



Estudo da Implementação da Unidade de Coqueamento Retardado na Refinaria Duque de Caxias

Aline Brazão Caputo de Oliveira do Lago

Monografia em Engenharia Química.

Orientadora

Prof.^a Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.

Dezembro de 2010

Estudo da Implementação da Unidade de Coqueamento Retardado na Refinaria Duque de Caxias

Aline Brazão Caputo de Oliveira do Lago

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira Química.

Aprovado por:

Estevão Freire, D.Sc.
(EQ/UFRJ)

Bruna Cabral Araújo, Engenheira Química.
(PETROBRAS)

Maria Elizabeth Ferreira Garcia, D.Sc.
(PEQ/COPPE-UFRJ)

Orientado por:

Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Dezembro de 2010

Ficha Catalográfica

Lago, Aline Brazão Caputo de Oliveira do.

Estudo da implementação da unidade de coqueamento retardado na refinaria Duque de Caxias / Aline Brazão Caputo de Oliveira do Lago. Rio de Janeiro : UFRJ/EQ, 2010.

xiii,61p.;

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

Orientadora: Maria José de Oliveira C. Guimarães.

1. Refino. 2. Coqueamento Retardado. 3. Reduc . 4.Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5.Maria José de Oliveira C. Guimarães. I. Estudo da Implementação da Unidade de Coqueamento na Refinaria Duque de Caxias.

À minha família.

“Embora ninguém possa voltar agora
e fazer um novo começo, qualquer um
pode começar agora e fazer um novo fim.”

(Chico Xavier)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, que me dá forças sempre para alcançar todos os objetivos da minha vida.

À minha mãe, que sempre apoiou meus estudos, orientou nos momentos de dúvida, acalmou nos momentos de nervosismo, enfim, esteve sempre presente em todos os momentos da minha vida.

Ao meu pai, que também sempre acreditou no meu potencial e vibrou com cada conquista.

À minha irmã, que tem sido minha companheira e cuja amizade foi essencial durante todos os dias da minha vida.

Aos meus familiares e amigos, que sempre me tornavam até meus piores dias em dias mais agradáveis.

Ao meu marido, que foi peça fundamental me apoiando em todos os momentos para conclusão deste curso de graduação e elaboração deste projeto.

Aos amigos do trabalho que me ajudaram com as pesquisas desta monografia.

À Escola de Química – UFRJ, pela excelente formação acadêmica oferecida.

À professora Maria José O. C. Guimarães, pela orientação e dedicação durante a realização desta monografia.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

ESTUDO DA IMPLEMENTAÇÃO DA UNIDADE DE COQUEAMENTO RETARDADO NA REFINARIA DUQUE DE CAXIAS

Aline Brazão Caputo de Oliveira do Lago

Dezembro de 2010

Orientadora: Prof.^a Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.

O processo de refino utilizado está diretamente relacionado com o tipo de petróleo existente. O petróleo nacional de baixo grau API contém frações mais pesadas, havendo, portanto, a produção de grandes quantidades de produtos pesados de menor valor agregado. A estocagem desses produtos de menor importância comercial gera problemas nas refinarias. Levando em conta estes problemas, novas medidas têm sido tomadas em todo o sistema de refinarias da Petrobras. Dentre estas novas medidas está a implementação de novas unidades de Coqueamento Retardado, para a produção de derivados de maior demanda de mercado. Face ao exposto, este projeto teve por objetivo estudar o novo cenário da refinaria Duque de Caxias (Reduc) com a implementação da Unidade de Coqueamento Retardado (U.C.R.) e os principais derivados produzidos. Foi feita também uma análise simplificada das tendências de mercado para derivados de petróleo. A incorporação de novos processos e a obtenção de produtos mais nobres de maior demanda de mercado, possibilitou uma maior rentabilidade por parte das empresas. No caso da Reduc, no mínimo um aumento de 6,25% por mês na receita foi alcançado. A incorporação desta nova unidade garantiu flexibilidade ao refino adequando a Reduc às demandas do mercado atual.

ÍNDICE

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos	01
1.1 Introdução	01
1.2 Objetivo	01
1.3 Metodologia do trabalho	01
1.4 Organização do texto	01
Capítulo 2 – Caracterização do petróleo e seus derivados	03
2.1 O petróleo.....	03
2.2 Caracterização do petróleo	04
2.3 Processamento do petróleo.....	06
2.3.1 Processos de separação	07
2.3.2 Processos de conversão	07
2.3.3 Processos de acabamento	07
2.3.4 Processos complementares.....	07
2.4 Ensaaios de Caracterização.....	13
2.4.1 Volatilidade	14
2.4.1.1 Intemperismo	14
2.4.1.2 Destilação ASTM	14
2.4.1.3 PVR	14
2.4.1.4 Ponto de fulgor	14
2.4.2 Combustão.....	15
2.4.2.1 Número de octano	15
2.4.2.2 Ponto de Fuligem.....	15
2.4.2.3 Número de cetano.....	15
2.4.2.4 Poder calorífico.....	15
2.4.3 Escoamento.....	16
2.4.3.1 Ponto de congelamento.....	16
2.4.3.2 Ponto de névoa.....	16
2.4.3.3 Ponto de entupimento.....	16
2.4.3.4 Ponto de fluidez.....	16
2.4.3.5 Viscosidade absoluta e cinemática.....	16
2.4.4 Estabilidade.....	17
2.4.4.1 Goma atual.....	17
2.4.4.2 Período de indução.....	17
2.4.4.3 Goma potencial	17
2.4.4.4 Estabilidade térmica - JFTOT.....	17
2.4.4.5 Estabilidade à oxidação.....	17
2.4.5 Poluição e corrosão.....	17
2.4.5.1 Teor de enxofre total.....	18
2.4.5.2 Teor de enxofre mercaptídico.....	18

2.4.5.3 Corrosividade ao cobre.....	18
2.4.5.4 Corrosividade à prata.....	18
2.4.6 Índice de separação da água modificado.....	18
2.4.7 Lubricidade.....	18
2.4.8 Resíduo de carbono.....	18
2.4.9 Teor de cinzas.....	19
2.4.10 Cor <i>Saybolt</i>	19
2.4.11 Penetração	19
2.4.12 Ponto de amolecimento.....	19
2.4.13 Índice de suscetibilidade térmica.....	19
2.4.14 Ductibilidade.....	19
Capítulo 3 – A Refinaria Duque de Caxias – REDUC	20
3.1 Introdução	20
3.2 Unidades de Processo.....	20
3.2.1 Destilação do Petróleo	21
3.2.1.1 Torre de pré-fracionamento	22
3.2.1.2 Torre de destilação atmosférica	22
3.2.1.3 Torre de destilação a vácuo	22
3.2.1.4 Torre debutanizadora de nafta	23
3.2.1.5 Torre de fracionamento de nafta	23
3.2.1.6 Torre de retificação	23
3.2.2 Craqueamento catalítico	23
3.2.3 Processos especiais e URE	24
3.2.3.1 Coqueamento retardado	24
3.2.3.2 Hidrorrefino	25
3.2.3.3 Unidade de geração de hidrogênio	25
3.2.3.4 Tratamento de águas ácidas	26
3.2.3.5 Tratamento de gás residual	26
3.2.3.6 Unidade de recuperação de enxofre (URE)	26
3.2.4 Tratamento de derivados	27
3.2.4.1 Tratamento cáustico	28
3.2.4.2 Tratamento com dietanolamina	28
3.2.4.3 Tratamento Merox	29
3.2.4.4 Tratamento Bender	29
3.3 Unidade de Transferência e Estocagem - Logística.....	30
Capítulo 4 – Demanda dos derivados	33
Capítulo 5 – Unidade de Coqueamento Retardado (U.C.R.).....	38
5.1 Introdução	38
5.2 Composição da carga de uma U.C.R.	38
5.2.1 Resíduo de vácuo (RV).....	39

5.2.2 Resíduo Asfáltico (RASf)	39
5.2.3 Óleo decantado (clarificado) (OCL)	39
5.3 Tipos de coque	40
5.3.1 Qualidade do coque	40
5.3.2 Calcinação	41
5.3.3 Briquetagem	41
5.3.4 HGI- Hardgrove Grindability Index	41
5.4 Sistemas que compõem a Unidade de Coqueamento Retardado (U.C.R.)....	41
5.4.1 Sistemas de preparação e pré-aquecimento de carga	41
5.4.2 Sistemas de fracionamento	42
5.4.3 Sistema de coqueamento	44
5.4.4 Sistema de compressão e recuperação de gases	46
5.4.4.1 Mecanismo de absorção	47
5.4.5 Sistema de <i>Blow Down</i>	48
5.4.6 Sistema de descoqueamento e movimentação de sólidos.....	49
5.4.6.1 Sistema de descoqueamento	49
5.4.6.2 Movimentação de sólidos	50
Capítulo 6 – Novo cenário da Reduc com a implementação da U.C.R.....	53
Capítulo 7 – Conclusão	59
Capítulo 8 – Referências Bibliográficas	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema básico de destilação atmosférica	08
Figura 2.2 – Esquema básico de destino da nafta gerada na destilação atmosférica	08
Figura 2.3 – Esquema básico do processamento das Naftas média e pesadas.....	09
Figura 2.4 – Esquema básico de destilação a vácuo de combustíveis	09
Figura 2.5 – Esquema básico de destilação a vácuo de lubrificantes	10
Figura 2.6 – Esquema básico de tratamento de GLP	10
Figura 2.7 – Esquema básico de tratamento de Querosene de aviação	11
Figura 2.8 – Esquema básico de tratamento de óleo diesel	11
Figura 2.9 – Esquema básico de craqueamento catalítico	12
Figura 2.10 – Esquema básico de desasfaltação	12
Figura 2.11 – Esquema básico de coqueamento	13
Figura 3.1 – Esquema básico de recebimento de petróleo	31
Figura 3.2 – Esquema básico de produção de gasolina	31
Figura 3.3 – Esquema básico de expedição de gasolina	32
Figura 5.1 – Composição de carga de uma U.C.R.	39
Figura 5.2 –Torre Fracionadora (Combinada)	43
Figura 5.3 – Tambor	46
Figura 6.1 – Correntes de frações pesadas antes da U.C.R.....	54
Figura 6.2 – Origem das correntes da U.C.R.	54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Frações típicas do petróleo	03
Tabela 2.2 – Caracterização de alguns alcanos, naftênicos e aromáticos	05
Tabela 2.3 – Classificação do petróleo em função de sua composição	06
Tabela 4.1 – Distribuição de gasolina C no Rio de Janeiro entre os anos de 2005 e 2010 em m ³	32
Tabela 4.2 - Distribuição de GLP no Rio de Janeiro entre os anos de 2005 e 2010 em m ³	33
Tabela 4.3 - Distribuição de óleo combustível no Rio de Janeiro entre os anos de 2005 e 2010 em m ³	33
Tabela 4.4 - Distribuição de óleo diesel no Rio de Janeiro entre os anos de 2005 e 2010 em m ³	34
Tabela 4.5 - Distribuição de QAV no Rio de Janeiro entre os anos de 2005 e 2010 em m ³	34
Tabela 4.6 - Distribuição de Querosene Iluminante no Rio de Janeiro entre os anos de 2005 e 2010 em m ³	35
Tabela 5.1 - Aplicações do CVP- Coque Verde de Petróleo – em função dos mercados e a qualidade requerida	40
Tabela 5.2 - Aplicações de coques de petróleo em função dos tipos.....	40
Tabela 6.1 – Perfil da Reduc antes e depois da U.C.R.	56
Tabela 6.2 – Venda mensal estimada de alguns produtos na Reduc	57
Tabela 6.3 – Preços médios de alguns combustíveis no Brasil referente a outubro de 2010	57
Tabela 6.4 – Previsões de produção de coque	58

GLOSSÁRIO

ANP – Agência nacional do Petróleo

CAP – Cimento Asfáltico de Petróleo

CR – Cura Rápida

DEA – Dietanoamina

DL – Diesel Leve

DP – Diesel Pesado

EPM – Especial Para Marinha

FCC - Fluid Catalytic Cracking

GC – Gás Combustível

GLN – Gasolina

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

GOL – Gasóleo Leve

GOM – Gasóleo Médio

GOP – Gasóleo Pesado

HCC – Hidrocraqueamento Catalítico Severo

HDA – Hidrodesaromatização

HDN – Hidrodesnitrogenação

HDS – Hidrodessulfurização

HDT – Hidrotratamento

LCO – Óleo Clarificado

LGN – Líquido de Gás Natural

MEA – Metileno

MEROX – Mercaptans Oxidation

OD – Óleo Diesel

ODES – Óleo Desasfaltado

PVR – Pressão de Vapor Reid

QAV – Querosene de Aviação

RASF – Resíduo Asfáltico

RAT – Resíduo Atmosférico

REDUC – Refinaria Duque de Caxias

RV – Resíduo de Vácuo

UCR – Unidade de Coqueamento Retardado

UFL – Unidade Fracionadora de Líquidos

UGH – Unidade de Geração de Hidrogênio

UPGN – Unidade Processadora de Gás Natural

URE – Unidade de Recuperação de Enxofre

Capítulo 1 – Introdução e Objetivo

1.1 – Introdução

A crise do petróleo trouxe consigo uma crescente importância para a adoção de novas estratégias por parte das refinarias da Petrobras.

Devido à crescente produção de óleo pesado, estão sendo feitos investimentos em novas unidades de refino e melhorias tecnológicas para converter esse tipo de óleo em derivados de maior valor agregado.

Em 2008 entrou em operação na Reduc uma nova unidade de conversão térmica, a U.C.R., Unidade de Coqueamento Retardado, onde há basicamente a conversão de 70% da carga pesada em 50% de diesel, 10% de nafta e 10% de GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) e o restante de coque, que é usado nas indústrias siderúrgicas, metalúrgicas e cimenteiras.

1.2 – Objetivo

O presente trabalho teve por finalidade fazer um estudo do novo cenário da Refinaria Duque de Caxias (Reduc) com a implementação da Unidade de Coqueamento Retardado. Apresentar os principais processos já existentes previamente na refinaria, os principais produtos gerados e os processos envolvidos para a produção dos mesmos.

1.3 – Metodologia do trabalho

A princípio foi feito um levantamento da demanda dos derivados do petróleo, através de busca em documentos da ANP, *sites* da Petrobras, meios de comunicação tradicionais (revistas e jornais), etc. Também foi feita uma pesquisa dos processos utilizados dentro da Reduc, bem como os principais produtos derivados do petróleo resultantes destes. A partir desse estudo foi feita uma análise do novo cenário existente na Refinaria Duque de Caxias com a implementação da Unidade de Coqueamento Retardado.

1.4 – Organização do texto

Este trabalho está estruturado em nove capítulos, enunciados a partir deste, de forma a apresentar temas referentes a esta monografia.

Capítulo 1 - Introdução e Objetivo – apresentado anteriormente

Capítulo 2 – Caracterização do petróleo e seus derivados – tem como objetivo caracterizar o petróleo e citar os processos que envolvem a conversão do petróleo, bem como os ensaios realizados no mesmo e em seus derivados.

Capítulo 3 – A Refinaria Duque de Caxias – descreve a refinaria, os principais processos realizados pela mesma bem como os derivados obtidos.

Capítulo 4 – Demanda dos derivados – analisa o mercado atual e as reais necessidades de uma mudança no processamento dos derivados para atendimento da demanda de mercado.

Capítulo 5 – Unidade de Coqueamento Retardado – apresenta todo o processo de coqueamento, bem como suas matérias-primas e os produtos finais produzidos.

Capítulo 6 - Novo cenário da Reduc com a implementação da Unidade de Coqueamento Retardado (U.C.R.)- faz um comparativo do antes e depois da Reduc com a implementação da Unidade de Coqueamento Retardado.

Capítulo 7 – Considerações finais – comenta as principais mudanças obtidas com a implementação de Unidade de Coqueamento Retardado (U.C.R.) na Reduc.

Por fim o Capítulo 9 – Referências Bibliográficas – enumera as principais fontes de consulta utilizadas na elaboração desta monografia.

Capítulo 2 – Caracterização do Petróleo e seus Derivados

2.1 – O petróleo

Considerado por muitos como o “Ouro Negro”, o petróleo é um combustível líquido natural, extraído de jazidas subterrâneas das rochas sedimentares.

É responsável por mais de 50% da matriz energética mundial, está presente em quase tudo à nossa volta: é matéria-prima dos combustíveis utilizados nos meios de transportes, no gás de cozinha, nos cosméticos, fertilizantes, componentes eletrônicos, e muito mais (Cardoso,2004).

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro.

O petróleo é constituído, basicamente, por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos). Quando a mistura contém uma maior percentagem de moléculas pequenas seu estado físico é gasoso e quando a mistura contém moléculas maiores seu estado físico é líquido, nas condições normais de temperatura e pressão.

O petróleo contém centenas de compostos químicos, e separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida é praticamente impossível. O petróleo é normalmente separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. A Tabela 2.1 mostra as frações típicas que são obtidas do petróleo (Thomas, 2001).

Tabela 2.1 – Frações típicas do petróleo

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual Gás Liquefeito de Petróleo - GLP	- Até 40	C ₁ -C ₂ C ₃ - C ₄	Gás combustível Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial.
Gasolina	40 – 175	C ₅ - C ₁₀	Combustível de automóveis, solvente.
Querosene	175 – 235	C ₁₁ – C ₁₂	Iluminação, combustível de aviões a jato.
Gasóleo Leve	235 – 305	C ₁₃ – C ₁₇	Diesel, fornos.
Gasóleo Pesado	305 – 400	C ₁₈ – C ₂₅	Combustível, matéria-prima p/ lubrificantes.
Lubrificantes	400 – 510	C ₂₆ – C ₃₈	Óleos lubrificantes.
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈₊	Asfalto, piche, impermeabilizantes.

Fonte: (Thomas,2001).

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade apreciável de gás. Outros reservatórios, ainda, podem produzir somente gás.

A análise elementar do óleo cru típico indica alta percentagem de carbono e hidrogênio. Isto indica que seus principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros componentes aparecem sob a forma de composto orgânico que contém outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio. Metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos (Thomas,2001).

O petróleo é utilizado há cerca de 6000 anos por chineses e povos bíblicos para cozimento, iluminação e aquecimento, além de pavimentação de estradas, lubrificantes e até laxativos.

Foi descoberto por Samuel Klier que uma fração do petróleo (querosene) poderia ser utilizado como combustível iluminante, o que despertou a atenção de muitos pesquisadores sobre o tema, levando a buscar a produção de petróleo em escala industrial. Esta produção contribuiu para a substituição do óleo de baleia (Cardoso,2004).

Edwin Lawrentine Drake perfurou o primeiro poço em 1859, no estado da Pensilvânia (EUA), de 21 metros de profundidade à vazão de 20 barris por dia .

Em 1887, com a invenção de motores a explosão, outras frações do petróleo, que antes eram desprezadas, passaram a ter aplicação, como a gasolina e o diesel. Isto provocou vertiginoso crescimento na indústria do petróleo.

Com o passar do tempo, outras aplicações foram descobertas para as frações do petróleo, chegando às necessidades atuais, como parafina, gás natural, gás liquefeito de petróleo (GLP), produtos asfálticos, nafta petroquímica, querosene de aviação, solventes, óleos combustíveis, óleos lubrificantes, óleo diesel e gasolina de aviação, além dos produtos da petroquímica de 3ª geração, que substituiu o algodão, madeira, marfim, etc (Cardoso,2004).

2.2 – Caracterização do petróleo

O petróleo pode ser visto como fonte de energia ou até mesmo como um não combustível. Entre os derivados considerados não combustíveis, pode-se citar: lubrificantes, graxa, parafina, petroquímica, fertilizantes, solventes, asfalto, entre outros.

A qualidade do óleo é o que define o preço final do petróleo. E o que vai definir essa qualidade é o rendimento dos derivados e teor de contaminantes.

O petróleo é composto basicamente de hidrocarbonetos (90%): os alcanos (normais e ramificados), os naftênicos, aromáticos, asfaltenos e resinas. Há a categoria

dos nafteno-aromáticos, que são compostos pesados, sendo os mais comuns os compostos com 20 e 30 átomos de carbono (Feijó,2009).

Entretanto há também outros componentes, como compostos organo-metálicos, sais de ácidos orgânicos, H₂S , etc.

Na Tabela 2.2 observa-se alguns alcanos, naftênicos e aromáticos com algumas de suas características.

