



**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO
DE ÓLEO LEVE DE RECICLO (LCO) À
CARGA DA UNIDADE DE
HIDROTRATAMENTO (HDT) DE
INSTÁVEIS – ESTUDO DE CASO
REFINARIA DUQUE DE CAXIAS**

**Emanuella Rodrigues dos Santos Areal
Myrlla Galdino Rodrigues Silva Santos
Neide Aparecida de Souza Archanjo**

Projeto de Final de Curso

Orientadora

Prof^a. Erika Christina Ashton N. Chrisman, D.Sc.

Março de 2009

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE ÓLEO LEVE
DE RECICLO (LCO) À CARGA DA UNIDADE DE
HIDROTRATAMENTO (HDT) DE INSTÁVEIS – ESTUDO
DE CASO REFINARIA DUQUE DE CAXIAS**

Emanuella Rodrigues dos Santos Areal

Myrlla Galdino Rodrigues Silva Santos

Neide Aparecida de Souza Archanjo

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc.

Prof. Caetano Moraes, D.Sc.

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

Orientado por:

Prof^a. Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Março de 2009

Ficha Catalográfica

AREAL, Emanuella Rodrigues dos Santos; SANTOS, Myrlla Galdino Rodrigues Silva;
ARCHANJO, Neide Aparecida de Souza.

Avaliação dos efeitos da adição de óleo leve de reciclo (LCO) à carga da Unidade de
Hidrotratamento (HDT) de Instáveis – estudo de caso Refinaria Duque de Caxias/
Emanuella Rodrigues dos Santos Areal, Myrlla Galdino Rodrigues Silva Santos, Neide
Aparecida de Souza Archanjo. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009.

xii, 77 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009.

Orientadora: Profª. Erika Christina Ashton Nunes Chrisman.

1. Hidrotratamento. 2. LCO. 3. REDUC. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Erika
Christina Ashton Nunes Chrisman.

AGRADECIMENTOS

À DEUS

À PROF^a ERIKA CHRISTINA ASHTON NUNES CHRISMAN

- por toda ajuda, incentivo, aprendizado, orientação e atenção dispensados a nós durante a elaboração deste projeto;

À ESCOLA DE QUÍMICA DA UFRJ

- pelo aprendizado e convívio nesta Instituição, a qual permitiu a nossa formação acadêmica;

AO ENG^o CARLOS FERNANDO PINTO MACHADO

- por toda a ajuda e incentivo na elaboração deste projeto;

AOS NOSSOS FAMILIARES E AMIGOS

- que nos apoiaram em toda a nossa jornada.

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

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE LCO À CARGA DA UNIDADE DE HDT DE INSTÁVEIS – ESTUDO DE CASO REFINARIA DUQUE DE CAXIAS

Emanuella Rodrigues dos Santos Areal

Myrlla Galdino Rodrigues Silva Santos

Neide Aparecida de Souza Archanjo

Março, 2009

Orientadora: Prof^a. Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc.

Com a crescente demanda nacional por diesel, faz-se necessária a busca por novos caminhos para a obtenção de diesel com o objetivo de suprir essa demanda interna. Por ser uma fração semelhante às frações geralmente adicionadas ao pool de diesel e por ter um valor de mercado relativamente baixo, a adição de LCO à corrente de diesel a ser hidrotratada mostra-se promissora. Portanto, o presente trabalho faz um estudo de caso sobre a adição de LCO à carga da Unidade de HDT de Instáveis da refinaria Duque de Caxias. Esta adição tem como objetivo o aumento da produção de diesel e, ao mesmo tempo, uma diminuição nos custos da mesma. Utilizou-se o programa NHTR-SIM da empresa KBC Profimatics, com os dados de entrada provenientes da unidade de HDT da REDUC com o objetivo de determinar os parâmetros de qualidade dos produtos finais após a adição de LCO. Observou-se que o produto final encontra-se dentro das especificações vigentes, de acordo com a análise de algumas variáveis chave, e que qualquer problema nos teores pode ser resolvido mediante blending com diesel. Tendo sido feito, então, um estudo de mercado e uma análise preliminar de viabilidade econômica considerando-se que o excedente de LCO a ser utilizado seria proveniente de parte do que hoje em dia é adicionado ao óleo combustível. Tal avaliação preliminar mostrou possibilidades bastante interessantes sob o ponto de vista técnico e econômico.

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução	1
I.1 – Importância	1
I.2 – Objetivo	2
I.3 – Sequência de Capítulos	2
Capítulo II – Revisão Bibliográfica	3
II.1 – Demanda e Produção de Derivados do Petróleo no Brasil	3
II.2 – A Refinaria Duque de Caxias	4
II.3 – Diesel	7
II.3.1 – Número de Cetano	8
II.3.2 – Índice de Cetano	9
II.3.3 – Densidade (Massa Específica)	10
II.3.4 – Teor de Enxofre	10
II.3.5 – Especificações do Diesel	11
II.4 – LCO	13
II.5 – Óleo Combustível	14
Capítulo III – O Processo de Hidrotratamento	17
III.1 – Definições e Aplicações	17
III.2 – Processos de Hidrotratamento	18
III.2.1 – Hidrodessulfurização (HDS)	18
III.2.2 – Saturação de Olefinas (HO)	19
III.2.3 – Hidrodesnitrogenação (HDN)	20
III.2.4 – Hidrodesoxigenação (HDO)	21
III.2.5 – Hidrodesmetalização (HDM)	21
III.2.6 – Saturação de aromáticos (HDA)	22
III.3 – Catalisadores	23

Capítulo IV – Unidade de HDT de Instáveis da Refinaria Duque de Caxias	25
IV.1 – Descrição da U-2800	26
IV.1.1 – Seção de Carga	27
IV.1.2 – Seção de Aquecimento	28
IV.1.3 – Seção de Reação	28
IV.1.4 – Seção de Separação	31
IV.1.5 – Seção de Gás	33
IV.1.6 – Seção de Retificação	34
IV.1.7 – Seção de Secagem	35
Capítulo V – Metodologia	37
Capítulo VI – Análise de Dados	40
Capítulo VII – Desenvolvimento de Processos-Propostas	47
VII.1 – Aumento na Produção de LCO	47
VII.1.1 – Diminuição da Conversão da Unidade de FCC	48
VII.1.2 – Maximização da Faixa de Corte do LCO	48
VII.1.3 – Reciclo de HCO	48
VII.1.4 – Reciclo de Saturados	49
VII.1.5 – Mudança no Catalisador	50
VII.1.6 – Dados Obtidos nos Testes	51
VII.2 – Diminuição na Produção de Óleo Combustível	52
Capítulo VIII – Estudo de Mercado	53
VIII.1 – Estudo de Mercado	53
VIII.1.1 – Oferta	53
VIII.1.1.1 – Produção	53
VIII.1.1.2 – Importação	55
VIII.1.2 – Demanda	57
VIII.1.2.1 – Exportação	59

VIII.1.3 – Estrutura de Mercado	61
VIII.1.3.1 – Principais Produtores e Consumidores	61
VIII.1.3.2 – Market-share	61
VIII.1.4 – Volume de Vendas	63
VIII.1.5 – Preços	64
VIII.1.5.1 – Política de Preços do Óleo Diesel	65
Capítulo IX – Avaliação Preliminar da Viabilidade Econômica	68
IX.1 – Custos Gerados pela Incorporação de LCO	68
IX.1.1 – Custo Fixo	68
IX.1.2 – Custo variável	69
IX.2 – Diminuição da Receita Causada pela Diminuição da Produção de Óleo Combustível	71
IX.3 – Aumento da Receita Causado pelo aumento na Produção de Óleo Diesel	72
IX.4 – Cálculo do Lucro Obtido com a incorporação de LCO ao <i>pool</i> do Diesel	72
Capítulo IX – Conclusão	74
Referências Bibliográficas	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1	Esquema de Refino da REDUC	5
Figura II.2	Percentual de Derivados Produzidos na REDUC	5
Figura II.3	Percentual de Derivados Produzidos no Brasil	6
Figura IV.1	Diagrama em Blocos Simplificado do Processo da U-2800	26
Figura IV.2	Seção de Carga da U-2800	27
Figura IV.3	Seção de Aquecimento da U-2800	28
Figura IV.4	Seção de Reação da U-2800	29
Figura IV.5	Esquema de Carregamento dos dois Reatores da U-2800	31
Figura IV.6	Seção de Separação da U-2800	32
Figura IV.7	Seção de Gás da U-2800	34
Figura IV.8	Seção de Retificação da U-2800	35
Figura IV.9	Seção de Secagem da U-2800	36
Figura VII.1	Extração de Aromáticos e Realimentação de Saturados	49
Figura VII.2	Extração de Aromáticos com Furfural	50
Figura VIII.1	Gráfico Comparativo entre a Produção de Óleo Diesel e a Produção de Óleo Combustível de 2000 a 2008	53
Figura VIII.2	Gráfico Comparativo entre a Produção de Óleo Diesel e Óleo Combustível da REDUC de 2000 a 2008	54
Figura VIII.3	Gráfico Comparativo entre a Importação de Óleo Diesel e Óleo Combustível de 2000 a 2008	55
Figura VIII.4	Gráfico Comparativo entre o Dispendio com Importação de Óleo Diesel e Óleo Combustível de 2000 a 2008	56
Figura VIII.5	Gráfico da Projeção da Demanda de Óleo Diesel até o ano de 2016	58
Figura VIII.6	Histórico do consumo de diesel se 2000 a 2007	58
Figura VIII.7	Gráfico comparativo entre produção e consumo de óleo combustível	59
Figura VIII.8	Gráfico comparativo entre exportação de óleo diesel e óleo combustível	60

Figura VIII.9 Gráfico comparativo entre as receitas com a exportação de óleo diesel e de óleo combustível	60
Figura VIII.10 Gráfico comparativo entre o volume de vendas de óleo diesel e óleo combustível	63
Figura VIII.11 Gráfico de histórico de preços do óleo diesel no período de 2002 a 2008	64
Figura VIII.12 Gráfico de projeção dos preços no período de 2009 a 2020	65
Figura VIII.13 Gráfico comparativo entre produção, consumo, dependência externa e crescimento do PIB, relativos ao óleo diesel no período de 2000 a 2008	67

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1	Produção, importações e exportações brasileiras	3
Tabela II.2	Especificações do diesel comercializado no Brasil atualmente	11
Tabela II.3	Especificações do diesel S50	12
Tabela II.4	Exemplo de propriedades de um LCO produzido por FCC	14
Tabela II.5	Especificações dos óleos combustíveis	15
Tabela VI.1	Comparação das cargas contendo 8, 20 e 40% de LCO com a carga sem LCO	43
Tabela VI.2	Comparativo das densidades dos produtos obtidos	44
Tabela VI.3	Comparativo dos índices de cetano dos produtos	45
Tabela VI.4	Comparativo da quantidade de enxofre dos produtos obtidos	45
Tabela VI.5	Eficiência de remoção de enxofre	46
Tabela VII.1	Resultados do teste de FCC	51
Tabela VII.2	Resultados do teste com novo catalisador	52
Tabela VIII.1	Market-share (Óleo Diesel)	62
Tabela VIII.2	Market-share (Óleo Combustível)	62
Tabela VIII.3	Preços médios dos principais derivados energéticos no período de 19/01 a 25/01 de 2009	67
Tabela IX.1	Custos das matérias-primas	69
Tabela IX.2	Quantidades das matérias-primas	70
Tabela IX.3	Custo variável	70
Tabela IX.4	Variação da receita causada pela diminuição da produção de óleo combustível	71
Tabela IX.5	Variação da receita causado pelo aumento da produção de óleo diesel	72
Tabela IX.6	Lucro obtido na incorporação de LCO	73

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo;
ASTM – American Society for Testing Materials;
BEN – Balanço Energético Nacional;
BPD – Barril por Dia;
C3 – Fração de hidrocarbonetos com 3 átomos de carbono;
C4 – Fração de hidrocarbonetos com 4 átomos de carbono;
CIDE – Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico;
DEA – Di-etanolamina;
Diesel S50 – Diesel com teor de enxofre igual à 50 ppm;
Diesel S500 – Diesel com teor de enxofre igual à 500 ppm;
 ΔP – Variação de Pressão;
 ΔT – Variação de Temperatura;
FCC – Craqueamento Catalítico Fluido;
FOB – “Free On Board”;
GLP – Gás Liquefeito de Petróleo;
HCC – Hidrocraqueamento Catalítico;
HCO – Óleo Pesado de Reciclo;
HDA – Hidrogenação de Aromáticos;
HDM – Hidrodesmetalização;
HDN – Hidrodesnitrogenação;
HDO – Hidrodesoxigenação;
HDS – Hidrodessulfurização;
HDT – Hidrotratamento;
IC – Índice de Cetano;
LCO – Óleo Leve de Reciclo;
LHSV – Velocidade Espacial Horária Líquida;
OD – Óleo Diesel;
PEP – Planejamento Estratégico da Petrobras;
PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S.A.;

PIB – Produto Interno Bruto;
PPE – Parcela de Preço Específica;
PRÓ-ÁLCOOL – Programa Nacional do Álcool;
QAV – Querosene de Aviação;
REDUC – Refinaria Duque de Caxias;
RFCC – Craqueamento Catalítico Fluido de Resíduos;
SINDICOM – Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes;
T50% - Temperatura da destilação de 50% do produto;
T90% - Temperatura da destilação de 90% do produto;
TRR – Transportadores e Revendedores Retalhistas;
URE – Unidade de Recuperação de Enxofre;
WABT – Temperatura média de reação;
 V_i – Volume do i -ésimo leito catalítico
V – Volume total dos leitos catalíticos

Capítulo I – Introdução

I.1 – Importância

A distribuição do consumo de derivados de petróleo no Brasil assemelha-se bastante à européia. Na Europa, ao contrário do que ocorre nos EUA, a demanda se concentra em derivados médios, havendo ainda um expressivo consumo de derivados pesados na indústria e na geração termoelétrica. No Brasil, o transporte de cargas concentra-se no modo rodoviário, em veículos pesados movidos a diesel; a indústria ainda demanda quantidades significativas de óleo combustível e frações pesadas do petróleo, como o coque verde, que são consumidas em caldeiras e fornos industriais.

Em verdade, à exceção dos EUA, o perfil de demanda por derivados tende a se concentrar em cortes médios, especialmente em diesel, nos vários mercados mundiais, tanto em função do transporte de carga quanto em função da crescente *dieselização* de frotas de veículos leves. No Brasil, o perfil de demanda em relação à gasolina ainda é menor, em função tanto do etanol hidratado (consumido em veículos delicados), quanto e principalmente, em função da adição de etanol anidro à gasolina brasileira.

Assim, para atender à demanda crescente por derivados médios, mostrou-se necessário ao refino do país estender a faixa de destilação, incorporando ao diesel frações leves e pesadas, cujos pontos de corte estão próximos ao do diesel. [18]

A incorporação de LCO (Light Cycle Oil-Óleo Leve de Reciclo) ao óleo diesel a ser hidrotratado pode ser uma possibilidade de aumento do volume de diesel produzido, que apresenta uma demanda crescente no país, minimizando a necessidade de importação de diesel. Com esta utilização pode-se agregar valor ao LCO, diluente proveniente da unidade de FCC (Craqueamento Catalítico Fluido) e sem valor de mercado que, atualmente, na REDUC, é totalmente incorporado ao óleo combustível, derivado que tem um valor econômico inferior ao do diesel. Esta incorporação também diminui o custo de produção do

diesel e já é adotada em algumas refinarias brasileiras, devido ao LCO compreender mesma faixa de destilação do diesel (250-400°C)[1].

I.2 – Objetivo

O objetivo deste trabalho é fazer um estudo de caso, analisando os efeitos da adição de óleo leve de reciclo (LCO) à carga da unidade de Hidrotratamento de Instáveis da REDUC (Refinaria Duque de Caxias). Este estudo foi feito a partir da análise de dados de aspectos operacional e de qualidade do produto, obtidos através de simulação. Os aspectos econômicos também serão abordados, bem como as possibilidades de obtenção de um excedente de LCO dentro da própria refinaria.

I.3 – Sequência dos capítulos

Posto isso, o trabalho segue estudando o caso. No Capítulo II consta uma revisão bibliográfica. No Capítulo III, há uma breve descrição do Processo de Hidrotratamento e no Capítulo IV uma descrição detalhada da Unidade de Hidrotratamento da REDUC. No Capítulo V, será abordada a metodologia utilizada no trabalho. No Capítulo VI, será analisada a incorporação do LCO na corrente de diesel na Refinaria de Duque de Caxias (REDUC), contrapondo vantagens e desvantagens através da análise de dados obtidos por simulação. No Capítulo VII os cenários propostos serão abordados e, finalmente, nos Capítulos VIII e IX são realizados um estudo de mercado e uma análise de viabilidade econômica, respectivamente

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

II.1 – Demanda e Produção de Derivados de Petróleo no Brasil

A produção de derivados de petróleo em 2008 situou-se em torno de 110 milhões de m³, com 84% deste total composto por combustíveis. Estes dados podem ser vistos na Tabela II.1.

Tabela II.1 – Produção, importações e exportações brasileiras[2]

Derivado	Produção (m ³)	%	Importações (m ³)	%	Exportações (m ³)	%
Energéticos (Combustíveis)	88.039.928	84,0	10.148.756	54,0	13.303.034	93,7
Gasolina A	20.216.219	19,3	164	0,0	2.361.395	16,6
Gasolina de aviação	67.966	0,1	-	0,0	5.725	0,0
GLP	8.312.521	7,9	2.174.857	11,6	7.458	0,1
Óleo combustível	14.961.872	14,3	216.326	1,2	8.681.500	61,1
Óleo diesel	40.648.511	38,8	6.168.078	32,8	465.127	3,3
QAV	3.793.497	3,6	1.589.331	8,5	26.465	0,2
Querosene iluminante	23.158	0,0	-	0,0	-	0,0
Outros	16.184	0,0	-	0,0	1.755.364	12,4
Não-energéticos	16.742.451	16,0	8.635.299	46,0	899.295	6,3
Asfalto	2.125.959	2,0	4.515	0,0	29.088	0,2
Coque	2.811.485	2,7	3.681.515	19,6	279.639	2,0
Nafta	8.134.049	7,8	3.698.341	19,7	38.245	0,3
Óleo lubrificante	756.200	0,7	561.580	3,0	38.677	0,3
Parafina	130.069	0,1	24.146	0,1	6.478	0,0
Solvente	478.226	0,5	424.637	2,3	505.064	3,6
Outros	2.306.463	2,2	240.565	1,3	2.104	0,0
Total	104.782.379	100,0	18.784.055	100,0	14.202.329.0	100,0

Observa-se a grande produção dos combustíveis automotivos, gasolina A (19,3%) e diesel (38,8%), correspondendo a mais da metade do produto das refinarias brasileiras. Convém ressaltar que, atualmente, a demanda por combustíveis é quase toda atendida pela produção interna, com exceção de diesel, que ainda depende de importações para seu atendimento. O excesso de gasolina no mercado interno é atribuído ao esquema médio do parque refinador intensivo em unidades de FCC, por conta do perfil produtivo planejado nas décadas de 1960/70, anteriores ao PRÓ-ÁLCOOL, de sorte a atender o alto consumo de gasolina daquela época. A parcela de exportações da gasolina, em 2008, representou 16,6%, parte em função do alto consumo de etanol como seu substituto (hidratado) e aditivo (anidro).

Na pauta de importados, tem-se o GLP (11,6% do total), para a complementação da demanda de domicílios e indústrias não atendida pela rede de abastecimento gás, nafta (19,7% do total), como insumo da indústria petroquímica e o QAV (8,5% do total). Pode-se notar também que, para este último, o volume importado chega a mais de 40% do volume produzido, indicando que trata-se de um derivado bastante dependente das importações para o suprimento de sua demanda interna. É conveniente destacar o alto valor agregado das importações de derivados por parte do Brasil, principalmente da nafta petroquímica que representa 19,7% da pauta de derivados importados. O volume de óleo combustível permanece elevado no total de derivados produzidos internamente, correspondendo a 14,3% do total em 2008, em rendimento volumétrico. Como consequência deste excesso de óleo combustível no mercado interno brasileiro, cerca de dois terços das exportações brasileiras de derivados são compostas pelo derivado de baixo valor, cuja utilização tanto no Brasil, como no exterior, em anos recentes, tem sido substituída pelo gás natural[3].

II.2 – A Refinaria Duque de Caxias

Esta refinaria pertencente à PETROBRAS e é uma das 14 refinarias de petróleo em operação no Brasil. Começou a operar em 1961. Localiza-se no Município de Duque de Caxias, no Estado do Rio de Janeiro. Sua capacidade de refino é de 38.500m³/dia, correspondendo a cerca de 11,9% da capacidade total de refino do país, que é de 323.750m³/dia[2].

Na Figura I.1 pode ser visto o fluxograma simplificado do esquema de refino da REDUC.

