

ANEXO I: Os Processos de Refinação do Petróleo

A descrição dos processos abaixo citados é um resumo das diversas apostilas internas da Petrobras, fornecidas no curso de formação dos engenheiros de processamento de petróleo.

I.1 Processos de Separação

I.1.1 Destilação

Segundo BRASIL (2003), a destilação é o processo básico de separação do petróleo. Consiste na vaporização e posterior condensação devido à ação de temperatura e pressão sobre os componentes do óleo cru (petróleo), baseado na diferença de seus pontos de ebulição.

Extremamente versátil, ela é usada em larga escala no refino. A destilação pode ser feita em várias etapas, e em diferentes níveis de pressões, conforme o objetivo que se deseje. Assim, podemos ter a destilação atmosférica e a destilação a vácuo, quando se trata de uma unidade de destilação de petróleo bruto. A figura I.1 mostra uma torre de destilação atmosférica e outra de destilação a vácuo de uma refinaria da Petrobras.



Figura I.1: Unidade de Destilação de Petróleo (Petrobras).

A unidade de destilação de petróleo existe, independente de qual seja o esquema de refino existente. É o principal processo, a partir do qual os demais são alimentados. De uma forma geral, tem como produtos principais o gás combustível, o GLP, a nafta/gasolina, o querosene, o diesel, o gasóleo e o resíduo de vácuo (Figura I.2).

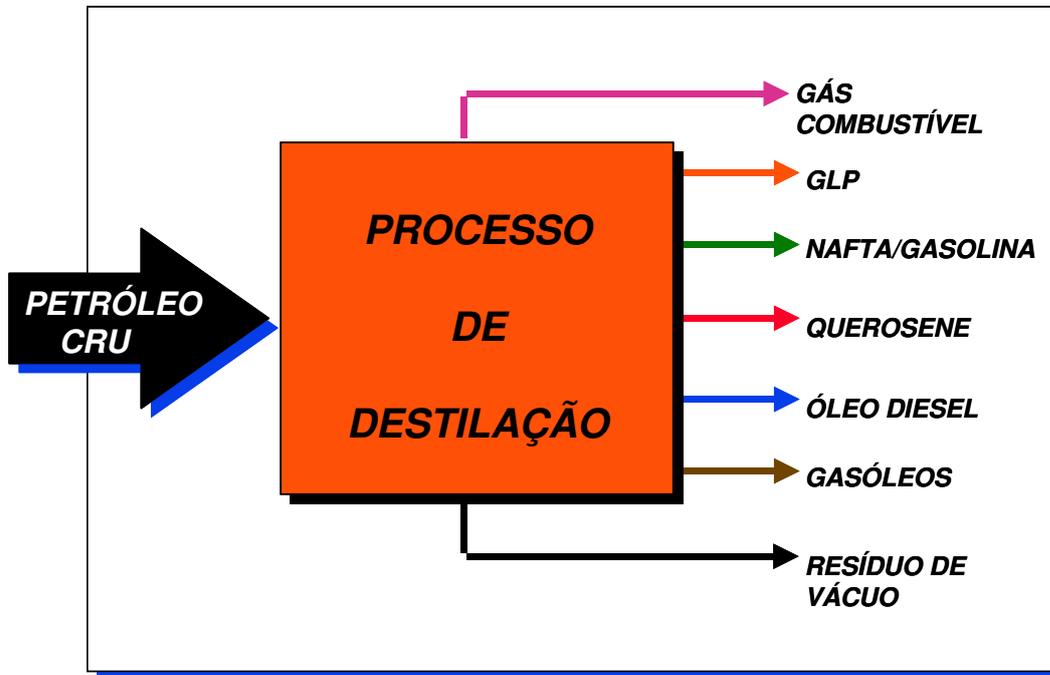


Figura I.2: Carga e Produtos da uma Unidade de Destilação de Petróleo.

Os investimentos para a implantação de uma unidade de destilação completa (seções de pré-fracionamento, atmosférica, vácuo e estabilização) são vultosos, situando-se na faixa entre US\$ 150.000.000,00 e US\$ 250.000.000,00, conforme sua capacidade.

I.1.2 Desasfaltação a Propano

Segundo ABADIE (2003 B), este processo tem por objetivo extrair, por ação de um solvente, geralmente propano líquido em alta pressão, um gasóleo de alta viscosidade, conhecido como óleo desasfaltado, contido no resíduo de vácuo proveniente da destilação. A produção desse gasóleo, que é impossível por meio da destilação, torna-se viável através da utilização de um solvente apropriado, no caso o propano.