Tabela 2.2 – Caracterização de alguns alcanos, naftênicos e aromáticos

Nome	Fórmula	PF (°C)	PE (°C)	Estado físico (25°C / 1atm)	Derivado
Metano	CH ₄	-182,5	-161,6	Gasoso	Gás Natural
Etano	C ₂ H ₆	-183,2	-88,6	Gasoso	Petroquímica
Propano	C ₃ H ₈	-187,6	-42	Gasoso	GLP
n-Butano	C ₄ H ₁₀	-138,4	-0,5	Gasoso	GLP
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	-129,8	36,1	Líquido	Gasolina
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	-95	69	Líquido	Gasolina
n-Heptano	C ₇ H ₁₆	-90,6	98,4	Líquido	Gasolina
n-Octano	C ₈ H ₁₈	-57	125,5	Líquido	Gasolina
n-Nonano	C ₉ H ₂₀	-53	151	Líquido	Gasolina
n-Decano	C ₁₀ H ₂₂	-27,9	174,1	Líquido	Gasolina
n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	-26	196	Líquido	Gasolina
n-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	-9,6	216,2	Líquido	Gasolina
n-Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	-5	234	Líquido	QAV/Diesel
Ciclo-pentano	C ₅ H ₁₀	-94	49	Líquido	Gasolina
Ciclo-hexano	C ₆ H ₁₂	6,5	80,7	Líquido	Gasolina
Benzeno	C ₆ H ₆	5,5	80,1	Líquido	Solvente
Tolueno	C ₇ H ₈	-93	110,6	Líquido	Solvente
Xileno (orto)	C ₈ H ₁₀	-25	144	Líquido	Solvente

Fonte: (Feijó,2009)

Em qualquer petróleo encontra-se os mesmos tipos de hidrocarbonetos, o que vai variar é a composição. Essas composições diferenciadas é que determinam os diversos tipos de petróleo, o tipo de refino a ser utilizado e o rendimento de cada derivado.

Além dos próprios hidrocarbonetos, também encontram-se diversos tipos de contaminantes, que podem ser compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metálicos.

Dentre os compostos sulfurados, encontram-se o ácido sulfídrico (H₂S), dissulfeto de carbono (CS₂), sulfeto de carbonila (COS), mercaptans (RSH), sulfetos (RSR), dissulfetos (RSSR), polissulfetos (RSSSR), enxofre em anéis, etc. As principais

características, são corrosividade, toxidez, além de envenenarem o catalisador e produzirem SO_x por combustão (FEIJÓ, 2009).

Os compostos nitrogenados concentram-se mais nas frações mais pesadas do petróleo. Estão entre eles, a piridina, a quinolina, pirrol, etc. Tais compostos nitrogenados dão coloração a derivados por oxidação, envenenam catalisador, podem formar NO_x por combustão e depósitos.

Os compostos oxigenados também são normalmente encontrados em frações mais pesadas, tais como os ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas, etc. Provocam acidez no petróleo levando a corrosividade. Dão coloração, odor, formação de gomas a derivados por oxidação.

Os compostos metálicos estão presentes no petróleo como sais inorgânicos dissolvidos na água emulsionada ou como organo-metálicos. São os maiores envenenadores de catalisador e são contaminantes de derivados. Dentre os quais se destacam ferro, níquel, cobre, chumbo, arsênio, cobalto, sódio, níquel, vanádio, etc.

Na Tabela 2.3 mostra-se a classificação do petróleo em função de sua composição.

Tabela 2.3 – Classificação do petróleo em função da sua composição.

CLASSE	COMPOSIÇÃO	CARACTERÍSTICAS	LOCAIS QUE PRODUZEM
PARAFÍNICA	75% ou mais de parafinas	Óleos leves com densidade inferior que 0.85 e viscosidade baixa	Nordeste brasileiro
PARAFÍNICO-NAFTÊNICO	50-70% parafinas, >20% de naftênicos	Densidade e viscosidade maiores que os parafínicos, mas ainda são moderados	Bacia de Campos
NAFTÊNICA	> 70% de naftênicos	Enquadram-se um número muito pequeno com baixo teor de enxofre	Alguns da América do Sul, Rússia e Mar do Norte
AROMÁTICA INTERMEDIÁRIA	> 50% de hidrocarbonetos aromáticos	Óleos pesados com densidade maior que 0.85	Oriente Médio, África Ocidental, Venezuela, Califórnia e Mediterrâneo
AROMÁTICO-NAFTÊNICA	> 35% de naftênicos	Sofreram processo de biodegradação e são derivados dos parafínicos e parafínicos-naftênicos	África Ocidental
AROMÁTICO-ASFÁTICO	> 35% de asfaltenos e resinas	Biodegradação avançada com óleos viscosos e pesados	Canadá Ocidental, Venezuela e Sul da França

Fonte: (Feijó,2009)

Nota-se que as diferentes características do petróleo levam a diferentes meios de processamento, movimentação e utilização de derivados. O petróleo deve ser muito bem classificado para que sejam determinados os devidos tipos de processo. Além de definir tratamento, a classificação permite também avaliar o tipo de transporte e armazenamento a ser destinado para cada tipo de petróleo (FEIJÓ,2009).

2.3 – Processamento do petróleo

O processamento do petróleo pode ser dividido nas seguintes classes:

- Processos de separação
- Processos de conversão
- Processos de acabamento
- Processos complementares

2.3.1 – Processos de separação

- Destilação atmosférica
- Destilação a vácuo
- Fracionamento
- Desasfaltação
- Desaromatização
- Desparafinação

2.3.2 – Processos de conversão

- Reforma catalítica
- Craqueamento catalítico fluido
- Coqueamento retardado
- Alquilação
- Isomerização
- Hidrocraqueamento

2.3.3 – Processos de acabamento

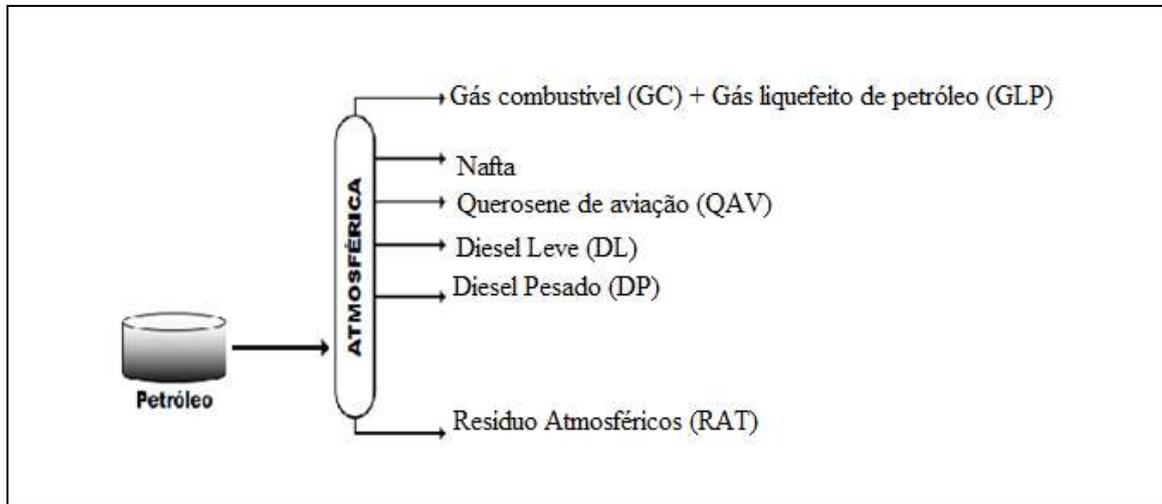
- Tratamento cáustico que regenera soda (remoção de sulfurados)
- Tratamento cáustico regenerativo – MEROX (remoção de sulfurados)
- DEA(dietanolamina) – remoção de H_2S e CO_2 , é regenerativo
- MEA(monoetanolamina)
- Bender
- Hidrotratamento

2.3.4 – Processos complementares

- Tratamento de água
- Geração de vapor
- Geração de energia elétrica
- Geração de Hidrogênio
- Tratamento de efluentes
- Tratamento de águas ácidas
- Recuperação de enxofre

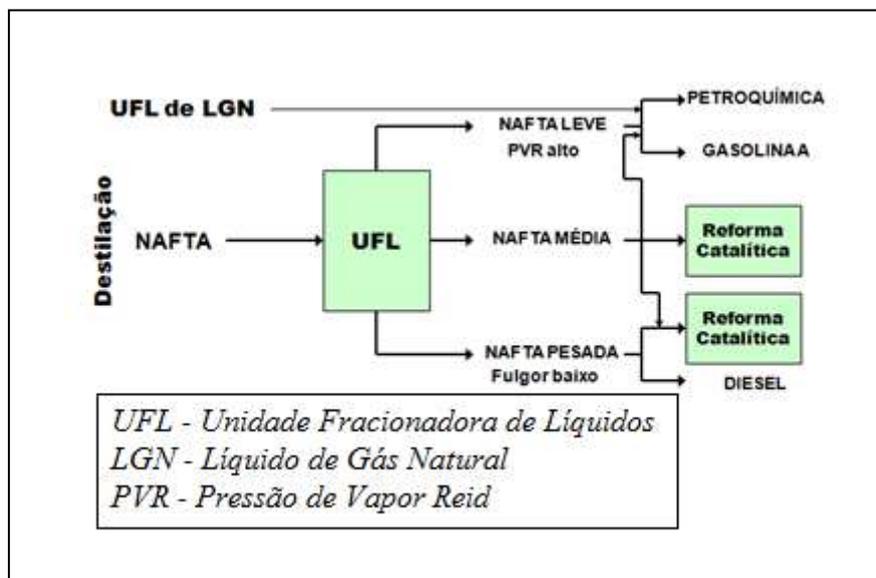
Mais adiante será detalhado cada processo dentro da Refinaria Duque de Caxias (Reduc).

Nas Figuras de 2.1 a 2.10 podem-se observar esquemas representativos de alguns desses processos:



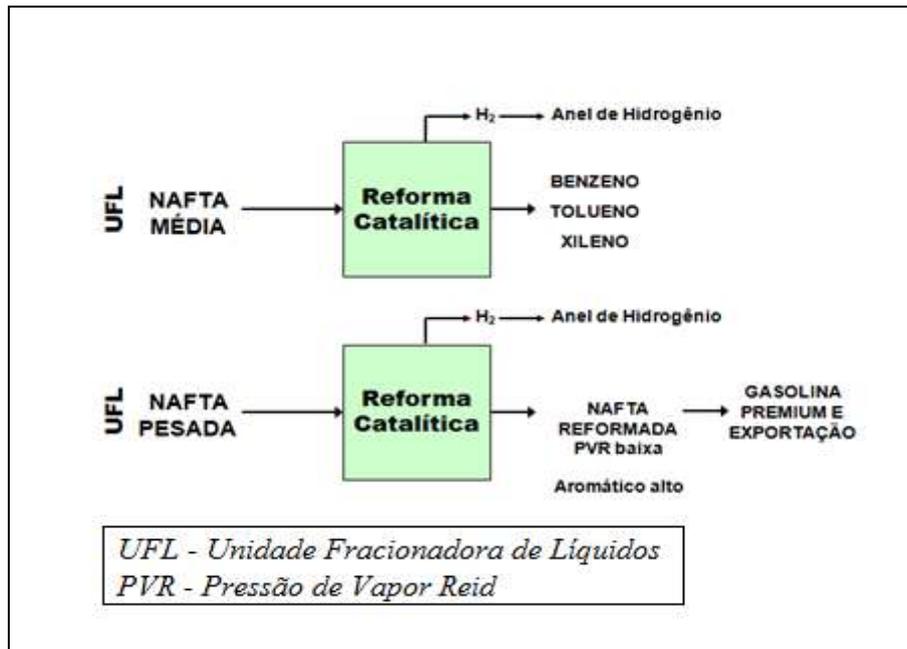
Fonte: (Feijó,2009)

Figura 2.1 – Esquema básico de destilação atmosférica



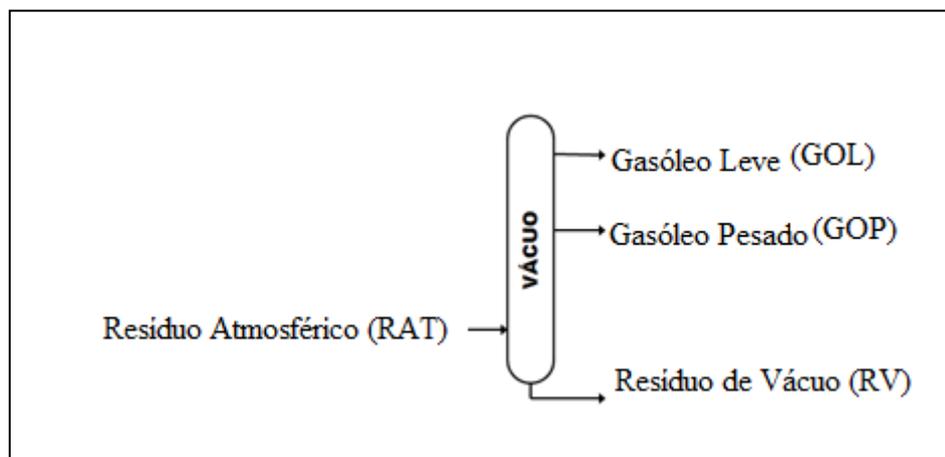
Fonte: (Feijó,2009)

Figura 2.2 – Esquema básico de destino da nafta gerada na destilação atmosférica



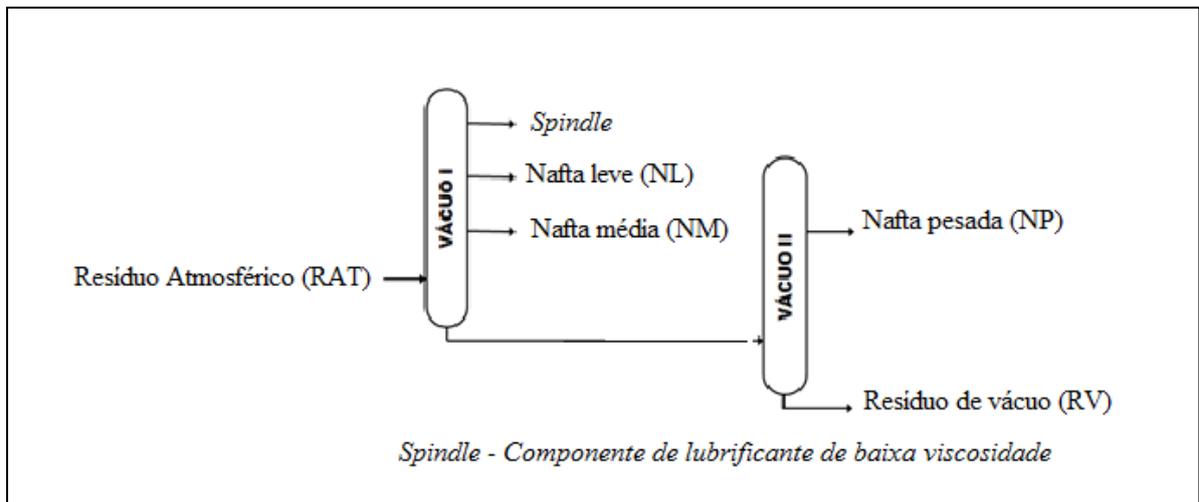
Fonte: (Feijó,2009)

Figura 2.3 – Esquema básico do processamento das Naftas Média e Pesada



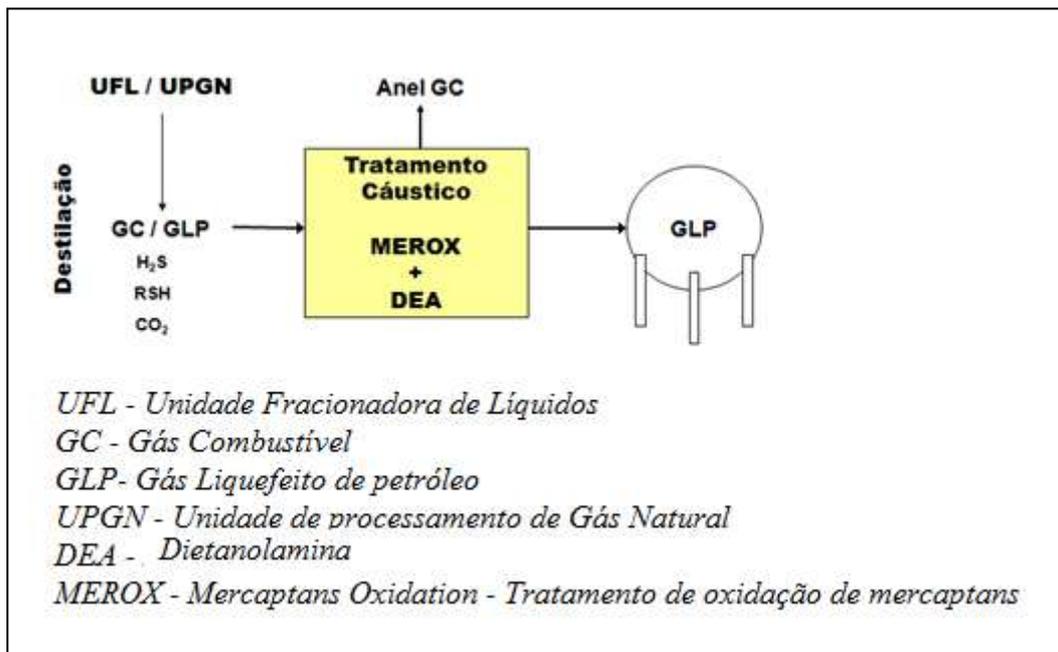
Fonte: (Feijó,2009)

Figura 2.4 – Esquema básico de destilação a vácuo de combustíveis



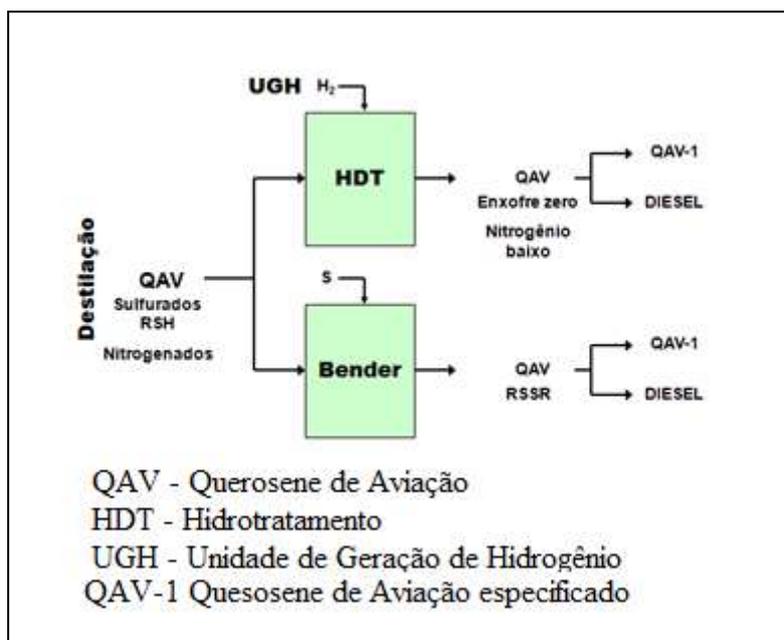
Fonte: (Feijó,2009)

Figura 2.5 - Esquema básico de destilação a vácuo de lubrificantes



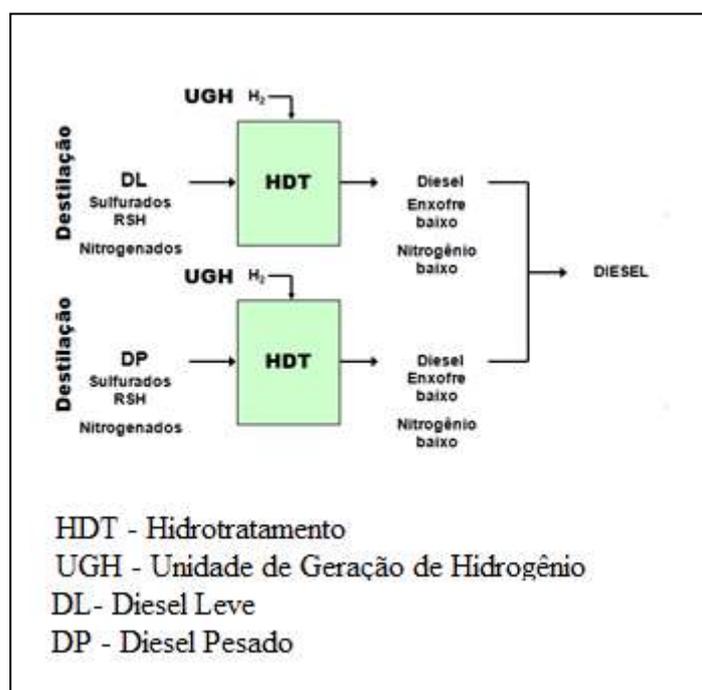
Fonte: (Feijó,2009)