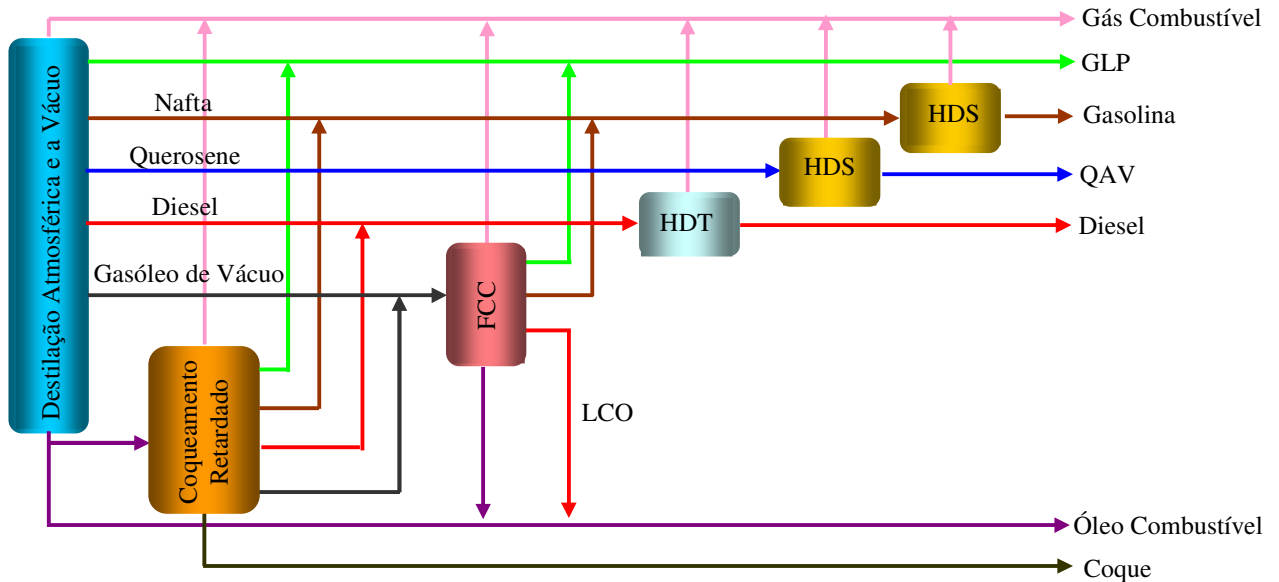


Figura II.1 – Esquema de Refino da REDUC[4]

A produção de derivados de uma refinaria pode mudar, de acordo com o tipo de petróleo processado e a demanda do mercado. Entretanto, para ilustração, a produção da REDUC em 2008 pode ser vista na Figura II.2. Esta produção pode ser comparada com a produção total brasileira, no mesmo ano, mostrada na Figura II.3.



Figura II.2 – Percentual de Derivados Produzidos na REDUC[2]

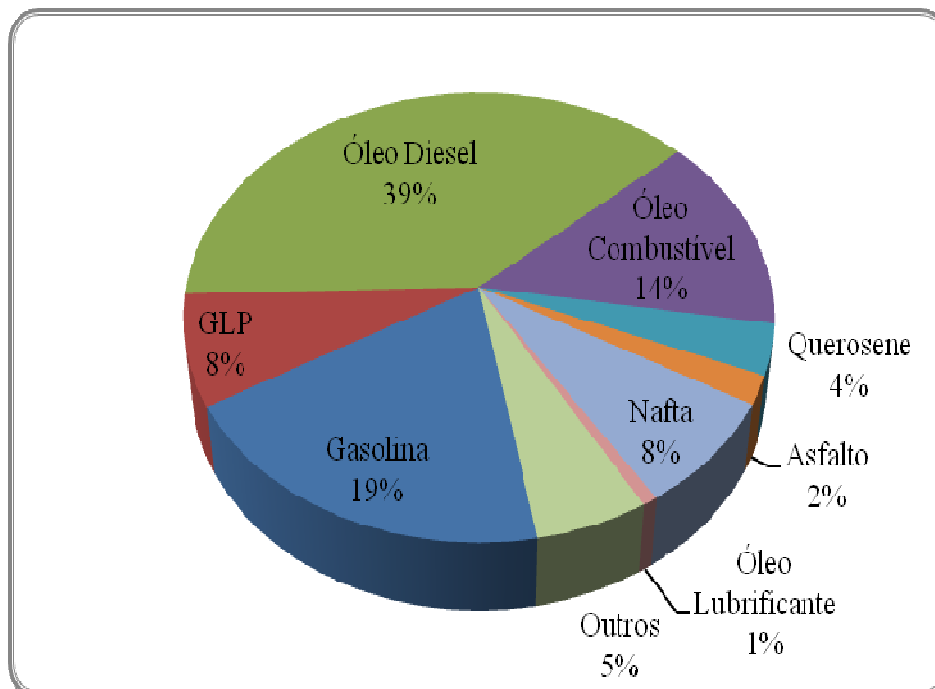


Figura II.3 – Percentual de Derivados Produzidos no Brasil[2]

Comparando-se estas duas figuras, pode-se ver que o perfil da REDUC não segue o perfil de produção no Brasil. Seu foco principal está na produção de óleo combustível e óleo diesel. Seja por processar óleos mais pesados, ou por carecer de mais unidades de conversão de produtos de fundo, a REDUC apresenta uma grande fatia de produção voltada para óleo combustível. Sendo este um produto que possui valor baixo de mercado, grande excedente no mercado brasileiro e em declínio em seu consumo, uma diminuição na sua produção é mais do que esperada. Com a diminuição da produção de óleo combustível, é gerado um excedente de LCO dentro da refinaria, supondo que sua produção não seja alterada. Há uma forte indicação de que este excedente seja uma boa fonte de LCO para a unidade de hidrotreatamento para compor o *pool* do diesel. Outro ponto favorável é que esta alternativa é de implementação mais simples, do ponto de vista operacional, já que não mexe diretamente com processos e sim com misturas (*blending*) de frações.

II.3 – Diesel

O consumo do diesel no Brasil pode ser dividido em três grandes setores: o de transportes, representando mais de 75% do total consumido; o agropecuário, representado cerca de 16% do consumo; e o de transformação, que utiliza o produto na geração de energia elétrica e corresponde à cerca de 5% do consumo total de diesel.[5]

Produzido a partir do petróleo, o óleo diesel é formulado através da mistura de correntes provenientes das diferentes etapas de processamento do petróleo bruto. As proporções destes componentes no óleo diesel são aquelas que permitem enquadrar o produto final dentro das especificações previamente definidas e que são necessárias para permitir um bom desempenho do produto. Além disso, o diesel resultante deve minimizar o desgaste nos motores e componentes e manter a emissão de poluentes, gerados na queima do produto, em níveis aceitáveis.

No Brasil, o diesel é obtido, basicamente, mediante o hidrotratamento de destilados (correntes oriundas da destilação atmosférica e destilação a vácuo) e de instáveis de FCC, RFCC (Craqueamento catalítico Fluido de Resíduos) e Coqueamento Retardado. As refinarias brasileiras não apresentam unidades de HCC (Hidrocrackeamento Catalítico) em suas configurações, as quais favoreceriam a produção de diesel de alta qualidade, tanto em termos de número de cetano, quanto em teor de enxofre. Por ter maior flexibilidade, a instalação de unidades de HCC propiciaria maiores margens de refino ao parque nacional. O COMPERJ (Complexo Petroquímico do rio de Janeiro), com previsão de início de funcionamento em 2012, será a primeira refinaria brasileira a ter uma unidade de HCC. Assim sendo, o diesel brasileiro, genericamente, é uma mistura de cerca de 50% da destilação direta (*straight-run*), 30% de LCO e 20% de gasóleo de coque (todos hidrotratados). A capacidade de hidrotratamento do parque brasileiro é ainda relativamente pequena, significando que, em média, os derivados nacionais devam estar fora das especificações de regiões como a Europa Ocidental e os EUA. Com efeito, este é um fator agravante na exportação de derivados para estes mercados consumidores[3].

A produção de diesel, no Brasil, é incrementada de duas formas: a primeira é com a adição de biodiesel no diesel, a segunda forma é por meio da tecnologia H-BIO. A Lei nº 11.097/2005 é que estabelece a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional. Entre janeiro e junho de 2008, a mistura de 2% de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória. A partir de julho de 2008, a mistura passou a ser de 3%, exceto o óleo diesel para uso aquaviário, que só deverá conter biodiesel a partir de 01/01/2011, conforme Resolução ANP n. 20 de 09/07/2008. A tecnologia H-BIO adiciona óleo vegetal no processo de hidrotratamento de instáveis (especialmente LCO e Gasóleo de Coque), formando um óleo diesel mais puro ao final do processo.

O óleo diesel é produzido de modo a atender os diversos requisitos em sua utilização em motores e tem algumas características controladas para que os veículos tenham desempenho adequado, com emissões de acordo com as normas estabelecidas pelos órgãos ambientais. A seguir serão apresentadas as principais características[6].

II.3.1 – Número de Cetano

Diferentemente dos motores à gasolina ou álcool que aspiram uma mistura ar/combustível e têm uma ignição por centelha (velas de ignição), nos motores a diesel o início da combustão se dá por auto-ignição do combustível. Nesses motores, o ar aspirado para o interior do cilindro é comprimido pelo pistão, de forma a elevar a temperatura. O combustível é injetado diretamente na câmara de combustão, imediatamente antes do instante em que o processo de combustão seja iniciado.

O tempo decorrido entre o início da injeção e o início da combustão é chamado de atraso de ignição. Este atraso é consequência do tempo requerido para que ocorra a pulverização, aquecimento e evaporação do combustível, a sua mistura com o ar seguidos das reações químicas precursoras da combustão e finalmente da auto-ignição da mistura. Quanto menor for o atraso melhor será a qualidade de ignição do combustível. Um atraso longo provoca um acúmulo de combustível sem queimar na câmara, que quando entra em auto-ignição, já

fora do ponto ideal, provoca aumento brusco de pressão e um forte ruído característico, chamado de batida diesel. Isso leva a um mau funcionamento do motor, pois quando a queima acontecer, gerará uma quantidade de energia superior àquela necessária. Esse excesso de energia força o pistão a descer com velocidade superior àquela esperada pelo sistema, o que provocará esforços anormais sobre o pistão, podendo causar danos mecânicos e perda de potência.

O número de cetano mede a qualidade de ignição de um combustível para máquina diesel e tem influência direta na partida do motor e no seu funcionamento sob carga. Fisicamente, o número de cetano se relaciona diretamente com o retardo de ignição de combustível no motor de modo que, quanto menor o número de cetano maior será o retardo da ignição. Combustíveis com alto teor de parafinas apresentam alto número de cetano, enquanto produtos ricos em hidrocarbonetos aromáticos apresentam baixo número de cetano. Devido a isso, na determinação dessa característica o desempenho do diesel é comparado com o desempenho do n-hexadecano, produto parafínico comercializado como cetano, o qual é atribuído um número de cetano igual a 100. A um produto aromático (alfa metil-naftaleno) é atribuído um número de cetano igual a zero[6].

II.3.2 – Índice de Cetano

Assim como o número de cetano, o índice de cetano está ligado à qualidade de ignição. O índice de cetano apresenta correlação com o número de cetano e é determinado pelas refinarias como substituto do mesmo, pela sua praticidade. É calculado a partir da densidade e temperatura de destilação de 50% do produto. A fórmula utilizada foi desenvolvida pela ASTM (American Society for Testing Materials), constando do método D976, e é representado pela expressão abaixo:

$$IC = 454,74 - 1641,416D + 774,74D^2 - 0,554B + 97,803(\log B)^2$$

Onde:

D = densidade a 15° C, (g/cm³)

B = temperatura da destilação de 50% do produto,(°C)

O método ASTM D4737 também fornece uma fórmula que pode ser usada para cálculo de índice de cetano. Baixos valores de índice de cetano acarretam dificuldades de partida a frio, depósito nos pistões e mau funcionamento do motor. Valores altos de índice de cetano: facilitam a partida a frio do motor; permitem aquecimento mais rápido do motor; reduzem a possibilidade de erosão dos pistões; impedem a ocorrência de pós-ignição; possibilitam funcionamento do motor com baixo nível de ruído; minimizam a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado. O número de cetano adequado para motores diesel, em geral situa-se na faixa de 40 a 60. Valores inferiores a 40 podem causar fumaça na descarga, com aumento de consumo, perda de potência, aumento de ruído (batida)[6].

II.3.3 – Densidade (Massa específica)

Indica a quantidade de massa por unidade de volume do combustível que é injetada no motor. Como a bomba injetora alimenta o motor com volumes constantes para cada condição de operação, variando-se a densidade, varia-se a massa de combustível injetada. Valores acima da especificada, causam um enriquecimento da mistura ar/combustível, provocando o aumento das emissões de particulados, monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos. Por outro lado, a variação para valores muito baixos, acarreta perda de potência e problemas de dirigibilidade[5].

II.3.4 – Teor de Enxofre

O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e à formação de gases tóxicos como SO_2 (dióxido de enxofre) e SO_3 (trióxido de enxofre), que ocorre durante a combustão do produto. Na presença de água, o trióxido de enxofre leva à formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4), que é altamente corrosivo para as partes metálicas dos equipamentos, além de ser poluente. O teste para determinação deste teor é feito queimando-se uma pequena quantidade de amostra. Isso transforma o enxofre presente em óxidos que, após serem quantificados, fornecem a concentração de

enxofre total no óleo[7]. A Tabela II.2 traz as especificações dos dois tipos de óleo diesel que atualmente existem no Brasil, de acordo com a Resolução ANP nº 15, de 17/7/2006[8].

II.3.5 – Especificações do Diesel

Tabela II.2 – Especificações do diesel comercializado no Brasil atualmente

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	
		TIPO	
		Metropolitano	Interior
Aspecto		Límpido isento de impurezas	
Cor		-	Vermelho
Cor ASTM, máx.		3,0	3,0
Teor de Biodiesel,	% vol.	2	2
Enxofre Total, máx.	mg/kg	500	1.800
Destilação	°C		
50% vol., recuperados, máx.		245,0 a 310,0	
85% vol., recuperados, máx.		360,0	370,0
Massa específica a 20°C	kg/m ³	820 a 865	820 a 880
Ponto de fulgor, min.	°C	38,0	
Viscosidade a 40°C, máx.	(mm ² /s) cSt	2,0 a 5,0	
Número de Cetano, mín. (6)	-	42	
Resíduo de carbono	% massa	0,25	
Cinzas, máx.	% massa	0,010	
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	
Água e Sedimentos, máx.	% volume	0,05	
Lubricidade, máx.	mícron	460	-

Adaptada da Resolução da ANP, nº 15, de 17/07/2006

A Tabela II.3 traz as especificações que estão sendo implementadas, no chamado Diesel S50 (50 partes por milhão de enxofre), que constam na Resolução da ANP, nº 32, de 16/01/2007[8]. Essas especificações estão valendo desde o dia 01/01/2009.

Tabela II.3 – Especificações do diesel S50

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Aspecto	-	Límpido, isento de impurezas
Cor ASTM, máx.	-	3,0
Teor de Biodiesel	% volume	De acordo com a legislação vigente
Enxofre Total, máx.	mg/kg	50
50% vol., recuperados, máx.		245,0 a 310,0
90% vol., recuperados, máx.		360,0
Massa específica a 20°C	kg/m ³	820 a 850
Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0
Viscosidade a 40°C	(mm ² /s) cSt	2,0 a 5,0
Número de Cetano, mín.	-	46
Resíduo de carbono	% massa	0,25
Cinzas, máx.	% massa	0,010
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1
Água e Sedimentos, máx.	% volume	0,05
Lubricidade, máx. (5)	micron	460

Adaptada da Resolução da ANP, nº 32, de 16/01/2007

Pode-se observar que as novas especificações variam, obviamente, no teor máximo de enxofre, mas também apresentam modificações no número de cetano mínimo e na faixa de massa específica a 20°C.

Segundo informações na imprensa [9], de janeiro de 2009, a Petrobras está disponibilizando 60 mil metros cúbicos de diesel S-50 por mês para a frota de ônibus urbano da cidade de São Paulo e 30 mil metros cúbicos para o município do Rio de Janeiro. A oferta de S-50, em substituição ao S-500 (500 partes por milhão de enxofre), ocorre desde o dia 1.º deste ano, como resultado de acordo entre a companhia e o Ministério Público. O diesel S-50 está sendo importado e vendido no mercado pelo mesmo preço do S-500. Para produzir no País o S-50, a Petrobras vai investir US\$ 4 bilhões até 2012. A partir de maio de 2009, de acordo com o cronograma acertado com o Ministério Público, a empresa passa a fornecer o S-50 para a frota de veículos metropolitanos das cidades de Fortaleza, do Recife e de Belém. Em agosto será a vez da cidade de Curitiba. Em janeiro de 2010, passam a receber o combustível os ônibus da Região Metropolitana de São Paulo e os de Porto Alegre, Belo Horizonte e Salvador. Em 2011 receberão o combustível os ônibus das Regiões Metropolitanas dos Estados de São Paulo (Baixada Santista, Campinas e São José dos Campos) e do Rio de Janeiro.

II.4 – LCO

Atualmente na REDUC, o LCO é totalmente utilizado como diluente do óleo combustível. Essa adição serve para adequar o óleo combustível às especificações, visto que o mesmo não pode ser vendido sem este ajuste de densidade e viscosidade. O LCO é produzido a partir do Craqueamento Catalítico, realizado na Unidade de FCC.

Os principais produtos do FCC são:

- Gás Combustível;
- GLP;
- Gasolina;
- LCO;
- Óleo decantado.

A quantidade produzida de cada um desses produtos depende da demanda e é função das condições operacionais, das características da carga e do catalisador utilizado.

O LCO contém uma elevada concentração de aromáticos bi e tri nucleados com ramificações, além de grandes quantidades de olefinas e diolefinas de longas cadeias, acarretando, em função dessa composição, um número de cetano baixo. Por se tratar de produto de craqueamento de frações pesadas, apresenta alto teor de contaminantes, como enxofre e nitrogênio, não podendo ser aproveitado diretamente como óleo diesel sem antes passar por tratamentos químicos[4]. Atualmente, o hidrotratamento é utilizado para remoção dos contaminantes e aumento do número de cetano.

Além desses problemas, o LCO apresenta, em geral, uma densidade maior do que a do diesel, o que também necessita de correção. A Tabela I.4 mostra um exemplo de propriedades de um LCO típico. Como já foi dito, de acordo com o petróleo cru de origem e as condições de craqueamento essas características podem mudar. Entretanto esses dados servem para ilustrar as propriedades citadas anteriormente.

Tabela II.4 – Exemplo de propriedades de um LCO produzido por FCC[10]

PROPRIEDADE	UNIDADE	VALORES
Quantidade produzida	% massa	18,8
Conversão da unidade de FCC	% massa	75
Densidade	kg/m ³	0,9581
Teor de enxofre	% massa	1,12
Índice de cetano	-	18,4
T50%	°C	297
T90%	°C	334

II.5 – Óleo Combustível

Os óleos combustíveis são óleos residuais de alta viscosidade, obtidos do refino do petróleo ou através da mistura de destilados pesados com óleos residuais de refinaria, como o LCO e o HCO. São utilizados como combustível pela indústria, de modo geral em equipamentos destinados a geração de calor – fornos, caldeiras e secadores, ou indiretamente em

equipamentos destinados a produzir trabalho a partir de uma fonte térmica. São manuseados geralmente aquecidos. Devem ser homogêneos, livres de ácidos inorgânicos e isentos, tanto quanto possível, de partículas sólidas ou fibrosas, partículas estas que determinam a frequência necessária da limpeza ou troca dos filtros de combustíveis.

As características dos óleos combustíveis de uso industrial, comercializados no Brasil, são padronizados pela ANP, na Portaria nº 80, de 30/04/1999[8]. A Tabela II.5 traz as especificações que constam desta portaria.

Tabela II.5 – Especificações dos Óleos Combustíveis[8]

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	TIPO			
		B1	A1	B2	A2
Viscosidade Cinemática a 60°C, máx.	mm ² /s (cSt)	620	620	960	960
Viscosidade Saybolt Furol a 50°C, máx.	SSF	600	600	900	900
Enxofre, máx.	% massa	1,0	2,5	1,0	2,5
Água e Sedimentos, máx. (2)	% volume	2,0	2,0	2,0	2,0
Ponto de Fulgor, mín.	°C	66	66	66	66
Densidade 20/4°C		Anotar	Anotar	Anotar	Anotar
Vanádio, máx	mg/kg	200	200	200	200
Ponto de Fluides Superior	°C	deve seguir os limites máximos por região e por sazonalidade.			

Fonte: ANP, Portaria nº80, de 30/04/1999[8].

A agência especifica nesta Portaria somente quatro tipos de óleos: A1, B1, A2 e B2. Os números 1 e 2 identificam a consistência do óleo através da propriedade viscosidade. Portanto, o óleo tipo 2 possui maior resistência ao escoamento e precisa ser aquecido a uma temperatura mais alta do que a do tipo 1 para ser manuseado (escoado e transportado). As letras A e B indicam os teores máximos de enxofre permitidos no óleo, ou seja, o óleo tipo

A possui um teor máximo de enxofre de 2,5% massa, enquanto o tipo B possui um teor máximo de 1,0% massa.

O óleo combustível tem sido amplamente substituído pelo gás natural, principalmente, no setor industrial e na geração termoelétrica. Esta substituição é uma tendência mundial e deve-se ao fato de que o gás natural apresenta uma queima mais limpa e menos dificuldades operacionais. Outra vantagem é a geração de créditos de carbono. O óleo combustível é um dos derivados do petróleo com valor de mercado mais baixo, apresentando preço inferior até mesmo ao do petróleo cru.

Capítulo III – O Processo de Hidrotratamento

III.1 – Definições e Aplicações

O Hidrotratamento faz parte de uma classe maior de processos de refino conhecidos como Hidroprocessamento e que têm em comum o fato de que frações de petróleo são submetidas a reações com hidrogênio na presença de catalisadores e em condições severas de temperatura e pressão. O que os distinguem são diferenças nos objetivos, tipos de cargas processadas, condições operacionais, configuração do fluxograma de processo e catalisadores empregados.

No hidrotratamento, as reações ocorrem em condições operacionais mais brandas, havendo principalmente a retirada dos contaminantes e não a quebra das moléculas, já que é um processo que visa a melhoria na qualidade dos produtos finais e não a conversão de moléculas em outras mais leves. Vale ressaltar que essas reações de hidrocrackeamento sempre ocorrem no hidrotratamento, porém, neste caso, a conversão é pequena, sempre abaixo de 5%. [11]

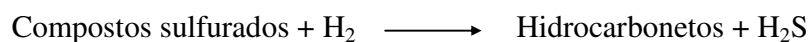
Os processos de hidrotratamento, ou simplesmente HDT, podem ter como carga correntes oriundas diretamente da destilação ou de outros processos, como o FCC e o Coqueamento Retardado. Estas cargas podem variar desde correntes leves (como a nafta), derivados médios (querosene e o diesel) ou pesados (como gasóleo de vácuo, lubrificantes e parafinas). Uma vez que a conversão é baixa, o produto da unidade de HDT tem essencialmente a mesma faixa de destilação da carga, embora possa existir a produção secundária de produtos mais leves por hidrocrackeamento. Portanto, o HDT não modifica o perfil de produção de uma refinaria, sendo apenas um processo que visa melhorar as propriedades dos derivados do petróleo, através da saturação de olefinas e aromáticos e retirada de contaminantes (S, N, O, Metais) [11].

