitar ou reduzir as emissões de MP para a atmosfera, proveniente de fornos e caldeiras, constitui MTPD utilizar gás em vez de combustíveis líquidos, otimizar a combustão e implantar equipamentos de controle.

Para evitar ou reduzir as emissões de SO_x para a atmosfera, proveniente de fornos e caldeiras, constitui MTPD utilizar uma das técnicas a seguir indicadas ou uma combinação das mesmas. A descrição resumida de cada uma destas técnicas encontram-se no Anexo I deste documento. Constitui MTPD:

- Utilização de gás em vez de combustíveis com menor teor de enxofre
- Utilização de gás de refinaria com baixa concentração residual de H₂S
- Implantação de equipamentos de controle de poluição do ar

Considera-se que esteja atendendo ao critério de MTPD, as turbinas a gás, com e sem caldeira de recuperação, cujas emissões respeitem os limites estabelecidos no licenciamento e nas resoluções CONAMA, valendo sempre o mais restritivo.

4.2 UNIDADE DE DESTILAÇÃO

Na Unidade de Destilação as fontes de emissão constituem-se em fornos, portanto, deverão ser atendidas as recomendações contidas no item 4.1 Fontes de Combustão deste documento.

4.3 UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUÍDO

Unidade de craqueamento catalítico fluido (UFCC) é a unidade de processo de refino que, usando calor, pressão e catalisadores, convertem correntes de hidrocarbonetos maiores em hidrocarbonetos menores e mais leves. As emissões atmosféricas ocorrem nas caldeiras de monóxido de carbono ou recuperadoras dos gases dos regeneradores (URFCC).

Para evitar ou reduzir as emissões de NO_x para a atmosfera, proveniente de processos de craqueamento catalítico (regenerador), constitui MTPD utilizar uma das técnicas a seguir indicadas ou uma combinação das mesmas. A descrição resumida de cada uma destas técnicas encontram-se no Anexo I deste documento. Constitui MTPD:

- Promotores da oxidação de CO com baixo teor de NO_x
- Redução seletiva catalítica (SCR)
- Redução seletiva não catalítica (SNCR)
- Oxidação a baixa temperatura

A fim de reduzir as emissões de MP para a atmosfera proveniente de processos de craqueamento catalítico (regenerador), constitui MTPD utilizar uma das técnicas a seguir indicadas ou uma combinação das mesmas:

- Utilização de um catalisador resistente ao atrito
- Precipitadores eletrostáticos (ESP)
- Separadores de ciclone multiestágio
- Filtros de retorno de terceira fase

A refinaria deverá possuir plano de controle de emissões visando o atendimento aos limites de emissão estabelecidos para as ocasiões de parada ou manutenção do equipamento de controle.

Para evitar ou reduzir as emissões de SO_x para a atmosfera proveniente de processos de craqueamento catalítico (regenerador), constitui MTPD utilizar uma das técnicas a seguir indicadas ou uma combinação das mesmas, mediante avaliação de eficácia, viabilidade técnica e econômica.

- Utilização de aditivos redutores de SO_x no catalisador
- Redução de enxofre na carga processada na unidade

4.4 UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE

Unidade específica que utiliza geralmente o processo Claus para a remoção de enxofre de fluxos de gases ricos em sulfeto de hidrogênio (H₂S) provenientes de unidades de tratamento com amina e sistemas de *stripping* de águas ácidas. A jusante encontra-se, em geral, uma unidade de tratamento do gás não convertido para remoção do H₂S remanescente (UTGR).

PLANO DE REDUÇÃO DE EMISSÕES DE FONTES ESTACIONÁRIAS

GUIA DE MELHOR TECNOLOGIA PRÁTICA DISPONÍVEL

CAPÍTULO 6

REFINARIAS DE PETRÓLEO E CALCINAÇÃO DE COQUE

Constitui MTPD garantir uma eficiência de recuperação de enxofre e todos os outros sistemas de tratamento de efluentes gasosos estipulada no licenciamento e nas resoluções CONAMA, prevalecendo sempre a mais restritiva.

Nas refinarias onde é armazenado enxofre recuperado na forma sólida (pó) deverão ser atendidos os critérios de MTPD descritos no item 4.6.1 deste documento.

Obs: Não constitui MTPD incinerar diretamente os gases não tratados do *stripping* de águas ácidas ou enviar para a tocha (*flare*), exceção as situações de risco de incêndio ou explosão.