Figura 2.6- Esquema básico de Tratamento de GLP



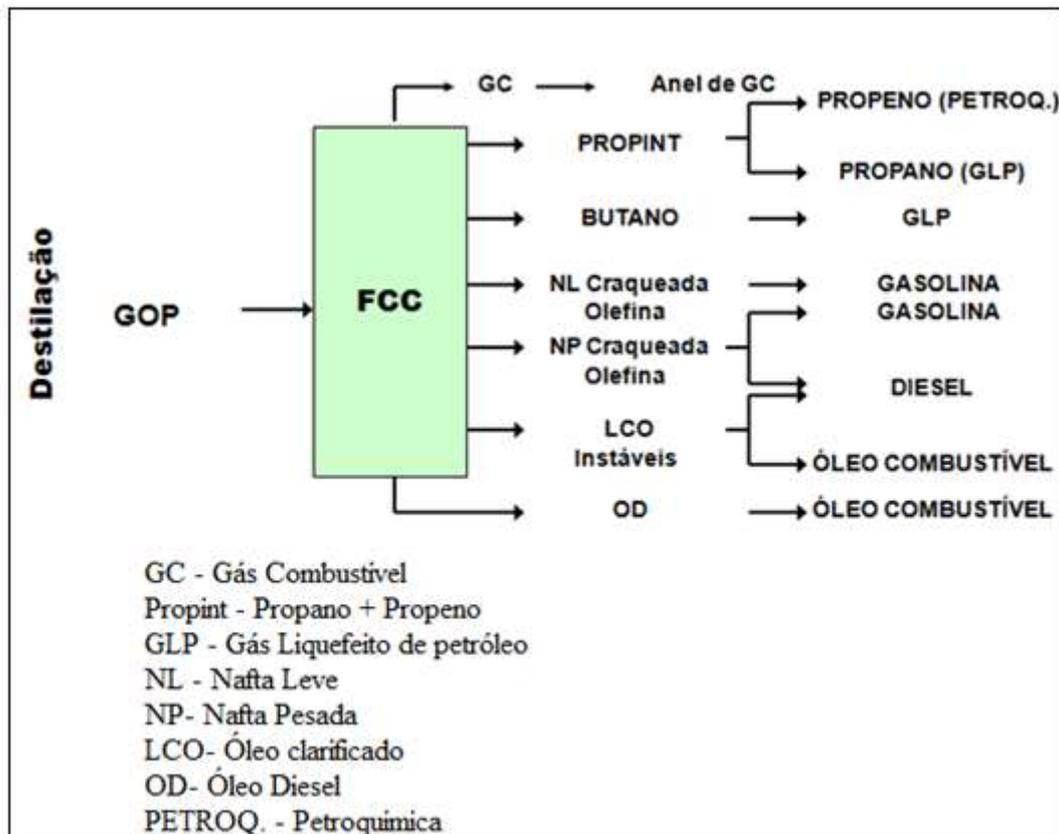
Fonte: (Feijó,2009)

Figura 2.7 – Esquema básico de Tratamento de Querosene de Aviação



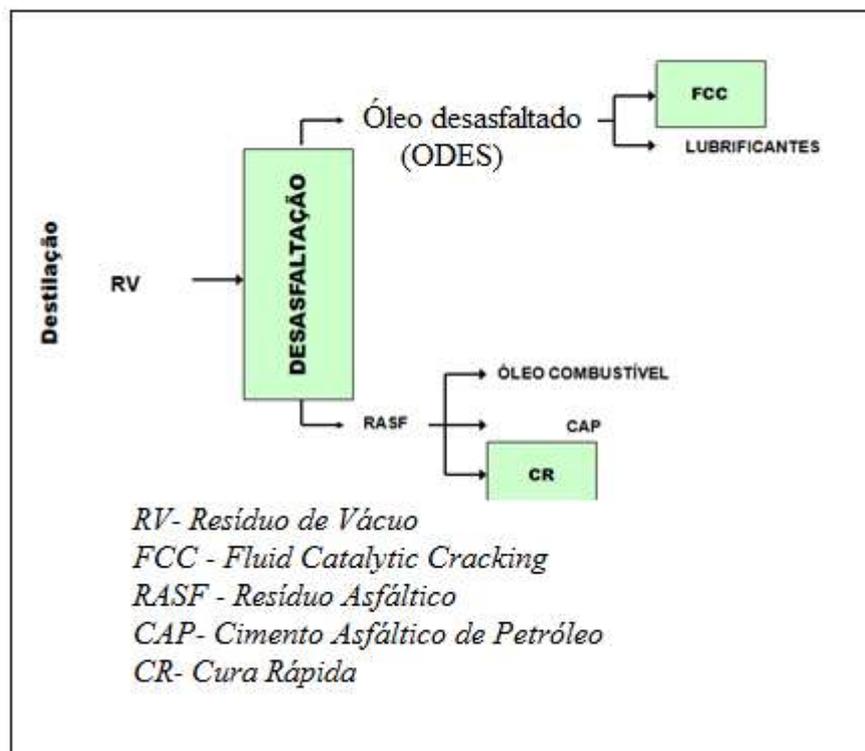
Fonte: (Feijó,2009)

Figura 2.8 – Esquema básico de Tratamento de Óleo Diesel



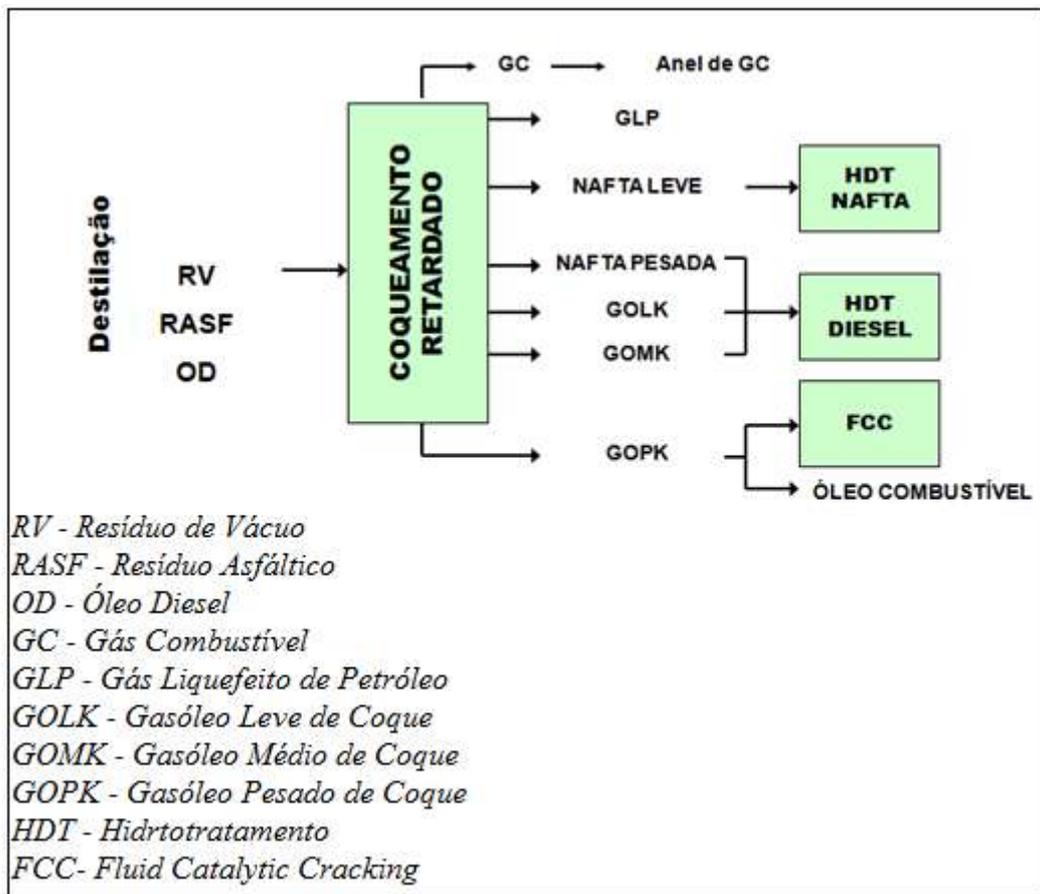
Fonte: (Feijó,2009)

Figura 2.9 – Esquema básico de Craqueamento Catalítico



Fonte: (Feijó,2009)

Figura 2.10 – Esquema básico de Desasfaltação



Fonte: (Feijó,2009)

Figura 2.11 – Esquema básico de coqueamento

2.4 – Ensaio de caracterização

São feitos também diversos ensaios para caracterização do petróleo e seus derivados. Dentre os quais lista-se a seguir os principais grupos de análises:

- Volatilidade
- Combustão
- Escoamento
- Estabilidade
- Poluição
- Corrosão

Além desses há outros testes também realizados, que são:

- Índice de separação da água modificado -WSIM (querosene de aviação- QAV)

- Lubricidade (querosene de aviação - QAV e diesel)
- Resíduo de carbono – Conradson-Ramsbotton (querosene de aviação -QAV, diesel e óleo combustível)
- Teor de cinzas (diesel e óleo combustível)
- Cor Saybolt (gasolina, querosene de aviação -QAV e diesel)
- Penetração (cimento asfáltico de petróleo -CAP)
- Ponto de amolecimento (cimento asfáltico de petróleo -CAP)
- Índice de suscetibilidade térmica (cimento asfáltico de petróleo- CAP)
- Ductibilidade – (cimento asfáltico de petróleo –CAP)

2.4.1 – Volatilidade

Os ensaios que caracterizam a volatilidade são:

- Intemperismo
- Destilação ASTM
- PVR (Pressão de Vapor Reid)
- Ponto de Fulgor

2.4.1.1 – Intemperismo

O intemperismo é um ensaio realizado para gás liquefeito de petróleo (GLP) , propano e butano. É definido como a temperatura de vaporização de 95% do produto à pressão atmosférica. Serve para indicar o teor de hidrocarbonetos mais pesados, pois sabe-se que quanto mais pesado é o GLP pior é a queima e maior geração de fuligem.

2.4.1.2 – Destilação ASTM

É um ensaio realizado para Nafta Petroquímica, gasolina, querosene de aviação (QAV) e diesel. É o conjunto dos pontos de ebulição correspondente aos componentes da mistura. Constitui a curva de destilação do produto, que é formada pelo ponto inicial, final e intermediário de ebulição.

2.4.1.3 – PVR

Pressão de Vapor *Reid* ou PVR é um ensaio realizado para gasolina e gás liquefeito de petróleo (GLP). É definida como a pressão em que numa dada temperatura, inicia-se a vaporização de uma substância. Serve para indicar a presença relativa de produtos leves, avalia emissões atmosféricas e segurança.

2.4.1.4 – Ponto de Fulgor

É um ensaio realizado para querosene de aviação (QAV), diesel, óleo combustível, asfalto e lubrificante. É a menor temperatura capaz de inflamar momentaneamente a partir de uma centelha. Está relacionado ao teor de leve (limite inferior de explosividade). Serve também para avaliar emissões atmosféricas e segurança.

2.4.2 – Combustão

Entre os ensaios que caracterizam a combustão estão:

- Número de Octano (gasolina)
- Ponto de Fuligem (querosene de aviação - QAV)
- Número de Cetano (diesel)
- Poder calorífico (gás liquefeito de petróleo- GLP, óleo combustível)

2.4.2.1 – Número de Octano

É definido como a qualidade anti-detonante de um combustível de uso em motor de ignição por centelha. É a queima equivalente a uma mistura de iso-octano com n-heptano, percebida pela mesma intensidade sonora de detonação. O ensaio ocorre em um motor padrão sob condições operacionais definidas. São 2 os tipos de ensaios : RON (método pesquisa) e MON (método motor), bem como o IAD (Índice anti-detonante). Como exemplo, sabe-se que esse índice decresce da seguinte maneira nos compostos a seguir: aromático>ramificado>olefina>naftênico> n-parafínico.

2.4.2.2 – Ponto de fuligem

É a altura máxima da chama em milímetros sem fuligem. Sabe-se que esse ensaio se comporta para parafínicos, naftênicos e aromáticos da seguinte maneira: parafínicos>naftênicos>aromáticos.

2.4.2.3 – Número de cetano

Representa a qualidade de ignição do combustível de ciclo Diesel. É definido como a percentagem de n-hexadecano em mistura com α -metil-naftaleno equivalente à qualidade da amostra. Pode ser medido pelo IC (índice de cetano). Tem-se que parafínicos>naftênicos>aromáticos.

2.4.2.4 – Poder calorífico

É a entalpia (calor de reação) da reação de combustão de uma unidade de massa da substância. Há o poder calorífico superior e poder calorífico inferior. Define a quantidade de energia disponível no combustível. Para querosene de aviação (QAV), serve para definir a autonomia de vôo da aeronave. É um ensaio muito influenciado pela geração de água na queima (maior teor de hidrogênio, maior poder calorífico). Esse ensaio é obtido por bomba calorimétrica ou por correlação.

2.4.3 – Escoamento

Entre os ensaios que caracterizam o escoamento estão:

- Ponto de congelamento (querosene de aviação - QAV)
- Ponto de névoa (Diesel EPM – Especial para Marinha)
- Ponto de entupimento (Diesel)
- Ponto de fluidez (Diesel e Óleo Combustível)
- Viscosidade absoluta e cinemática (querosene de aviação - QAV, Diesel e Óleo Combustível)

2.4.3.1 – Ponto de congelamento

É a temperatura na qual desaparece o último cristal de hidrocarboneto da amostra por aquecimento, sob constante agitação. É usado para querosene de aviação (QAV) pela característica de precisão e representatividade. É muito influenciado pela presença de hidrocarbonetos parafínicos.

2.4.3.2 – Ponto de névoa

Temperatura na qual aparece o primeiro cristal de hidrocarboneto da amostra por resfriamento, ocorrendo turvação. Identifica dificuldade de escoamento a frio do combustível no motor. Esta análise é para diesel especial para Marinha (EPM) e também é influenciada por hidrocarbonetos parafínicos.

2.4.3.3 – Ponto de entupimento

Temperatura na qual aparecem cristais de hidrocarbonetos suficientes para obstruir um filtro padronizado, cessando o escoamento do produto. Identifica dificuldade de escoamento a frio do combustível para o motor e também é influenciado pela presença de hidrocarbonetos parafínicos.

2.4.3.4 – Ponto de fluidez

É a menor temperatura na qual a amostra ainda flui quando o recipiente é colocado em posição horizontal. É aplicado a combustíveis escuros. É uma análise utilizada também no diesel especial para Marinha (EPM). Também influenciado pela presença de hidrocarbonetos parafínicos.

2.4.3.5 – Viscosidade absoluta e cinemática

Viscosidade absoluta é a resistência do fluido ao escoamento e viscosidade cinemática é o quociente da viscosidade absoluta sobre a massa específica. Esse teste indica a facilidade de atomização ou nebulização. Se a viscosidade é baixa, pulveriza demais e se a viscosidade é alta, provoca dispersão.

2.4.4 – Estabilidade

Entre os ensaios realizados estão:

- Goma atual (gasolina e querosene de aviação-QAV)
- Período de Indução (gasolina)
- Goma potencial (gasolina e querosene de aviação-QAV)
- Estabilidade térmica - JFTOT (querosene de aviação-QAV)
- Estabilidade à oxidação

2.4.4.1 – Goma atual

É o resíduo da evaporação da amostra insolúvel em n-heptano. Esse ensaio indica a quantidade de polímeros pastosos, formadas por oxidação de compostos olefínicos. Esses polímeros provocam formação de depósitos na câmara de combustão e entupimento de filtros.

2.4.4.2 – Período de Indução

É o tempo necessário para que um recipiente pressurizado com uma amostra em contato com oxigênio perca pressão. Esse ensaio indica potencial formação de goma durante estocagem e também indica quantidade de compostos olefínicos existentes no produto.

2.4.4.3 – Goma Potencial

É a soma da goma solúvel e insolúvel e material precipitado obtido a partir de amostra envelhecida em presença de oxigênio. Esse ensaio indica a potencial formação de goma durante estocagem e também a quantidade de compostos olefínicos existentes no produto.

2.4.4.4 – Estabilidade Térmica JFTOT

É a medida indireta da estabilidade térmica do combustível, quando sujeito a oxidação a altas temperaturas. Essa oxidação leva à formação de depósitos e obstrução de filtro padronizado. Quando há a presença de metais e nitrogenados, há o favorecimento da degradação térmica.

2.4.4.5 – Estabilidade à oxidação

Esse teste indica a tendência do combustível de formar depósito durante estocagem. A amostra é envelhecida e mede-se o teor de insolúveis formados. Mede-se também a cor final e a variação da cor.

2.4.5 – Poluição e corrosão

Os principais ensaios são:

- Teor de enxofre total (gasolina, gás liquefeito de petróleo-GLP, nafta, querosene de aviação-QAV, diesel e óleo combustível)
- Teor de enxofre mercaptídico (querosene de aviação-QAV)
- Corrosividade ao cobre (gás liquefeito de petróleo- GLP, gasolina, querosene de aviação-QAV, diesel e lubrificante)
- Corrosividade à prata (querosene de aviação-QAV)

2.4.5.1 – Teor de enxofre total

É o teor orgânico e inorgânico que se transforma em SO₂ e SO₃ por combustão. É obtido por queima da amostra em sistema fechado e o objetivo é medir toxidez e corrosividade.

2.4.5.2 – Teor de enxofre mercaptídico

Esse tipo de enxofre provoca ataque a elastômeros de vedação em aeronaves. Essa análise é feita por método potenciométrico ou ensaio *doctor*.

2.4.5.3 – Corrosividade ao cobre

A corrosividade é provocada por presença de H₂S e/ou enxofre elementar. Há um risco de desgaste de peças metálicas de equipamentos. Nesse ensaio, uma lâmina de cobre é imersa na amostra a temperatura e tempo definidos.

2.4.5.4 – Corrosividade à prata

Essa corrosividade é provocada por presença de H₂S e/ou enxofre elementar. Esse teste é realizado para QAV porque este é usado para aviação militar, cuja turbina tem metais nobres. Para esse teste, uma lâmina de prata é imersa na amostra a temperatura e tempo definidos.

2.4.6 – Índice de separação da água modificado

Teste que indica a facilidade de separação da água. É necessário quando a temperatura de armazenamento é muito diferente da temperatura de utilização do produto. A água presente no QAV pode decantar e congelar no tanque da aeronave, causando problemas. A água separada também pode ser fonte de desenvolvimento de microorganismos. Na análise, a amostra é misturada com a água e mede-se a turbidez. Quanto mais turvo, menor a tolerância.

2.4.7 – Lubricidade

Esse teste indica a capacidade do combustível de ter características lubrificantes. Quanto menor a lubricidade, menor o desgaste do motor. Produtos hidrotratados têm

alta lubricidade. A análise consiste em submeter uma esfera a um atrito com outro metal dentro de um banho do produto. Quanto menor o desgaste, menor a lubricidade.

2.4.8 – Resíduo de carbono

Consiste em resíduo remanescente após evaporação e combustão. Esse teste indica a quantidade de partículas de coque, asfaltenos e cinzas existentes e que dificilmente queimam. Essas partículas formam depósito nas paredes da câmara de combustão.

2.4.9 – Teor de Cinzas

As cinzas podem ser compostos de Si, Fe, Na, Va. Podem ser sólidos muito abrasivos.

2.4.10 – Cor Saybolt

O teste indica contaminação com produtos mais pesados e a presença de compostos instáveis de fácil oxidação. Para o querosene de aviação (QAV) faz-se também o Delta cor, indicando o potencial de degradação.

2.4.11 – Penetração

É a profundidade alcançada por uma agulha ao penetrar uma amostra de asfalto. É usado para avaliar a consistência do CAP. Quanto maior a penetração, menor a consistência.