Como subproduto da extração, obtém-se o resíduo asfáltico, que, conforme o tipo de resíduo de vácuo processado e a severidade operacional, pode ser

enquadrado como asfalto ou como óleo combustível ultraviscoso. A figura I.3 apresenta os produtos de uma unidade de Desasfaltação a Propano.

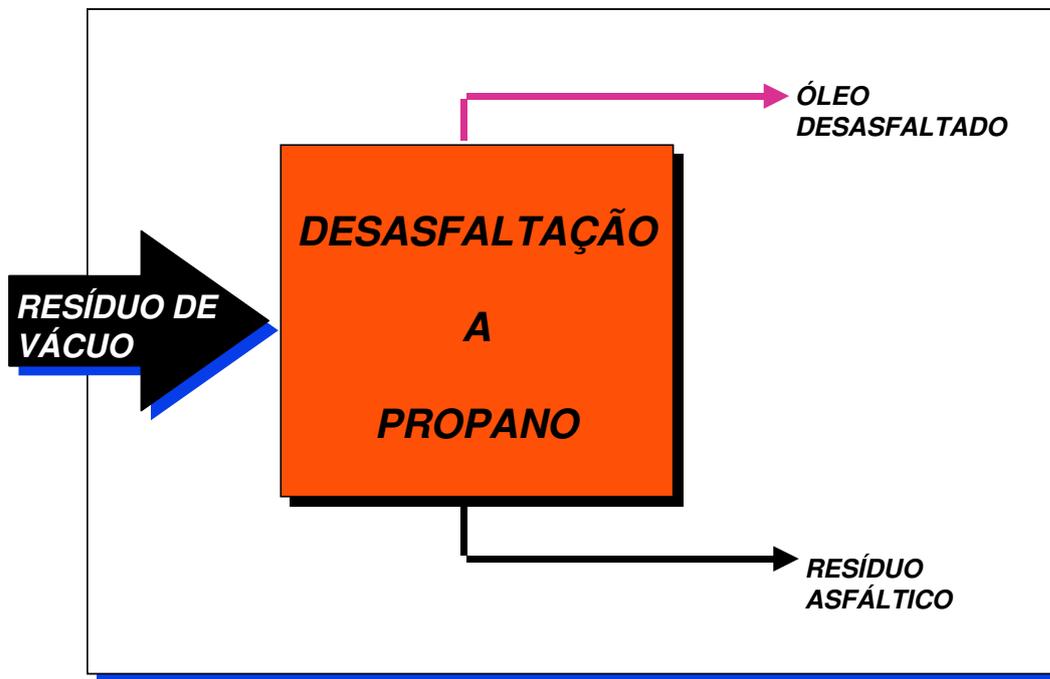


Figura I.3: Carga e Produtos da uma Unidade de Desasfaltação a Propano.

A desasfaltação a propano é um processo cujo investimento oscila numa faixa entre US\$ 50.000.000,00 e US\$ 70.000.000,00, conforme sua capacidade.

I.1.3 Desaromatização

Processo típico da produção de lubrificantes, a desaromatização, como o próprio nome sugere, consiste na extração de compostos aromáticos polinucleados de alto peso molecular por um solvente específico, no caso o furfural.

Segundo ABADIE (2003 B), o investimento inicial para a construção de uma unidade de desaromatização é bastante próximo ao valor estimado para a desasfaltação, sendo ligeiramente superior devido ao sistema de purificação do solvente. Este valor oscila entre US\$ 60.000.000,00 e US\$ 80.000.000,00, conforme a capacidade.

I.1.4 Desparafinação

Outro processo típico da produção de lubrificantes. Este processo trata da remoção das parafinas do óleo desaromatizado, produto do processo anterior.

De acordo com FREITAS (2002), a desparafinação é feita com o auxílio de um solvente (Metil-Isobutil-Cetona) que, em baixas temperaturas, solubiliza toda a fração oleosa, exceto as parafinas, que permanecem fase sólida podendo ser filtradas, viabilizando desta forma a separação.

A desparafinação é certamente a mais cara das unidades de um conjunto de lubrificantes, em função principalmente do grande número de equipamento existentes no processo. Em função da escala, seu investimento inicial gira em torno de US\$ 150.000.000,00 e US\$ 200.000.000,00.

I.1.5 Desoleificação

Processo típico da produção de lubrificantes, a desoleificação é um processo idêntico à desparafinação, apenas realizada em condições mais severas, visando remover óleo contido na parafina, de forma a enquadrá-la como produto comercial, o que seria impossível sem essa unidade. Tem como carga a parafina proveniente da filtração do processo de desparafinação (ABADIE, 2003 B e FREITAS, 2002).