III.2 – Processos de Hidrotratamento

Os processos de hidrotratamento são classificados de acordo com o composto indesejável que se deseja retirar. São eles:

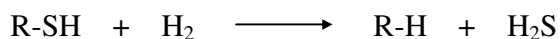
III.2.1 – Hidrodessulfurização (HDS)

O objetivo deste processo é a eliminação de compostos sulfurados, como mercaptans sulfetos e dissulfetos, tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos, presentes em determinados cortes do petróleo. O mecanismo de reação está baseado na quebra da ligação C-S e na posterior reação entre o enxofre liberado e o hidrogênio presente sob pressão no reator, onde as reações de HDS são irreversíveis[4,12].

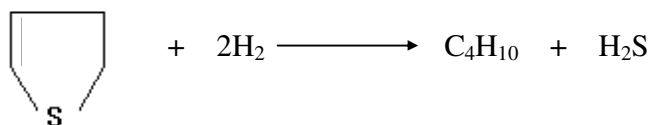
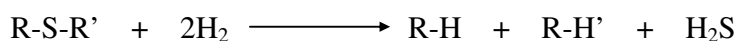


Reações Típicas

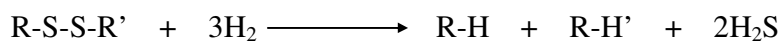
Mercaptans



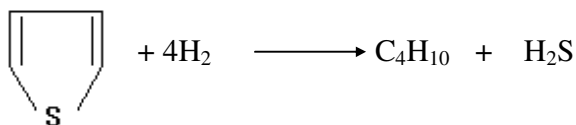
Sulfetos



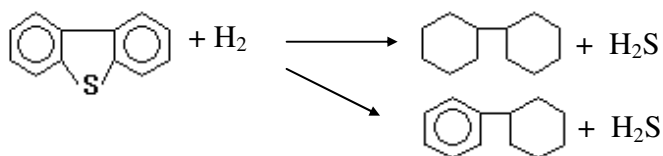
Dissulfetos



Tiofenos

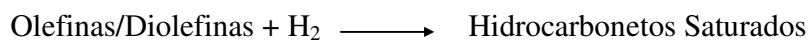


Benzotiofenos



III.2.2 – Saturação de Olefinas (HO)

O emprego comercial da hidrogenação das olefinas só foi possível com o surgimento de catalisadores mais seletivos e resistentes a compostos de enxofre.

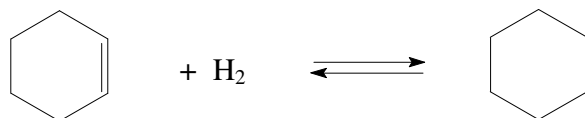


Reações Típicas:

Hidrogenação de Diolefinas



Saturação de Olefinas

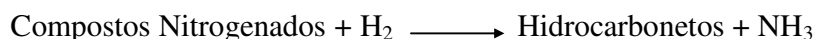


Estas reações são muito comuns em correntes craqueadas e, atualmente, este processo é empregado em naftas oriundas de processos de pirólise. As reações são exotérmicas e

rápidas. Ocorrem a temperaturas muito baixas (200°C a 250°C). As diolefinas reagem a temperaturas de ~150°C[4,12].

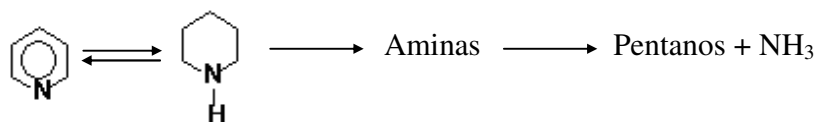
III.2.3 – Hidrodesnitrogenação (HDN)

A remoção de nitrogênio (básico ou não) é realizada em produtos finais, como o óleo combustível, óleo diesel, lubrificantes, entre outros. Porém, em alguns casos, deve ser realizada não nos produtos finais, mas em cargas de alguns processos, como naftas, destilados médios e gasóleos, pois os catalisadores usados na reforma e no craqueamento são envenenados pelos compostos nitrogenados. A hidrogenólise ocorre em compostos básicos. Por esse motivo, durante a hidrogenação, os compostos não-básicos presentes na carga são convertidos em compostos básicos e só então as reações de hidrogenólise ocorrem. Normalmente os compostos de nitrogênio existentes nos produtos possuem anel e a reação de quebra da ligação C-N (ou C-C) é precedida de saturação do anel. Esta quebra faz com que o anel se abra e produza várias aminas. Os compostos nitrogenados mais comuns encontrados no petróleo e seus derivados são: pirróis, indóis, carbazóis, piridina e quinolininas[4,12].

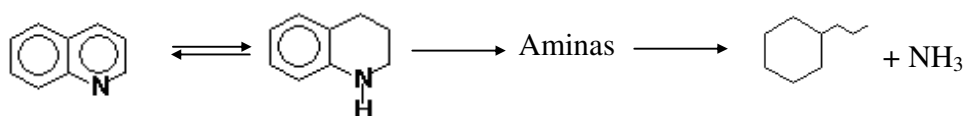


Reações Típicas:

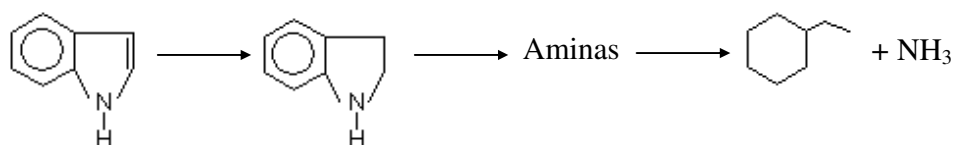
Piridinas



Quinoleínas

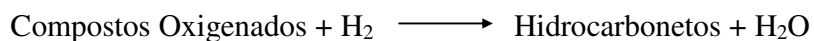


Indóis



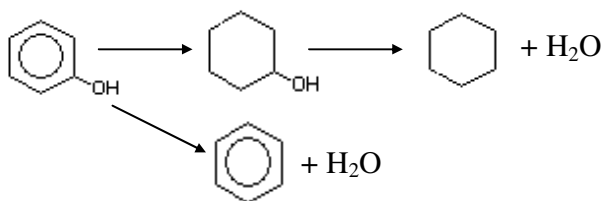
III.2.4 – Hidrodesoxigenação (HDO)

O objetivo desta reação é a eliminação de oxigênio de hidrocarbonetos através do rompimento da ligação C-O, para estabilizar os cortes e diminuir as reações de oxidação, diminuindo a formação de coque sobre os catalisadores de processos posteriores. Os compostos oxigenados retirados são os furanos, ácidos carboxílicos e fenóis[4,12].

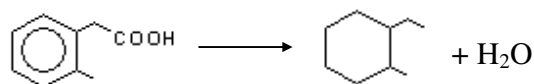


Reações Típicas:

Fenóis



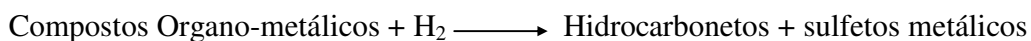
Ácidos carboxílicos



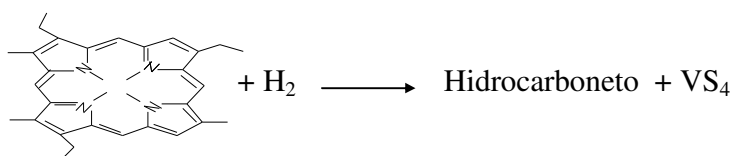
III.2.5 – Hidrodesmetalização (HDM)

Seu objetivo é a degradação dos compostos complexos (tipo organometálicos), transformando-os em sulfetos desses metais, uma vez que estes complexos causam a

desativação dos catalisadores ao serem depositados nos poros. Os metais mais comuns são o níquel e o vanádio, mas também são retirados ferro, cobre, sódio e outros[4,12].

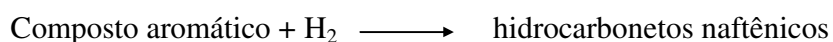


Reação Típica:



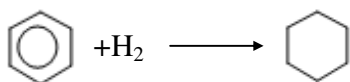
III.2.6 – Saturação de Aromáticos (HDA)

A hidrogenação de aromáticos é possível termodinamicamente, em condições brandas de temperatura e pressão. Para se processar a hidrogenação a temperaturas elevadas, é necessário um aumento de pressão de forma a não ocorrer reação inversa, que é a desidrogenação. É empregada para melhorar o ponto de fuligem de querosenes ou na produção de querosenes de jatos, para aumentar o ponto de anilina e o número de cetano e para aumentar o índice de viscosidade de óleos lubrificantes. Elimina compostos como Benzeno, Tetralina, Bifenil, Naftaleno, Antraceno, Fenantreno e Pireno[4,12].

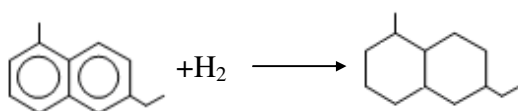


Reações Típicas:

Benzeno

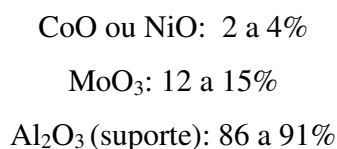


Naftalenos



III.3 – Catalisadores

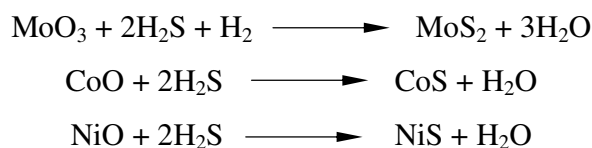
Os catalisadores de HDT são chamados de multifuncionais por possuírem, como visto no item anterior, diversas finalidades, como, por exemplo: realizar hidrogenação de aromáticos, olefinas e diolefinas e hidrogenólise de ligações carbono - heteroátomo (S, N e O). Estas aplicações devem ser balanceadas visando atingir os objetivos que se tem com o catalisador. Os catalisadores comerciais são expedidos na forma de óxidos, que na presença de hidrogênio podem ser reduzidos a metais e apresentam a seguinte composição básica[4,12]:



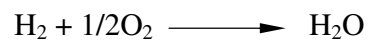
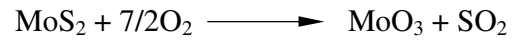
A seleção de catalisadores para uma unidade de HDT leva em conta as seguintes informações:

- vida estimada do catalisador;
- atividade para as reações desejadas e indesejadas;
- perda de carga do leito catalítico;
- facilidade de ativação e regeneração;
- custo.

A solução ótima pode passar pelo uso de diferentes leitos para se atender a todas as funções desejadas. Para que o catalisador se torne ativo, é necessária a sulfetação do mesmo. Essa sulfetação ocorre dentro do reator, durante a etapa de partida da unidade. A sulfetação normalmente é feita utilizando-se H₂S gasoso. As reações que ocorrem são:



Após certo tempo de funcionamento da unidade, o catalisador começa a apresentar grande diminuição de sua atividade, devido à deposição de coque nos poros do catalisador. Neste ponto, há a necessidade de regeneração para a remoção deste coque. Esta remoção é feita fazendo-se passar oxigênio gasoso pelo leito. As reações que ocorrem durante a regeneração são[14,15]:



Capítulo IV – Unidade de HDT de Instáveis da Refinaria Duque de Caxias

Como os dados referentes à unidade não estão disponíveis para o público em geral, e a fim de facilitar o entendimento da unidade, todo este capítulo foi retirado de uma mesma tese de mestrado[11], acrescido de informações disponíveis sobre a inserção de LCO, já que o autor desta tese teve a oportunidade de trabalhar na REDUC, diretamente nesta unidade e conhecer os detalhes da mesma.

A unidade de hidrotreatamento de diesel da Refinaria Duque de Caxias, também conhecida como HDT de instáveis, entrou em operação no segundo semestre de 2004. A construção desta unidade, cujo *tag* é U-2800 teve como objetivo atender à especificação ANP para o Diesel Metropolitano, que estabelece 500 ppm em massa de enxofre (limite máximo) e 48 como o mínimo para o número de cetano (ASTM D 4737). A unidade está apresentada sem a previsão de recebimento de LCO como carga.

A capacidade nominal de projeto da planta em seu principal caso de operação é de 5000 m³/h, processando carga resultante da mistura entre duas correntes: diesel de destilação direta (gasóleo atmosférico) e diesel de coque (gasóleo de coque); ambas provenientes de petróleos nacionais. Além da remoção de enxofre, através das reações de HDS, são também de grande importância para este processo as reações de HDN, as de HDA e a estabilização do diesel de coque, através das reações de HDO. Vale ressaltar que o HDA promove o aumento do número de cetano do óleo diesel, propriedade muito importante para este produto.

O diesel de coque, corrente oriunda do craqueamento térmico de uma corrente de “fundo de barril”, é rico em contaminantes (enxofre, nitrogênio e metais) além de hidrocarbonetos insaturados. Isso significa que para o HDT deste tipo de corrente, o consumo de hidrogênio é muito mais elevado, assim como a severidade das condições operacionais da unidade (temperatura, pressão parcial de H₂ e velocidade espacial). Em consequência, a desativação

do catalisador é mais rápida, fato que poderá ocorrer também no caso de inserção de LCO à carga.

IV.1 – Descrição da U-2800

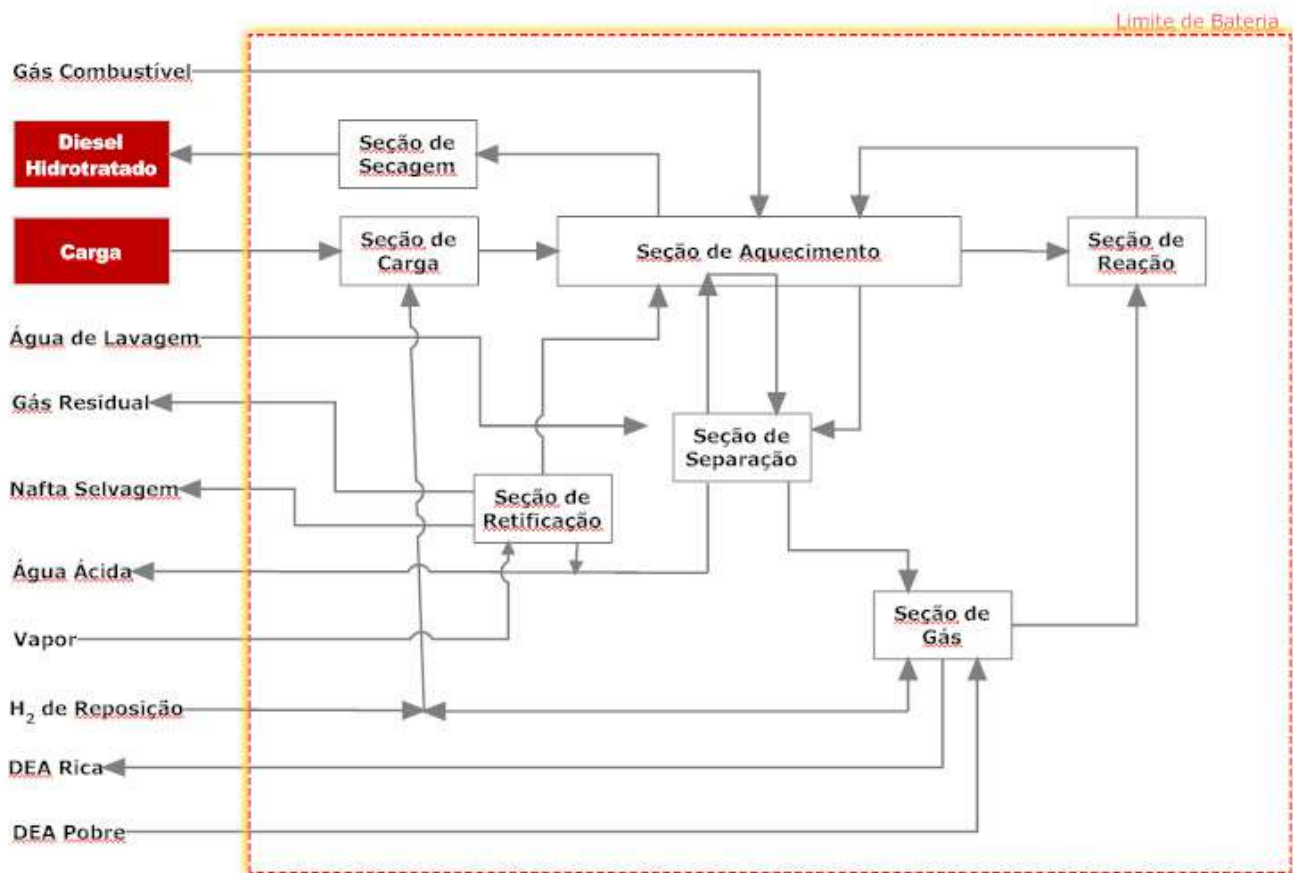


Figura IV.1 Diagrama em Blocos Simplificado do Processo da U-2800[11]

Esta unidade consiste de 7 seções:

- Seção de carga;
- Seção de aquecimento;
- Seção de Reação;
- Seção de Separação;
- Seção de gás;

- Seção de Retificação (ou estabilização);
- Seção de Secagem.

IV.1.1 – Seção de Carga

É nessa parte da unidade que é feito o *blending* das cargas, ou seja, a mistura entre o Diesel de Destilação e o Diesel de coque (e futuramente do LCO). O Diesel de Destilação é bombeado da área de tancagem intermediária da refinaria para o Limite de bateria (LB) da U-2800, sendo filtrado e, então, alimentado no vaso de carga da unidade. O Diesel de Coque, por sua vez, por se tratar de uma corrente instável e sujeito a degradação, não pode ser estocado por muito tempo, ou na presença de ar. Por esse motivo, é enviado diretamente da Unidade de Coqueamento Retardado para o Vaso de Carga da U-2800. No caso do LCO, por também ser instável e sujeito a degradação, também deverá ser enviado diretamente, não podendo ser estocado.

Existe uma malha de controle que garante a manutenção da razão de alimentação dessas correntes. Do Vaso de Carga, as correntes já misturadas são bombeadas para a Seção de Aquecimento, sob pressão de 88 bar. Antes de seguir para a próxima seção, uma corrente de gás formada por hidrogênio de reposição e gás de reciclo é misturada à corrente principal. A Figura IV.2 a seguir representa simplificada esta etapa do processo.

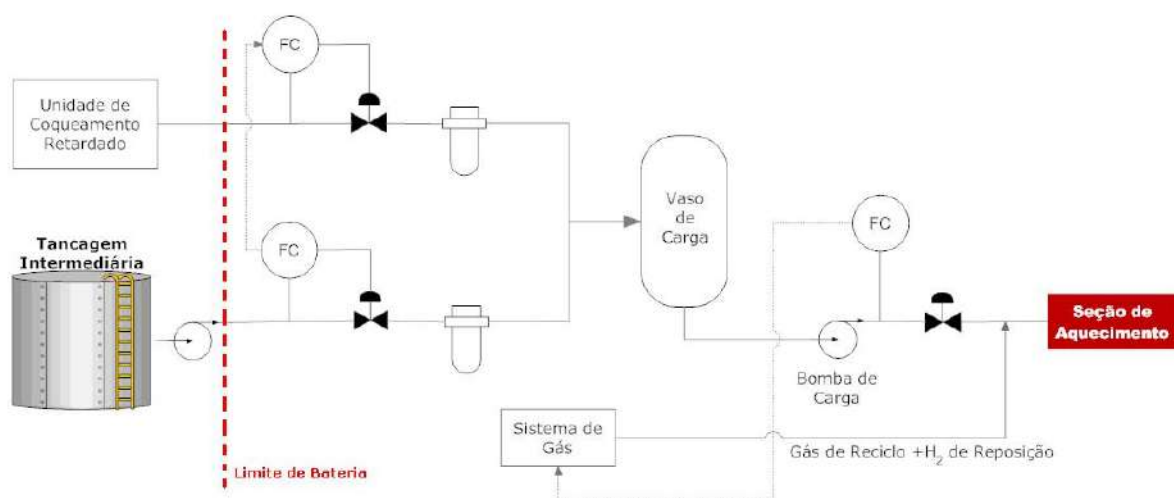


Figura IV.2 Seção de Carga da U-2800[11]

IV.1.2 – Seção de Aquecimento

Nesta seção a mistura dos reagentes é aquecida de modo a atingir a temperatura desejada para as reações de HDT levadas a cabo nos reatores a jusante. Essa temperatura varia entre 317°C e 367°C ao longo da campanha da unidade, começando em 317°C e aumentando à medida que o catalisador vai sendo desativado, até chegar a 367°C. Parte da energia necessária é oriunda de correntes quentes de outras seções da unidade e o restante é fornecido pelo forno através da queima do gás combustível. A Figura IV.3 apresenta a configuração desta seção.