2.4.12 – Ponto de amolecimento

É a temperatura na qual o CAP começa a fluir. Indica o comportamento do CAP após aplicação e a tendência de formar sulcos no pavimento. Conhecendo as condições climáticas do local da aplicação, sabe-se se determinado CAP é recomendado ou não.

2.4.13 – Índice de suscetibilidade térmica

Esse teste indica o comportamento do CAP em uma faixa de temperatura na qual não se torne duro e quebradiço. Conhecendo as condições climáticas do local da aplicação, sabe-se se determinado CAP é recomendado ou não.

2.4.14 - Ductibilidade

É a capacidade de alongamento do CAP sem que haja ruptura quando submetido a esforço de tração. Indica a capacidade de carga que o CAP pode ser submetido no pavimento (Feijó,2009;Minadeo,2002).

Capítulo 3 – A Refinaria Duque de Caxias – REDUC

3.1 – Introdução

A mais completa refinaria do sistema Petrobras foi inaugurada, em 1961, com apenas seis unidades, além da casa de força. No início da década de 70, recebeu a primeira planta de lubrificantes. Em 1979, já estava em funcionamento o segundo conjunto de lubrificantes e parafinas, com seis novas unidades. A década de 80 marcou a chegada do gás natural. Já na última década do século passado, foram instaladas as unidades com foco na qualidade e diversificação dos produtos e de proteção ao meio-ambiente, como a unidade de hidrotreamento de querosene de aviação (QAV) e diesel e outra para a recuperação de enxofre. O processo de modernização continua e entre seus mais novos empreendimentos está a implementação da unidade de coqueamento retardado. Esse crescimento contínuo é o que possibilita que a REDUC esteja hoje com mais de 52 produtos no mercado.

A Reduc está localizada a 30 km do centro da cidade do Rio de Janeiro e ocupa uma área de 13 km² às margens da Baía de Guanabara no município de Duque de Caxias. A Reduc abastece todo o Estado do Rio de Janeiro e seus municípios, parte de Minas Gerais e, por cabotagem (navios), o mercado dos Estados do Espírito Santo e do Rio Grande do Sul. Também exporta produtos para os EUA, Peru, Uruguai, Argentina, Chile e Colômbia. A refinaria é também responsável pelo fornecimento de matéria-prima e utilidades para indústrias petroquímicas instaladas à sua volta (Castilho,2004).

3.2 – Unidades de Processo

A Reduc possui 40 unidades de processo, assim dispostas:

- Três Unidades de Destilação Atmosférica e a Vácuo – PRODUTOS – gás liquefeito de petróleo (GLP), Nafta, Querosene, Óleo Diesel, Destilados (carga para Lubrificantes), Óleo Combustível
- Uma unidade de Craqueamento Catalítico – PRODUTOS – Propeno intermediário, gás liquefeito de petróleo (GLP), Gasolina, Diluentes
- Duas unidades de Tratamento Cáustico – PRODUTOS – gás liquefeito de petróleo (GLP), Nafta
- Uma unidade de Tratamento Bender – PRODUTOS – querosene de aviação (QAV)
- Duas unidades de Tratamento de Águas Ácidas
- Uma unidade de recebimento e distribuição de Gás Natural – PRODUTO – Gás Natural
- Duas unidades de Hidrotreamento de querosene de aviação (QAV) e Óleo Diesel – PRODUTO – querosene de aviação (QAV), Óleo Diesel
- Duas unidades de Desasfaltação a Propano – PRODUTOS – Óleo Desasfaltado, Asfalto
- Uma unidade de Pré-fracionamento – PRODUTO – Nafta
- Uma unidade de Reforma Catalítica – PRODUTO – Nafta Reformada

- Três Unidades de Geração de Hidrogênio – PRODUTO – Hidrogênio
- Duas unidades de Extração de Aromáticos – PRODUTOS – Refinados, Extratos Aromáticos
- Duas unidades de Extração de Parafinas – PRODUTOS – Óleos Desparafinados
- Uma unidade de Hidrogenação de Óleos Lubrificantes – PRODUTOS – Óleos Lubrificantes Básicos
- Uma unidade de Desoleificação de Parafinas – PRODUTOS – Parafinas Desoleificadas
- Uma unidade de Hidrotratamento de Parafinas – PRODUTOS – Parafinas Acabadas
- Duas Plantas de Gás Natural – PRODUTOS – Gás Natural, gás liquefeito de petróleo (GLP) , Nafta
- Uma unidade de Propeno – PRODUTO – Propeno
- Duas unidades de Recuperação de Enxofre (URE) – PRODUTO – Enxofre
- Uma unidade de Fracionamento de Líquido (UFL)- PRODUTOS – Etano, Propano
- Uma unidade de Remoção de Gás Ácido com DEA (dietanolamina)
- Uma unidade de Remoção de Gás Ácido com MEA (monoetanolamina)
- Quatro unidades do complexo de Coqueamento Retardado

Os processos de Refino podem ser grosseiramente divididos em quatro grandes grupos: Destilação do petróleo, Craqueamento Catalítico, Processos Especiais e URE (Unidade de Recuperação de Enxofre) e Tratamento de Derivados (Castilho,2004).

3.2.1 – Destilação do petróleo

São designadas unidades de destilação de petróleo as instalações onde se separam as diversas frações que compõem o petróleo cru através de destilação. De uma forma geral, pode-se ter, dependendo da unidade, os seguintes tipos de torre:

- Torre de pré-fracionamento ou pré-flash;
- Torre de destilação atmosférica;
- Torre de destilação a vácuo;
- Torre debutanizadora de nafta;
- Torre de fracionamento de nafta;
- Torre de retificação ou retificadora.

Embora cada uma das torres possa ter finalidade distinta, os princípios básicos do processo de destilação são os mesmos para todas. Como a destilação é um processo físico, não se espera modificação das propriedades físicas dos componentes, pois o sistema é operado de forma a não ocorrer reações químicas. Mas como as temperaturas são bem elevadas, nem sempre o craqueamento térmico é evitado.

Dependendo da capacidade de processamento para a qual foi projetada a unidade e do esquema previsto de refino, uma unidade de destilação de petróleo pode apresentar várias etapas de fracionamento do óleo cru, ou seja, várias colunas de destilação.

3.2.1.1 – Torre de pré-fracionamento

A instalação dessa torre é prevista quando se deseja projetar uma unidade de grande capacidade, ou ampliar uma unidade de destilação existente.

Essa torre retira do petróleo, pelo topo e no estado líquido, os cortes mais leves (gás liquefeito de petróleo- GLP e nafta leve), operando na zona de *flash* com pressão absoluta na faixa de 230 a 363kPa, dependendo do petróleo a ser processado, ou seja, do teor de leves presentes. Do fundo da torre sai o petróleo pré-vaporizado que será, então, carga da torre atmosférica.

3.2.1.2 – Torre de destilação atmosférica

Também conhecida como torre de *topping*, é a principal torre da unidade. É dela que se retira a maioria dos produtos de petróleo. Esse tipo de torre opera com pressão próxima da pressão atmosférica. Quando a unidade tem torre de pré-flash, as pressões da torre atmosférica são mais baixas, podendo até operar sob ligeiro vácuo no tambor de topo.

Nas torres com e sem pré-*flash* usa-se o seguinte processo:

- A carga entra na torre parcialmente vaporizada (cerca de 60%) na região conhecida como “zona de *flash*” ou “zona de vaporização”;
- A parte líquida, que contém principalmente as frações mais pesadas, irá para o fundo da torre;
- A parte vaporizada subirá na torre;
- A região da torre que fica abaixo da zona de flash é chamada de “seção de esgotamento”;
- A região da torre que fica acima da zona de flash chama-se seção de “enriquecimento”, “fracionamento” ou de “absorção”.

3.2.1.3 – Torre de destilação a vácuo

O resíduo atmosférico proveniente do fundo da torre atmosférica é bombeado para o forno, onde é aquecido até a temperatura necessária para que se tenha, à pressão de operação da torre, a vaporização de todo o gasóleo contido na carga.

As torres de destilação a vácuo dentro do esquema de produção de combustíveis são normalmente projetadas sem a preocupação de fracionamento entre os cortes retirados nessa torre, ou seja, o gasóleo leve (GOL) e o gasóleo pesado (GOP).

O perfil de pressão admitido para a torre de vácuo requer o estabelecimento do tipo de destilação a vácuo que será feito, ou seja, vácuo seco ou úmido. O vácuo é dito úmido quando se utiliza a injeção de vapor d’água para redução da pressão parcial de hidrocarbonetos. Essa adição de vapor d’água é feita num certo ponto das serpentinas do forno de vácuo e no fundo da torre de vácuo, ou até mesmo na zona de *flash*.

3.2.1.4 – Torre debutanizadora de nafta

Esta torre tem como objetivo retirar da carga (nafta leve não estabilizada) o máximo de gás liquefeito de petróleo (GLP) possível. Também é chamada de “torre estabilizadora de nafta” quando se deseja corrigir a PVR (pressão de vapor Reid) da nafta leve, retirando da carga parte do GLP na quantidade necessária para o acerto da PVR. A maximização de GLP é prioritária em relação à produção de gasolina, tanto pela redução do consumo de gasolina como pelo consumo crescente de GLP, daí a importância da operação de debutanização sobre a estabilização.

3.2.1.5 – Torre de fracionamento de nafta

Esta torre é usada quando se deseja produzir uma nafta com menor faixa de destilação para ser a matéria-prima de indústrias petroquímicas ou companhias produtoras de gás encanado (“gás de rua”). Nesse caso, a nafta leve é fracionada em duas outras naftas, sendo a mais pesada chamada de nafta intermediária.

3.2.1.6 – Torre de retificação

Além das torres mencionadas, em todas as unidades de destilação de óleo cru, existem torres de retificação (*strippers*) cuja finalidade é remover dos cortes laterais produzidos na torre atmosférica as frações mais leves, que são arrastadas quando os cortes são retirados da torre, além de devolver essas frações à torre principal junto com o vapor d’água utilizado para este fim (PETROBRAS,2003a).

3.2.2 – Craqueamento catalítico

Craqueamento catalítico ou FCC (*fluid catalytic cracking*), como é mais conhecido, é um processo consagrado, não só porque através dele se conseguiu, de forma eficaz, ajustar a produção de derivados em função das necessidades do mercado, como também por ter agregado valor a frações residuais, transformando-as em frações nobres e aumentando, assim, o retorno financeiro das refinarias. O processo FCC, portanto, alia grande flexibilidade operacional e extraordinária rentabilidade.

O craqueamento catalítico é um processo de refino que visa o aumento da produção de gasolina e GLP (gás liquefeito de petróleo) através da conversão de cortes pesados provenientes da destilação do petróleo (gásóleo e resíduos) em frações mais leves. É um processo largamente utilizado em todo o mundo, pois em vários países a demanda de gasolina é superior à dos óleos combustíveis. O craqueamento catalítico suplementa a produção de gasolina e GLP, corrigindo a diferença entre a quantidade obtida diretamente do petróleo e a requerida pela refinaria de modo a atender ao mercado em sua área de influência.

Inicialmente, os processos de craqueamento eram térmicos, porém com o crescente desenvolvimento na área de catálise, os processos passaram a utilizar a versão catalítica em leitos fixo, móvel ou fluidizado. Esta última concepção evoluiu de forma notável até atingir o estágio atual onde o craqueamento catalítico fluido (FCC) é praticamente imprescindível às refinarias modernas (PETROBRAS,2003b).

3.2.3 – Processos especiais e URE (Unidade de Recuperação de Enxofre)

Visando adequar os produtos da destilação às necessidades do mercado, outros processos de conversão e de tratamento são utilizados nas refinarias. Alguns se destinam à conversão de produtos pesados e, conseqüentemente, menos nobres em produtos com maior valor de mercado. Outros são processos de tratamento, tanto por via química quanto por via física. Notam-se também processos periféricos de geração de produtos intermediários necessários aos processos de conversão e a recuperação de produtos indesejáveis, transformando-os em produtos de aplicação no mercado.

A seguir listam-se alguns desses processos especiais.

3.2.3.1 – Coqueamento retardado

Os processos térmicos de conversão, utilizados nas refinarias de petróleo, podem ser definidos como aqueles em que frações pesadas do petróleo são convertidas em produtos mais leves por meio de ação conjugada de temperatura e pressão.

O coqueamento retardado está entre esses processos. É baseado na quebra de cadeias pesadas de hidrocarbonetos quando sujeitas a condições severas de aquecimento, gerando moléculas mais leves. Paralelamente, uma parte da carga é convertida em coque.

O coqueamento retardado é um processo moderno. Sua finalidade é a produção de gasóleos para carga de FCC. O coque formado nas reações de decomposição é recuperado, sendo esse um dos principais fatores que tornam o processo econômico. Para competir com o coqueamento retardado existe o coqueamento fluido, desenvolvido pela Exxon.

Esse processo serve para obtenção de coque a partir de uma grande variedade de cargas. Normalmente, cru reduzido, resíduo de vácuo, óleo decantado, alcatrão de craqueamento térmico e respectivas misturas. Essa unidade produz ainda gás combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta e gasóleo para FCC.

A principal aplicação do coque consiste em sua utilização como eletrodo na produção do alumínio. Para cada quilo de alumínio produzido, consome-se em média 0,4kg de coque calcinado e grafitizado.

O coque é também utilizado na produção de abrasivos, de titânio, de carburetos, nos eletrodos de fornos elétricos de siderurgia, na carbonetação de ferro e do aço, como combustível, como agente redutor e, em misturas com carvão-de-pedra, na produção de coque siderúrgico, entre outros usos (PETROBRAS,2003c).

Em termos gerais, é possível afirmar que há quatro tipos de coque:

- **O coque esponja grau combustível**
- **O coque esponja grau anodo**
- **O coque agulha**

➤ O coque *shot coke*

Esse processo será mais bem detalhado mais adiante.

3.2.3.2 – Hidrorrefino

Configurações de refino voltadas para a produção de diesel e de outros produtos de alta qualidade utilizam usualmente os processos de hidrorrefino catalítico. As correntes que compõem o diesel são tratadas nas unidades de HCC (hidrocraqueamento catalítico severo), de MHC (hidrocraqueamento catalítico brando) e de hidrotratamento catalítico. Basicamente, os processos de hidrotratamento (HDT) são os de hidrodessulfurização (HDS), de hidrodessaromatização (HDA) e de hidrodessnitrogenação (HDN).

Esses processos “hidro” são aqueles em que as frações de petróleo são submetidas a altas temperaturas em equipamentos contendo catalisadores químicos e uma atmosfera rica em hidrogênio.

Em termos gerais, o hidrorrefino promove a dessulfurização catalítica de produtos pesados do petróleo, tais como: o gasóleo (carga para craqueamento catalítico) e a produção de destilados médios e leves como naftas, querosene de aviação e correntes que compõem o diesel.

Os processos de HCC, MHC e HDT demandam grandes quantidades de hidrogênio e são bastante utilizados no mundo inteiro e, em especial, nos países mais desenvolvidos. No entanto, são processos de custo elevado, tanto em investimento, quanto em custeio. Com as reduzidas margens de refino hoje praticadas, um investimento nessa área tem que ser bem planejado e a sociedade deve estar disposta a pagar pelos benefícios advindos. O grande diferencial para o diesel é que esses processos resolvem, simultaneamente, os problemas de teor de enxofre e de emissão de particulados.

3.2.3.3 – Unidade de geração de hidrogênio

As modernas refinarias precisam do hidrogênio para processos de hidrotratamento e de hidrocraqueamento, com o objetivo de produzir derivados mais nobres e de melhor qualidade a partir de cargas residuais. Muitas refinarias produzem uma quantidade de hidrogênio suficiente para pequenas unidades de hidrotratamento, utilizando o gás residual oriundo da operação de reforma catalítica da nafta (produção de gasolina de alta octanagem ou aromáticos). Entretanto, ocorre que nem todas as refinarias dispõem de reforma catalítica ou, se dispõem, nem sempre o gás produzido é suficiente para a demanda, principalmente se as unidades de hidrotratamento e/ou hidrocraqueamento são de grande porte.

Essa quantidade a mais de hidrogênio pode ser obtida por meio de dois processos:

- Oxidação parcial de frações pesadas (óleo combustível, por exemplo);

- Reforma com vapor de frações leves (gás natural, gás combustível, gás liquefeito e nafta).

3.2.3.4 – Tratamento de águas ácidas

Uma unidade de águas ácidas tem como finalidade reduzir os contaminantes presentes na água residual a níveis que possibilitem a sua reutilização nas unidades de processo e também seu descarte sem impactar o meio ambiente (Petrobras,2003c).

A carga da unidade é composta das águas provenientes da unidade de craqueamento catalítico de resíduo, da unidade de coqueamento retardado e do sistema de lavagem de gás liquefeito de petróleo (GLP) a montante da unidade de tratamento DEA (dietanolamina).

3.2.3.5 – Unidade de tratamento de gás residual

Unidades de tratamento de gás residual são unidades por onde devem passar os gases residuais das UREs (Unidades de Recuperação de Enxofre) que contêm algum enxofre ainda passível de ser recuperado. Essa unidade transforma toda a espécie de enxofre desses gases residuais em H₂S através de um processo de redução e recupera esse H₂S em um processo de absorção, utilizando uma amina. O H₂S recuperado retorna para a URE onde é transformado em enxofre elementar. O gás após ser tratado sofre um processo de combustão controlada para ser liberado para a atmosfera.

A exigência desse processo se deve aos aspectos de controle de emissões, objetivando a preservação do meio ambiente. A atividade em conjunto das UREs e da unidade de tratamento de gás residual produz uma recuperação de até 99,5% de enxofre.

3.2.3.6 – Unidade de recuperação de enxofre – URE

A unidade de recuperação de enxofre (URE) é uma continuação natural do tratamento DEA. Este tratamento retira o H₂S do gás combustível e do GLP, produzindo uma corrente de gás ácido. Tal corrente, cujo teor de H₂S é elevado, da ordem de 90% em volume, pode ter dois destinos: queima no *flare* químico da refinaria ou, então, a utilização como carga para a unidade de recuperação de enxofre. A URE também pode receber gás ácido de outras unidades, tais como hidrotreatamento, hicrocraqueamento, reforma catalítica, coqueamento retardado, entre outras.

A produção de enxofre é conseguida por meio da oxidação parcial do H₂S contido no gás ácido, através do processo Claus, conforme as reações representadas pelas equações 3.1 e 3.2.



Para que a máxima produção de enxofre possa ser obtida, é importante que a vazão de ar necessária à primeira reação seja estequiometricamente controlada. Globalmente, as reações são bastante exotérmicas e o calor liberado é aproveitado para a geração de vapor d'água de média pressão (Petrobras,2003c).

3.2.4 – Tratamento de derivados

Após os processos físicos e químicos de transformações de petróleo em derivados, esses produtos ainda não estão prontos para uso, pois possuem impurezas tais como constituintes que não são hidrocarbonetos ou até mesmo hidrocarbonetos que são indesejáveis ou podem gerar compostos indesejáveis via reações químicas. Essas impurezas precisam então ser removidas por tratamento químico.

Normalmente, persegue-se um ou mais dos seguintes objetivos:

- Melhoria da coloração;
- Melhoria do odor;
- Melhoria da estabilidade;
- Remoção de gomas, resinas e materiais asfálticos;
- Remoção de compostos de enxofre;
- Remoção de compostos de nitrogênio.

A remoção dos compostos de enxofre e nitrogênio confere melhorias na coloração, no odor e na estabilidade dos derivados, quer como espécies reativas quer como catalisadores. O teor de nitrogênio e enxofre depende da natureza do petróleo e da faixa de destilação do derivado. Para o petróleo bruto, o teor de enxofre costuma ser bem superior ao teor de nitrogênio. Observa-se, em geral, que os compostos nitrogenados se concentram nas frações mais pesadas, enquanto os sulfurados apresentam-se distribuídos entre as diversas frações.