Em face do processo de desoleificação ser quase sempre integrado com o de desparafinação e também por ter um porte menor, o capital investido nessa unidade é bem menor, situando-se na faixa de US\$ 60.000.000,00 e US\$ 90.000.000,00, conforme sua vazão de carga processada

I.2 Processos de Conversão

I.2.1 Craqueamento Térmico

O Craqueamento Térmico é o mais antigo dos processos de conversão, surgindo logo após o advento da destilação. Seu aparecimento data do início do século vinte, tendo uma importância relevante até o início dos anos cinquenta, quando entrou em obsolescência, deslocado pelo craqueamento catalítico.

De acordo com ABADIE (2003 A), o craqueamento térmico tem por finalidade quebrar moléculas presentes no gasóleo, produto da destilação, por meio de elevadas temperaturas e pressões, visando obter-se principalmente gasolina e GLP. Produz também, como subproduto, gás combustível, óleo leve (diesel de

craqueamento), que precisa de tratamento posterior, além de uma formação de coque.

I.2.2 Coqueamento Retardado

Segundo ABADIE (2003 B) e LÁZARO (2003), o Coqueamento Retardado é, da mesma forma que o anteriormente descrito, um processo de craqueamento térmico. Sua carga é resíduo de vácuo proveniente da destilação, que, submetido a condições bastante severas, quebra as moléculas de cadeia aberta e coqueia as moléculas aromáticas polinucleadas, resinas e asfaltenos, produzindo gás ácido, gás combustível, GLP, nafta, diesel, gasóleos e principalmente coque de petróleo (Figura I.4).

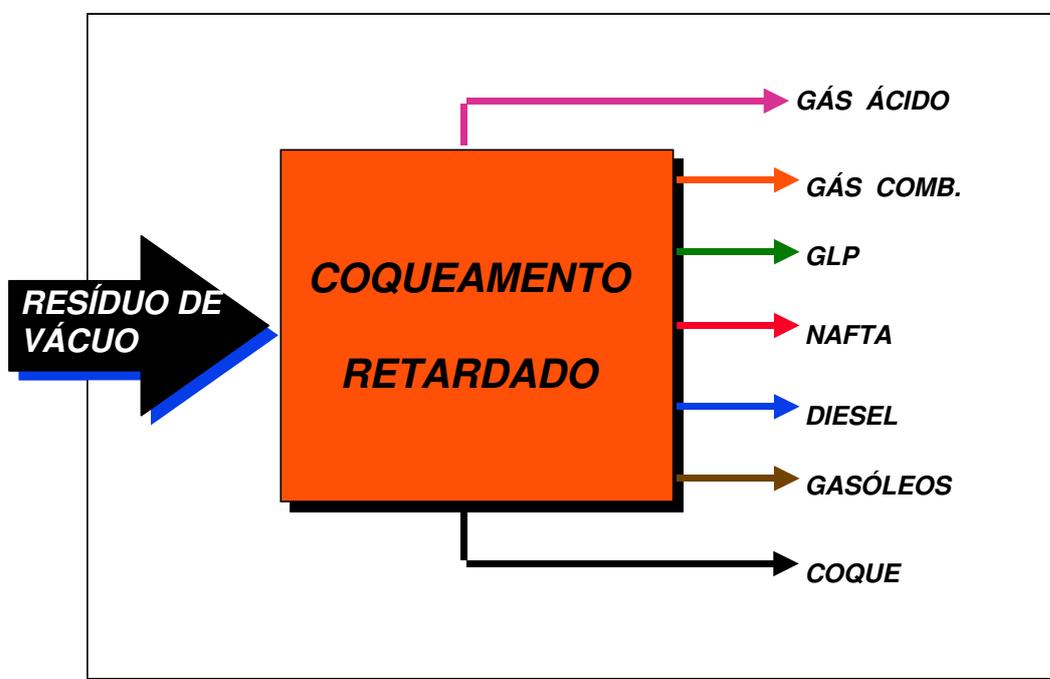


Figura I.4: Carga e Produtos da uma Unidade de Coqueamento Retardado.

É um processo que surgiu logo após a segunda guerra mundial, e tinha inicialmente por objetivo quebrar resíduos no intuito de produzir uma quantidade maior de gasóleo para o processo de craqueamento térmico ou catalítico. O coque gerado era considerado como subproduto e era vendido a preço de carvão mineral.