4.5 CONVERTOR DE AMÔNIA

Conversor de Amônia é um equipamento de combustão que trata a corrente de gás amoniacal oriunda da unidade de tratamento de águas ácidas, convertendo a amônia a nitrogênio. Por ser uma unidade cuja finalidade é a redução de emissões, o conversor de amônia se constitui MTPD, porém, deve atender aos limites de emissão fixados no licenciamento e aos padrões de emissão estipulados em legislação.

4.6 COQUE

A fim de reduzir as emissões de MP para a atmosfera proveniente do processo de produção de coque, constitui MTPD a recolha e reciclagem sistemáticas dos finos de coque produzidos em todo o processo de coqueificação (perfuração, manuseamento, trituração, arrefecimento, etc.)

4.6.1 ARMAZENAMENTO DE COQUE

Constitui MTPD:

- O armazenamento e manuseio de coque de petróleo em áreas cobertas e com as laterais fechadas.
- A transferência por meio de correias transportadoras deverá ser enclausurada e provida de sistemas de exaustão e retenção de material particulado nos pontos de transferências ou outra tecnologia de eficiência igual ou superior
- Os materiais finos gerados no manuseio do coque deverão ser mantidos em silos fechados, com sistemas de retenção de partículas (por exemplo, filtros de mangas) ou sacos selados.

4.6.2 CALCINAÇÃO DE COQUE

A fim de reduzir as emissões de NOx para a atmosfera provenientes de processos de calcinação de coque verde, constitui MTPD utilizar a redução não-catalítica seletiva (SNCR). A aplicabilidade da técnica SNCR, em especial no que se refere ao tempo de residência e a gama de temperaturas, pode ser limitada devido à especificidade do processo de calcinação.

A fim de reduzir as emissões de **SO_x** para a atmosfera provenientes de processos de calcinação de coque verde, constitui MTPD utilizar uma das técnicas a seguir indicadas ou uma combinação das mesmas:

- Depuração não-regenerativa
- Depuração regenerativa

A fim de reduzir as emissões para a atmosfera de material particulado (MP) provenientes de processos de calcinação de coque verde, constitui MTPD utilizar uma das técnicas a seguir indicadas:

- Precipitadores eletrostáticos (ESP)
- Separadores de ciclone multiestágio

4.7 HIDROTRATAMENTO (HDT e HDS)

O hidrotratamento, que se baseia em reações de hidrogenação, visa, sobretudo, produzir combustíveis com baixo teor de enxofre (por exemplo, gasolina com 50 ppm e óleo diesel com teor de enxofre da ordem de 10 ppm). São unidades de tratamento, fundamentais para as refinarias pois transformam os produtos gerados nas unidades de destilação e conversão em combustíveis com a especificação requerida. Reduz os teores de enxofre e nitrogênio dos produtos.

Na Unidade de Hidrotratamento as fontes de emissão constituem-se em fornos, portanto, deverão ser atendidas as recomendações contidas no item 4.1 Fontes de Combustão deste documento.

4.8 SISTEMA DE TOCHA (FLARE)

A fim de evitar as emissões para a atmosfera provenientes da queima em flare, constitui MTPD utilizar esta técnica apenas por motivos de segurança ou em condições operacionais que não sejam de rotina (por exemplo, partida e parada).

Para que o flare seja considerado como MTPD como equipamentos de emergência, deverão ser atendidos os seguintes requisitos:

- Realizar uma avaliação da capacidade instalada do flare, incluindo um balanço de massa, visando avaliar se esta é compatível com a capacidade produtiva da refinaria, devendo ser prevista a adequação dos mesmos;
- Implantar uma gestão da instalação, incluindo medidas organizacionais e de controle para reduzir os eventos de queima através do equilíbrio do sistema de gás de refinaria, etc.

- Implantar sistema de monitoramento de vazão (na tocha ou nas unidades de processo), e tempo de operação do flare.
- Instalar, operar e manter adequadamente válvulas de segurança de elevada integridade na refinaria;
- Utilizar dispositivos com concepção adequada de queima, considerando a localização, a altura, a pressão, a utilização de vapor, ar ou gás auxiliar, o tipo de flare, etc. Tem por objetivo proporcionar um funcionamento confiável e sem fumo e garantir a combustão eficiente dos gases em excesso provenientes de operações não rotineiras.