A remoção de enxofre e a melhoria de estabilidade geralmente determinam a escolha do tratamento a ser utilizado. Com a descoberta de que os conversores catalíticos provocam a emissão de vapores de ácido sulfúrico nas descargas de automóveis, existe uma pressão muito forte para reduzir ao mínimo o teor de enxofre dos combustíveis para motores. Desse modo, o interesse é no estudo dos processos de remoção e/ou modificação dos compostos sulfurados presentes em derivados de petróleo. Esses processos de tratamento podem ser divididos em duas classes:

- **Processos de adoçamento:** transformam os compostos de enxofre (S, H₂S, RSH) em outros menos prejudiciais (RSSR – dissulfetos); entretanto, não os removem dos produtos. O teor de enxofre total permanece praticamente constante. O processo mais conhecido é o Tratamento Bender, utilizado principalmente para o querosene de aviação (QAV-1);
- **Processos de dessulfurização:** nestes processos, os compostos de enxofre são efetivamente removidos dos produtos. Entre eles estão: a lavagem cáustica para remoção de H₂S e mercaptans; o tratamento com dietanolamina (DEA) para remoção de H₂S e CO₂ ; e a dessulfurização catalítica, que destrói e remove todos os compostos de enxofre. O processo denominado Tratamento Merox,

bastante utilizado ultimamente, pode ser aplicado como um processo de dessulfurização (removendo mercaptans) quanto como um processo de adoçamento (transformando mercaptans em dissulfetos) (Petrobras,2003c).

Alguns dos processos são descritos a seguir.

3.2.4.1 – Tratamento cáustico

A lavagem cáustica é usada para a remoção de mercaptans e H_2S , além de outros compostos ácidos que possam estar presentes no derivado a ser tratado. É um processo utilizado para frações leves, como o gás liquefeito de petróleo (GLP) e a nafta, cujas densidades são bem menores que a da solução cáustica.

Por motivos econômicos (consumo de soda), o tratamento cáustico só é empregado quando o teor de enxofre no derivado a ser tratado não é muito elevado. Utiliza-se uma solução aquosa, contendo de 15 a 20% de NaOH, que circula continuamente, até que a solução atinja uma concentração mínima (1 a 2%). Nesta ocasião, a solução exausta é descartada e substituída por uma nova solução concentrada.

Conforme o teor de enxofre no derivado, pode-se utilizar um, dois ou três estágios de lavagem cáustica. Costuma-se também utilizar uma lavagem com água de modo a evitar um possível arraste de soda para o produto.

Os sais formados são solúveis na solução de soda, sendo retirados da fase orgânica.

3.2.4.2 – Tratamento com dietanolamina

O tratamento com dietanolamina (DEA) tem por objetivo a remoção de H_2S do gás combustível e do GLP, colocando-os dentro das especificações relacionadas com a corrosividade e o teor de enxofre.

O processo com DEA baseia-se na reação desta amina secundária (que constitui uma base orgânica fraca) com compostos ácidos das correntes dos produtos de refino do petróleo, como o H_2S e o CO_2 .

O processo de tratamento com DEA é chamado de absorção. Porém, esta absorção é na verdade uma reação química que se processa segundo um equilíbrio entre os reagentes e os produtos. Isto quer dizer que, sob condições apropriadas, a reação pode ser revertida, havendo então a possibilidade de recuperação tanto da amina, quanto dos compostos ácidos.

Em relação a outras etanolaminas, tais como a monoetanolamina (MEA) e a trietanolamina (TEA), a DEA é a que melhor se adapta à retirada de H_2S dos gases produzidos no craqueamento, pois como esses gases contém sulfeto de carbonila (COS), que forma compostos estáveis e irreversíveis com a MEA e a TEA, a regeneração dessas aminas fica prejudicada.

3.2.4.3 – Tratamento Merox

O processo MEROX é um tratamento químico para a remoção de mercaptans ou para a conversão destes compostos em dissulfetos. É um processo de tratamento bastante moderno, aplicável às frações leves do petróleo (GLP e nafta) e às intermediárias (querosene e diesel) (Petrobras,2003c).

Os mercaptans presentes em derivados de petróleo são extraídos com soluções de hidróxido de sódio e, em seguida, oxidados a dissulfetos, através da catálise com um composto de coordenação (ftalocianina de cobalto), utilizando o ar atmosférico como fonte de oxigênio. Essa reação possibilita ainda a regeneração da solução cáustica, que retorna ao processo.

O tratamento MEROX pode ser utilizado para duas finalidades: a extração e o adoçamento.

No tratamento que visa à extração, aplicável às frações mais leves, como o GLP, a extração e a oxidação ocorrem em etapas diferentes, retirando-se os dissulfetos dos derivados. Nesse caso o teor de enxofre é sensivelmente reduzido, ocorrendo um processo de dessulfurização.

No adoçamento, também chamado de conversão, a oxidação é feita simultaneamente com a extração. O enxofre mercaptídico da corrente de hidrocarbonetos é convertido em dissulfeto e continua solúvel na carga. Não há redução do teor inicial de enxofre, apenas a transformação de uma espécie sulfurada mais nociva em outra menos nociva, com diminuição expressiva da corrosividade da fração. É aplicado, em geral, para naftas e frações intermediárias.

3.2.4.4 – Tratamento Bender

O tratamento Bender é um processo de adoçamento, patenteado pela Petreco, aplicável às frações intermediárias de petróleo (nafta, querosene e óleo diesel). Consiste, basicamente, na oxidação catalítica dos mercaptans a dissulfetos, em meio alcalino, utilizando como agentes oxidantes o ar e o enxofre elementar. O catalisador em leito fixo usado no processo é feito à base de óxido de chumbo, sendo convertido na própria unidade a sulfeto de chumbo, através de tratamento com uma solução aquosa de sulfeto de sódio.

Como a reação de adoçamento se dá em meio alcalino, uma quantidade suficiente de soda cáustica é adicionada continuamente ao sistema para manter o meio adequado.

A maioria dos produtos tratados pelo processo BENDER não requer pré-tratamento; contudo, se existir uma quantidade de H₂S ou de ácidos naftênicos superior a traços (ppm), uma pré-lavagem se faz necessária. Os ácidos naftênicos formariam o naftenato de chumbo insolúvel, que poderia causar entupimento do leito catalítico. O sistema tolera pequenas quantidades de H₂S, desde que a solução cáustica adicionada as

neutralize, porém maiores quantidades tenderiam a afetar o controle do equilíbrio no leito catalítico (Petrobras,2003d).

3.3 – Unidade de Transferência e Estocagem – Logística

A movimentação de produtos líquidos é atividade inerente à indústria química de transformação. Em especial, as atividades de petróleo, petroquímica e fertilizantes movimentam quantidades imensas de graneis líquidos

Como matéria-prima ou produto acabado o transporte e armazenamento requerem cuidados rigorosos com o manuseio.

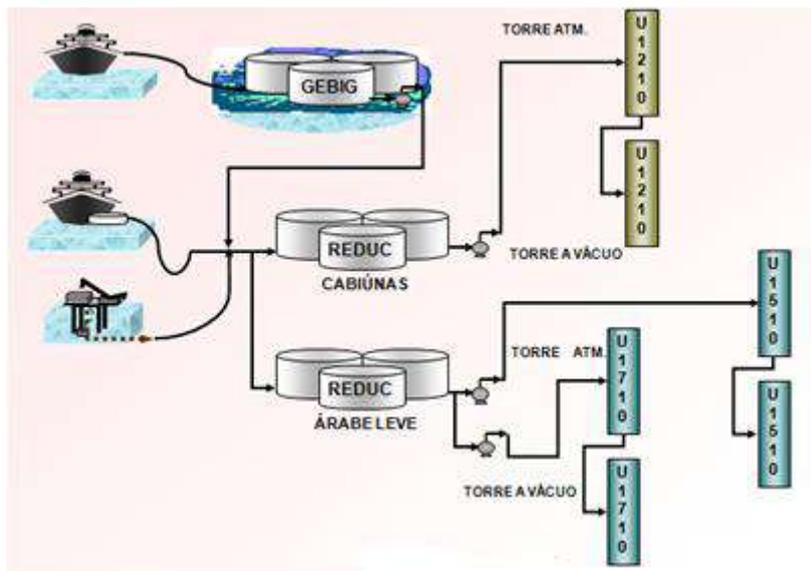
Eliminar perdas, garantir a qualidade para o consumidor, minimizando riscos pessoais e ambientais são as vertentes a percorrer para o sucesso da atividade.

Na indústria do petróleo, a área de logística tem a função de armazenar e movimentar toda a produção de petróleo, de seus derivados e do gás natural extraído dos campos.

A logística do petróleo executa as seguintes tarefas:

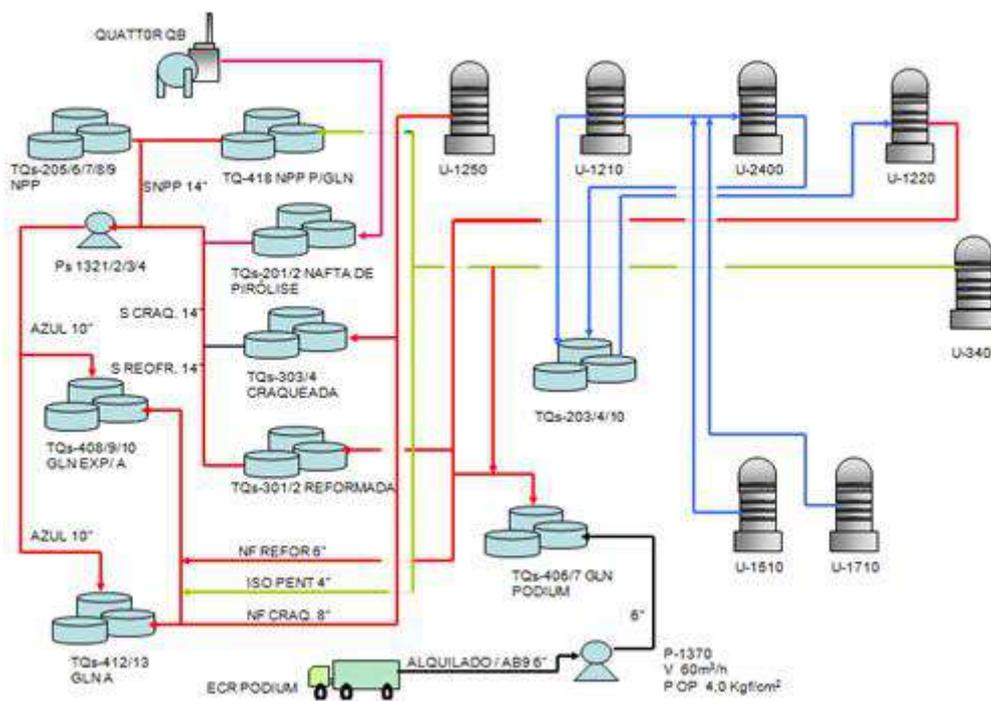
- Receber o petróleo e seus derivados dos terminais.
- Preparar e enviar as cargas para as unidade processadoras.
- Receber produtos intermediários e preparar misturas como produto final.
- Receber, tratar e acondicionar os resíduos descartados pelas unidades.
- Fornecer matérias-primas para seus clientes.
- Acondicionar, armazenar e expedir os derivados para as companhias distribuidoras.
- Acompanhar e fornecer informações sobre as quantidades movimentadas para o faturamento da empresa.

Nas Figuras 3.1 a 3.3 estão ilustrados esquemas básicos de recebimento de petróleo, produção e expedição de gasolina respectivamente, representados por dutos, válvulas, bombas, tanques e unidades de processo de maneira bem sucinta.



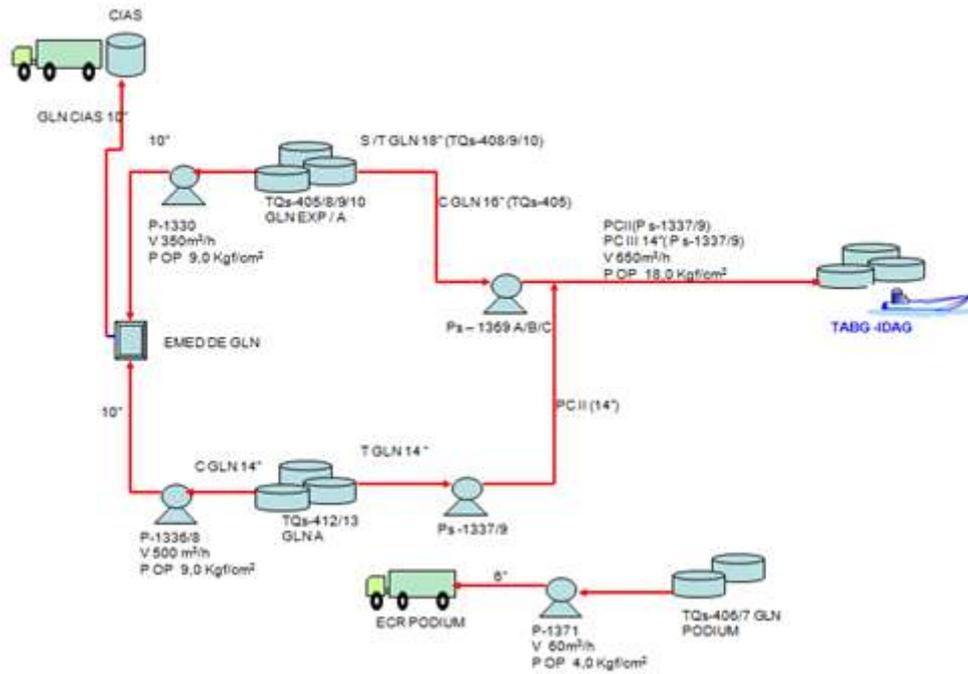
Fonte: (REDUC, 2004)

Figura 3.1 – Esquema básico de recebimento de petróleo – REDUC



Fonte: (REDUC,2004)

Figura 3.2 – Esquema básico de produção de gasolina



Fonte: (REDUC,2004)

Figura 3.3 – Esquema básico de expedição de gasolina

Capítulo 4 – Demanda dos Derivados

Sabe-se que hoje o mercado de gasolina está em queda. Além disso, o preço da gasolina é menor do que o do diesel para a Petrobras. Tudo isso faz com que haja um interesse de maximização de produtos médios, como o óleo diesel e o QAV.

A importação do diesel e do QAV reduzem o lucro da Petrobras além de impactar negativamente o balanço de pagamentos no Brasil.

O Brasil deverá ser exportador de óleo diesel a partir de 2014, quando começarão a entrar em operação as novas refinarias que estão sendo construídas pela Petrobras no país.

Entretanto, a gasolina ainda é um dos derivados, que juntamente com o óleo diesel, GLP e o QAV dão mais lucro a Petrobras, por suas importantes funções de combustíveis.

Desse modo, com a intenção de maximização dos lucros, bem como manter uma oferta de acordo com a demanda do mercado, faz-se necessário buscar sempre a maximização da produção desses produtos, que são os de maior valor agregado (FOLHA,2009).

As Tabelas 4.1 a 4.6, apresentam as demandas de alguns dos derivados de petróleo num período de 6 anos, de acordo com o *site* da ANP (Agência Nacional do Petróleo).

Tabela 4.1 – Distribuição de gasolina C no Rio de Janeiro entre os anos de 2005 e 2010 em m³.

DADOS	ANO					
	2005	2006	2007	2008	2009	2010
JAN	147.427	143.298	131.169	137.754	132.115	160.600
FEV	135.197	135.486	130.296	122.873	129.694	159.398
MAR	154.521	143.692	145.498	135.374	133.710	173.214
ABR	142.453	134.729	132.102	133.672	134.424	146.081
MAI	141.166	136.726	133.636	131.774	128.178	145.185
JUN	142.227	129.622	133.808	127.178	128.256	140.821
JUL	139.507	132.452	132.296	137.388	133.799	134.215
AGO	147.159	137.298	139.023	132.830	127.948	
SET	148.562	140.475	130.818	134.349	135.499	
OUT	137.195	137.165	140.783	143.151	143.204	
NOV	138.193	133.890	133.499	127.764	140.012	
DEZ	165.713	155.970	152.226	152.321	170.051	
TOTAL	1.739.319	1.660.803	1.635.152	1.616.429	1.636.891	1.059.513

Fonte: (ANP,2010b).

Tabela 4.2 – Distribuição de GLP no Rio de Janeiro entre os anos de 2005 e 2010 em m³.

DADOS	ANO					
	2005	2006	2007	2008	2009	2010
JAN	70.537	70.553	82.272	73.821	73.789	68.088
FEV	72.607	65.998	87.879	72.713	66.874	65.890
MAR	74.493	80.276	88.601	74.363	72.979	79.385
ABR	77.494	72.081	80.923	77.220	77.991	79.751
MAI	77.038	84.417	88.260	81.735	75.584	80.885
JUN	84.669	82.022	87.333	80.044	81.688	85.602
JUL	83.242	84.754	84.117	87.781	85.239	89.658
AGO	87.167	84.656	91.873	79.587	84.749	
SET	80.533	82.576	79.866	82.599	80.135	
OUT	79.509	80.952	87.230	82.042	83.726	
NOV	77.463	79.800	78.508	74.051	72.211	
DEZ	87.573	82.846	80.259	87.962	84.777	
TOTAL	952.326	950.930	1.017.120	953.917	939.741	549.260

Fonte: (ANP,2010b).

Tabela 4.3 – Distribuição de óleo combustível no Rio de Janeiro entre os anos de 2005 e 2010 em m³.

DADOS	ANO					
	2005	2006	2007	2008	2009	2010
JAN	20.119	7.610	6.649	4.092	4.128	2.677
FEV	24.594	7.312	3.181	11.869	3.413	3.083
MAR	24.884	5.785	3.666	9.185	3.880	3.623
ABR	6.216	6.646	3.426	4.774	3.246	3.027
MAI	7.351	4.591	3.944	4.224	3.877	4.242
JUN	8.444	3.919	3.897	3.375	3.890	6.066
JUL	7.779	4.047	8.389	3.298	3.987	3.752
AGO	7.405	5.005	4.654	2.846	3.902	
SET	4.537	3.993	3.355	5.717	5.151	
OUT	5.924	4.354	4.281	7.318	3.925	
NOV	5.310	4.259	4.518	3.148	3.613	
DEZ	7.569	5.251	5.349	3.986	4.034	
TOTAL	130.132	62.773	55.308	63.832	47.047	26.469

Fonte: (ANP,2010b).

Tabela 4.4 – Distribuição de óleo diesel no Rio de Janeiro entre os anos de 2005 e 2010 em m³.

DADOS	ANO					
	2005	2006	2007	2008	2009	2010
JAN	164.022	178.798	186.226	192.332	186.262	199.715
FEV	152.886	163.396	173.632	180.592	181.313	200.859
MAR	185.809	190.527	203.258	202.966	210.737	231.258
ABR	181.635	164.852	186.198	197.526	197.200	211.880
MAI	183.630	183.428	193.692	207.755	205.595	225.479
JUN	186.243	179.635	190.573	213.425	209.396	227.260
JUL	181.027	181.546	200.192	203.838	214.761	231.248
AGO	201.861	192.821	211.080	215.099	205.440	
SET	193.068	185.287	193.502	218.310	214.950	
OUT	181.166	187.855	212.397	218.657	220.870	
NOV	183.624	184.623	202.421	184.975	211.615	
DEZ	193.747	192.508	202.653	201.544	224.680	
TOTAL	2.188.716	2.185.277	2.355.824	2.437.017	2.482.818	1.527.699

Fonte: (ANP,2010b).

Tabela 4.5 – Distribuição de QAV no Rio de Janeiro entre os anos de 2005 e 2010 em m³.

DADOS	ANO					
	2005	2006	2007	2008	2009	2010
JAN	54.349	59.110	61.265	69.262	74.723	79.314
FEV	50.259	48.334	57.735	61.751	66.033	71.369
MAR	55.623	62.530	66.456	67.059	70.998	77.123
ABR	52.796	50.795	60.292	62.864	67.180	73.819
MAI	55.233	57.458	57.353	64.990	66.819	79.308
JUN	52.729	49.531	56.679	63.191	64.454	76.029
JUL	53.016	49.091	65.888	69.276	71.235	83.245
AGO	59.992	48.730	63.202	64.624	74.252	
SET	53.968	48.206	60.309	63.958	73.367	
OUT	55.917	51.567	61.675	68.690	75.734	
NOV	54.269	53.286	63.452	66.469	69.839	
DEZ	55.650	58.795	65.665	71.075	76.526	
TOTAL	653.801	637.434	739.972	793.210	851.161	540.206

Fonte: (ANP,2010b).

Tabela 4.6 – Distribuição de Querosene Iluminante no Rio de Janeiro entre os anos de 2005 e 2010 em m³.