A crise do petróleo trouxe consigo uma crescente importância para o coqueamento, uma vez que é um processo que transforma uma fração bastante

depreciada, como é o resíduo de vácuo, em outras de muito maior valor comercial, como o são o GLP, a nafta e o diesel.

O investimento necessário à implantação de uma unidade de coqueamento não é dos mais altos, quando comparação com outras unidades de conversão térmica ou catalítica. Conforme o porte da unidade, podemos ter uma aplicação de capital na faixa entre US\$ 50.000.000,00 e US\$ 100.000.000,00, que, em virtude da alta rentabilidade, pode ser amortizado em pouquíssimo tempo.

A figura I.5 ilustra a construção da unidade de Coqueamento Retardado da Refinaria Duque de Caxias.



Figura I.5: Unidade de Coqueamento Retardado da REDUC (Petrobras).

I.2.3 Craqueamento Catalítico

De acordo com ABADIE (2003 A), o craqueamento catalítico é, como os anteriormente descritos, um processo de quebra molecular. Sua carga é o gasóleo proveniente do processo de destilação, que submetido a condições bastante severas em presença de um catalisador, é decomposto em várias outras frações mais leves, produzindo gás combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP) e gasolina, entre outros (Figura I.6).

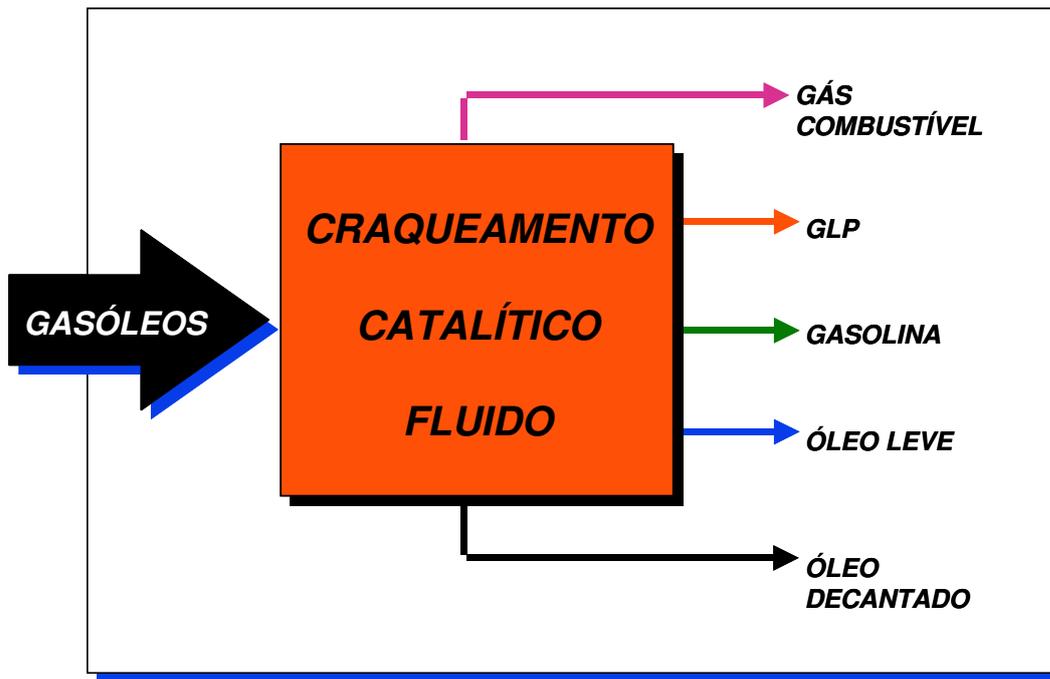


Figura I.6: Carga e Produtos da uma Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido.

O processo surgiu um pouco antes da segunda guerra mundial, tomando um notável impulso com este conflito, face da grande necessidade dos aliados em suprir de gasolina e material petroquímico suas tropas. Com o fim da guerra, o craqueamento catalítico se firmou, devido principalmente a proporcionar a produção de uma gasolina de ótima qualidade e com custos de produção bem inferiores aos outros processos existentes à época.

É um processo destinado à produção de gasolina de alta octanagem, sendo este o derivado que aparece em maior quantidade, da ordem de 50 a 65% volume em relação à carga processada. O segundo derivado que aparece em maior proporção é o GLP, com carga de 25 a 40% volume em relação à carga.