4.9 ARMAZENAMENTO

A fim de reduzir as emissões de COV para a atmosfera, provenientes da armazenagem na refinaria de hidrocarbonetos líquidos voláteis (Petróleo cru e produtos leves na faixa de gasolina e nafta leve), constituem-se referências de MTPD mediante avaliação de eficácia, viabilidade técnica:

- Tanques de teto flutuante munidos de selagem
- Tanques com teto fixo com selo flutuante
- Tanques com teto fixo ligado a sistemas de recuperação de vapores.

Para inspeções internas os reservatórios deverão ser esvaziados, limpos e desgaseificados

4.10 EMISSÕES FUGITIVAS

Para o controle e minimização das emissões evaporativas de ETDI, constitui-se MTPD utilizar uma das técnicas a seguir indicadas ou uma combinação das mesmas:

- Redução da emissão de COVs e emanação de odores de separadores água-óleo (SAO) e dos tanques de recebimentos de águas oleosas da estação de tratamento de despejo industrial (ETDI), preferencialmente através de cobertura com sistema de exaustão com controle da emissão de COVs;
- Operar e manter o sistema de tratamento de efluentes líquidos e tanques de águas pluviais contaminadas de forma a não gerar odor, devendo ser implantado programas de controle e manutenção periódicos dos tanques e lagoas.

4.11 – EQUIPAMENTOS E COMPONENTES DE LINHAS DE PROCESSO

Para a redução de emissões fugitivas de COVs em equipamentos e componentes de linhas de processo tais como válvulas, flanges, selos de bombas, entre outros, constituem-se como referências de MTPD, a implantação de um programa de controle de emissões fugitivas utilizando a metodologia LDAR (Leak Detection and Repair);

A técnica LDAR também pode ser combinada com uso de imagem ótica de infravermelho para detecção de vazamentos através da metodologia Smart LDAR.

4.12 PROCESSOS DE ALQUILAÇÃO

Alquilação é a transferência de um grupo alquila de uma molécula para outra. No contexto do refino de petróleo, alquilação refere-se a particular alquilação de isobutano com olefinas. É um aspecto principal do tratamento do petróleo para obtenção de moléculas maiores (mais complexas) específicas. Utilizada para a produção de gasolina de aviação

Para evitar emissões para a atmosfera de ácido fluorídrico (HF) proveniente de processos de alquilação, constitui MTPD utilizar um sistema de controle que reduza a emissão de fluoretos antes da queima.

5. LEGISLAÇÃO APLICÁVEL

De acordo com o Regulamento da Lei Estadual 997/76 aprovado pelo Decreto Estadual 8.468/76, as fontes de poluição, para as quais não foram estabelecidos padrões de emissão, adotarão sistemas de controle de poluição do ar baseados na melhor tecnologia prática disponível para cada caso.

A adoção da tecnologia preconizada neste artigo, será feita pela análise e aprovação da CETESB de plano de controle apresentado por meio do responsável pela fonte de poluição, que especificará as medidas a serem adotadas e a redução almejada para a emissão.

As fontes de emissão instaladas em refinarias de petróleo estão sujeitas ao atendimento aos limites de emissão específicos estabelecidos no seu licenciamento, em função da sua localização, e aos seguintes padrões de emissão estabelecidos nas resoluções CONAMA 382/07 (para fontes cuja Licença de Instalação for solicitada após 02/07/2007) e 436/11 (para fontes cuja licença de instalação for solicitada antes de 02/07/2007.)

Verifica-se que, para COVs, não há limite de emissão estipulado nas referidas resoluções CONAMA, devendo ser observadas, nesse caso, as exigências contidas no licenciamento e no Decreto Estadual 59.113/13.

PLANO DE REDUÇÃO DE EMISSÕES DE FONTES ESTACIONÁRIAS

GUIA DE MELHOR TECNOLOGIA PRÁTICA DISPONÍVEL

CAPÍTULO 6

REFINARIAS DE PETRÓLEO E CALCINAÇÃO DE COQUE

Cabe ressaltar que os valores colocados nas tabelas a seguir, algumas vezes podem ser considerados altos em função da localização da fonte, devendo, também, neste caso utilizar o critério de melhor tecnologia prática disponível. Algumas fontes podem possuir limites de emissão mais restritos do que os valores colocados na tabela acima, devendo neste caso, serem observados sempre os limites de emissão licenciados.