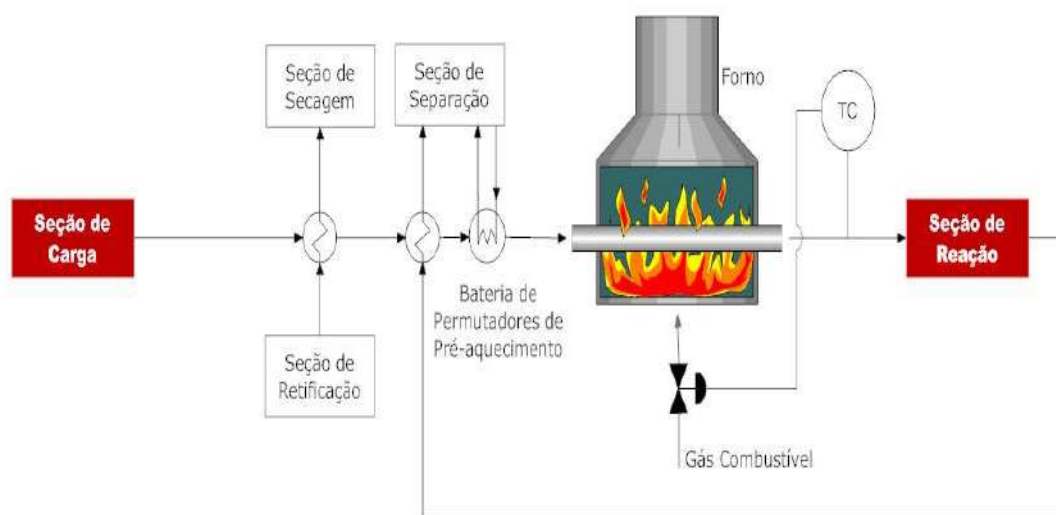


Figura IV.3 Seção de Aquecimento da U-2800[11]

IV.1.3 – Seção de Reação

No caso da U-2800, esta seção é composta por dois reatores adiabáticos, de leito fixo e fluxo descendente. Cada reator possui dois leitos catalíticos e entre esses dois leitos é necessário fazer um resfriamento através da injeção de gás de reciclo (*quench*). Também há a injeção de gás de reciclo na linha de transferência entre os dois reatores, novamente para

resfriamento. O aumento total de temperatura ao longo dos dois reatores é de cerca de 20°C, ou seja: a temperatura da corrente que sai do segundo reator é 20°C maior do que a corrente que entra no primeiro reator. Isto é independente da temperatura de operação, pois, como já visto, a mesma pode variar ao longo da campanha. A Figura IV.4 resume a configuração desta seção da unidade.

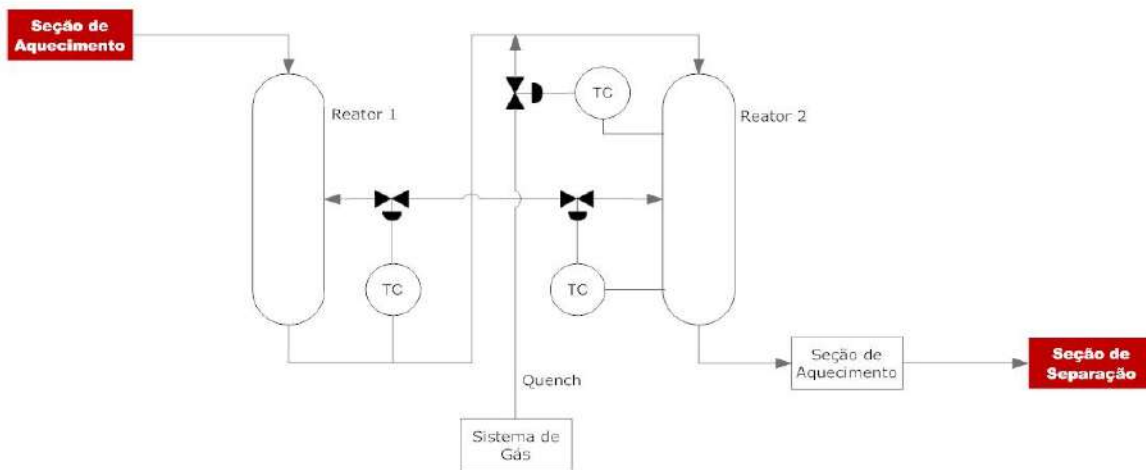


Figura IV.4 Seção de Reação da U-2800[11]

As principais variáveis a afetarem a severidade das reações de hidrotratamento são:

- **Velocidade Espacial:** depende da quantidade de catalisador nos reatores, que é fixa, e do valor da vazão da corrente de carga. Quanto menor é a vazão da corrente de entrada, menor é a velocidade espacial, maior o tempo espacial e maior a severidade do processo, já que há mais tempo de contato entre reagentes e catalisador;
- **Pressão parcial de hidrogênio:** é função da pressão total de reação e da concentração de H₂ na fase gasosa. A pressão total de operação é definida durante o projeto da unidade e normalmente não varia. Portanto, essa variável é alterada através da pureza do gás que é alimentado nos reatores. A pureza é

controlada de duas formas: remoção do H₂S contido no gás de reciclo, que é formado nas reações de HDS e purga eventual do gás de reciclo, já que ao longo do tempo de campanha há a tendência a acumulação de inertes, como gás nitrogênio;

- **Temperatura da Reação:** pode ser traduzida pela WABT (temperatura média de reação), que depende das temperaturas de entrada e de saída de cada leito catalítico, segundo as equações a seguir. A severidade do processo é maior quanto maior for esta variável. Durante a operação da unidade, ela é controlada através da temperatura de entrada no primeiro reator e pela injeção do gás de *quen*ch, que limita o ganho de temperatura ao longo do leito.

$$\text{Para 1 Leito: } WABT = T_i + \frac{2}{3} \cdot \Delta T = \frac{1}{3} \cdot T_i + \frac{2}{3} \cdot T_f$$

$$\text{Para Múltiplos Leitos: } WABT_{TOTAL} = \frac{\sum(V_i \cdot WABT_i)}{V_{TOTAL}}$$

O primeiro leito catalítico a receber a mistura reacional é formado por diferentes tipos de internos com funções específicas. Em sua parte superior existem três camadas de leitos de guarda distintos, com porosidade decrescente e nenhuma ou baixa atividade catalítica. Eles visam a distribuir bem o fluxo de gases e líquidos; reter particulados, Fe e Si; saturar compostos precursores de coque e goma, como as diolefinas, protegendo os catalisadores principais e minimizando problemas de aumento excessivo de perda de carga.

Em seguida tem-se uma camada de catalisador NiMo de maior diâmetro que o catalisador principal e menor atividade catalítica, onde já se iniciam as reações mais rápidas, como saturação das olefinas. Finalmente, em sua parte inferior está o leito de catalisador de alta atividade, também do tipo NiMo mas com um diâmetro menor; o mesmo que é encontrado nos outros três leitos catalíticos existentes. A massa total de catalisador carregada nos

reatores é de cerca de 10843 kg de catalisador NiMo de baixa atividade e de 107574 kg de catalisador NiMo de alta atividade.

A Figura IV.5 apresenta um desenho do esquema de carregamento dos reatores.

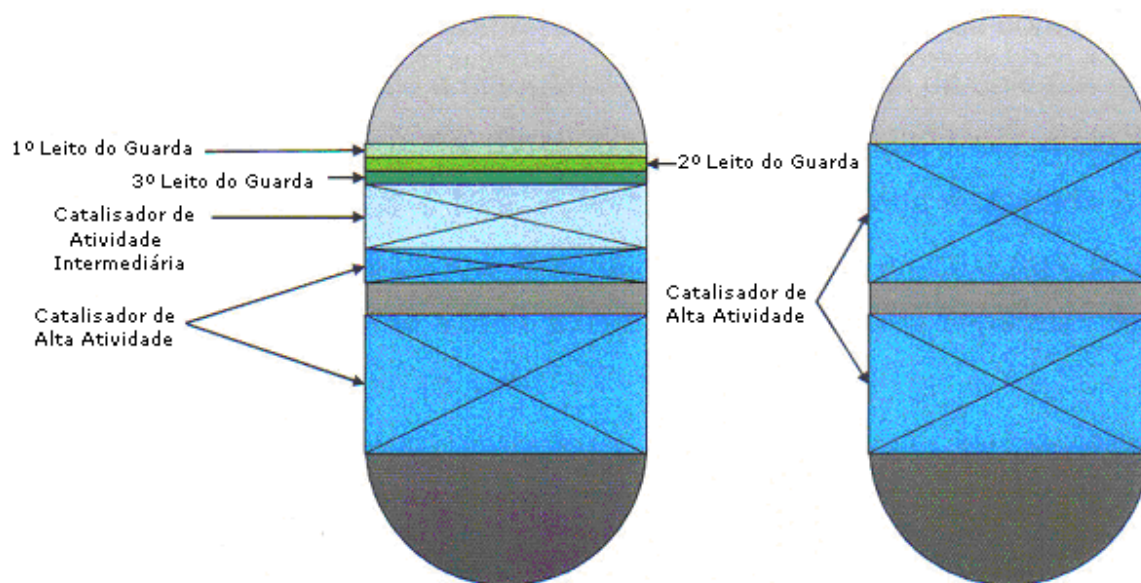


Figura IV.5 Esquema de Carregamento dos dois reatores da U-2800[11]

Os catalisadores utilizados são do tipo óxido misto de Níquel e Molibdênio (NiO-MoO_3) suportado em γ -alumina, amplamente comercializados e utilizados pela indústria de refino em processos de HDT de cargas provenientes de conversão, como o Coqueamento Retardado, portanto, ricas em nitrogênio e hidrocarbonetos insaturados. Como visto anteriormente, apesar de serem comercializados sob a forma de óxidos, é dentro dos reatores que o leito catalítico é “sulfetado” e convertido em sua forma ativa.

IV.1.4 – Seção de Separação

É nesta etapa do processo que as fases líquido e vapor da corrente oriunda da seção de reação são separadas. Uma mistura bifásica, em alta temperatura, formada pelos produtos das reações de hidrotratamento e hidrogênio não reagido (existente em excesso) é enviada

do segundo reator para recuperar calor na Seção de Aquecimento e, em seguida, alimentar o Vaso Separador de Alta Temperatura. Nesse vaso, a fase líquida é coletada e enviada diretamente para a seção de Retificação. A fase vapor retorna mais uma vez à Seção de Aquecimento, recebe injeção de água de lavagem que visa a impedir o depósito de sais de amônio nos tubos permutadores de calor, e é direcionada ao Vaso Separador de Baixa Temperatura após resfriamento final e condensação.

Este processo, realizado em duas etapas, pode ser visualizado na Figura IV.6. O último equipamento é um separador trifásico, onde a fase aquosa formada é retirada da unidade como água ácida e enviada para tratamento na unidade auxiliar U-2900 (Unidade de Tratamento de Águas Ácidas), de onde retorna para ser novamente utilizada como água de lavagem. Praticamente todo o nitrogênio removido da carga da unidade através das reações de HDN e parte do enxofre, saem da U-2800 por meio desta corrente na forma de NH_3 e H_2S , respectivamente. A fase gasosa separada é enviada para o Sistema de Gás (ou Seção de Gás), enquanto a fase líquida orgânica é enviada para a Seção de Retificação, assim como a fase líquida formada no Vaso Separador de Alta Temperatura.

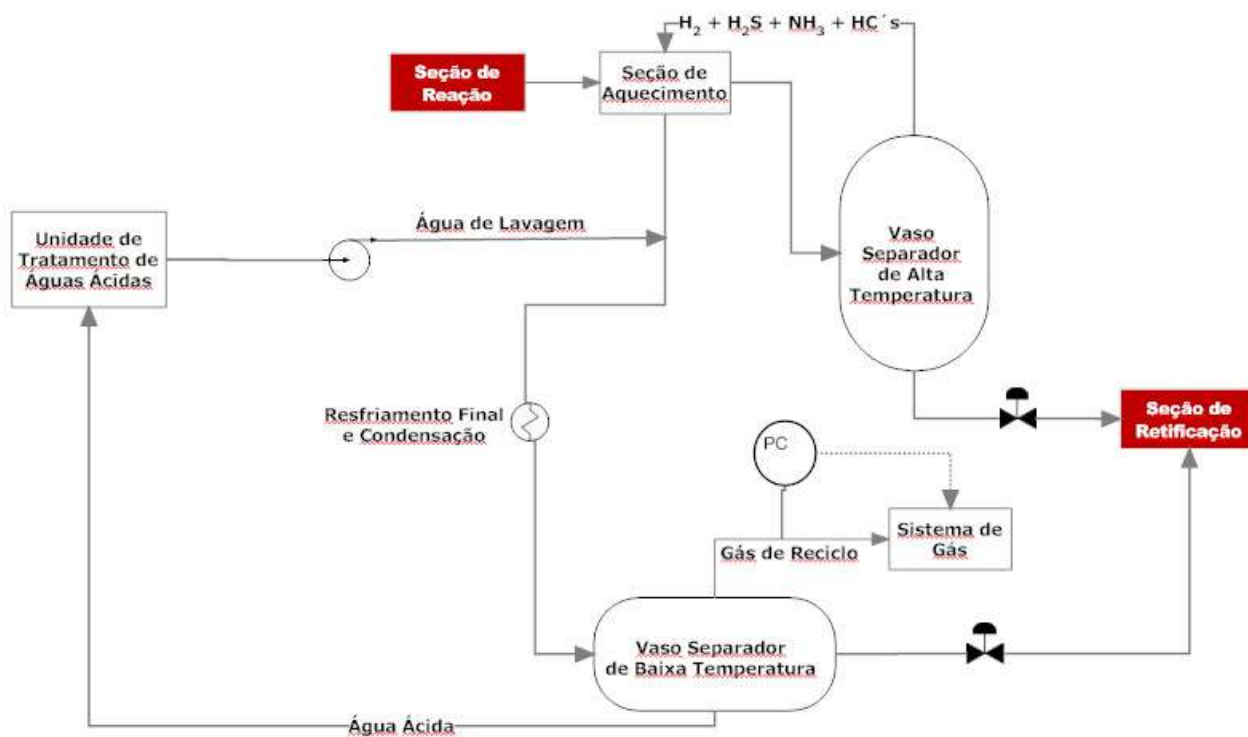


Figura IV.6 Seção de Separação da U-2800[11]

IV.1.5 – Seção de Gás

A fase gasosa proveniente do Vaso Separador de Baixa Temperatura, ainda rica em hidrogênio, alimenta a torre de absorção de H₂S, sendo lavada com uma solução aquosa de DEA (di-etanol amina), chamada de DEA Pobre, por estar isenta ou conter baixa concentração de H₂S. A solução de DEA Pobre é proveniente de uma torre regeneradora existente na unidade de processo auxiliar U-2950. Após estar carregada como H₂S, esta solução, agora chamada de DEA Rica, é enviada de volta para regeneração na U-2950, completando um circuito fechado. É através da corrente de DEA Rica que a maior parte do enxofre volatilizado da carga da unidade é removida da U-2800.

O gás purificado é então enviado para o compressor de reciclo e retorna às seções de Carga e Reação. A parte enviada diretamente para a Seção de Reação é justamente a corrente de *quench*, que serve para resfriamento e é posteriormente dividida em três partes: a primeira vai para o primeiro reator, a segunda é injetada na tubulação que leva a corrente de um reator para o outro e a terceira vai para o segundo reator.

A maior parte de sua vazão, entretanto, chega de volta aos reatores indiretamente, através da Seção de Carga, não sem antes, porém receber o hidrogênio de reposição, injetado na unidade através do compressor de *make-up*. Este compressor tem a missão de compensar o consumo de hidrogênio nas reações de hidrotreatamento e garantir a manutenção da pressão total da unidade. Este controle é feito com base na pressão do Vaso Separador de Baixa Temperatura localizado na Seção de Separação.

Todas essas etapas do processo estão representadas simplificadaamente através da Figura IV.7 a seguir.

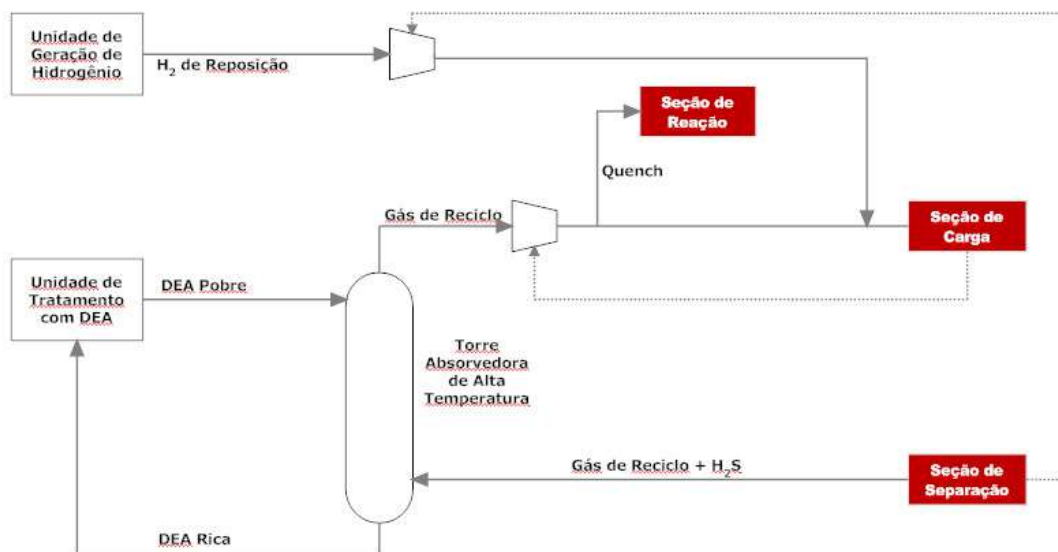


Figura IV.7 Seção de Gás da U-2800[11]

IV.1.6 – Seção de Retificação

Esta etapa do processo é composta basicamente pela torre retificadora de diesel, seus vasos de carga e topo, e condensador. Todas as correntes líquidas de hidrocarbonetos formadas na Seção de Separação são enviadas para esta torre, que utiliza vapor vivo gerado em outra unidade da refinaria, em vez de refeedor ou forno. Uma fase gasosa formada em seu vaso de carga também é alimentada nesta coluna, num prato acima da alimentação principal. O objetivo dessa seção é separar os diferentes produtos formados nos reatores da unidade: o diesel hidrotratado pelo fundo, a *nafta selvagem* (com H₂S diluído) e o gás residual pelo topo.

No vaso de topo é coletada a água ácida resultante da condensação do vapor de retificação. Os produtos de topo dessa coluna são oriundos de reações que reduzem a massa molecular do diesel e geram compostos mais leves. Há também na fase gasosa uma quantidade significativa de hidrogênio que estava dissolvido na fase orgânica.

Tanto no gás residual quanto na nafta, há também bastante H₂S. Essas são as últimas formas em que esta substância é removida da unidade. O destino do gás residual é uma

torre absorvedora de H₂S com uma solução aquosa de DEA, semelhante à torre da Seção de Gás da U-2800, com a diferença que opera a baixa pressão. A *nafta selvagem*, por possuir H₂S diluído, não pode ser encaminhada para tancagem final e é direcionada, portanto, a outras unidades da refinaria para remoção desse gás. O diesel segue para a Seção de Secagem. A Figura IV.8 apresenta esta seção da unidade.

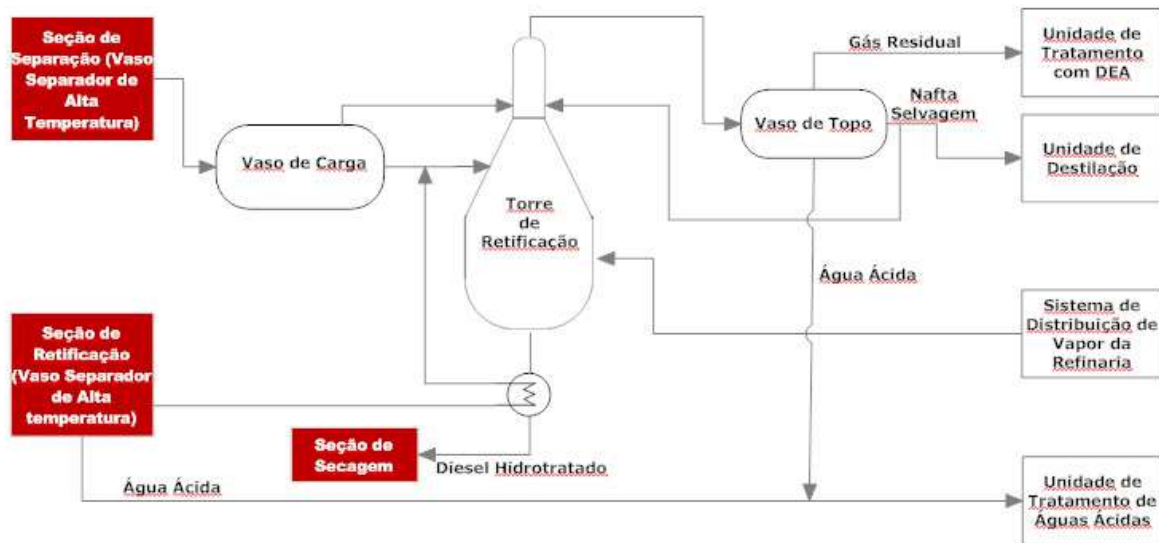


Figura IV.8 Seção de Retificação da U-2800[11]

IV.1.7 – Seção de Secagem

Na última etapa do processo, o diesel removido pelo fundo da torre retificadora da seção anterior é enviado para recuperar calor através da troca térmica na Seção de Aquecimento e segue para uma torre secadora que opera com pressão negativa. Neste equipamento, uma pequena quantidade de água ainda restante na fase orgânica, que poderia comprometer a qualidade do diesel, é removida pelo topo. O produto final é então bombeado para a área de tancagem do óleo diesel, fora do Limite de Bateria da unidade. Ver a Figura IV.9.