DADOS	ANO					
	2005	2006	2007	2008	2009	2010
JAN	343	116	109	101	-	-
FEV	183	73	149	102	13	-
MAR	256	70	172	139	0	1
ABR	223	178	100	89	2	3
MAI	155	110	159	122	-	0
JUN	193	183	94	85	-	-
JUL	219	192	142	57	2	-
AGO	194	88	151	72	-	
SET	153	60	93	95	-	
OUT	81	122	139	80	-	
NOV	115	91	107	20	-	
DEZ	103	115	124	-	-	
TOTAL	2.215	1.396	1.541	962	17	4

Fonte: (ANP,2010b).

Pelos dados apresentados, percebe-se que produtos como o querosene iluminante estão praticamente sem mercado. No entanto, isso não é preocupante porque este querosene pode ser incorporado ao querosene de aviação com algumas alterações nas suas especificações durante o processo.

Dentre os produtos apresentados, o de maior preocupação é o óleo combustível, já que o mesmo não apresenta valor agregado tão alto, sua demanda está decrescendo e ainda é produzido em muita quantidade nas refinarias.

A unidade de coqueamento retardado contorna parte desse problema, já que com a capacidade de processar produtos finais de baixo valor agregado, faz com que haja menor quantidade final de óleo combustível.

Essa não é uma solução final para o problema de óleo combustível, e é por isso que a Petrobras já está investindo em outros mercados para esse produto.

A Petrobras está investindo cerca de R\$ 12,6 milhões para a COPPE/UFRJ desenvolver o primeiro laboratório do hemisfério sul especializado em testes com combustíveis para navios. O objetivo é fazer um produto menos poluente para conquistar novos mercados como Europa e Mar do Norte.

A unidade vai reduzir pela metade os gastos da companhia com o desenvolvimento do óleo combustível utilizado em navios, conhecido como *bunker*, que antes era feito em laboratórios da Noruega.

De acordo com o diretor de Abastecimento da Petrobras, Paulo Roberto Costa, a empresa abastece anualmente 7.200 navios no Brasil, de bandeiras nacional e

estrangeira, mas visa agora ampliar as exportações do produto. Por ano, a estatal vende 5 milhões de toneladas de *bunker* nos mercados interno e externo.

Segundo o diretor de abastecimento da Petrobras, a estatal tem a vantagem de possuir petróleo com baixo teor de enxofre, produto escasso no mercado, produzido nos campos da bacia de Campos. Ele informou que a empresa vem a algum tempo trabalhando junto a clientes e espera ainda este ano fechar os primeiros contratos.

De maneira grosseira, os equipamentos desenvolvidos pela COPPE/UFRJ possibilitarão maior queima do *bunker* por aumentar o potencial calorífico do produto.

Como há queima integral do derivado, o preço vai ser majorado, sendo um bom negócio para a Petrobras e para o meio ambiente. Com o melhor aproveitamento do poder calorífico do combustível existe menor desperdício do produto e, portanto, menor impacto ao meio ambiente.

A partir de 2010/2011 os navios terão que obrigatoriamente usar *bunker* de baixo enxofre, e não há muita oferta no mercado, o que favorecerá a Petrobras (Folha,2010;ANP,2010;Rosas,2010).

Capítulo 5 – Unidade de Coqueamento Retardado (U.C.R)

5.1 - Introdução

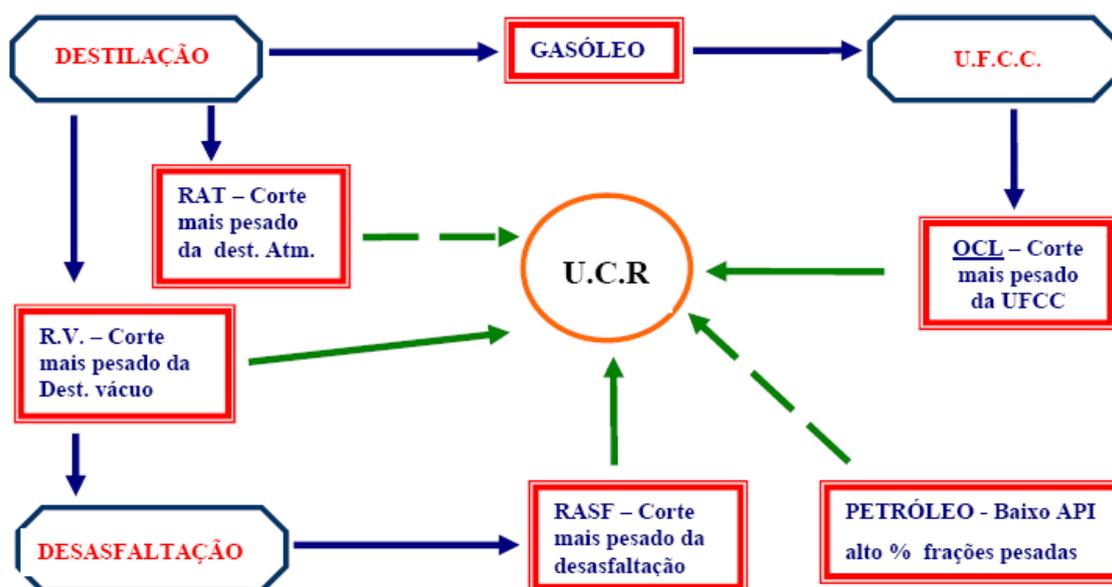
A Unidade de Coqueamento Retardado (UCR) ou Unidade de Coque de Petróleo (UCP), transforma frações pesadas do petróleo em produtos leves de maior valor agregado, através do processo de craqueamento térmico. O processo é denominado coqueamento retardado, devido à injeção de vapor ou condensado junto a carga, nos fornos, a fim de promover a aceleração da velocidade da carga nas serpentinas, levando às reações de coqueamento para que estas ocorram prioritariamente no interior dos reatores. Porém, este processo acarreta uma formação de coque no interior dos tubos dos fornos, o que leva a um descoqueamento que pode variar de 4 a 9 meses.

A necessidade de remoção do coque do interior dos tambores o torna um processo semi-contínuo. Uma peculiaridade da unidade de coque é a necessidade de um sistema de remoção e movimentação de sólidos para escoamento da produção de coque, que poderá ser por via férrea, rodoviário, marítima ou fluvial.

As correntes líquidas e gasosas, geradas na unidade de coque, antes de serem utilizadas, necessitam de tratamento em unidades específicas como por exemplo: Unidade de Hidrotratamento (HDT) de diesel e nafta leve e unidade de DEA (Dietanolamina) para tratamento de GLP (gás liquefeito de petróleo) e gás combustível. Também são necessárias unidades para tratamento dos efluentes reutilizados ou descartados para o meio ambiente como por exemplo: Unidade de tratamento de água ácida e Unidade de remoção de enxofre do gás ácido (URE) (PETROBRAS,2005b).

5.2 – Composição de carga de uma U.C.R (Unidade de Coqueamento Retardado)

Uma Unidade de Coqueamento Térmico pode processar cargas com 100% de R.V. (resíduo de vácuo) ou Mistura Tripla, que é uma mistura composta de Resíduo de Vácuo + Resíduo Asfáltico + Óleo Decantado (clarificado). A seguir uma esquema de cargas da Unidade de Coqueamento representado pela Figura 5.1.



Fonte: Implementação de empreendimentos da Reduc – 2005

Figura 5.1 – Composição de carga de uma U.C.R

5.2.1 – Resíduo de vácuo (R.V)

É a carga típica de uma UCR. É a fração de menor valor obtida na destilação. Na ausência de uma unidade de conversão de resíduo, seria utilizada na produção de asfalto. A grande maioria das UCR processam carga 100% R.V. É uma mistura complexa de milhares de componentes de baixa volatilidade. O RV é um semi-sólido viscoso com uma fase sólida (alfatenos), dispersa na fase líquida. A sua estabilidade é rapidamente quebrada, quando submetido a altas temperaturas.

5.2.2 – Resíduo Asfáltico (RASF)

É a fração mais pesada do resíduo de Vácuo que é processado na unidade de desasfaltação. É altamente concentrado em resinas e asfaltenos. Possui estabilidade térmica inferior ao resíduo de vácuo. Tem baixo rendimento de destilados e alto rendimento de coque de baixa qualidade.

5.2.3 – Óleo decantado (clarificado) (OCL)

É a fração mais pesada obtida na unidade de craqueamento catalítico (UFCC). É composto predominante de aromáticos. Possui baixo rendimento de destilados e ótimo rendimento de coque de excelente qualidade, principalmente para a produção do coque agulha. É usado para compor a carga das UCR que trabalham com mistura tripla a fim de melhorar a qualidade do coque produzido e/ou estabilizar a parcela asfáltica da carga. Este óleo também contribui para uma maior campanha dos fornos das unidades de coque (Petrobras,2005b).

5.3 – Tipos de coque

São classificados comercialmente pela natureza da carga como:

- **Tipo esponja grau combustível:** de aparência esponjosa, apresenta pequenos poros e paredes espessas. Baixa qualidade. Utilizado em fornos de cimentos e combustível para a indústria.
- **Tipo esponja grau anodo:** Camadas mais alinhadas e poros em forma de elipse. Aparência esponjosa (favos de mel). Possui maior dureza e menor teor de VCM (matéria volátil de combustível) que o coque combustível. Utilizado na produção de anodos na indústria de alumínio.
- **Tipo agulha:** Possui poros finos, unidirecionais e elípticos. Em volta dos poros, o coque é frágil, quebrando-se em lascas ou farpas. Utilizado na manufatura de eletrodo de grafite para a indústria de aço em fornos elétricos.
- **Tipo shot coke:** Possui forma esférica de várias dimensões. É utilizado em fornos de cimento e combustível para a indústria.

Outra característica do coque é o teor de enxofre do mesmo, que é uma relação direta com o enxofre da carga fresca classificando-o como: baixo teor de enxofre (B.T.E.) e alto teor de enxofre (A.T.E.).

As Tabelas 5.1 e 5.2 apresentam as aplicações de diferentes tipos de coque.

Tabela 5.1 – Aplicações do CVP- Coque Verde de Petróleo – em função dos mercados e a qualidade requerida

Empregos do CVP	Mercados
Matéria-prima para calcinação	Alumínio, TiO ₂
Redutor a base de carbono	Carbetos,ferro-liga
Mistura com carvão	Grandes siderúrgicas
Mistura com carvão	Fundições
Combustível em mistura com carvão	Cimento,etc

Fonte : PETROBRAS,2005b.

Tabela 5.2 – Aplicações de coques de petróleo em função dos tipos

Tipo	Usos
Esponja Combustível	Fornos de cimento e combustível para indústria
Esponja anodo Grade	Produção de anodos na Indústria de Al e TiO ₂
Agulha	Eletrodos para a indústria de aço

Fonte : PETROBRAS,2005b.

5.3.1 – Qualidade do coque

A qualidade do coque é expressa pela quantidade de metais, enxofre, granulometria, dureza e teor de Matéria Volátil Combustível (VCM), que é a quantidade de hidrocarbonetos pesados agregados ao coque, que não sofreram coqueamento (Petrobras,2005b).

5.3.2 – Calcinação

A calcinação é um processo térmico que permite reduzir drasticamente o teor de material volátil presente no coque verde de petróleo. Consiste em processo de beneficiamento, pois ocorre uma valorização do produto. São beneficiados por este processo, os coques verde tipo esponja *aluminum grade* e o tipo agulha. A qualidade é ajustada para fabricação de anodos para indústria de alumínio, de eletrodos de grafite, grafite artificial, e produção de TiO_2 , que é um produto com larga aplicação industrial.

5.3.3 – Briquetagem

É um processo de aglomeração sob pressão, através do qual, materiais finos são transformados em produtos de granulometria mais grosseira para uso industrial.

Objetivos da briquetagem:

- Aproveitamento de rejeitos;
- Diminuição de perdas nos processos;
- Aumento de resistência mecânica dos materiais;
- Minimizar impacto ao meio ambiente;
- Melhor utilização dos finos de coque

5.3.4 – HGI – *Hardgrove Grindability Index*

É uma medida de dureza do coque que pode tanto ser medida no coque verde como no coque calcinado.

5.4 – Sistemas que compõem a Unidade de Coqueamento Retardado (U.C.R.)

5.4.1 – Sistema de preparação e pré-aquecimento de carga

A carga é armazenada em tanques, que suprem o vaso de carga da UCR. A utilização de vaso de carga numa UCR, aumenta a estabilidade e a autonomia da unidade, principalmente em unidades que operam com mistura tripla já que nestas, há a necessidade de uma total homogeneização da mistura.

O processo de coqueamento retardado se inicia com o aquecimento da carga através de integração energética com as correntes quentes geradas no processo. A carga recebe calor de correntes recirculantes da torre combinada e dos produtos: gasóleo leve (GOL), gasóleo médio (GOM) e gasóleo pesado (GOP) que posteriormente serão enviados para tanques ou tratamento.

A carga chega à bateria de pré-aquecimento com 145°C e atinge a temperatura de 255°C ao entrar na torre combinada. Esta elevação de temperatura, com aproveitamento de correntes quentes que saem da torre, diminui o consumo de gás combustível nos fornos (Petrobras,2005b).

5.4.2 – Sistema de fracionamento

Após o pré-aquecimento, a carga é normalmente enviada à região de fundo da fracionadora, conhecida como torre combinada por ter a função de fracionamento e vaso de acúmulo de carga para os fornos. Nesta torre ocorre a incorporação do reciclo natural à carga fresca. O reciclo natural é a parte mais pesada dos efluentes dos tambores de coque, onde ocorrem as reações de craqueamento térmico. A carga fresca (CF) mais o reciclo é chamada de carga combinada (CC). O reciclo auxilia no aquecimento da carga e é utilizado para ajustar a qualidade do GOP (gasóleo pesado) e do coque. Quanto maior for o reciclo, melhor é a qualidade do GOP e mais aquecida é a carga. Em contrapartida menor deverá ser a vazão de carga fresca, mantendo-se a carga do forno constante (carga combinada). Além destes aspectos citados, o reciclo altera o perfil de rendimentos da unidade, o que o torna uma das principais variáveis operacionais da UCR. Em alguns projetos a carga fresca contorna a torre e passa por um vaso de carga onde pode ser misturado com alguma corrente, interna ou externa à UCR. Neste caso a corrente é chamada de “reciclo de destilados”.

A seguir é fornecida a descrição dos componentes de uma torre combinada, assim como uma ilustração da mesma (Figura 5.2).

- **Filtro de coque:** Tem como objetivo evitar a passagem de finos de coque para a sucção da bomba de carga combinada e para o forno. A passagem de finos de coque para o forno pode acelerar o processo de coqueamento nas serpentinas.
- **Heat Shield:** É um anel localizado abaixo da entrada do efluente do reator e acima da entrada da carga fresca. Este anel funciona como um orifício de restrição à passagem dos vapores do reator para a seção abaixo, evitando o contato deste com a carga fresca. Este contato direto ocasionaria uma transferência de calor entre as correntes e conseqüentemente uma condensação de pesados do efluente do reator, formando, assim, uma vazão de reciclo indesejável e fora de controle. Ou seja, este interno é de grande importância para a operação da torre e funciona como um marco divisório entre as duas funções principais da torre as quais a caracteriza como torre combinada.
- **Chicanas:** Este interno se localiza logo acima do *heat shield* e tem a função de dessuperaquecer os vapores efluentes do reator. Estas chicanas promovem um fluxo de líquido que funciona como uma cortina por onde os vapores são obrigados a passar. Conforme os vapores atravessam o líquido, estes alcançam a condição de saturação e parte das frações mais pesadas se condensam, incorporando-se ao reciclo. Esta “cortina” também inicia um trabalho de lavagem dos vapores, removendo alguns finos de coque.
- **Pratos de lavagem:** São três pratos perfurados de um passe, onde o último prato fica a cerca de dois metros da primeira chicana para garantir que os vapores tenham um fluxo uniforme pela seção reta da torre. Estes pratos têm a função de lavar os vapores, retendo os finos de coque no líquido que está sobre os pratos, por onde os vapores passam através dos furos. Esta massa líquida é proveniente

do refluxo interno de gasóleo pesado. Além de lavar os vapores, estes internos também os resfriam e promovem condensação de algumas moléculas mais pesadas, as quais se incorporam ao reciclo natural (Petrobras,2005b).

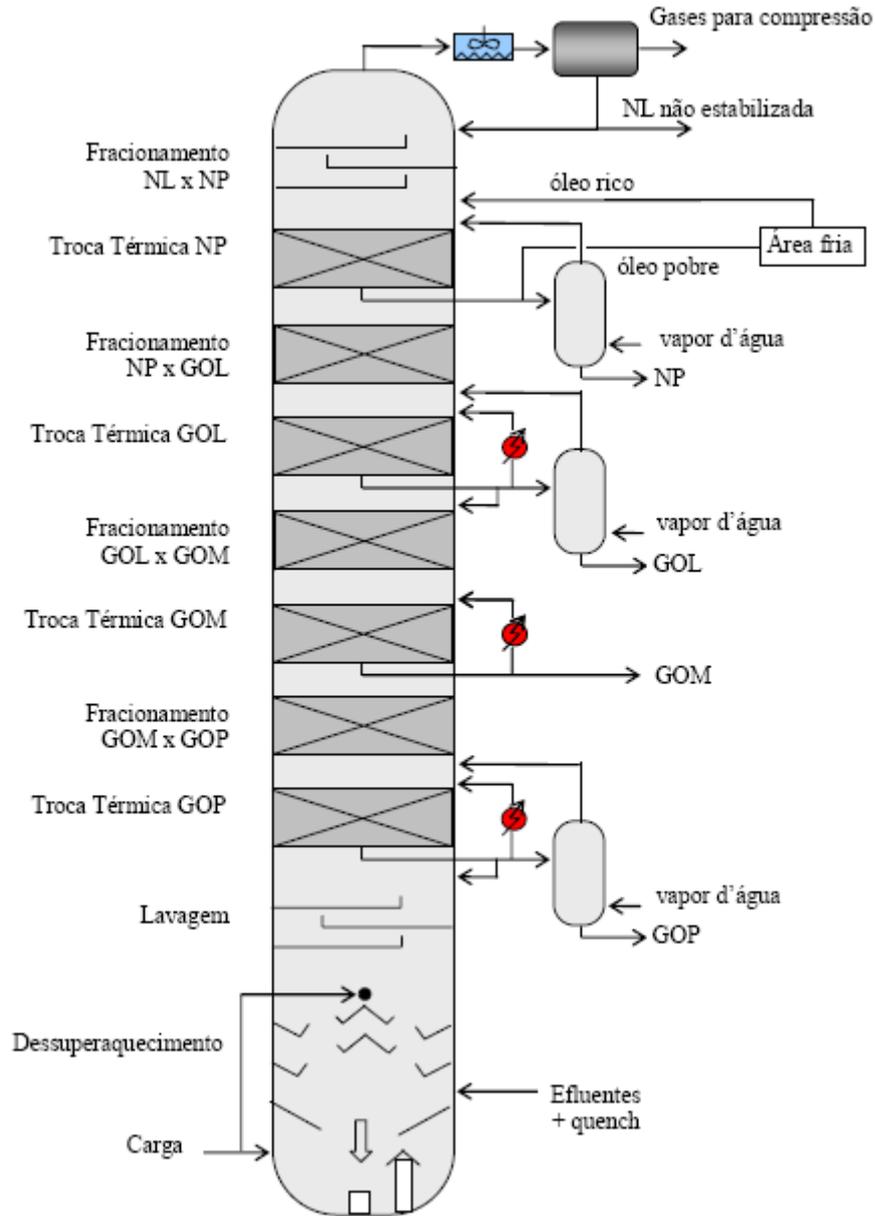


Figura 5.2 – Torre Fracionadora (Combinada)

Fonte : Petrobras, 2005b

Os efluentes do tambor de coque são enviados para a região de fundo da fracionadora principal, acima da entrada de carga fresca. Os vapores sobem pela torre, sendo dessoraquecidos na região das chicanas e depois lavados na seção de lavagem - que pode ou não possuir internos - pelo reciclo inferior de GOP (gasóleo pesado). A parte mais pesada do efluente, o reciclo natural, condensa e é incorporada à carga

fresca, formando a carga combinada. A torre combinada possui diferenças de projeto, porém em termos gerais existem cinco correntes principais de produtos listados a seguir do mais leve para o mais pesado, com seus respectivos destinos finais:

- **Gases de Topo:** Todas as frações com PFE < 160°C (Ponto Final de Ebulição).
 - Gás combustível (gases inorgânicos, metano, etano e eteno) para tratamento DEA (dietanolamina) e em seguida para o anel de gás combustível da refinaria.
 - GLP (propano, propeno e butanos e butenos) também para tratamento DEA e tratamento cáustico regenerativo (TCR) e depois para o pool de GLP da refinaria.
 - Nafta Leve. Possui duas opções de destino:
 - HDT de Nafta de Coque: podendo seguir para a unidade de reforma catalítica e em seguida incorporada ao pool de gasolina.
 - Carga para o Craqueamento Catalítico Fluido.
- **Nafta Pesada (NP)** – PFE < 220°C. Destinos possíveis:
 - HDT de instáveis e incorporação ao pool de diesel (destino prioritário).
 - HDT de Nafta de Coque: podendo seguir para a unidade de reforma catalítica e em seguida incorporada ao pool de gasolina.
 - Carga para o Craqueamento Catalítico Fluido.
- **Gasóleo Leve (GOL)** – destino: HDT de instáveis e incorporação no pool de diesel.
- **Gasóleo Médio (GOM)** – destino: HDT de instáveis juntamente com o GOL e incorporação no pool de diesel ou incorporado parcialmente ao GOP.
- **Gasóleo Pesado (GOP)** – destino: carga para o Craqueamento Catalítico Fluido ou óleo combustível.