Tabela 02 – Limites de emissão para fontes de combustão

| Fonte | Potência térmica nominal (MW) | Poluente | CONAMA 436 (Fontes com LI antes de 2007) | | CONAMA 382 (Fontes com LI a partir de 2007) |
|--|-------------------------------|----------|--|----------------------|--|
| | | | Limite de emissão (mg/Nm ³ em b.s. e 3% O ₂) | Prazo de atendimento | Limite de emissão (mg/Nm ³ em b.s. e 3% O ₂) |
| Fornos e caldeiras utilizando gás de refinaria | Menor que 10 | MP | 150 | Imediato | 150 |
| | Entre 10 a 70 | | 125 | imediato | 125 |
| | Maior que 70 | | 50 | imediato | 50 |
| | Menor que 10 | NOx | - | até 2018 | 320 |
| | Entre 10 a 70 | | 400 | até 2018 | 320 |
| | Maior que 70 | | 320 | até 2018 | 200 |
| | Menor que 10 | SOx | 70 | até 2021 | 70 |
| | Entre 10 a 70 | | 70 | até 2021 | 70 |
| Maior que 70 | 70 | | até 2021 | 70 | |

Tabela 03 – Limites de emissão por unidade

| Fonte | Poluente | CONAMA 436 (Fontes com LI antes de 2007) | | CONAMA 382 (Fontes com LI a partir de 2007) |
|-------------------------|----------|---|----------------------|---|
| | | Limite de emissão | Prazo de atendimento | Limite de emissão |
| UFCC | MP | 75 mg/Nm ³ em b.s. e 8% O ₂ * | até 2021 | 75 mg/Nm ³ em b.s. e 8% O ₂ * |
| | SOx | 1200 mg/Nm ³ em b.s. e 3% O ₂ | imediato | 1200 mg/Nm ³ em b.s. e 3% O ₂ |
| | NOx | 600 mg/Nm ³ em b.s. e 3% O ₂ | 2021 | 600 mg/Nm ³ em b.s. e 3% O ₂ |
| URE ** | SOx | 94% de recuperação de enxofre – URE com 2 estágios | até 2021 | >96% de recuperação de enxofre |
| | | 96% de recuperação de enxofre – URE com 3 estágios | até 2021 | |
| Conversor de Amônia *** | NOx | 720 mg/Nm ³ em b.s. e 1% O ₂ | imediato | 720 mg/Nm ³ em b.s. e 1% O ₂ |
| | | 98% de eficiência de destruição de amônia | imediato | 98% de eficiência de destruição de amônia |

(*) não sendo contabilizada a massa de sulfato

(**) UREs com capacidade de produção menor que 15 t/dia que não estejam instaladas em refinarias, terão seus limites de emissão estabelecidos pelo órgão ambiental licenciador.

(***) o limite de emissão de SOx deve ser definido por cada órgão ambiental licenciador observando a quantidade de H₂S presente na água ácida, sendo que as unidades de águas ácidas que contém duas torres de esgotamento devem ser projetadas de forma que pelo menos 90% do H₂S que entra na unidade seja esgotado na primeira torre de esgotamento seja enviado para a URE. Para as unidades existentes, deverão ser adaptadas para enviar 90% da carga de entrada do H₂S para URE até 2021.

PLANO DE REDUÇÃO DE EMISSÕES DE FONTES ESTACIONÁRIAS

GUIA DE MELHOR TECNOLOGIA PRÁTICA DISPONÍVEL

CAPÍTULO 6

REFINARIAS DE PETRÓLEO E CALCINAÇÃO DE COQUE

6. MONITORAMENTO

O monitoramento das fontes de emissão constitui ferramenta essencial para comprovar o atendimento às metas decorrentes da aplicação do PREFE, portanto, as fontes deverão ser monitoradas, utilizando as técnicas de monitoramento com a frequência mínima abaixo sugerida. As amostragens pelo método direto (amostragem em chaminé) deverão atender ao Termo de Referência para Monitoramento de Fontes de Emissões Atmosféricas – PME, aprovado em Resolução de Diretoria CETESB no N° 010/2010/P, de 12 de janeiro de 2010, publicado no Diário Oficial Estado de São Paulo - Caderno Executivo I (Poder Executivo, Seção I), Edição n° 120(10), do dia 15/01/2010, Páginas números: 40 a 46.