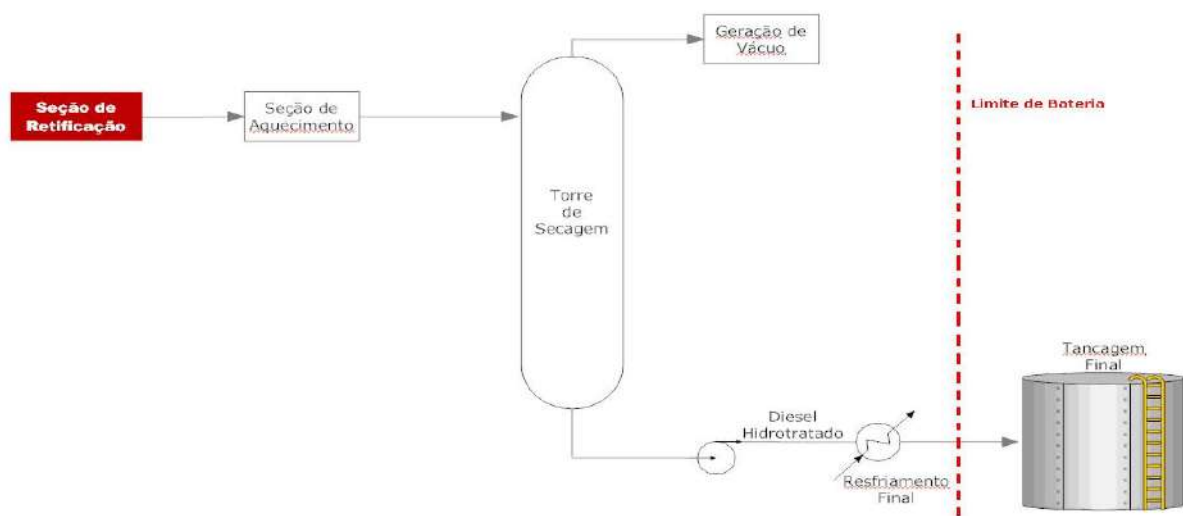


Figura IV.9 Seção de Secagem da U-2800 [11]

Capítulo V – Metodologia

O trabalho aqui apresentado trata-se de um estudo de caso da Refinaria Duque de Caxias, onde será verificada a viabilidade de incorporar uma corrente de LCO, proveniente da unidade de FCC da própria refinaria, na unidade de Hidrotratamento de Instáveis da mesma.

Primeiramente, será feita a análise dos dados de simulação utilizando o programa KBC NHTR-SIM que simula a unidade de hidrotratamento da refinaria. Este programa é bastante flexível e pode simular uma grande variedade de configurações de unidade e tipos de catalisador [13]. Ele foi desenvolvido de modo a oferecer as seguintes características, entre outras [14]:

- Uma simulação detalhada da seção de reação da unidade de hidrotratamento, incluindo quenchs e flashes, assim como a corrente de gás de reciclo;
- Representações cinéticas rigorosas de todas as reações principais (HDS, HDT, HDA, saturação de olefinas);
- Balanços de massa detalhados a fim de permitir o cálculo dos acréscimos das temperaturas dos leitos e dos *quenches* resultantes desses acréscimos;
- Modelagem precisa da desativação do catalisador baseada na temperatura do leito do catalisador, na pressão parcial de hidrogênio e nos parâmetros de qualidade da carga;
- Estimação de enxofre de diferentes tipos e percursos de reação separados, proporcionando uma representação exata de diesel HDS à níveis muito baixos de enxofre (*ultra-low sulfur* - <10 ppm);

Divide-se em três partes principais: Calibração, Predição e Otimização.

Na calibração são inseridos os dados de processo (vazões, catalisador, temperaturas e pressões) e de carga (propriedades da carga e dos produtos) na entrada e saída da unidade, criando o modelo do processo. Este modelo pode ser considerado confiável se as

calibrações foram feitas a partir de dados coletados em vários momentos da campanha da unidade, podendo assim descrevê-la com mais fidelidade.

Na predição são inseridos dados de entrada do processo e da carga, como dados de entrada do programa, por exemplo:

- vazão/carga da unidade;
- temperatura da carga;
- pressão no leito do catalisador;
- massa de catalisador;
- composição do gás de reciclo;
- dados de destilação da carga;
- teor de enxofre da carga;
- densidade da carga.

E são selecionados as condições e parâmetros de conversão no qual a predição será realizada. O resultado é um prognóstico caso a unidade estivesse operando de acordo com as condições descritas.

Na seção de otimização é escolhido o modelo com o qual se quer trabalhar, a função objetivo e as variáveis que se quer otimizar.

Os dados deste trabalho consistem do resultado de uma predição realizada utilizando este programa. Os dados dispostos aqui são em relação às corrente normalmente processadas na unidade: gasóleo e diesel de coque (sem LCO), que foram tratadas como uma só corrente de entrada, visto que as análises das propriedades tratam estas correntes como uma única.

Os dados analisados não totalizam os dados resultantes da simulação, pois focaremos os parâmetros de maior relevância para a operação da unidade. A escolha desses parâmetros está descrita no capítulo correspondente. Evidentemente, a discussão posterior será feita com base nessas análises, porém isto não significa que não existam diferentes alternativas

com outro conjunto de parâmetros analisados, podendo levar a uma conclusão diferente da chegada aqui.

Posteriormente, propõem-se alguns cenários de diferentes configurações, considerando duas formas de obtenção do LCO. Uma maximizando essa corrente na unidade de FCC e outra retirando parte do LCO que vai como diluente para óleo combustível.

Para verificar se seria vantajoso do ponto de vista econômico, faz-se um estudo de mercado preliminar, analisando os preços, produção, exportações e importações com a finalidade de apresentar as condições dos mercados nacional e internacional atuais. Faz-se ainda um estudo de viabilidade com o intuito de analisar os custos que esta nova mudança impõe verificando a sua aplicabilidade ou não.

Capítulo VI – Análise de Dados

Neste capítulo será feita a análise dos dados de simulação com uma breve discussão sobre seus resultados. Serão comparadas três tipos de configuração: correntes com quantidades de 8%, 20% e 40% de LCO em relação à corrente de entrada padrão de operação sem LCO.

As quantidades escolhidas como parâmetros de simulação estão relacionadas com a estimativa das densidades que o produto assumirá e com as especificações de diesel produto vigentes. Os cálculos foram feitos da seguinte maneira:

Supondo que o produto que se quer é o diesel metropolitano de densidade especificada igual a 0,865, tem-se que a máxima quantidade de LCO a ser adicionada a fim de atender a especificação seria:

$$d = \frac{x \times d_1 + y \times d_2}{100} = 0,865$$

Onde, d_1 – densidade do diesel carga (0,8614g/cm³);

d_2 – densidade do LCO (0,9061g/cm³);

x , y – quantidade de diesel e LCO, respectivamente.

Assim,

$$\frac{(100 - y) \times 0,8614 + y \times 0,9061}{100} = 0,865$$

$$86,14 - 0,8614 \times y + 0,9061 \times y = 86,5$$

$$0,0447 \times y = 86,5 - 86,14 = 0,36$$

$$y = \frac{0,36}{0,0447} = 8,05\%$$

Supondo agora diesel interior como produto final, cuja densidade especificada é 0,880, similarmente, tem-se que:

$$d = \frac{x \times d_1 + y \times d_2}{100} = 0,880$$

$$\frac{(100 - y) \times 0,8614 + y \times 0,9061}{100} = 0,880$$

$$86,14 - 0,8614 \times y + 0,9061 \times y = 88,0$$

$$0,0447 \times y = 88,0 - 86,14 = 1,86$$

$$y = \frac{1,86}{0,0447} = 41,61\%$$

Por possuir uma especificação menos exigente, o diesel interior seria o que possuiria a maior quantidade de LCO quando hidrotratado. A quantidade de 20% seria um valor intermediário entre esses dois pontos.

Os parâmetros mais relevantes com relação à adição de LCO, levando-se em conta as características do processo, são:

- Consumo de hidrogênio: espera-se que este seja muito maior conforme o aumento de LCO na carga, pois este contém enxofre em maior quantidade e mais difícil de ser retirado, por ser proveniente do craqueamento de uma fração pesada.

- Desativação do catalisador: por ser uma carga mais refratária, ou seja, o enxofre é mais difícil de ser removido, irá exigir mais do catalisador que perderá sua atividade mais rapidamente. Isto pode ser evitado com a mudança do catalisador. Existem estudos recentes[15] sobre o hidrotreamento de LCO usando zeólitas contendo W_{Ni}/Al_2O_3 , onde são comparadas suas habilidades nas reações de remoção de contaminantes.
- Perfil de temperatura do reator: para que haja uma remoção eficiente de enxofre, ao processar o LCO o reator precisa operar a uma temperatura maior. Estudos sobre o hidrotreamento de misturas de diesel/LCO[16] tiveram a conclusão de que, para que o diesel produto tenha um menor teor de enxofre, maiores temperaturas e pressões e menores velocidades espaciais são necessárias, em comparação com o hidrotreamento do diesel somente.
- Densidade do óleo diesel produto: por ser mais pesado que o diesel proveniente da destilação, o LCO misturado à carga do hidrotreamento resultará em produtos com maior densidade, podendo ultrapassar as especificações do produto.

Na Tabela VI.1 estão apresentados os resultados da simulação conduzida em cada caso. Pode-se observar o aumento no consumo de H_2 nos dois reatores, decorrentes do aumento da quantidade de LCO na carga. O maior consumo de H_2 no segundo reator se deve ao fato que é nele que ocorrem as remoções de enxofre mais difíceis, por apresentarem enxofre estericamente impedido, em substâncias como o benzotiofeno.

Tabela VI.1 Comparação das cargas contendo 8, 20 e 40% de LCO com a carga sem LCO

	FRAÇÃO DE LCO		
	8%	20%	40%
Temperatura Média de Reação (WABT)	0,07%	0,18%	0,37%
Vazão Volumétrica de Gás de Reciclo	3,24%	8,72%	17,73%
REATOR 1			
Vazão Total de Quench	11,51%	29,24%	60,29%
ΔT Total	5,96%	15,11%	30,96%
LHSV	-0,31%	-0,78%	-1,56%
Consumo Químico de H ₂	4,63%	11,71%	23,81%
Taxa de Desativação do Catalisador	1,24%	3,15%	6,48%
Vida Restante do Catalisador	-2,18%	-5,44%	-10,81%
REATOR 2			
Vazão Total de Quench	14,70%	36,87%	74,26%
ΔT Total	6,76%	16,92%	33,91%
LHSV	-0,31%	-0,78%	-1,56%
Consumo Químico de H ₂	6,51%	16,34%	32,93%
Taxa de Desativação do Catalisador	1,02%	2,56%	5,11%
Vida Restante do Catalisador	-1,79%	-4,40%	-8,57%
CARGA COMBINADA			
Enxofre	6,63%	16,57%	33,14%
Enxofre Difícil	44,71%	111,78%	223,55%
PRODUTO DE FUNDO			
Densidade	0,12%	0,29%	0,55%
Enxofre	16,39%	42,61%	90,74%
Enxofre Difícil	38,30%	102,94%	228,81%
Índice de Cetano	-2,25%	-5,78%	-12,03%

Outro ponto a se observar é que a taxa de desativação do catalisador aumenta significativamente com o aumento da quantidade de LCO na carga, o que acarretaria numa campanha da unidade de menor duração, caso o catalisador permaneça o mesmo. De acordo com estudos anteriores [16], o perfil de temperatura muda com o aumento da quantidade de LCO, isto é confirmado pela análise dos Δ de temperatura dos reatores, que aumentam com o aumento de LCO, e da temperatura média de reação, que aumenta ligeiramente. E ainda de acordo com esses estudos, constatou-se o decréscimo da velocidade espacial (LHSV) nos dois reatores.

Outro parâmetro fundamental a ser analisado tem relação com a qualidade do produto: a densidade. No caso analisado a densidade aumenta ligeiramente com a adição de LCO, mas, ainda que pequena, esta alteração pode levar o produto final a estar fora do padrão especificado, perdendo seu valor comercial, daí a importância dos cálculos feitos anteriormente com relação à quantidade adicionada de LCO. Na tabela VI.2, estão dispostos os valores das densidades obtidas pela simulação nas correntes aqui tratadas. É possível observar que todas as correntes se enquadram na classificação de diesel metropolitano, de densidade especificada igual a 0,865, um diesel de valor comercial maior, corroborando a vantagem de se adicionar LCO à carga de HDT.

Tabela VI.2 – Comparativo das densidades dos produtos

	FRAÇÃO DE LCO			
	0%	8%	20%	40%
Densidade do Produto	0,85	0,85	0,85	0,86

Sob um novo ponto de vista, ainda com relação à qualidade do produto, podem-se analisar os dados de índice de cetano, que, como visto anteriormente, tem importância significativa na qualidade final do produto a ser comercializado. Estes dados estão expostos na tabela VI.3, onde observa-se uma diminuição do índice de cetano com o aumento da quantidade de LCO na carga. Isto é devido ao LCO apresentar um índice de cetano bem menor que o

do diesel, em torno de 20, aproximadamente, o que ocasiona uma diminuição deste parâmetro quando há uma mistura dessas duas correntes. Ainda observando a tabela VI.3, pode-se constatar que, apesar de diminuir consideravelmente, o índice de cetano do produto ainda se enquadra nas especificações vigentes, como visto na tabela II.2. Isto posto, percebe-se ser promissora a adição de LCO, considerando apenas o parâmetro índice de cetano.

Tabela VI.3 – Comparativo dos índices de cetano dos produtos

	FRAÇÃO DE LCO			
	0%	8%	20%	40%
Índice de Cetano	48,5	47,4	45,7	42,6

Na tabela VI.4, expõe-se os dados de enxofre restantes no produto de fundo. Nela observa-se que a quantidade de enxofre está bem abaixo da especificação da ANP para quantidade de enxofre no diesel produto, 50 ppm para o metropolitano e 200 ppm para o interior, a partir de janeiro deste ano. O diesel que deixa a unidade ainda não é o diesel que será comercializado, ele ainda será misturado a outras correntes que compõem o *pool*, com o objetivo de atender outras especificações, por isso, esta quantidade de enxofre não será a final visto que as correntes adicionadas têm maior porcentagem de enxofre na sua composição. Obviamente, como a quantidade obtida foi abaixo do limite, há uma grande possibilidade da carga se enquadrar na especificação, tudo vai depender de como a mistura dessas cargas é feita.

Tabela VI.4 – Comparativo da quantidade de enxofre dos produtos

	FRAÇÃO DE LCO			
	0%	8%	20%	40%
Enxofre (ppm)	20,78	24,18	29,63	39,63
Enxofre difícil (ppm)	1,56	2,15	3,16	5,12

Um fator de extrema importância para o trabalho é a eficiência de remoção do enxofre, já que esta é a principal tarefa de uma unidade de HDT. Na Tabela VI.5 estão dispostas as eficiências de remoção para cada configuração.

Tabela VI.5 – Eficiência de remoção de enxofre

	FRAÇÃO DE LCO			
	0%	8%	20%	40%
% de remoção de enxofre (eficiência do HDS)	99,53%	99,48%	99,42%	99,32%

Percebe-se uma pequena diminuição da eficiência com o acréscimo de LCO, porém, mesmo com esta subtração, ainda seria possível continuar com a operação da unidade. Tendo em vista apenas os resultados da simulação aqui expostos, considerando apenas as variáveis aqui apresentadas como parâmetros analisados, apesar de a saída do programa fornecer diversos dados não analisados, pode-se dizer que seria bastante vantajoso adicionar a corrente de LCO à carga de HDT, mas a confirmação virá a partir da análise de dados econômicos, que será feita nos Capítulos VIII e IX.

Capítulo VII – Desenvolvimento de Processo - Propostas

Como visto anteriormente, todo o LCO produzido na REDUC é utilizado na produção de óleo combustível, para ajuste da viscosidade e densidade e é proveniente do Craqueamento Catalítico do gasóleo de vácuo. Este craqueamento é realizado na Unidade de FCC. O detalhamento desta unidade não está no objetivo deste trabalho. Entretanto, deve ser lembrado que, além de produzir LCO, esta unidade produz ainda gás combustível, GLP, gasolina e óleo decantado.

Do que foi exposto acima, pode-se concluir, que as únicas maneiras de se obter um excedente dentro da refinaria seriam: produzir mais LCO na Unidade de FCC ou diminuir a quantidade de LCO destinada à produção de óleo combustível. Essas duas formas serão analisadas adiante. Obviamente, este tipo de análise serve apenas para que as opções sejam melhor entendidas e que as vantagens e desvantagens mais óbvias possam ser assinaladas, por isso, não têm intenção de ser detalhadas tecnicamente.

VII.1 – Aumento na Produção de LCO

Mantendo-se a carga da unidade de FCC fixa, a produção de LCO pode ser maximizada das seguintes formas [10,17]:

- Diminuição da conversão da Unidade de FCC – diminuição da temperatura e da relação catalisador/carga;
- Maximização da faixa de corte do LCO;
- Reciclo de HCO;
- Reciclo de saturados;
- Mudança de catalisador

VII.1.1 – Diminuição da Conversão da Unidade de FCC

O Craqueamento catalítico é um processo que tem como objetivo converter frações pesadas (no caso da REDUC, apenas gasóleo de vácuo) em frações mais leves, através de reações de ruptura de ligações entre carbonos de hidrocarbonetos. Quanto maior for a conversão atingida, significa que mais dessas reações de quebra ocorreram e que o produto obtido se tornou mais leve. A forma de controlar a conversão é controlando-se a severidade da unidade, a partir da manipulação de variáveis operacionais. Se a severidade diminuir, a conversão também diminui.

Normalmente, as condições operacionais das unidades de FCC são projetadas de forma a maximizar a produção de leves, especialmente GLP e gasolina. Por este motivo, são utilizadas condições severas. Obviamente, ao se diminuir a severidade, a conversão diminui e a extensão da quebra é menor, gerando maior quantidade das frações mais pesadas, como o LCO. Uma forma de diminuir a severidade é diminuindo a temperatura e a razão catalisador/carga. Porém, o problema encontrado ao se adotar esta alternativa, é que assim se obtém uma menor conversão de fundos, acarretando razões de reciclo mais altas e reduzindo a vazão de carga fresca da unidade.

VII.1.2 – Maximização da Faixa de Corte do LCO

Esta alternativa modifica a faixa de ebulição dos produtos. Isto significa que será incorporada uma fração mais leve e uma fração mais pesada e não apenas o que estiver na fração de destilação do diesel. Como resultado, a produção de LCO não é realmente maximizada e, algumas vezes, não é possível obter um produto com especificações enquadradas, tais como o ponto de fulgor ou ponto de entupimento.

VII.1.3 – Reciclo de HCO

Este tipo de reciclo ocorre na maior parte das unidades de FCC e consiste em fazer retornar esta fração contendo ainda muitos pesados, para que os mesmos tenham chance novamente

de serem convertidos em leves.

VII.1.4 – Reciclo de Saturados

Consiste em se fazer uma extração na fração de óleo decantado, para a retirada de aromáticos. Após essa extração sobram apenas os saturados, que podem ser realimentados. Esta retirada de aromáticos é muito importante, pois de outra forma, a formação de coque seria muito grande. Um esquema pode ser visto na Figura VII.1. Entretanto, esta extração e realimentação vão impactar na produção de óleo combustível e outros produtos que venham a utilizar o óleo decantado. Uma análise deve ser feita para verificar a viabilidade deste procedimento.

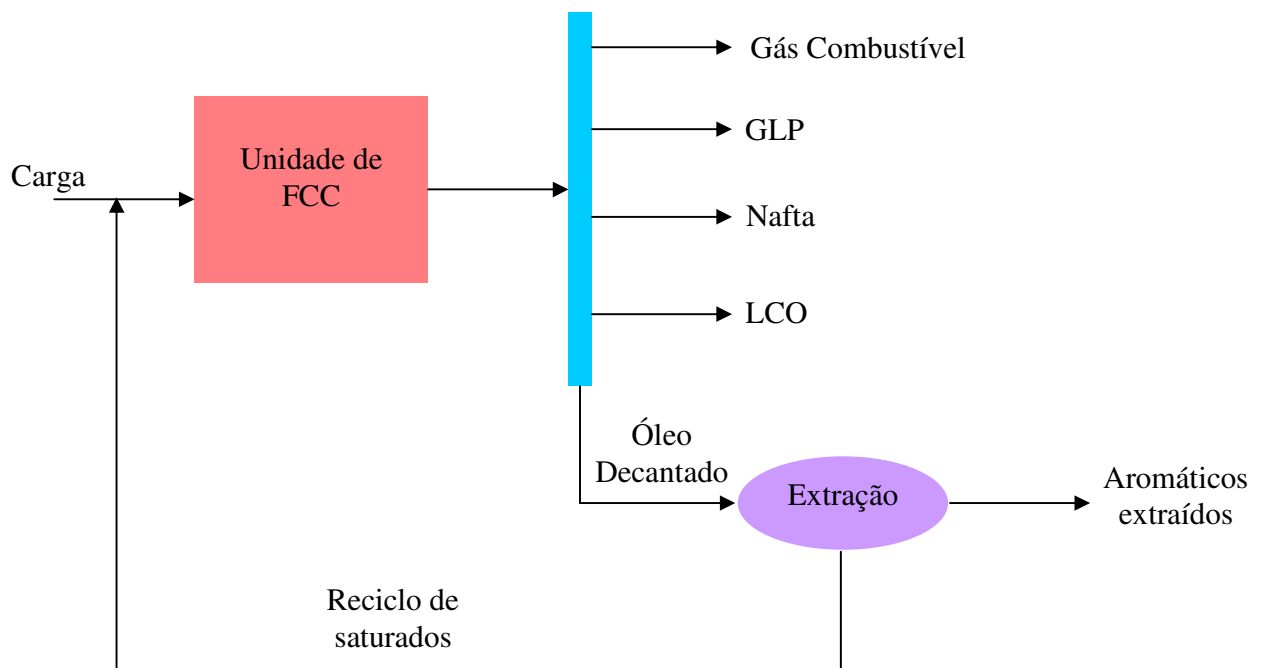


Figura VII.1 – Extração de Aromáticos e Realimentação dos Saturados[17]

A extração é feita utilizando-se como solvente o furfural ou o n-metil-2-Pirrolidona (NMP). Obviamente, há a necessidade de recuperação deste solvente, o que traz maiores custos para a unidade. Um esquema simplificado da extração pode ser visto na Figura VII.2.