A torre intercala regiões de fracionamento e de troca térmica entre as retiradas de produtos. Tipicamente o topo da torre é constituído de pratos perfurados, a seção de fundo possui chicanas na região de dessuperaquecimento e pratos perfurados na seção de lavagem, com o restante da torre podendo ser de prato ou recheio. O CENPES tem adotado a utilização de recheio na torre toda com exceção do topo, que é mais vulnerável à corrosão, e na seção de fundo que é mais susceptível ao coqueamento. A queda de pressão ao longo da torre é cerca de 0,25 kgf/cm² e no vaso de topo a pressão alcança valores em torno de 0,24 kgf/cm² e temperaturas de 38°C.

Com exceção da nafta pesada, as demais correntes de produtos laterais da torre trocam calor com a carga e são resfriados antes de serem enviados para armazenamento. Os refluxos circulantes da torre servem como fluido quente de refeedores de torres da seção de recuperação de gases – como será explicado mais adiante - e também pré-aquecem a carga. A nafta pesada recirculante atua como fluido de absorção na seção de recuperação de gases.

5.4.3 – Sistema de Coqueamento

A carga do fundo da torre combinada é bombeada para o forno de coqueamento. Na entrada do forno a carga encontra-se a 270°C e a pressão manométrica de 34

kgf/cm². O objetivo do forno é fornecer energia para que ocorram as reações de craqueamento térmico, mas minimizando a ocorrência de depósitos de coque nos tubos. A temperatura de projeto do efluente do forno é de 500°C.

As características mais marcantes do forno são:

- Alta velocidade superficial (até 30m/s na saída do forno);
- Baixo tempo de residência - da ordem de poucos minutos (2 a 3 min.); busca de uma maior uniformidade na queima;
- Maior uniformidade na queima;
- Injeção de condensado ou vapor (0,7-0,8%p da Carga Combinada) na entrada do forno e em pontos diferenciados para aumentar a velocidade no interior dos tubos e facilitar a vaporização de hidrocarbonetos;
- Queima tipicamente gás; controle rigoroso da temperatura dos passes do forno.

Na saída do forno, a carga encontra-se em torno de 25%p vaporizada, devido às reações de craqueamento que se iniciam dentro dos tubos. O projeto do forno retarda a formação de coque, que deve se formar apenas no interior do tambor de coque. Este fato dá o nome ao processo: craqueamento retardado. A perda de carga no forno é em torno de 15 kgf/cm². Devido às variações na qualidade da carga e à operação em condições severas, a cada seis meses a um ano, o forno deve ser parado totalmente ou parcialmente para limpeza e remoção de coque e depósitos inorgânicos dos tubos.

A carga combinada craqueada segue do forno para o tambor de coque, também chamado de reator, através da linha de transferência (LT). Durante o percurso, a carga perde cerca de 15°C, chegando ao tambor a 485°C. A perda de calor deve ser minimizada através da redução do comprimento e acidentes da LT e de um isolamento eficiente. A queda de temperatura é inevitável devido às reações de craqueamento térmico que se processam na linha de transferência (reações endotérmicas). O forno atende sempre a dois tambores de coque. Em unidades com quatro tambores são necessários obrigatoriamente dois fornos. Para cada par de tambores, enquanto o primeiro recebe a carga combinada para ser craqueada, o segundo passa por etapas de remoção do coque (descoqueamento), limpeza e colocação em operação. Quando em um dos tambores o coque atinge o nível máximo (≈ 6m), há a necessidade de trocar de tambor para que o coque formado seja removido.

Para que a troca de tambores não necessite de parada da unidade ou do forno, há na linha de transferência forno-tambor uma válvula (*swicht valve*) para direcionar a carga para o tambor que iniciará a etapa de enchimento. No tambor de coque se processam grande parte das reações de craqueamento térmico, gerando produtos mais leves que a carga. Ocorrem também reações secundárias de condensação e oligomerização que formam o coque. A temperatura do topo do reator está em torno de 438 a 454°C, em função das reações endotérmicas de craqueamento. Esta temperatura varia em função da temperatura na entrada do tambor e da quantidade de reações que se passam no tambor, que por sua vez depende da qualidade da carga.

Na linha de saída dos vapores de hidrocarbonetos craqueados do tambor ocorre o *quench*, que é a injeção de uma corrente mais fria, por exemplo, GOM (gasóleo médio) ou GOP (gasóleo pesado) a 50° C. O objetivo é interromper imediatamente as reações e

evitar a formação de coque na linha que liga o tambor à fracionadora. O coque é formado dentro do tambor de baixo para cima. A carga sobe pelo tambor por diversos canais que se formam a partir do início do enchimento, como está ilustrado na Figura 5.3 (Petrobras,2005b).

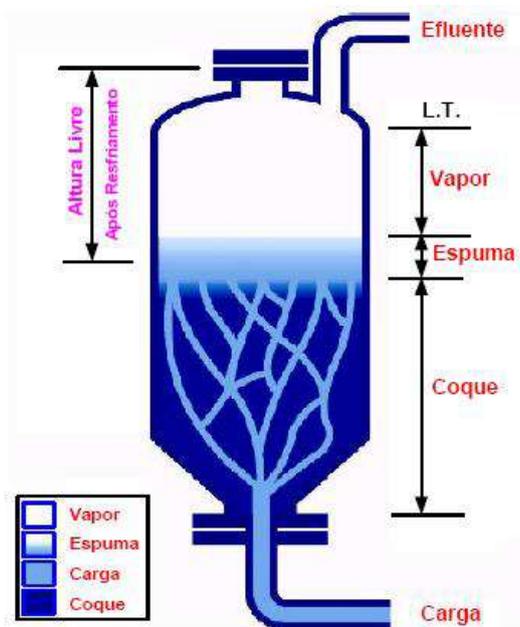


Figura 5.3 – Tambor
Fonte: (PETROBRAS, 2005b).

Um dos problemas mais frequentes durante a etapa de enchimento é a formação de espuma na interface líquido-vapor. A espuma pode crescer e arrastar finos de coque para a fracionadora. A solução é a injeção de um produto anti-espumante à base de silicone no topo do tambor. A injeção é feita quando o volume de coque ultrapassa 50% de nível no tambor (o ponto exato de injeção, varia entre as UCRs). A identificação do nível de coque no interior do tambor é feita por sensores radioativos usualmente localizados a 50%, 75% e 90% do volume do tambor. Ao longo da etapa de enchimento, o coque vai se acumulando até uma altura tal que é necessário interromper a operação do tambor para remoção do coque. Esta altura é normalmente a 6m do topo. Neste momento a carga combinada é desviada para o segundo tambor (virada da *swicht valve*) que se encontra limpo, vazio e aquecido a temperatura aproximada de 300 °C. Devido a esta troca de tambores e a necessidade de remoção do coque do tambor que saiu de operação, o processo é classificado como semi-contínuo.

5.4.4 – Sistema de compressão e recuperação de gases

A unidade de recuperação de gases tem como finalidade a separação eficiente entre o gás combustível, o GLP e a nafta, que são produtos da unidade de coque. Essa separação é feita através de compressão e resfriamento dos vapores, seguida pela absorção - retificação e absorção secundária. O gás combustível que sai pelo topo da absorvedora secundária deve ser o mais isento possível de GLP, e para isto, procura-se

atingir uma recuperação de C3 + e mais pesados acima de 95%. A separação entre o GLP e a nafta é realizada através de uma torre debutanizadora.

O projeto da recuperação de gases tem sua economicidade baseada na recuperação do C3+, uma vez que o dimensionamento dos principais equipamentos e os próprios custos operacionais ficam diretamente correlacionados com a recuperação (Petrobras,2005b).

O processo de recuperação de gases de unidades de coqueamento retardado herda parte da característica de efeitos cíclicos originários nas trocas de tambores de coqueamento (*switches*). O repasse dessas variações ocorre, não somente pelas variações nas vazões de produtos, como também pela interação térmica dos refluxos circulantes.

Uma característica importante das URG's (Unidades Recuperadoras de Gases) é o desacoplamento operacional que ocorre entre a fracionadora e a seção posterior ao vaso de alta pressão, pois, normalmente, os volumes de controle desses vasos são grandes o suficiente para que as cargas médias processadas na seção de fracionamento possam, por alguns períodos, trabalhar em patamares diferentes dos praticados no restante da Unidade. A interação (troca térmica) entre a fracionadora (produtos finais/refluxos) e as U.R.G.s, representam pontos de atenção nos projetos.

O sistema de absorção (torres primárias e secundárias) apresenta problemas de arraste e tendência à formação de espuma, que são influenciados pelas características dos fluidos de absorção (peso molecular) e pelas temperaturas dos mesmos.

O controle da corrosão em diversos equipamentos é uma preocupação permanente durante a operação e está espelhado no cuidado da previsão de diversos pontos de injeção de água e nas vazões recomendadas.

5.4.4.1 – Mecanismo de Absorção

Antes de abordar as torres absorvedoras, é importante tratar sobre os mecanismos que regem a absorção de gases em líquidos.

As variáveis operacionais que influenciam o grau de absorção são:

- Pressão de descarga do compressor de gases;
- Temperatura do líquido de absorção;
- Vazões molares de líquido para as absorvedoras primária e secundária (L/V)

As leis da termodinâmica mostram que todo sistema tenta se acomodar em um ponto de equilíbrio (ponto de mais baixa energia), e que o sistema sempre vai responder de forma contrária a qualquer tentativa de mudança deste ponto de equilíbrio. Por isso, um aumento de pressão favorece o processo de absorção, pois na absorção há passagem de massa da fase vapor para fase líquida, com conseqüente contração de volume, tendendo, assim, a minimizar este incremento de pressão. Uma menor temperatura, também pelo mesmo motivo termodinâmico, favorece a absorção. Isto porque sendo um

processo exotérmico (libera calor), a energia térmica liberada pela absorção tenderá a atenuar esta diminuição de temperatura.

Uma maior vazão de líquido de absorção favorece a absorção por colocar maior quantidade de líquido em contato com o gás.

A transferência de massa também será mais intensa quanto maior for o tempo de contato e a diferença de concentração do soluto nas fases (Petrobras,2005b).

Absorvedora Primária

A torre absorvedora primária tem o objetivo de fazer a primeira etapa de absorção de compostos da faixa do GLP. As variáveis que mais influem no grau de absorção são: a temperatura da torre e o volume de nafta leve enviada para o topo da torre. Quanto maior a vazão do líquido absorvedor e menor a temperatura da torre, maior a absorção. A pressão e a vazão de gás, carga da torre, não são variáveis operacionais, porém quanto maior a vazão de gás, menos eficiente é a absorção e, quanto maior a pressão, melhor é a absorção.

Absorvedora Secundária

A absorvedora secundária tem por objetivo recuperar adicionalmente mais hidrocarbonetos leves e as perdas de nafta leve da absorvedora primária, elevando a recuperação total de hidrocarbonetos na faixa de C3 e C4. Para isso, a torre deve rejeitar C2 e mais leves para o sistema de gás combustível e reter C3 e mais pesados, através de absorção pela nafta pesada.

Retificadora

A função dessa torre é promover a retificação dos hidrocarbonetos líquidos efluentes do vaso de alta pressão, de tal forma que a corrente de fundo contenha, no máximo, 0,5% de C2 e mais leves. A relação entre o refluxo interno e os vapores efluentes de seu refeedor determina uma eficiente retificação. É na retificadora que se ajusta o teor de hidrocarbonetos na faixa do C2 na corrente de nafta, carga para a debutanizadora.

Debutanizadora

A função dessa torre é separar, através de destilação, o GLP da mistura nafta / GLP, proveniente da torre retificadora. Numa torre debutanizadora o grau de fracionamento está relacionado com a razão de refluxo. Assim sendo, quanto maior o refluxo, melhor o fracionamento. Sempre que possível, deve-se operar a torre com o máximo possível de refluxo interno, porém sempre levando em consideração que um grande aumento no refluxo leva a sobrecarga do refeedor e do condensador, além de poder levar a própria torre a entrar em inundação (*flooding*) .

Uma boa operação da debutanizadora depende muito da estabilidade da retificação. Como o desejável é a máxima recuperação de C3 pelo fundo da retificadora e o mínimo de H₂S, o controle desses parâmetros é feito pelo teor de C3 no gás combustível e pelo teor de H₂S na corrente de GLP para o tratamento.

5.4.5 – Sistema de *Blow Down*

O vaso de *blowdown* é o primeiro equipamento desta seção a receber o vapor d'água dos tambores nas etapas de purga e de resfriamento. A temperatura dos vapores provenientes do tambor é inicialmente em torno de 400° C e vai diminuindo ao longo do resfriamento do tambor. Antes de entrar no vaso de *blowdown* os vapores são resfriados nos *air-coolers*, com água industrial ou com outras correntes como água ácida, ou o próprio resíduo do *blowdown*. O topo do vaso de *blowdown*, contendo vapor d'água e hidrocarbonetos leves, é enviado para resfriadores tipo *air-coolers* e o fundo pode ser direcionado diretamente para a fracionadora principal, para reprocessamento ou vaso de carga.

A maior preocupação é a condensação de água no interior do vaso de *blowdown*. A temperatura em que água líquida é formada varia conforme a pressão, sendo em média igual a 180°C. Caso o efluente do tambor se encontre abaixo desta temperatura, os vapores são enviados diretamente para os *air-coolers* contornando o vaso de *blowdown*. No seu interior há um *demister* (uma espécie de eliminador de névoas), que minimiza a presença de líquido arrastado para a fase vapor. Correntes de GOL ou GOP são utilizadas para limpeza do *demister*. No fundo do vaso é prevista uma serpentina com vapor d'água para aquecimento dos hidrocarbonetos e evitar dificuldades de escoamento.

Após os *air-coolers* os vapores atingem cerca de 60° C e são enviados para o vaso de separação água e óleo. A água é enviada para o tratamento de águas ácidas e o óleo para o vaso de resíduo. O óleo contido neste vaso pode ser enviado para a fracionadora, tanque de *slop* da refinaria, *slop* interno ou vaso de carga em função da presença de água. Para ser enviado à fracionadora o óleo do sistema de *blowdown* deve estar isento de água. A temperatura dos vasos denuncia a presença de fase aquosa livre e a impossibilidade de reprocessamento. Uma característica dos vasos deste sistema é a formação de emulsões, que prejudicam a separação das fases. Algumas refinarias adicionam desmulsificantes antes do vaso de separação água-óleo.

O sistema de *blowdown* recebe, dependendo do projeto, a descarga de PSVs (válvulas de alívio de pressão) de determinados pontos da unidade, como por exemplo, das PSVs dos tambores de coque e dos fornos. A corrente de *slop* de algumas refinarias também é enviada para reprocessamento na unidade. O projeto do *blowdown* deve considerar as características destas correntes.

O vaso de resíduo foi inserido no projeto por uma necessidade percebida na prática especialmente em casos de emergência, quando o volume de hidrocarbonetos recebidos é muito alto.

Percebe-se que o sistema *blowdown* possui diversas funções e possibilidades. Existem algumas linhas que são utilizadas em momentos que o sistema não recebe efluente do tambor como as linhas de drenagem das botas do vaso de separação água e óleo e drenagem do vaso de resíduo (Petrobras,2005b).

5.4.6 – Sistema de descoqueamento e movimentação de sólidos

5.4.6.1 – Sistema de descoqueamento

Para a realização do descoqueamento, o tambor deve ser primeiramente purgado e resfriado. Utiliza-se vapor d'água de média pressão e em seguida água. O vapor d'água retifica o leito de coque, recuperando hidrocarbonetos retidos na massa de coque. A água por ter maior capacidade térmica tem como papel principal resfriar o tambor e o coque até níveis de temperaturas (taxa de 80 - 100°C /h) para permitir a abertura dos flanges do tambor e a remoção do coque.

O vapor e a água passam de baixo para cima do tambor pelos mesmos canais utilizados pela carga. Após o resfriamento, o tambor deve ser drenado e aberto e os flanges de topo e fundo removidos. Nos projetos das U.C.R. da REDUC e RAFAP já existem os sistemas *DELTA VALVE* e *HANH & CLAY*, que permitem uma abertura automática dos flanges de topo e fundo dos reatores.

O coque é então retirado através de uma operação de perfuração. Primeiro faz-se um corte central no leito de coque utilizando-se uma lança perfuratriz e água a alta pressão (250 kgf/cm²). Em seguida troca-se a ponta da lança por outra apropriada ao corte e se realiza a remoção completa do coque do tambor, também com água a alta pressão. Atualmente, pode-se também utilizar uma ferramenta combinada, que possui as duas funções: furo central e corte da massa de coque, não sendo necessária a troca da ferramenta. Antes de receber carga novamente, o tambor é ainda purgado com vapor para remover o oxigênio e aquecido com parte do efluente do tambor em operação.

O ciclo completo de operação do tambor leva em torno de 21h nas refinarias da Petrobras. Pode-se buscar redução do ciclo para 16h-18h para aumento da capacidade da unidade. Algumas refinarias no exterior relatam ciclos de até 12h. O efeito colateral é o maior estresse ao quais os equipamentos são submetidos nos ciclos de aquecimento e resfriamento, que leva à redução de tempo de vida útil dos tambores.

5.4.6.2 – Movimentação de sólidos

O primeiro equipamento do sistema de manuseio de coque é a ponte rolante. O coque descarregado dos reatores cai no poço de coque, onde a água é separada por gravidade para as piscinas da área de sedimentação de finos de coque. O coque em 8 horas é transferido pela ponte rolante para a área de armazenamento temporário (pátio ocasional), localizada após o poço de coque, onde deverá permanecer por 6.0 horas para drenagem e escoamento da água.

Após esse período a ponte rolante deverá recolher o coque estocado na área de armazenamento temporário, transferindo-o para Silo Móvel por 8 horas e meia a cada 12 horas, onde sob controle de vazão pelos alimentadores vibratórios deverão distribuir o mesmo sobre a correia transportadora. No final desta correia estará localizado o extrator para remoção de metais, evitando assim, danos nas correias.

O coque é enviado pelos transportadores de correia para a empilhadeira. No início do transportador, há um sistema de aspersão de água para umidificação superficial do material, de modo a reduzir a emissão de pó, durante o descarregamento de coque na pilha, pela lança da empilhadeira. A empilhadeira possui regulagem de altura para minimizar a emissão de poeira de coque na descarga do material. Os ajustes de altura permitem a distribuição do coque de um dia durante o período de sua operação (8 horas) ao longo de toda a extensão da pilha (Petrobras,2005b).

As funções básicas da ponte rolante são:

- Retirada do coque da rampa de saída dos reatores, com a finalidade de desobstrução da boca do reator durante a operação de descoqueamento.
- Estocagem do coque no pátio ocasional para secagem e posterior envio para o Silo Móvel.
- Retirada do coque seco do Pátio Ocasional e descarregamento no silo móvel para estocagem nas pilhas de coque.
- Limpeza dos tanques da área de sedimentação (piscinas).

Objetivos da Estocagem

É necessária a formação de estoques de coque, devido a diferença entre a vazão de produção e expedição, pois a unidade opera 24 h por dia, durante os 7 dias da semana, enquanto que a expedição só será realizada de segunda a sexta feira no horário administrativo. Esta diferença leva a diferentes vazões entre o sistema de empilhamento e o de retomada / expedição.