A Tabela 4 apresenta a frequência mínima das amostragens por tipologia de fonte. A mesma tabela também apresenta as fontes em que é viável o uso de monitoramento contínuo ou monitoramento preditivo de emissões, não implicando em exigibilidade dos mesmos.

Tabela 4 – Frequência e tipo de monitoramento

| Fonte | Poluente | Amostragem em chaminé | Monitor Contínuo (CEMS) | Modelos Preditivos (PEMS) |
|-------------------------------|----------|-----------------------|-------------------------|---------------------------|
| UFCC | MP | Anual | Não aplicável | Não aplicável |
| | SOx | Anual | Aplicável | Não aplicável |
| | NOx | Anual | Aplicável | Não aplicável |
| | HCT | Anual | Aplicável | Não aplicável |
| Coque | MP | Anual | Não Aplicável | Não aplicável |
| | SOx | Anual | Aplicável | Não aplicável |
| | NOx | Anual | Aplicável | Não aplicável |
| | HCT | Anual | Aplicável | Não aplicável |
| Fontes de combustão ≥ 50 MW * | MP | Bienal | Não Aplicável | Não aplicável |
| | SOx | Bienal | Aplicável | Aplicável |
| | NOx | Anual | Aplicável | Aplicável |
| | HCT | Anual | Aplicável | Aplicável |
| URE/UTGR | SOx | Anual | Aplicável | Não Aplicável |
| Conversor de Amônia | SOx | Bienal | Aplicável | Não Aplicável |
| | MP | Bienal | Não aplicável | Não aplicável |
| | NOx | Anual | Aplicável | Não Aplicável |
| | HCT | Anual | Aplicável | Não Aplicável |

(*) a amostragem em chaminé de fornos e caldeiras com capacidade menor do que 50 MW fica vinculada a exigência do licenciamento

Algumas fontes podem possuir maior frequência de amostragem do que os previstos na tabela acima, devendo neste caso, ser observada sempre a frequência estabelecida no licenciamento.

PLANO DE REDUÇÃO DE EMISSÕES DE FONTES ESTACIONÁRIAS

GUIA DE MELHOR TECNOLOGIA PRÁTICA DISPONÍVEL

CAPÍTULO 6

REFINARIAS DE PETRÓLEO E CALCINAÇÃO DE COQUE

A exigibilidade de monitoramento contínuo, ou PEMs, das fontes citadas acima está vinculada a qualidade do ar da região e a emissão remanescente da fonte, podendo ser exigida a sua instalação, atendendo aos critérios do Anexo Único da Decisão de Diretoria da CETESB nº 326/2014/I de 05 de novembro de 2014, publicada no Diário Oficial do Estado de São Paulo, Caderno Executivo I, edição nº 124(211) do dia 07/11/15, página 53.

Os critérios estabelecidos para sistemas de monitoramento contínuo de gases de combustão de Unidades de Recuperadora de Energia são requisitos necessários à conversão de resíduos. Tais requisitos decorrem da possibilidade de toxicidade do gás exausto, o que requer sistemas de garantia de qualidade complexos. Tais sistemas não são necessários nos processos de refino, cabendo nesses casos, uma análise individual de sua aplicabilidade nos monitores contínuos instalados nestas fontes.

Na utilização de monitoramento contínuo de forma complementar ao descontínuo poderá ser usado os critérios de operação específicos da empresa, devendo ser previsto no mínimo um programa de calibração e manutenção preventiva e corretiva dos monitores.

No Anexo II deste guia encontram-se as orientações para a elaboração das estimativas de emissões de COVs para emissões evaporativas (armazenamento e fontes abertas), emissões fugitivas (carregamento de combustíveis em caminhões e/ou trens e dispositivos e acessórios).