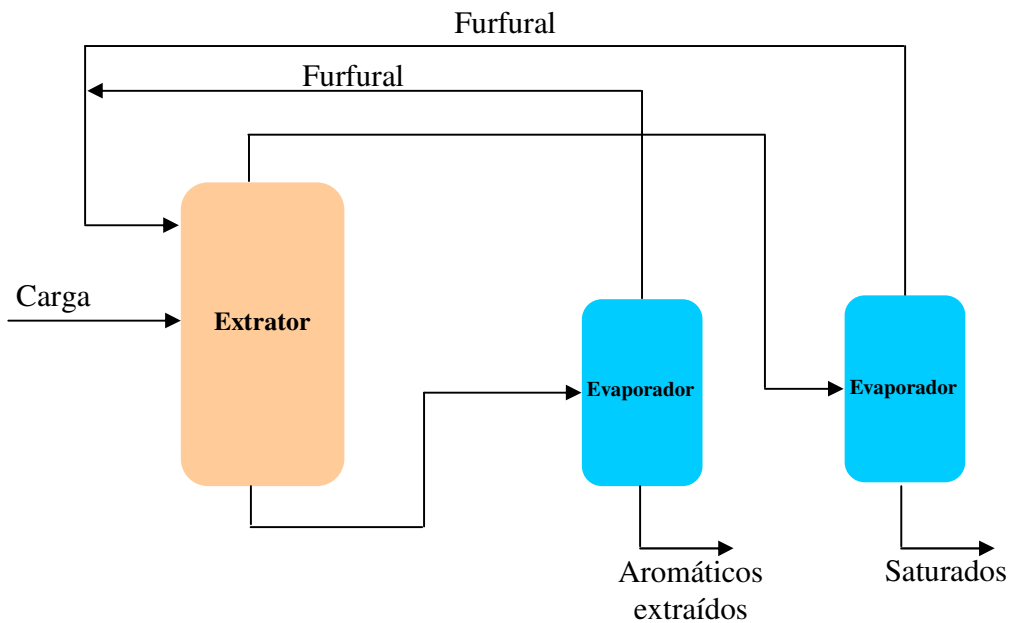


Figura VII.2 – Extração de Aromáticos com Furfural[10]

VII.1.5 – Mudança no Catalisador

Quando muda-se o catalisador, muda-se também a seletividade. Projetar um catalisador para produzir o máximo de destilados sempre significou simplesmente reduzir o conteúdo de zeólita e, em consequência disto, diminuir a atividade. De qualquer modo, para ser economicamente competitivo, é fundamental reduzir o menos possível os produtos desejáveis e incrementar a seletividade ao LCO. Isto significa que o catalisador deve alcançar um alto grau de conversão de fundos e, portanto, um rendimento máximo de destilados. A empresa FCC S.A. desenvolveu um catalisador denominado Aztec. Os catalisadores Aztec, com a combinação de uma matriz altamente seletiva e cristalina com zeólitas ADZ de melhor atividade superficial, provaram, em aplicações comerciais, que podem aumentar substancialmente o rendimento de combustíveis para transporte[17].

VII.1.6 – Dados Obtidos nos Testes

Os dados referentes aos testes realizados pela Fábrica Carioca de Catalisadores[10] englobando as 4 primeiras alternativas encontram-se na Tabela VII.1. Dados importantes como número de cetano e densidade do LCO de cada teste, bem como o rendimento foram avaliados. Os dados referentes à troca de catalisador estão na Tabela VII.2[17]

Tabela VII.1 – Resultados dos testes de FCC[10]

	CONFIGURAÇÃO USUAL (MAX. GASOLINA)	BAIXA CONVERSÃO	MAXIMIZAÇÃO DA FAIXA DE CORTE DE LCO	RECICLO DE HCO	RECICLO DE SATURADOS
Temperatura do Reator (°C)	530	490	490	490	490
Razão catalisador/carga (kg/kg)	5,6	3,2	3,2	3,1	3,1
GLP (%massa)	16,9	10,7	10,7	11	11,3
Gasolina (%massa)	53,5	45,6	37,5	35	35,9
LCO (%massa)	18,8	22,6	34,6	40,7	43,9
Densidade do LCO (g/cm ³)	0,96	0,92	0,91	0,90	0,89
Número de Cetano do LCO (CI)	18,4	27,9	30,1	32,8	35,8
Enxofre no LCO (%massa)	1,12	0,78	0,68	0,63	0,51

Tabela VII.2 – Resultados do teste com novo catalisador[17]

RENDIMENTOS		
TIPO DE CATALISADOR	BASE	AZTEC
Conversão, % vol.	78	73,3
C3, % vol.	9,7	9,3
C4, % vol.	15,4	14,0
Gasolina	57,9	55,4
LCO, % vol.	17,3	21,7
Óleo Decantado (OD), % vol.	4,7	5,0
LCO, OD v/v	1,87	3,39
Coque, % peso	6,2	6,1

Como pode-se ver pelos dados, é realmente possível maximizar a produção de LCO, obtendo um produto com boas qualidades. Entretanto, ao se maximizar a produção de LCO, inexoravelmente prejudica-se a produção de gasolina e GLP. Trata-se de uma questão delicada, que deve ser avaliada com muito cuidado. Uma análise econômica deve ser feita de forma a verificar a viabilidade econômica dessas alternativas, levando-se em conta os preços dos combustíveis, a produção e a demanda dos mesmos. Como dito anteriormente, o trabalho não se dispõe a fazer esse tipo de análise detalhada.

VII.2 – Diminuição na Produção de Óleo Combustível

Neste caso, a produção de LCO se mantém constante e o que diminui é a sua utilização na produção de óleo combustível. Como a fração de LCO adicionado ao óleo combustível não pode mudar, já que há especificações a serem respeitadas, a solução é diminuir a produção de óleo combustível. Como já visto no Capítulo I, esta será, provavelmente, a alternativa adotada pela REDUC. A análise da viabilidade dessa alternativa será vista no Capítulo IX.

Capítulo VIII – Estudo de Mercado

VIII.1 – Estudo de mercado

O presente estudo apresenta os principais números do mercado de óleo diesel em comparação com o mercado de óleo combustível no período de 2000 a 2008. O objetivo é traçar um panorama do comportamento do mercado em termos de oferta, demanda e preço do produto. Para isso, são apresentados os principais números da produção nacional, do comércio internacional, e das vendas dos derivados pelo setor de distribuição à revenda, aos TRR's (Transportadores e Revendedores Retalhistas) e aos grandes consumidores.[2]

VIII.1.1 – Oferta

VIII.1.1.1 – Produção

A produção nacional de diesel em 2008 somou 37,2 milhões de m³, enquanto que a produção nacional de óleo combustível somou 13,7 milhões de m³. Esses volumes consideram a produção do derivado pelas refinarias nacionais, como mostra a Figura VIII.1.

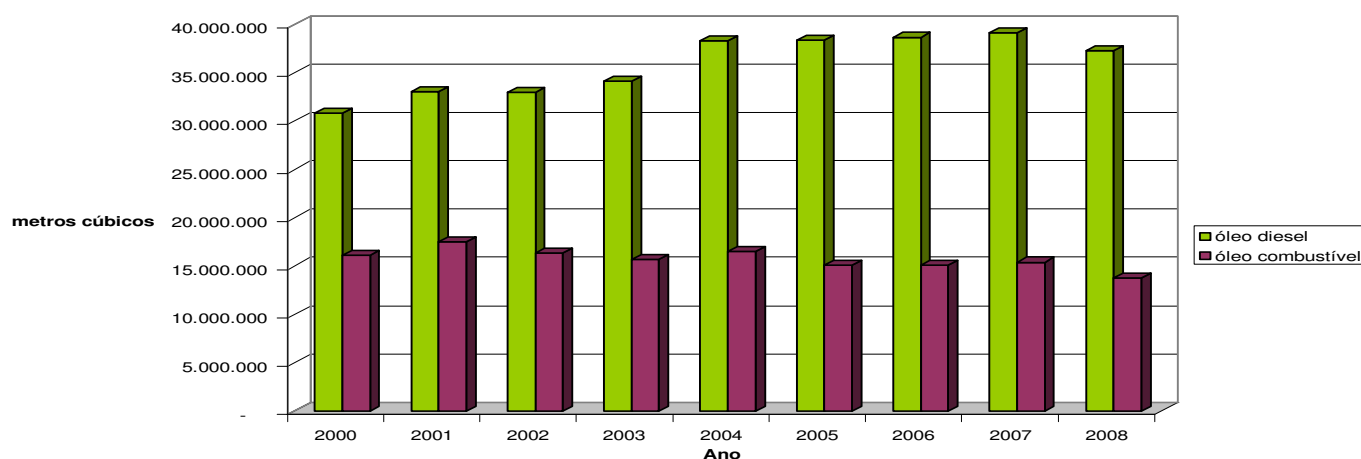


Figura VIII.1 – Gráfico comparativo entre a produção de diesel e a produção de óleo combustível de 2000 a 2008[2].

A figura VIII.2 apresenta os números de produção destes mesmos derivados na REDUC.

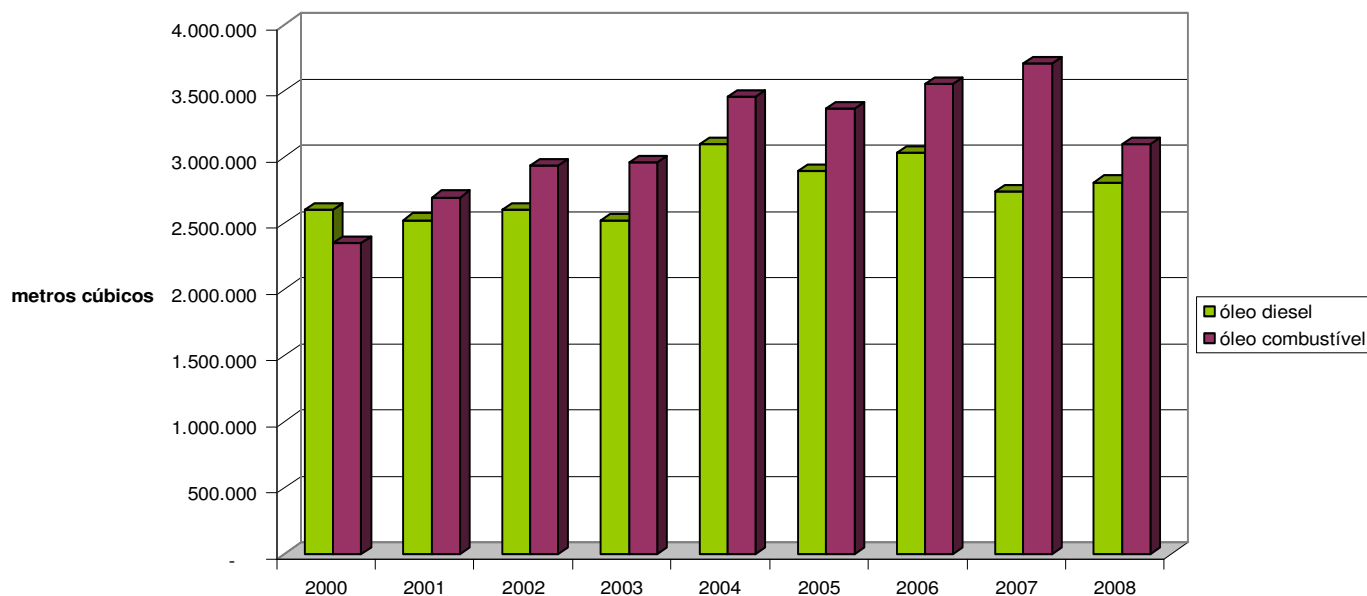


Figura VIII.2 - Gráfico comparativo da produção de diesel e óleo combustível da REDUC de 2000 a 2008[2].

De acordo com a figura VIII.2, observa-se que na REDUC há uma maior produção de óleo combustível em detrimento do óleo diesel, produto de maior valor agregado. Em 2008 a produção de diesel chegou a 2,75 milhões de m³ enquanto que a de óleo combustível ultrapassou 3 milhões de m³.

Como já foi dito, é evidente a necessidade da Refinaria de Duque de Caxias se adequar ao mercado, uma vez que produz em óleo combustível em grande quantidade, em torno de 22% da produção nacional de óleo combustível. Este fato pode ser explicado pelo tipo de petróleo utilizado na refinaria em questão, em geral mais pesado, tendo seu rendimento maior em produtos, também, mais pesados, como o óleo combustível.

VIII.1.1.2- Importação

A figura VIII.3 mostra a quantidade desses óleos importada em metros cúbicos no período de 2000 a 2008. Pode-se perceber o grande volume importado de óleo diesel que em 2001 bateu recordes de 6,5 milhões m³. Deve-se ressaltar, também, o dispêndio com a importação que acompanha a tendência da quantidade importada, como observado no gráfico da Figura VIII.4. Neste gráfico, observamos que em 2008 o dispêndio com importações (US\$FOB) de diesel alcançou 5 milhões US\$FOB. Em contrapartida, com o óleo combustível, foram gastos apenas 94 mil US\$FOB. A diminuição da quantidade de óleo diesel importado a partir de 2003 se justifica dentre outros fatores pela alta nas tarifas de importação já que em anos anteriores importava-se diesel em maiores quantidades, porém com um menos dispêndio de capital. A retomada do volume de importação se deu somente a partir de 2006 quando a demanda nacional de diesel se tornou maior que a produção (veja gráficos nas Figuras VIII.5 e VIII.6).

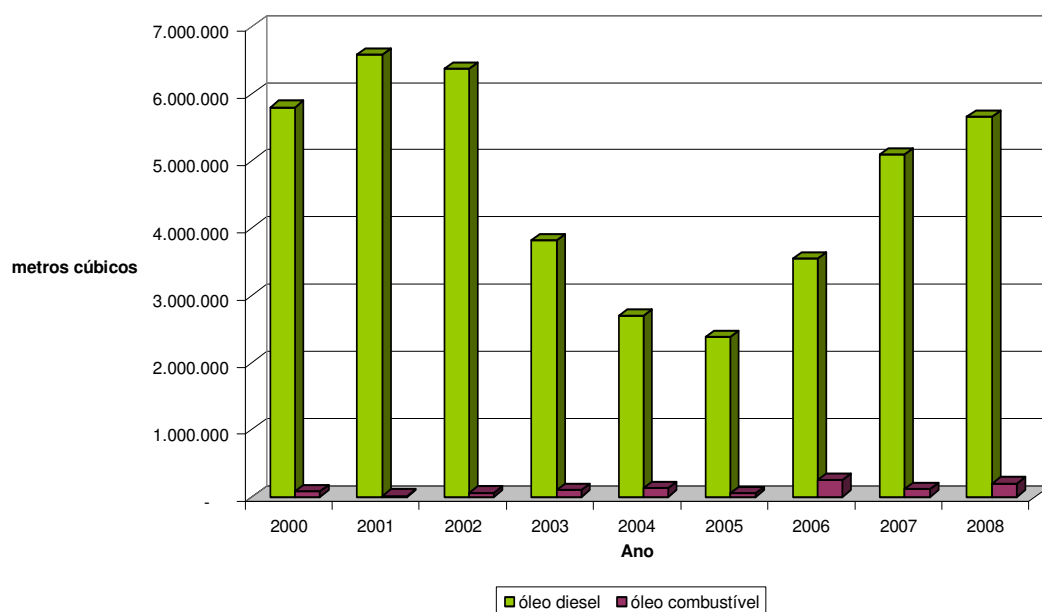


Figura VIII.3 – Gráfico comparativo entre a importação de óleo diesel e óleo combustível de 2000 a 2008[2].

Entre 2000 e 2004, a média anual de importação de diesel mineral foi de 5,1 bilhões de litros. Em 2004, o Brasil importou 2,7 bilhões de litros de óleo diesel, demonstrando que os esforços da Petrobras contribuíram para uma significativa queda na dependência de diesel refinado internacional. Segundo o Balanço Energético Nacional (BEN 2004), o país consumiu em média 38,08 bilhões de litros anuais de óleo diesel entre 2000 e 2004. A estimativa do Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes (SINDICOM) é que em 2004 foram consumidos 39,1 bilhões de litros, um recorde histórico.[19]

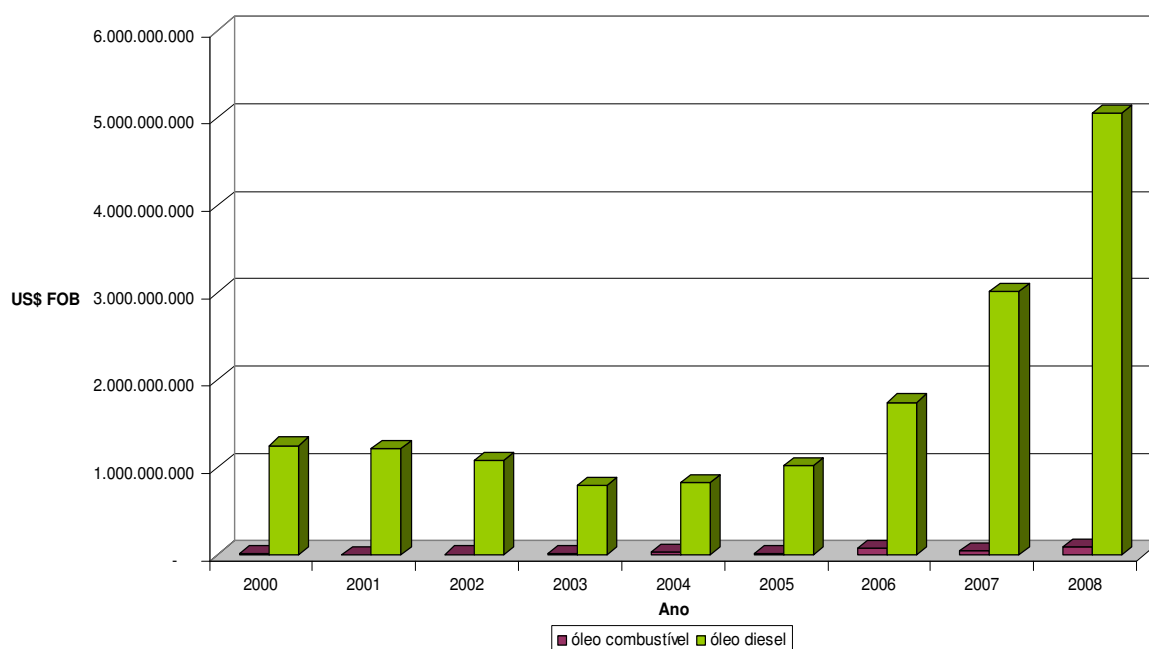


Figura VIII.4 – Gráfico comparativo entre o dispêndio com importação de óleo diesel e óleo combustível de 2000 a 2008[2].

Em 2003, os dispêndios com importação somente de diesel representaram 37,2% dos gastos totais com importação de combustíveis. O montante correspondente foi de 792 milhões de dólares (FOB). Esse valor em 2004 representou pouco mais de US\$ 826 milhões, um aumento de 4,4% em relação ao ano anterior. A quantidade de barris, no entanto, caiu 29,4%. A cotação internacional do petróleo contribui para aumentar tais dispêndios, devido à

alta dos preços. Apesar da redução da quantidade de barris importados, em resposta ao aumento da capacidade produtiva da Petrobras, o dispêndio para os próximos anos ainda deve ser elevado.[19]

VIII.1.2 – Demanda

O Brasil é um país historicamente dependente de óleo diesel importado. Porém em 2006 nos tornamos um país auto-suficiente na produção de petróleo. Em 2004, foram produzidos 1,49 milhões de barris de petróleo por dia, e consumidos 1,7 milhões de bpd (barris por dia) de derivados de petróleo.

Desde 2003, a Petrobras investiu na modernização de suas refinarias, para melhorar a qualidade dos produtos e processar mais óleo nacional. A Petrobras está investindo para que sua produção atenda a toda demanda nacional. São investimentos na adequação e na expansão do parque de refino ao perfil de consumo nacional. Esses investimentos devem ser realizados de forma contínua, para que a demanda crescente, mostrada na Figura VIII.5, seja suprida sistematicamente pelos anos posteriores.

Pelo Plano Estratégico da Petrobras, o objetivo da empresa é de que em 2010 a produção esteja em um patamar equivalente a 114% do valor da demanda, um incremento de 270 mil barris de petróleo por dia (bpd) na carga processada no parque existente, e aumento em 300 mil bpd do óleo nacional processado. O total de investimentos em adequação, qualidade e expansão do parque de refino nacional, segundo o plano, será de US\$ 9 bilhões até 2010.[19]

O consumo do diesel no Brasil pode ser dividido em três grandes setores: o de transportes, o agropecuário e o de transformação. Atualmente também é utilizado na geração de energia elétrica.

Vale ressaltar, porém, que o setor de geração elétrica vem aparecendo nas estatísticas desde esta última década, o que se justifica pelo uso de diesel em termoelétricas; como mostra a figura VIII.6 .