A estocagem em pilhas é o método mais usado na mineração, porém, tal prática exige regras e critérios e tem sérias limitações, como por exemplo, a degradação do material e a granulometria, que está relacionada diretamente as perdas pela ação do calor, vento, chuva e contaminação por outros materiais; que podem impedir a comercialização do coque, exigir projetos especiais do pátio, ou até mesmo a utilização de providências auxiliares, como por exemplo, a cobertura do pátio.

A grande vantagem sobre os outros processos é permitir a estocagem de grandes quantidades por um longo período a um custo relativamente baixo. A altura da pilha dependerá da degradação mecânica do material sob o peso das camadas sobrejacentes,

das características do solo em que se apóia a pilha, e do equipamento disponível.(Petrobras,2005b,c).

Capítulo 6 – Novo cenário da Reduc com a implementação da U.C.R.

Neste capítulo será apresentada uma visão geral do papel da Unidade de Coqueamento Retardado na Reduc.

As unidades de processamento de petróleo são projetadas e ajustadas para produzir derivados que atendam à demanda, sem perder a qualidade e a lucratividade. A demanda de derivados leves e médios, como GLP, gasolina, querosene e óleo diesel é atualmente maior que a de derivados pesados e estes, por sua vez, além de terem preços mais baixos podem, com a redução da demanda e o excesso de produção, trazer problemas pela falta de espaço de armazenamento.

O petróleo nacional tem por característica ser de base naftênica e possuir baixo grau API, ou seja, é um mau gerador de combustível e gerador de produtos mais pesados, necessitando de processos de transformação e tratamento complementares. Com essa característica de petróleo se tem produtos pesados, de menor valor agregado.

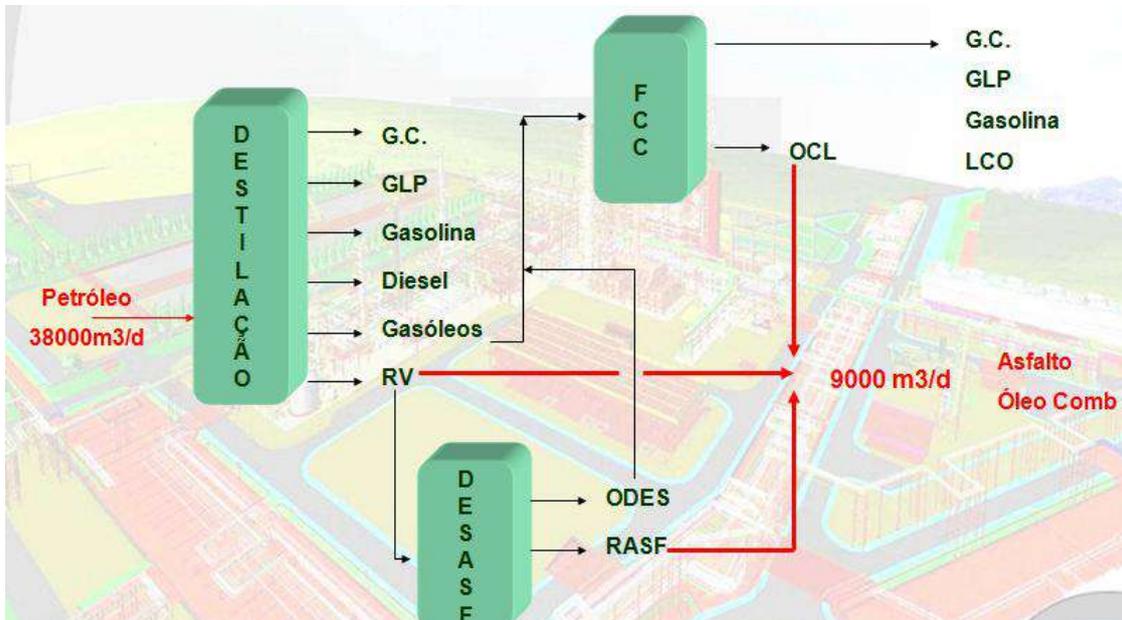
Para aumentar a flexibilidade atual do parque de refino, atender à demanda de produtos, manter ou aumentar a lucratividade, diante desta perspectiva de se processar petróleos cada vez mais pesados, a indústria petrolífera tem a necessidade de adaptar e modernizar suas instalações e de criar novas unidades de processamento. Entre essas unidades de processamento destaca-se a UCR, que tem por finalidade o processamento de resíduo de destilação atmosférica e a vácuo, e o óleo decantado oriundo nas unidades de craqueamento catalítico, como já foi mencionado nos capítulos anteriores.

Estes resíduos, transformados em óleo combustível ou asfalto, seriam normalmente vendidos a preços mais baixos. Nesta nova unidade são processados, sofrendo craqueamento térmico de suas moléculas e tendo grande parte convertida em produtos leves de maior valor comercial. A produção desses derivados varia de acordo com a composição da carga e os ajustes nas variáveis operacionais do processo.

Basicamente, sem a U.C.R, o RV era encaminhado para uma unidade de extração a propano/butano, de onde era extraído o gasóleo e RASF com baixo teor de enxofre. Esse RASF era incorporado ao óleo combustível, que normalmente é queimado em navios. O RASF também serve para a produção de asfalto. Atualmente na Reduc, o RASF não está sendo utilizado como carga da U.C.R., mas dependendo da necessidade da refinaria, pode ser utilizado como carga. Já o óleo decantado, ou óleo clarificado, ou apenas OCL como é comumente chamado, tem sido incorporado como diluente do RASF na produção de óleo combustível.

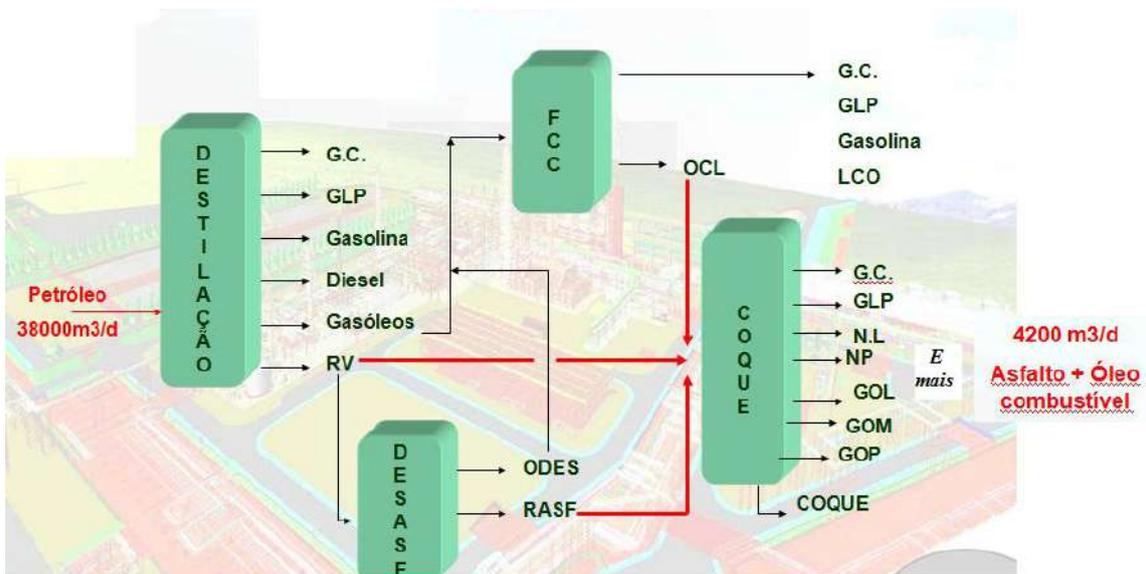
De modo bem grosseiro, considerando uma carga de $38000\text{m}^3/\text{d}$ de petróleo, sem a Unidade de Coqueamento Retardado, seria gerado cerca de $9000\text{m}^3/\text{d}$ de asfalto mais óleo combustível. Já com a nova unidade é gerado apenas cerca de $4200\text{m}^3/\text{d}$ (REDUC,2010).

As Figuras 6.1 e 6.2 ilustram essas correntes com seus destinos antigos e atuais respectivamente. As siglas utilizadas já foram mencionadas previamente com seus respectivos significados.



Fonte: (Petrobras,2005c).

Figura 6.1 – Correntes de frações pesadas antes da U.C.R



Fonte: (Petrobras,2005c).

Figura 6.2 – Origem das correntes da U.C.R

A U.C.R. na Reduc pode trabalhar com as seguintes cargas:

- RV, resíduo oriundo da unidade de destilação à vácuo;
- Mistura que envolve RASF, que é o resíduo asfáltico de petróleo obtido da unidade de desasfaltação e óleo clarificado (OCL), resíduo da unidade de craqueamento catalítico também.

A carga vai depender da qualidade do coque requerido e também de outras necessidades da refinaria. Atualmente a carga utilizada para a Unidade de Coqueamento Retardado tem sido somente RV com aproximadamente 15% de OCL (óleo clarificado), que gera um coque de melhor qualidade, com baixo teor de enxofre, o que lhe confere maior valor e proteção ao meio ambiente.

O porquê de não se usar o RASF como carga da unidade de coqueamento, não é exatamente pela venda de óleo combustível. A questão de produção de óleos combustíveis é de caráter político e comercial. Ele é vendido praticamente para países onde a legislação ambiental ainda não foi reformulada para uma política ecologicamente correta, onde se costuma usá-lo nas diversas fases da produção industrial, desde a geração de energia até a queima em fornos industriais. A maior demanda é para países do oriente.

Para se ter uma idéia da importância da implementação da unidade de coqueamento na refinaria detalha-se um pouco mais sobre os resíduos gerados na Reduc.

O resíduo de vácuo gerado nas unidades de destilação serve como carga das unidades de desasfaltação, onde são gerados gasóleo, que serve como carga da unidade de craqueamento catalítico, e RASF (resíduo asfáltico), que misturado com outros resíduos do craqueamento como o OCL (óleo clarificado) de característica pesada e instável (grande quantidade de compostos olefínicos), geram os óleos combustíveis de baixíssimo valor de mercado.

O RASF só tem maior valor comercial, quando vendido enquadrado como CAP (cimento asfáltico de petróleo), ADP (asfalto diluído de petróleo) ou como óleo *Bunker* combustível utilizado em navios. Já o RV degradado para óleo combustível é perda de receita. O OCL pode ser vendido como matéria-prima para indústria de tintas ou usado como diluente de óleo de baixo valor comercial, devido às suas características olefínica, instável, de elevada densidade e por conter catalisador residual usado no processo da UFCC (REDUC,2010) .

Já com a Unidade de Coqueamento Retardado consegue-se a partir dessas mesmas correntes RV, RASF e OCL, gerar produtos de maior valor agregado, inclusive produtos que o Brasil é deficiente como os descritos a seguir:

- Gás combustível, que vai para o anel de gás combustível da refinaria, e serve como combustível para fornos e caldeiras, gerando energia a ser consumida na própria refinaria;

- GLP (gás liquefeito de petróleo), que depois de tratado vai para o *pool* de GLP. O GLP é um produto deficitário no Brasil e importado;
- NL (Nafta Leve) rica em olefinas, que como é instável, é hidrotratada na U-4300 (Unidade de Hidrotratamento de Nafta) onde sofre reforma com adição de hidrogênio e daí vai para o *pool* de naftas para ser aproveitada como NPP (Nafta Petroquímica) ou misturada com nafta craqueada como gasolina;
- NPK (Nafta Pesada de Coque), GOLK (Gasóleo Leve de Coque) e GOMK (Gasóleo Médio de Coque), correntes riquíssimas em olefinas e altamente instáveis, que passam diretamente pela unidade de hidrotratamento de instáveis e daí vais para o *pool* de diesel ou podem ser usadas como carga da UFCC;
- GOPK (Gasóleo Pesado de Coque), que é usado como carga de gasóleo da unidade de craqueamento catalítico;
- Coque verde de petróleo (grau anodo e siderúrgico). Por sua característica sólida é conduzido por esteiras semelhantes às usadas na mineração;
- Enxofre, de forma indireta.

A produção de coque a partir de resíduos de outros processamentos, permite:

- Obter maior retorno financeiro, pelo aproveitamento desses resíduos na produção de produtos valiosos;
- Reduzir a poluição atmosférica, devido ao coque estar substituindo óleo pesado como combustível.
- Menor investimento inicial comparado com processos concorrentes;
- Tecnologia consolidada.

O coque é um excelente gerador de energia. Por se tratar de um resíduo de processo é considerado uma “pedra”, um “carvão” derivado do petróleo. Trata-se de um hidrocarboneto com elevado teor de carbono fixo.

O coque verde de petróleo da Petrobras é bastante valorizado no mercado devido ao baixo teor de enxofre (menos que 1%) e a sua qualidade constante. Essas características são diretamente proporcionais ao petróleo nacional processado.

Segue abaixo na Tabela 6.1 o perfil de produção da Reduc antes e depois da Unidade de Coqueamento Retardado.

Tabela 6.1- Perfil da Reduc antes e depois da U.C.R.

PRODUÇÃO REDUC	ANTES DO COQUE (%)	DEPOIS DO COQUE (%)
GLP	5	5
TOT GLN	17	18
NPP	14	14
QAV + QI	8	9
T. DIESEL	24	35
O. COMB. TOTAL	30	17
CAP'S + ADP'S	1	2
Total	100	100

Fonte: REDUC,2010

A Tabela 6.2 apresenta uma estimativa de quanto se vende por mês de alguns produtos da Reduc.

Tabela 6.2 – Venda mensal estimada de alguns produtos na Reduc.

PRODUTO	VENDA MENSAL
GLP	50.000 ton
GLN	250.000 m ³
NPP	100.000 m ³
QAV	80.000 m ³
ÓLEO DIESEL	350.000 m ³
ÓLEO COMBUSTÍVEL	200.000 ton
CAP'S E ADP'S	25.000 ton

Fonte : (REDUC, 2010).

Nota-se que a principal mudança é um excedente de diesel. O óleo diesel produzido a partir das correntes da U.C.R. é tratado e juntamente com outras correntes servem para a produção de diesel de médio teor de enxofre (1800ppm) a baixíssimo teor (10ppm), e quando não é aproveitado no mercado local são destinados a outras áreas do território nacional, conforme a necessidade. Toda a produção de óleo diesel é aproveitada no país, onde ainda somos dependentes de importação.

Para a carga da unidade projetada em 5000m³/d , tem-se uma produção de coque de 1800t/d. O diâmetro máximo das partículas é de 200mm. Em sua composição também estão presentes água, enxofre e metais.

A Tabela 6.3 apresenta os preços médios no Brasil de alguns combustíveis no período de outubro de 2010.

Tabela 6.3 – Preços médios de alguns combustíveis no Brasil referente à Outubro de 2010

DADOS DO BRASIL				
PRODUTO	UNIDADE	Nº DE POSTOS PESQUISADOS	PREÇO MÉDIO AO CONSUMIDOR	PREÇO MÉDIO DE DISTRIBUIDORA
DIESEL	R\$/l	7397	1,983	1,739
ETANOL	R\$/l	8361	1,647	1,376
GASOLINA	R\$/l	8673	2,551	2,204
GLP	R\$/13kg	7894	38,33	28,11
GNV	R\$/m ³	540	1,610	1,235

Fonte : (ANP, 2010b).

Comparando apenas o diesel e a gasolina, vê-se que, calculando-se pelo preço médio de distribuidora, há um aumento médio da receita de cerca de 6,25% por mês na refinaria, visto que se aumenta a produção em cerca de 2500m³/mês de gasolina e 38500m³/mês de óleo diesel. Isso sem mencionar a renda gerada pela venda de coque.

A Tabela 6.4 mostra a produção de coque em 2007 e a estimativa de aumento dessa capacidade para os próximos anos.

Tabela 6.4 – Previsões de produção de coque

Em 2007 (2,3 MILHÕES DE TON/ANO)	PREVISÃO (8MILHÕES DE TON/ANO A MAIS)
Refap 200Kt RPBC I e II 550Kt Regap I 350Kt Replan I e II 1200Kt	Rnest 1800Kt (2011) Rlam 400Kt Repar 500Kt (2010) Reduc 500Kt (2008) Comperj 700Kt (2012) Regap II 190Kt Revap 500Kt (2009) Replan III 600Kt (2014)

Fonte : (Petrobras, 2007).

Capítulo 7 – Considerações finais

As rápidas transformações que hoje são vivenciadas pelos diversos segmentos produtivos, não só nacionais, mas também em abrangência mundial, estão alterando as necessidades das indústrias com relação ao perfil de seus profissionais. Cada vez mais é exigido do profissional, além do conhecimento especializado, uma visão sistêmica de todo o processo produtivo com o qual ele está envolvido.

Especificamente no setor petróleo brasileiro, as mudanças ocorridas nos últimos anos têm provocado a necessidade de competências que mantenham o nível de competitividade da Petrobras.

Com isso, visando atender a demanda e aumentar a rentabilidade, novos processos são incorporados às refinarias da Petrobras a fim de otimizar sempre a produção dos produtos de maior interesse. Assim ocorreu também com a Reduc, que devido à necessidade de dar um fim mais nobre a produtos de baixo valor agregado implantou a Unidade de Coqueamento Retardado.

Com a Unidade de Coqueamento Retardado, a Reduc passou a produzir maior quantidade de produtos mais rentáveis ao mesmo tempo em que contornou parte do problema de estoque de produtos de menor demanda e valor agregado baixo. Além de aumentar a produção de combustíveis nobres já existentes, passou a produzir um novo produto, o coque, que vem cada vez mais ganhando espaço no mercado.

Com a nova unidade, a Reduc aumentou sua rentabilidade em no mínimo 6,25%, visto que para se chegar a este valor apenas foi levado em consideração o aumento da produção de diesel e gasolina, desconsiderando o coque produzido.

Diante do que foi exposto, nota-se a importância de se ter uma flexibilidade no refino, já que para que se manter atuante no mercado, a refinaria deve levar em consideração a demanda do momento, bem como o tipo do petróleo que será processado.

Capítulo 8 – Referências Bibliográficas

ANP. **Agência Nacional de Petróleo . Dados Estatísticos.** Disponível em <http://www.anp.gov.br/?pg=17181&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1283113103429>, acessado em agosto,2010a.

ANP. **Agência Nacional de Petróleo.** Disponível em http://www.anp.gov.br/preco/prc/Resumo_Mensal_Combustiveis.asp, acessado em outubro,2010b.

CARDOSO,L.C.**Logística do Petróleo – Transporte e Armazenamento.** Rio de Janeiro: Editora Interciência,p.21-23

CASTILHO,E.K.C. **Apresentação da Reduc.** Informativo de apresentação da Refinaria Duque de Caxias,2004.

FEIJÓ,F. **Caracterização do Petróleo.** Curso Ministrado na Reduc aos novos técnicos de operação,2009.

FOLHA. **Notícias, dinheiro.** Disponível em <http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/ult91u708307.shtml>, acessado em agosto,2010.

MINADEO,R. **Petróleo, a maior indústria do mundo.** Rio de Janeiro: Editora Thex,2002.

PETROBRAS. **Processos de Refino – Destilação do petróleo,** Petrobras – Petróleo Brasileiro S.A., 2003a.

PETROBRAS. **Processos de Refino – Craqueamento Catalítico,** Petrobras – Petróleo Brasileiro S.A., 2003b.

PETROBRAS. **Processos de Refino –Processos Especiais e URE,** Petrobras – Petróleo Brasileiro S.A., 2003c.

PETROBRAS. **Processos de Refino – Tratamento de derivados,** Petrobras – Petróleo Brasileiro S.A., 2003d.

PETROBRAS. **Processos de Refino – Logística,** Petrobras – Petróleo Brasileiro S.A., 2005a.

PETROBRAS. **Reduc- Implementação de Empreendimentos – UCR – Conceitos Básicos.** Equipe de operadores do IE,2005b.

PETROBRAS. **Processos de Refino – Coqueamento Retardado,** Petrobras – Petróleo Brasileiro S.A., 2005c.

PETROBRAS. www.petrobras.com.br, consulta em setembro,2010.

REDUC. **Curso de Operadores** - 2004

REDUC. **Consultas ao setor de Otimização** – 2010.

ROSAS. **Valor Online.** Disponível em <http://www.valoronline.com.br/?online/energia/19/6247464/brasil-devera-exportar-diesel-a-partir-de-2014,-aponta-epe>, acessado em agosto,2010.

THOMAS, José Eduardo. **Fundamentos de Engenharia de petróleo - 2ª edição.** – Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001