PLANO DE REDUÇÃO DE EMISSÕES DE FONTES ESTACIONÁRIAS

GUIA DE MELHOR TECNOLOGIA PRÁTICA DISPONÍVEL

CAPÍTULO 6

REFINARIAS DE PETRÓLEO E CALCINAÇÃO DE COQUE

ANEXO I – DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS PARA A PREVENÇÃO E CONTROLE DAS EMISSÕES PARA A ATMOSFERA

| Técnica ou ECP | Poluente | Descrição Sucinta |
|----------------------------------|----------|--|
| Depuração por via úmida | MP e SOx | No processo de depuração por via úmida, os compostos gasosos são dissolvidos num líquido adequado (água ou solução alcalina). Pode efetuar-se a remoção simultânea de compostos sólidos e gasosos. A jusante do lavador, os gases libertados são saturados com água e é necessária uma separação das gotículas antes da descarga dos gases libertados. Os depuradores se destinam, principalmente, à remoção de SOx, é necessária uma conceção adequada, para que as partículas sejam também removidas de forma eficaz. A eficiência indicativa característica de remoção de SOx situa-se na gama de 85 % a 98 % |
| Depuração regenerativa | SOx | Utilização de um reagente específico de absorção de SOx (por exemplo, solução absorvente), que permite, em geral, recuperar o enxofre como subproduto num ciclo de regeneração em que o reagente é reutilizado. |
| Depuração não regenerativa | SOx | É utilizada uma solução à base de sódio ou magnésio como agente alcalino para a absorção de SOx, em geral na forma de sulfatos. |
| Lavadores centrífugos | MP | Os lavadores centrífugos (por exemplo, lavadores tipo Venturi) combinam o princípio do ciclone com o contato intensivo com correntes de água. |
| LDAR – Leak Detection and Repair | COV | O programa de deteção e reparação de emissões fugitivas, conhecido como LDAR (Leak Detection And Repair) consiste em ações estruturadas para reduzir as emissões fugitivas de COV de componentes de linhas de processo tais como, válvulas, bombas, flanges, juntas de vedação e outros por meio de medições e subsequente reparação ou substituição dos componentes que as produzem. |
| Imagem ótica de infravermelho | COV | A tecnologia de deteção de gases por imagem ótica consiste no uso de uma câmara que permite a visualização de COVs em função de sua propriedade de absorver luz na região infravermelho do espectro. A nuvem de gás aparece como uma nuvem escura no visor do equipamento. Esta técnica também é conhecida como Smart LDAR e pode ser utilizada de forma complementar ao LDAR convencional. |

PLANO DE REDUÇÃO DE EMISSÕES DE FONTES ESTACIONÁRIAS

GUIA DE MELHOR TECNOLOGIA PRÁTICA DISPONÍVEL

CAPÍTULO 6

REFINARIAS DE PETRÓLEO E CALCINAÇÃO DE COQUE

| Técnica ou ECP | Poluente | Descrição Sucinta |
|--|-----------------|--|
| Otimização dos processos | NO _x | Combinação de condições de operação ou práticas destinadas a reduzir a formação de NO _x , como, por exemplo, redução do excesso de oxigênio nos gases de combustão no modo de combustão completa ou distribuição de ar da caldeira de CO no modo de combustão parcial, desde que a concepção da caldeira seja adequada |
| Precipitadores eletrostáticos (ESP) | MP | <p>Os precipitadores eletrostáticos operam de modo que as partículas são carregadas e separadas por influência de um campo elétrico. Os precipitadores eletrostáticos podem operar numa vasta gama de condições</p> <p>A eficiência de redução das emissões pode depender do número de estágios, do tempo de residência (dimensões), das propriedades do catalisador e dos dispositivos de remoção de partículas a montante. Nas UFCC, são frequentemente utilizados precipitadores eletrostáticos de 3 e 4 estágios. Os precipitadores eletrostáticos podem ser utilizados a seco ou com injeção de amoníaco, para melhorar a recolha de partículas. No caso da calcinação do coque verde, a eficiência de captação dos precipitadores eletrostáticos pode ser reduzida devido à dificuldade de carregar eletricamente as partículas de coque</p> |
| Promotores da oxidação de CO com baixo teor de NO _x | NO _x | Utilização de uma substância que promova apenas, seletivamente, a combustão de CO e impeça a oxidação do nitrogênio que contenha intermediários de NO _x (por exemplo, promotores sem platina) |
| Recirculação dos gases de combustão | NO _x | Reinjeção dos gases residuais do forno na chama, para reduzir o teor de oxigênio e, conseqüentemente, a temperatura da chama. Utilização de queimadores especiais que utilizam a recirculação interna dos gases de combustão para arrefecer a base das chamas e reduzir o teor de oxigênio na parte mais quente destas |
| Redução catalítica seletiva (SCR) | NO _x | Redução do NO _x para nitrogênio em um leito catalítico por meio de reação com amoníaco (regra geral, solução aquosa, a uma temperatura ótima de operação entre 300 °C e 450 °C). Podem ser aplicadas uma ou duas camadas de leito catalítico a fim de se obter uma redução maior de NO _x |