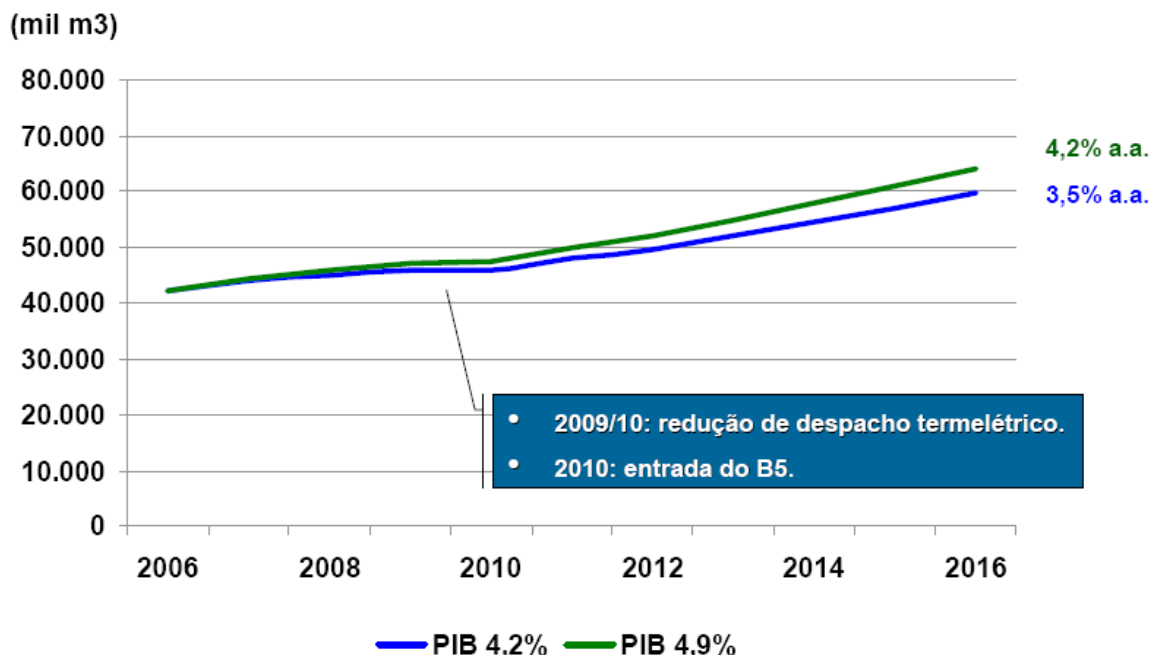


Figura VIII.5 – Gráfico da projeção da demanda de óleo diesel até o ano 2016.[20].

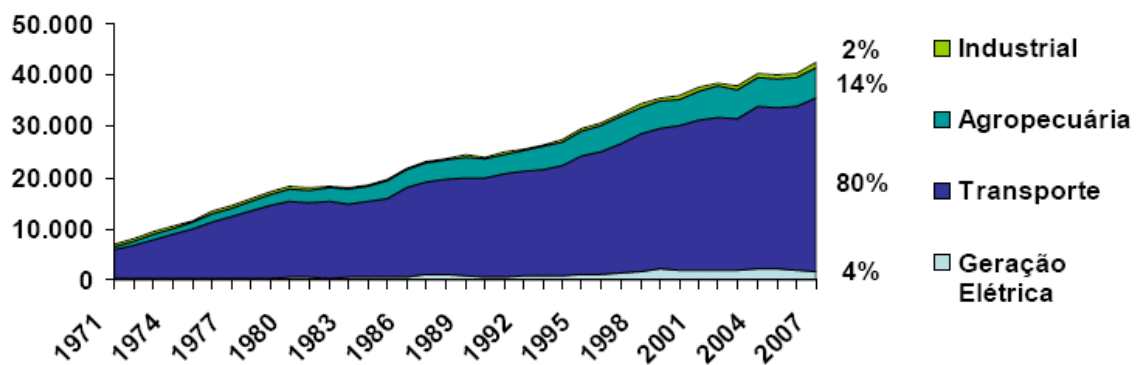


Figura VIII.6 – Histórico do consumo de diesel de 2000 a 2007 (mil m³).[21]

Com o aumento da produção e a acentuada queda no consumo de óleo combustível em 2004, (Figura VIII.7) justificada pelo incentivo ao uso de GNV, culminou em uma grande oferta deste derivado.

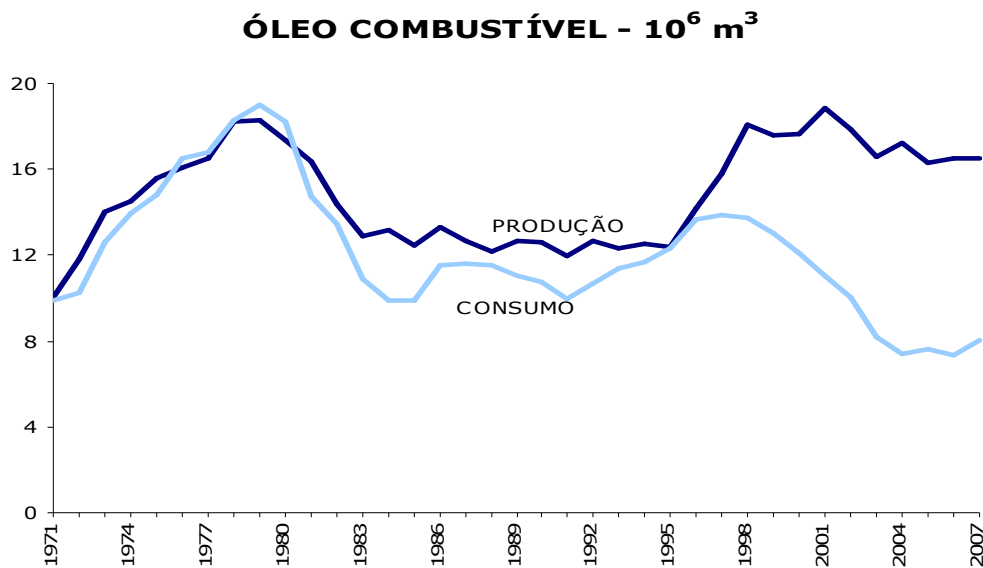


Figura VIII.7 – Gráfico comparativo entre a produção e o consumo de óleo combustível. [21]

Confirmando que a possível obtenção de um excedente de LCO, a partir da diminuição da produção de óleo combustível, pode ser uma saída viável e não impactante sob o ponto de vista de demanda interna.

VIII.1.2.1 – Exportação

Como mostra a figura VII.8, a exportação de óleo combustível é largamente maior que a de diesel. Este fato é coerente, já que a maioria do diesel demandado é importada, como mostrado anteriormente, e há um excedente de óleo combustível, a quantidade produzida é maior que a quantidade demandada incentivando sua exportação. Conseqüentemente, a receita gerada com exportação do óleo combustível é maior do que a receita advinda da exportação de óleo diesel (Figura VIII.9), pois a quantidade exportada de óleo diesel é muito menor do que a quantidade exportada de óleo combustível e para que se possa estimar o impacto da minimização de óleo combustível para obtenção de LCO. Porém deve-se ressaltar que os valores agregados relativos a cada derivado devem ser avaliados.

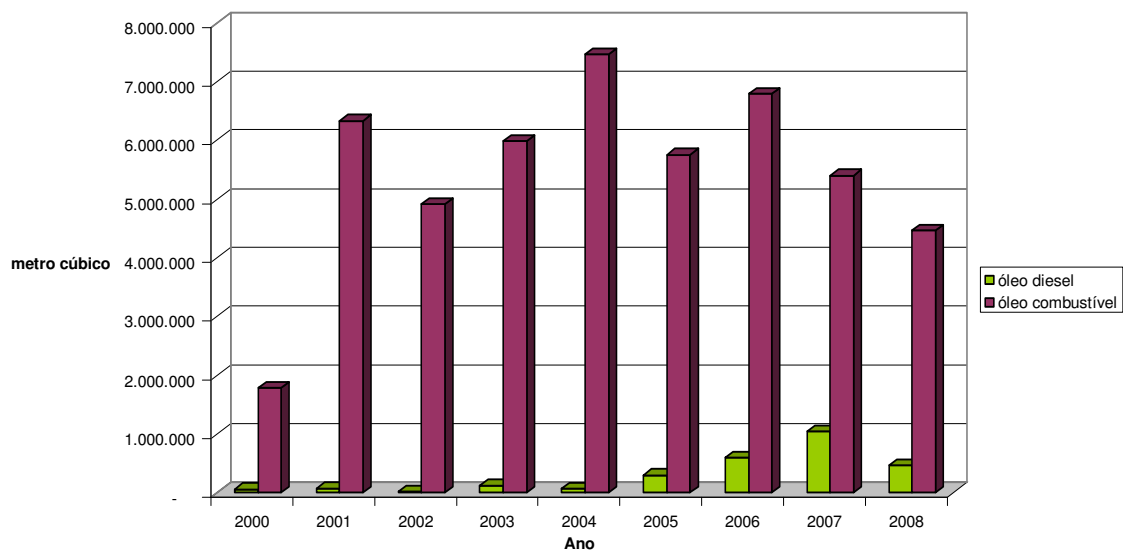


Figura VIII.8 – Gráfico comparativo de exportação entre o óleo diesel e óleo combustível[2].

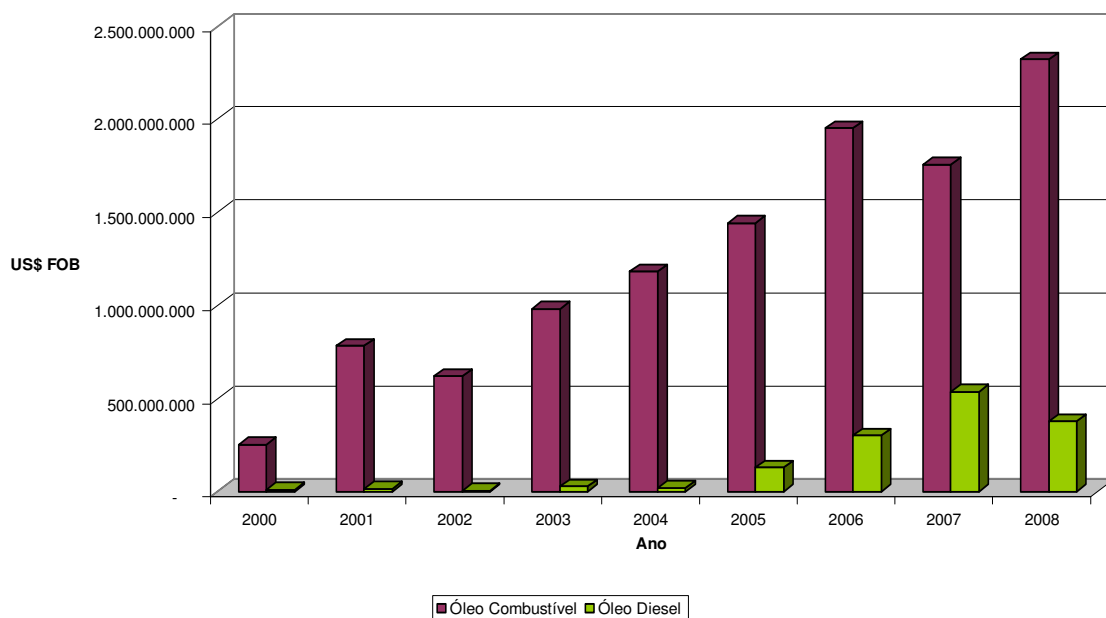


Figura VIII.9 – Gráfico comparativo entre as receitas com a exportação de óleo diesel e de óleo combustível[2].

O aumento da importação de derivados, principalmente para atender à maior demanda de diesel no mercado interno, fez com que a área de abastecimento da Petrobras registrasse prejuízo no primeiro semestre de 2008. Se de janeiro a junho de 2007, o setor registrou lucro de R\$ 4,4 bilhões, nos seis primeiros meses de 2008, o resultado foi negativo em R\$ 615 milhões.

Contribuiu para isso o maior valor que a Petrobras pagou pelo petróleo mais leve que importou para produzir mais derivados. A estatal necessitou importar maior quantidade de óleo leve para ser processado nas refinarias junto ao petróleo pesado extraído dos campos nacionais. Ao mesmo tempo, a quantidade que enviou ao exterior de petróleo pesado era vendida em menor valor [2].

"As importações cresceram mais do que as exportações, pelo aumento do consumo do mercado doméstico. Com a maior demanda por diesel, a empresa comprou mais óleo leve."

Almir Barbassa (diretor financeiro da Petrobras). [22]

VIII.1.3 – Estrutura do Mercado

VIII.1.3.1 – Principais Produtores e Consumidores

Como as refinarias, geralmente, detêm uma segunda empresa responsável pela distribuição de seus derivados, é impossível separar produtores (refinarias) dos consumidores diretos (distribuidoras). Sendo assim, as principais empresas produtoras/consumidoras atualmente no mercado são: Petrobrás (produtora) e BR Distribuidora (distribuidora); Ipiranga, atual Alvo; Shell; Esso; Chevron; AleSat, FIC, CiaPetro; SP; dentre outras.

VIII.1.3.2 – Market-Share

O termo em inglês tem a seguinte composição: *market* significa mercado e *share*, divisão ou quota. A expressão pode ser traduzida como participação no mercado e designa a fatia

de mercado detida por uma organização. Sua medida quantifica, em percentagem, a quantidade do mercado dominado por uma distribuidora. Divide-se o volume de vendas da empresa pelo volume total do segmento indicado.

Acréscimo (▲) ou **decréscimo** (▼) na participação de mercado de uma distribuidora, no acumulado do ano corrente, em relação ao ano anterior (2008, de janeiro a dezembro).

Tabela VIII.1 – Market-Share (Óleo Diesel)[2].

DISTRIBUIDORA	PARTICIPAÇÃO (%)
BR ▲ %	34,9
Ipiranga ▼ %	18,3
Shell/ Sabba ▼ %	10,9
Chevron ▼ %	8,3
Esso ▼ %	4,5
Alvo ▲ %	3,4
Alesat ▼ %	3
FIC ▲ %	1,2
SP ▲ %	1
CiaPetro ▲ %	0,7
Outras ▼ %	13,7

De acordo com a tabela VIII.1, pode-se perceber que o mercado nacional de óleo diesel é basicamente comandado pela BR Distribuidora com 34,9%, seguida pela Ipiranga, com 18,3 % em 2008.

Acréscimo (▲ %) ou decréscimo (▼ %)

Tabela VIII.2 – Market- Share (Óleo Combustível)[2].

DISTRIBUIDORA	PARTICIPAÇÃO (%)
BR ▼ %	74,8
Shell/ Sabba ▲ %	16,6
Chevron ▼ %	3,6
Ipiranga ▲ %	3,4
Esso ▲ %	0,9
Outras ▲ %	0,8

De acordo com a tabela VIII.2, pode-se perceber que o mercado nacional de óleo combustível é basicamente comandado pela BR Distribuidora com 74,8%, seguida pela Shell com 16,6 % em 2008.

Acréscimo (▲ %) ou decréscimo (▼ %)

A BR Distribuidora detém a maior parte do mercado brasileiro de óleo diesel e óleo combustível, pois a holding Petrobras é a maior produtora destes derivados no país. Logo, é natural que sua distribuidora (BR Distribuidora) esteja entre as mais competitivas, deixando as demais empresas, muitas multinacionais, atrás no ranking.

Pode-se observar ainda uma tendência de aumento no mercado de óleo diesel e uma diminuição no mercado de óleo combustível.

VIII.1.4 – Volume de Vendas

O volume de vendas do óleo diesel se manteve relativamente estável ao longo dos anos estudados, como ilustra a figura VIII.10.

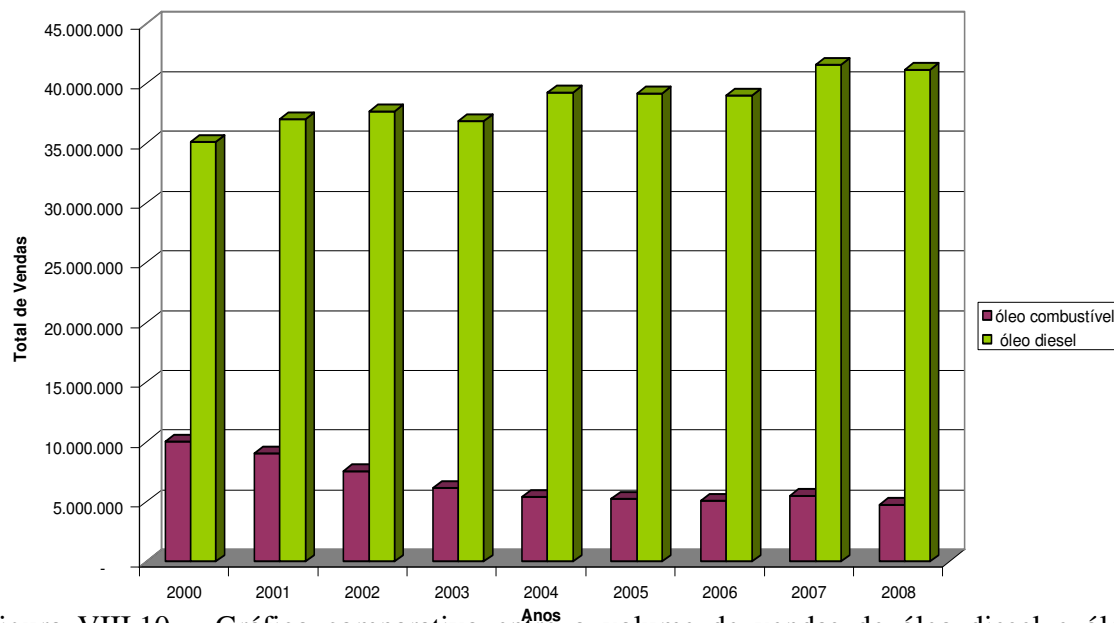


Figura VIII.10 – Gráfico comparativo entre o volume de vendas de óleo diesel e óleo combustível[2].

Contudo, o volume de vendas do óleo combustível apresentou ligeira queda ao longo do período, que pode ser explicada pela gradual substituição do óleo combustível pelo gás natural, de queima mais limpa e eficiente. Este fato é de grande influência na decisão de

aumentar a produção de diesel na REDUC, posto que produz óleo combustível em maior quantidade do que óleo diesel e o volume de vendas de óleo combustível está em decréscimo. Surge a necessidade de adequar a produção ao cenário mercadológico atual, produzindo mais diesel do que óleo combustível.

VIII.1.5 – Preços

Analisando o histórico de preços dos derivados no Brasil (Figura VIII.11), observa-se uma grande oscilação em torno de um mesmo ano, como mostram as médias semestrais nos gráficos. Houve uma tendência ascendente ao longo desta década justificada pelas altas no barril de petróleo ao longo destes mesmos anos (2002 e 2008). É notória a diferença entre os preços do óleo diesel e do óleo combustível ao decorrer dos anos. O preço do óleo diesel se mantém ao longo dos últimos anos, consideravelmente superior ao preço do óleo combustível.

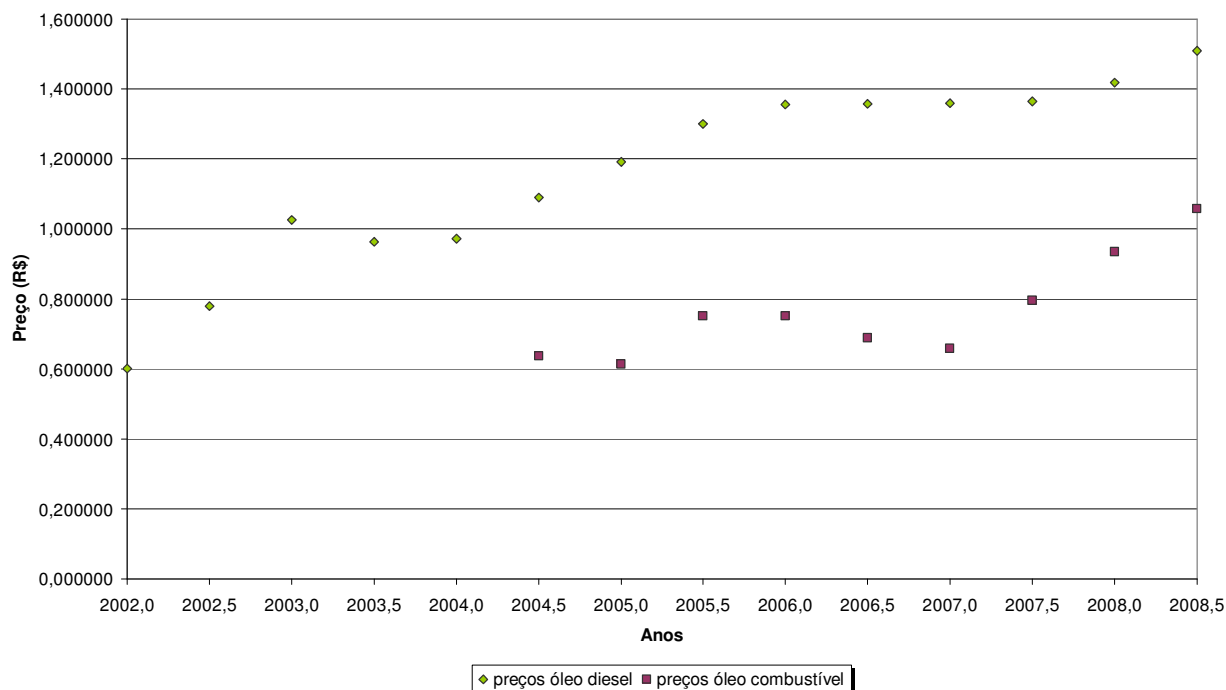


Figura VIII.11 – Gráfico do histórico de preços do óleo diesel no período de 2002 a 2008[2]

Na Figura VIII.12 fez-se uma projeção, mantendo esta tendência crescente, do óleo diesel e do óleo combustível sendo este último oscilando em torno de um valor médio de R\$ 0,8040/m³, mantendo-se sempre abaixo do preço do óleo diesel, levando em consideração os dados dos anos anteriores.