PLANO DE REDUÇÃO DE EMISSÕES DE FONTES ESTACIONÁRIAS

GUIA DE MELHOR TECNOLOGIA PRÁTICA DISPONÍVEL

CAPÍTULO 6

REFINARIAS DE PETRÓLEO E CALCINAÇÃO DE COQUE

| Técnica ou ECP | Poluente | Descrição Sucinta |
|---|-------------|--|
| Redução seletiva não catalítica (SNCR) | NOx | Redução de NOx para nitrogênio, por meio de uma reação com amônia ou ureia a alta temperatura. Para otimizar a reação, a temperatura deve ser mantida entre 950 a 1050 °C (solução de ureia) ou 850 a 950°C (hidróxido de amônia), dentro de um tempo de residência adequado para efetivar a reação. |
| Separadores de ciclone multiestágio | MP | Dispositivo ou sistema ciclônico de controle instalado a jusante de dois andares de ciclones. Geralmente conhecidos como ciclones de terceiro andar, a sua configuração comum é constituída por um recipiente que contém vários ciclones convencionais ou dispositivos baseados em tecnologias modernas de tubos giratórios. No caso de UFCC, o desempenho depende essencialmente da concentração de partículas e da distribuição das granulometrias dos finos de catalisador. |
| Utilização de aditivos redutores de SOx no catalisador | SOx da UFCC | Utilização de uma substância que transfere o enxofre associado ao coque, de volta, do regenerador para o reator. |
| Utilização de matérias-primas com baixo teor de enxofre | SOx da UFCC | A seleção favorece cargas com baixo teor de enxofre. O hidrotratamento visa reduzir os teores de enxofre, nitrogênio e metais nas cargas. (por exemplo, através de uma seleção ou por hidrotratamento da carga) |
| Utilização de queimadores tipo LowNOx | NOx | <p>A tecnologia dos queimadores baseia-se nos princípios de redução das temperaturas máximas da chama, retardando, mas completando, a combustão e aumentando a transferência de calor (maior capacidade de emissão de chama). Pode ser associada a uma alteração do desenho da câmara de combustão do forno.</p> <p>Queimadores tipo Ultra-LowNOx (ULNB) incorpora a combustão por etapas (ar/combustível) e a recirculação dos gases de combustão.</p> <p>Os queimadores tipo seco com baixas emissões de NOx (Dry LowNOx – DLNB) são utilizados para turbinas a gás.</p> |
| Utilização de um catalisador resistente ao atrito | MP da UFCC | Seleção de um catalisador com resistência à abrasão e à fragmentação, de modo a reduzir as emissões de partículas. |

ANEXO II

ESTIMATIVA DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS - ROTEIRO DO ESTUDO

Para efeito deste Guia as emissões de compostos orgânicos voláteis (COVs) provenientes dos tanques são nomeadas como *emissões evaporativas*; as emissões provenientes do separador água-óleo (SAO) são nomeadas como *emissões de fontes abertas* e as emissões provenientes das operações de carregamento e descarregamento de caminhões e/ou trens e de dispositivos e acessórios de tubulações como válvulas, bombas, conexões e outros, nomeadas como *emissões fugitivas*.

Para o cálculo da estimativa de emissões atmosféricas de COVs destas fontes deverão ser considerados os pontos elencados a seguir, de acordo com cada tipo de fonte.

EMISSÕES EVAPORATIVAS (ARMAZENAMENTO DE COMBUSTÍVEIS EM TANQUES)

- Características de cada tanque, considerando: identificação, tipo de tanque, produto armazenado, capacidade, movimentação anual e coordenadas geográficas.
- Utilizar a movimentação de produtos, no mínimo de 1 ano.
- Utilizar como ferramenta para o cálculo das emissões o software TANKS 4.09D, em sua última versão, disponibilizado no site da USEPA (<http://www.epa.gov/ttn/chief/software/tanks/index.html>), do tipo SUMMARY ou DETAIL.
- Utilizar base de dados meteorológicos de no mínimo 3 anos consecutivos, devendo ser apresentado laudo de meteorologista, com a devida ART, atestando que os dados meteorológicos utilizados são representativos do local e para a finalidade a que se destina o estudo; caso opte por utilizar dados do QUALAR não é necessária a apresentação do laudo do meteorologista.
- cópia da documentação original onde constam os valores dos pesos moleculares (lb./lbmol) e pressão de vapor (psi) utilizados no programa TANKS.
- Características das medidas adotadas para redução das emissões, anexando cópia do catálogo do fabricante ou de literatura que justifique a eficiência dos sistemas utilizados para redução da emissão, se houver.
- Os resultados deverão ser apresentados na forma de uma tabela-resumo contendo as emissões dos tanques, a identificação do tanque, produto armazenado, tipo de teto, volume (m³), movimentação (m³/ano) e emissão em t/ano.