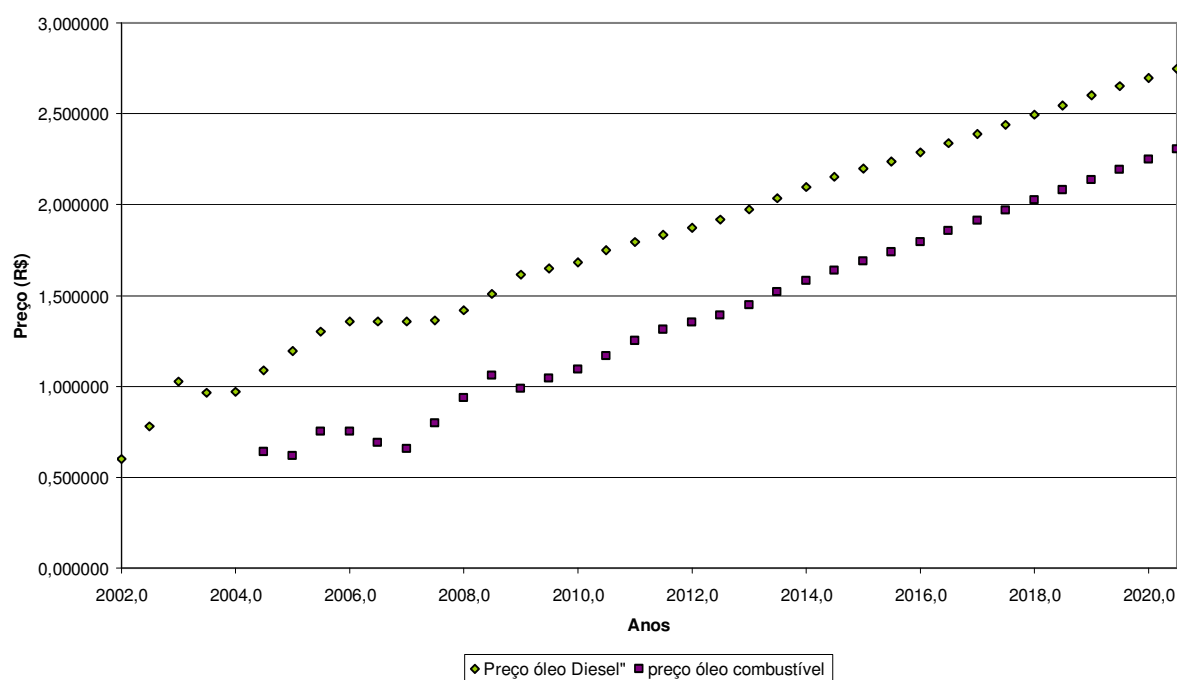


Figura VIII.12 – Gráfico da projeção dos preços no período de 2009 a 2020.

A análise deste gráfico de projeção reforça a possibilidade de obtenção de um excedente de LCO a partir da diminuição da produção de óleo combustível, já que o preço do mesmo, nesta projeção, encontra-se sempre bem abaixo do preço do diesel.

VIII.1.5.1 – Política de Preços do Óleo Diesel

Após a desregulamentação da cadeia de downstream no Brasil, a partir de janeiro de 2002, os preços dos derivados foram liberados de qualquer tipo de intervenção governamental, inclusive com a interrupção de diversos subsídios até então distribuídos. Foi permitida a

participação de agentes privados na exportação e importação de produtos de petróleo. Mesmo com a liberalização do mercado, o que se observa atualmente é uma fase de transição, na qual a atuação de empresas de capital privado ainda não é fortemente ativa. Isso ocorre tanto por motivos legais quanto pelo domínio do mercado exercido pela Petrobras. A atual legislação não permite a integração vertical nas áreas de distribuição e varejo, e cria um agente intermediário entre refino e distribuição – os formuladores. A Petrobras tem o domínio de cerca de 96% do parque de refino, o que demonstra a clara intenção do governo em continuar influenciando o mercado de petróleo nacional.

Até 2002, os preços eram reajustados com base nos preços internacionais do óleo cru e na taxa de câmbio, trimestralmente, de acordo com uma fórmula pré-estabelecida. O ajuste não era repassado diretamente para os consumidores, mas sim para a Parcela de Preço Específica (PPE), posteriormente substituída pela Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico - CIDE. Com o fim da regulação no setor, esperava-se que fosse adotado um sistema de paridade de importação, ajustando os preços domésticos em função dos internacionais.

O governo, porém, continuou influenciando a baixa dos preços através do controle exercido pela Petrobras, tornando difícil para os agentes privados importar derivados por preços competitivos, especialmente no caso do óleo diesel. Dados indicam que a importação de diesel da Petrobras foi cerca de 19 vezes maior do que a de todos os outros agentes juntos, no primeiro semestre de 2003.

Apesar da alta dos preços internacionais de petróleo em 2004, a Petrobras segurou o preço doméstico para evitar grandes elevações nas taxas de inflação. A estatal, ao contrário dos outros agentes, pode segurar a alta gerando receita pela exportação de óleo cru e pela venda de derivativos a preços mais elevados para agentes locais. De fato, as refinarias privadas (Manguinhos e Ipiranga) tiveram que reduzir sua produção em 40% em 2004 para evitar perdas com os altos gastos de importação. O que se conclui é que, mesmo com a tendência governamental de continuar exercendo influência sobre o preço dos combustíveis, a política de preços é pouco clara e incerta no longo prazo.

Tabela VIII.3 – Preços médios praticado pelos produtores dos principais derivados energéticos no período de 19/01 a 25/01 de 2009[2].

DERIVADOS	PREÇOS (R\$)
Óleo Combustível	0,58860 /Kg
GLP	1,16766 /Kg
Diesel	1,50586 /litro
Gasolina	1,54538/litro

A Figura VIII.13 mostra a proporção do volume importado de diesel no total consumido subiu de 5,3% para 14,1%, no mesmo período. Tal piora do nível de dependência deveu-se, principalmente, ao crescimento sustentado da demanda desde 2004.

O crescimento da demanda passível de arrefecimento, como efeito da crise internacional e seus reflexos na economia doméstica. Ademais, em 2009, não deve haver o acionamento das usinas termelétricas emergenciais movidas a diesel, ao contrário do que ocorreu em 2008, devido ao nível satisfatório dos reservatórios das hidrelétricas nessa temporada. Por outro lado, a ampliação da produção está subordinada à efetivação dos projetos de novas refinarias da Petrobras no Nordeste [20].

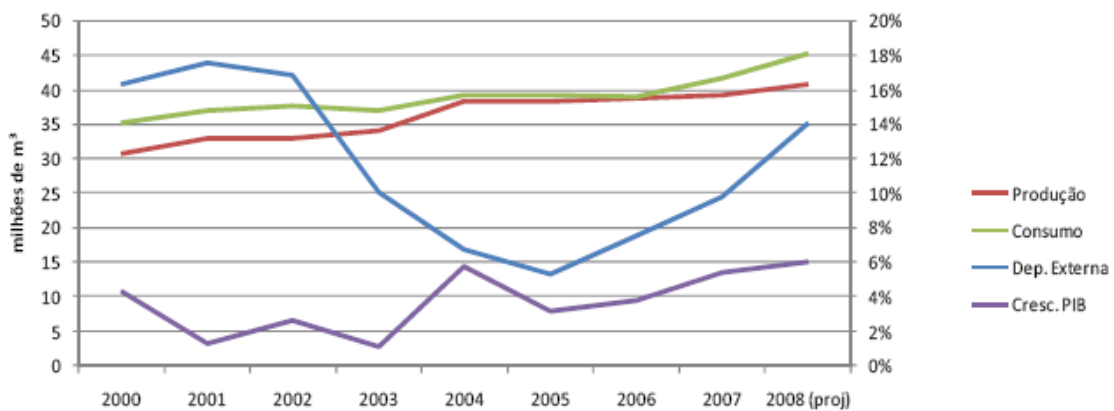


Figura VIII.13 – Gráfico comparativo entre produção, consumo, dependência externa e crescimento do PIB relativos ao óleo diesel no período de 2000 a 2008[2].

Capítulo IX – Avaliação Preliminar da Viabilidade Econômica

Por tudo o apresentado até então, escolheu-se como melhor cenário para uma avaliação preliminar da viabilidade econômica a obtenção de excedente de LCO conseguido com a diminuição na produção de óleo combustível. Este LCO será enviado à Unidade de HDT já existente, como mais uma corrente, juntamente com o diesel proveniente da Destilação Direta e do Coqueamento Retardado. Deve ser salientado, que a vazão de entrada continuará a mesma, apenas terá uma nova fonte. Assim, a quantidade de diesel produzida, a cada hora, permanecerá a mesma, mas a quantidade produzida ao final de cada campanha será maior, fazendo com que a produção de diesel aumente.

Este aumento de produção só é possível porque o hidrotreatamento é um processo descontínuo, ou em batelada realizado em campanhas que duram em média 2 meses, sabendo que uma campanha é a etapa do planejamento de uma refinaria que identifica a quantidade desejada de insumos a serem produzidos em um certo período de tempo. Durante a campanha, parte do diesel de destilação direta que hoje é enviado para o hidrotreatamento, é estocada, para que o LCO possa tomar seu lugar no hidrotreatamento, já que o mesmo não tem sua produção diminuída nas torres de destilação e é mais instável. Após o término da campanha, quando momentaneamente o LCO não for enviado, este diesel é direcionado para a unidade e tratado. Isto ocorre até que uma nova campanha utilizando LCO seja iniciada.

IX.1 – Custos Gerados pela Incorporação do LCO

IX.1.1 – Custo Fixo

Uma vez que a unidade de hidrotreatamento (HDT) já existe, fez-se desnecessário o cálculo do custo fixo, pois nenhuma modificação substancial será feita nas instalações. Haverá apenas modificação no custo variável.

IX.1.2 – Custo Variável

O custo variável em questão constitui-se, basicamente, das matérias primas necessárias ao processo; consideraram-se os custos com o hidrogênio, com o diesel intermediário e os custos com LCO

O cálculo do custo variável foi realizado da seguinte forma:

$$\text{Custo Variável} = \left(\frac{\text{Custo com LCO}}{\text{Quantidade de LCO}} \times \right) + \left(\frac{\text{Custo com Diesel Intermediário}}{\text{Quantidade de Diesel Intermediário}} \times \right) + \left(\frac{\text{Custo com Hidrogênio}}{\text{Quantidade de Hidrogênio}} \times \right)$$

O custo variável foi calculado para os seguintes casos: sem adição de LCO (caso atual), com a adição de 8% de LCO, com a adição de 20% e com a adição de 40%. O consumo de hidrogênio para cada um dos quatro casos, foi retirado da Tabela VI.1, contendo os dados da simulação, do Capítulo VI. Além deste dado, os custos das correntes e do hidrogênio foram utilizados. Esses dados estão na Tabela IX.1.

Tabela IX.1 – Custos das matérias-primas (Fonte: Dados internos da Petrobras)

MATÉRIA-PRIMA	CUSTO (R\$/m ³)
Custo de hidrogênio	0,19635
Custo de LCO	736,31250
Custo de Diesel intermediário	837,37500

Outros dados a serem considerados são: a vazão de entrada da Unidade de HDT é de 5000m³/h e o tempo médio de cada campanha é de 2 meses (60 dias). Multiplicando-se cada porcentagem de LCO pela vazão de entrada, temos a quantidade de LCO que entra na Unidade em cada caso. Esses valores estão na Tabela IX.2, juntamente com os valores de consumo de hidrogênio, retirados do Capítulo VI.

Tabela IX.2 – Quantidades das matérias-primas

	0%	8%	20%	40%
Quantidade de Diesel (m ³ /h)	5.000	4.600	4.000	3.000
Quantidade de LCO (m ³ /h)	0	400	1.000	2.000
Quantidade de Hidrogênio (m ³ /h)	232,2	244,6	263,6	295,8

O custo variável foi calculado, da forma acima. Os resultados foram multiplicados pelo tempo de campanha para se obter o custo variável por campanha (60 dias, ou 1440 horas). Os valores encontrados estão na Tabela IX.3.

Tabela IX.3 – Custo Variável

	0%	8%	20%	40%
Custo Variável (R\$/h)	4.186.920,59	4.146.498,03	4.085.864,26	3.984.808,08
Custo Variável por campanha (R\$)	6.029.165.653,16	5.970.957.159,18	5.883.644.531,32	5.738.123.635,68
Variação do custo variável por campanha em relação ao funcionamento sem adição de LCO (R\$)	0,00	-58.208.493,97	-145.521.121,84	-291.042.017,48

Pode-se observar, na Tabela IX.3, que há uma diminuição no custo variável total do projeto em todos os casos estudados (com 8, 20 e 40 % de LCO na corrente de entrada da Unidade de HDT). Em todos os casos, a diminuição no Custo Variável e, conseqüentemente, no Custo Total de Produção, é significativa ao final de cada campanha. Este fato deve-se ao custo inferior do LCO, quando comparado ao diesel. Essa diferença, mesmo com o aumento do gasto com hidrogênio, é suficiente para gerar uma considerável diminuição no custo

Entretanto, ainda não se pode garantir que tal modificação é viável. Para isto, deve-se levar em conta a diminuição na receita da refinaria com a diminuição da produção de óleo combustível e o aumento da receita com o aumento na quantidade de diesel, ambos ao final de cada campanha. Essa análise será feita adiante.

IX.2 – Diminuição da Receita Causada pela Diminuição da Produção de Óleo Combustível

Em média, o óleo combustível precisa de 37% em volume de LCO, para acerto de viscosidade e densidade (dados internos PETROBRAS). Obviamente, dependendo do tipo de petróleo e das características das frações pesadas utilizadas, essa fração pode variar. Entretanto, como trata-se de uma análise preliminar, um valor típico é adequado. Então, para cada 37m³ de LCO que deixa de ser adicionado ao óleo combustível, 100m³ de óleo combustível deixam de ser produzidos. Considerando os valores de quantidade de LCO, em cada caso, que constam na Tabela IX.2 e o preço do óleo combustível, praticado pelos produtores, como sendo sendo 580,83 R\$/m³, que foi calculado a partir do preço do óleo combustível da tabela VIII.3 multiplicado pela densidade do óleo, de 986,8kg/m³ [23], para se obter um valor por volume. O cálculo da diminuição de receita pode ser efetuado, multiplicando-se a quantidade de óleo combustível que deixa de ser produzido pelo preço do óleo combustível. Os valores encontrados estão na Tabela IX.4.

Tabela IX.4 – Variação da receita causada pela diminuição da produção de óleo combustível

	0%	8%	20%	40%
Quantidade de LCO retirada (m ³ /h)	0	400	1.000	2.000
Quantidade de LCO retirada por campanha (m ³)	0	576.000	1.440.000	2.880.000
Quantidade de Óleo Combustível que deixa de ser produzido por campanha (m ³)	0	15.56.757	3.891.892	7.783.784
Variação da receita por campanha (R\$)	0,00	-904.211.027,03	-2.260.527.567,57	-4.521.055.135,14

IX.3 – Aumento da Receita Causado pelo Aumento da Produção de Óleo Diesel

Para este cálculo, basta multiplicar a quantidade de LCO adicionada ao final de uma campanha (dados da Tabela IX.4) pelo preço do diesel praticado pelos produtores. O preço considerado será R\$949,58/m³ (Dados internos PETROBRAS). Os valores encontrados estão na Tabela IX.5.

Tabela IX.5 – variação da receita causada pelo aumento da produção de óleo diesel

	0%	8%	20%	40%
Quantidade de LCO adicionado (m ³ /h)	0	400	1.000	2.000
Quantidade de LCO adicionado por campanha (m ³)	0	576.000	1.440.000	2.880.000
Aumento da quantidade de diesel produzida por campanha (m ³)	0	576.000	1.440.000	2.880.000
Variação da receita obtida por campanha (R\$)	0,00	867.375.360,00	2.168.438.400,00	4.336.876.800,00

IX.4 – Cálculo do Lucro Obtido com a Incorporação de LCO ao *pool* do Diesel

O lucro resultante da incorporação pode ser calculado da seguinte forma:

$$\text{Lucro} = \text{Variação na Receita} - \text{Variação no Custo Total},$$

onde a variação de receita é igual ao aumento da receita proveniente do aumento de produção do diesel menos receita perdida devido á diminuição na produção de óleo combustível e a variação no custo total é negativa, por se tratar de diminuição, como visto. O lucro foi calculado desta forma para cada possibilidade, ao final de cada campanha, e os resultados estão na Tabela IX.6.

Tabela IX.6 – Lucro obtido na incorporação de LCO

	0%	8%	20%	40%
Lucro ao final da campanha (R\$)	0,00	21.372.826,95	53.431.954,27	106.863.682,35

Pode-se perceber que esta adição apresenta lucro e a alternativa mais lucrativa é adicionar LCO à carga em uma fração de 40%. Percebeu-se que quanto maior a fração de LCO, maiores valores de lucro seriam obtidos, porém como o exposto no Capítulo VI, uma fração de LCO acima de 40% pode ser tecnicamente inviável, com o produto não se enquadrando dentro das especificações de densidade. Ainda deve ser lembrado que este lucro é ao final de, em média, dois meses. Entretanto, como trata-se de uma análise preliminar, este lucro já é uma indicação de que este pode ser um bom caminho e que uma análise mais detalhada e demorada pode ser feita para avaliar mais precisamente a viabilidade econômica.

Capítulo X – Conclusão

Por tudo que foi exposto neste trabalho fica patente a necessidade de aumentar a produção de diesel, mesmo se isso signifique sacrificar a produção de outros combustíveis. A adição de LCO ao *pool* de diesel já é praticada em diversas refinarias, e, como visto, do ponto de vista operacional, é perfeitamente implantável na REDUC. Entretanto, como visto no capítulo V, a simulação foi feita para saber se após a adição o diesel obtido atenderia aos padrões de um diesel inferior, que, por lei, brevemente deverá ser substituído por um diesel com menor teor de enxofre (S50). Ou seja, esta alternativa será posta em prática para atender padrões muito abaixo dos internacionais e abaixo dos padrões que já começaram a vigorar no Brasil. A análise econômica apontou grandes vantagens. O lucro existe e é bastante significativo, indicando que esta pode ser uma das alternativas a se seguir com relação ao problema de carência de diesel no mercado interno, exposto anteriormente.

Empresas como a PETROBRAS deram certo por estarem sempre pensando no futuro e em novos mercados, inovando em seus processos e desenvolvendo tecnologias e não investindo em processos que geram produtos de baixa qualidade. Obviamente a análise feita aqui foi de caráter preliminar e, provavelmente, não consegue abranger todos os pontos-chave que a empresa deve considerar numa análise desta importância.

Entretanto, como um todo, a conclusão a que se chega é de que as mudanças propostas são boas a curto prazo. Visto que só com uma pequena modificação na entrada do processo, ou seja, custo mínimo, seria possível sanar boa parte da demanda de diesel no mercado nacional e diminuir em parte a dependência de nosso país por este combustível. Porém, a longo prazo, deve-se buscar soluções melhores que consigam gerar um diesel que atenda aos novos padrões brasileiros e até aos internacionais, para que o produzido diesel possa ser competitivo em outros mercados. Para isso, sugere-se procurar processos melhores, como os de conversão de fundos, ideais para refinarias que processem petróleos pesados, como o HCC, por exemplo, que, como visto, gera um diesel de excelente qualidade. Tais modificações certamente requerem um investimento mais alto, mas já aumentariam

consideravelmente a quantidade de diesel produzida e a qualidade do mesmo e estariam preparando a refinaria para o futuro.

Referências Bibliográficas

- [1] – Apostila de Craqueamento Catalítico da Petrobras. Fonte interna de pesquisa;
- [2] – Agência Nacional de Petróleo- ANP.Disponível em:<www.anp.gov.br/dadossestatisticos>. Acesso em: 10/02/2009;
- [3] – GENENA, S. K., Implementação, Configuração e Customização do Sistema PI na Unidade Multipropósito de FCC; 2004;
- [4] – Apostila de Hidrorrefino da Petrobras, Fonte interna de pesquisa;
- [5] – Disponível em: <www.br.com.br>. Acesso em: 28/01/2009;
- [6] – Disponível em: <www.demec.ufmg.br>. Acesso em: 29/01/2009;
- [7] – Disponível em:<www.motorvac.com.br>. Acesso em: 20/01/2009;
- [8] – www.anp.gov.br/leg/legislacao.asp, acessado em 07/02/2009;
- [9] – Disponível em:<www.invertia.terra.com.br>. Acesso em: 20/01/2009;
- [10] – BLAIR, G., A.; Novel Approach to Maximizing LCO Yield and Quality; 6º Encontro de Craqueamento Catalítico, 2006;
- [11] – OLIVEIRA, C. de C., Hidrotratamento de Diesel: simulação de um caso industrial com modelagem composicional por misturas contínuas, UFRJ, 2007;
- [12] – GOMES, A. L., Refino de Petróleo – Notas de Aula;
- [13]- Disponível em: <www.petro-sim.com>.Acesso em: 13/02/2009;
- [14]-Disponível em: [www.kbcatt.com/default/petrosim/28_OpX_Software_HTRSIM Model_EMAIL_Jan09.pdf](http://www.kbcatt.com/default/petrosim/28_OpX_Software_HTRSIM_Model_EMAIL_Jan09.pdf). Acesso em: 31/03/2009;
- [15]-Anchyeta-Juarez J, Aguilar-Rodriguez E, Salazar-Sotelo D, Betancourt-Rivera G, Leyva-Nuncio M. Appl Catal A: General 1999; 180: 195-205;
- [16]- DING,L.H., ZHENG, Y; . ZHANG, Z.S; RING,Z; CHEN, J.W.; *Journal of Catalysis*; 241 (2006) 435–445;
- [17] – Disponível em: <www.fccsa.com.br>. Acesso em: 13/02/2009;
- [18] – SZKLO, A., Fundamentos do Refino de Petróleo: Tecnologia e Economia, Rio de Janeiro, Interciência, 2008;
- [19] –Portal do Biodiesel. Disponível em:www.biodieselbr.com/biodiesel/diesel/diesel-combustivel.htm. Acesso em: 19/02/2009;
- [20]– Plano Estratégico Petrobras - PEP, 2008. Disponível em: < <http://www2.petrobras>.

com.br/ri/port/ApresentacoesEventos/ConfTelefonicas/pdf/PlanoEstrategico2008-2012.pdf>. Acesso em: 19/02/2009;

[21]- Balanço Energético Nacional- BEM, 2008. Disponível em:

<https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2008.pdf>. Acesso em: 20/02/2009;

[22] – Folha Online, 11/08/2008. Disponível em : <www.folhaonline.com.br> Acesso em: 20/02/2009;

[23] FELIZARI, L.C. ; DELGADO, M. R.; LÜDERS, R. , Programação Linear Fuzzy Aplicada a um Sistema de Mistura de Óleo Combustível. Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná; VI Simpósio Brasileiro de Automação Inteligente. Bauru, setembro de 2003.