PLANO DE REDUÇÃO DE EMISSÕES DE FONTES ESTACIONÁRIAS

GUIA DE MELHOR TECNOLOGIA PRÁTICA DISPONÍVEL

CAPÍTULO 6

REFINARIAS DE PETRÓLEO E CALCINAÇÃO DE COQUE

EMISSÕES DE FONTES ABERTAS

- Para a estimativa das emissões relativas ao separador água-óleo (SAO), utilizar o fator de emissão da Tabela 5.1.2, do capítulo 5.1. Petroleum Refining do AP- 42 - Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume 1: Stationary Point and Area Sources, bem como, a estimativa do volume a ser utilizado.

EMISSÕES FUGITIVAS

Para a estimativa de emissão para a operação de carregamento de combustíveis em caminhões e/ou trens, utilizarem:

- Fatores de emissão do capítulo 5.2. Constantes no AP- 42- Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume 1: Stationary Point and Area Sources, com a memória de cálculo.
- Cópia da fonte de dados de características dos combustíveis (peso molecular, pressão de vapor etc.).
- Medidas de redução das emissões do carregamento, anexando cópia do catálogo do fabricante ou de literatura que justifique a eficiência dos sistemas utilizados para redução da emissão, quando aplicável.
- Tabela-resumo das emissões de carregamento de caminhões (situação atual e futura, se houver), contemplando o produto, fator de saturação (S), pressão de vapor, peso molecular, temperatura, movimentação, % de redução, se houver, e emissão em t/ano.

Para a estimativa de das emissões fugitivas de dispositivos e acessórios, utilizar:

- Fatores de emissão constantes no documento "Protocol for Equipment Leak Emission Estimates" (EPA - 453/R/95-017) - Table 2-2 - Refinery Average Emission Factors (<http://www.epa.gov/ttnchie1/efdocs/equiplks.pdf>), incluindo propostas de medidas e programas de redução das emissões, se houver.
- Apresentar também tabela-resumo das emissões de dispositivos e acessórios, contemplando o produto, classificação, fator de emissão adotado, número de dispositivos, horas de operação anuais, % de redução, se houver, e emissão em t/ano.

ANEXO III

RELATÓRIO DO LDAR (Leak Detection and Repair)

O programa de detecção e reparação de emissões fugitivas, conhecido como LDAR (*Leak Detection And Repair*) consiste em ações estruturadas para reduzir as emissões fugitivas de COV de válvulas, bombas, flanges, juntas de vedação e outros por meio de medições e subsequente reparação ou substituição dos componentes que as produzem.

A refinaria deverá apresentar anualmente para a CETESB um relatório com os resultados do programa LDAR. Deverão constar no relatório, minimamente as seguintes informações:

- Descrever a metodologia utilizada
- Total de componentes medidos na refinaria
- Quantidade e tipo de dispositivos incluídos no programa
- Tipo de serviço na linha de processo: líquido leve, líquido pesado ou gás
- Quantidade de dispositivos com concentração acima do limite de vazamento
- Quantidade de dispositivos que foram reparados no período
- Valor considerado como vazamento para efeito do programa
- Limite mínimo de detecção do equipamento
- Tempo máximo para reparo dos dispositivos e remediação dos pontos reparados
- Fator de emissão adotado;
- Horas de operação anuais;
- % de redução de emissões da refinaria, se aplicável e
- Emissão total em t/ano.
- Anexar catálogo do fabricante do equipamento utilizado nas medições. Como referência para definição do tipo de serviço na linha de processo, deve ser adotado o documento EPA - 453/R/95-017) - Refinery Average Emission Factors, disponível em <http://www.epa.gov/ttnchie1/efdocs/equiplks.pdf>