O craqueamento catalítico, também conhecido como FCC (*Fluid Catalytic Cracking*), é um processo de grande versatilidade e de elevada rentabilidade para o refino de petróleo, embora seja também uma unidade que requeira alto investimento para sua implantação. Dependendo do porte, um FCC pode necessitar de recursos entre US\$ 150.000.000,00 a US\$ 280.000.000,00. Apesar do elevado valor do investimento, este se torna extremamente atrativo, por que, em face da alta rentabilidade do processo, o tempo de retorno do empreendimento é razoavelmente rápido.

O FCC é um processo bastante utilizado em países onde a demanda de gasolina é ou foi forte. Nesta situação podemos situar os Estados Unidos, o Canadá, o Japão, o México e o Brasil. Países europeus não tem uma expressiva capacidade instalada em craqueamento catalítico, em virtude da utilização do automóvel não ter um uso tão forte quanto o transporte de massa (ônibus, metrô, etc.).

A figura I.7 ilustra a unidade de craqueamento catalítico da Refinaria Duque de Caxias.



Figura I.7: Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido da REDUC (Petrobras).

I.2.4 Hidrocraqueamento Catalítico

De acordo com SILVA (1997), o Hidrocraqueamento Catalítico, também conhecido como HCC (*Hydrocatalytic Cracking*), é um processo que consiste na quebra de moléculas existentes na carga de gasóleo por ação conjugada de um catalisador, altas temperaturas e pressões, na presença de grandes volumes de hidrogênio. Ao mesmo tempo em que ocorrem as quebras, acontecem também reações de hidrogenação do material produzido. É um processo que concorre com o Craqueamento Catalítico Fluido.

O HCC surgiu na década de cinquenta, cresceu nos anos sessenta, atingindo seu apogeu no início dos anos setenta, pouco antes da crise do petróleo. Com o aumento do petróleo, de seus derivados, e do preço do gás natural, principal matéria-prima para obtenção do hidrogênio, este também teve seu preço extremamente elevado, afetando bastante a rentabilidade do processo. Isto fez com que houvesse certa retração na implantação de novas unidades, tanto nos Estados Unidos, quanto nos demais países.

A grande vantagem do Hidrocraqueamento é sua extrema versatilidade. Ele pode operar com cargas que podem variar, desde uma nafta, até gasóleos pesados ou mesmo resíduos leves, maximizando a fração que o refinador desejar desde gasolina, até gasóleo para craqueamento.

A grande desvantagem do processo consiste nas drásticas condições operacionais do processo. Elevadíssimas pressões e temperaturas são usadas, o que obriga a ter-se equipamentos caríssimos e de grande porte. Assim sendo, o investimento necessário à implantação da unidade é elevadíssimo, não só pelo exposto, mas também pela necessidade de implantar-se em paralelo uma grande unidade de geração de hidrogênio, uma vez que seu consumo no processo é extremamente alto.

O investimento necessário à uma unidade de HCC fica na faixa entre US\$ 300.000.000,00 e US\$ 500.000.000,00, em função de sua capacidade. Se levarmos em conta o capital destinado à construção de uma Unidade de Geração de Hidrogênio e de uma Unidade de Recuperação de Enxofre, que completam o HCC, o investimento pode ser acrescido de mais US\$ 100.000.000,00 a US\$ 180.000.000,00.

I.2.5 Hidrocraqueamento Catalítico Brando

Segundo ABADIE (2003 B), o Hidrocraqueamento Catalítico Brando, também conhecido como MHC (*Mild Hydrocracking*) é uma variante do HCC, porém como o próprio nome deixa transparecer, opera em condições mais brandas que o anterior, principalmente em termos de pressão. É um processo que foi desenvolvido durante a década de oitenta na França e nos Estados Unidos.

Sua grande vantagem é que, a partir de uma carga de gasóleo convencional, podemos produzir grandes volumes de óleo diesel de excelente qualidade, sem gerar paralelamente grandes quantidades de gasolina.

Embora seja um processo pouco mais barato que o HCC convencional, ainda assim sua construção requer vultosos investimentos, da ordem de US\$ 300.000.000,00 a US\$ 400.000.000,00, o que torna sua implantação pouco viável economicamente.

I.2.6 Alcoilação Catalítica

De acordo com ABADIE (2003 B), a Alcoilação Catalítica ou alquilação, consiste na junção de duas moléculas leves para a formação de uma terceira de maior peso molecular, reação esta catalisada por um agente de forte caráter ácido. Na indústria do petróleo esta rota é usada para produção de gasolina de alta octanagem a partir de componentes do gás liquefeito de petróleo (GLP), utilizando-se como catalisador o HF (ácido fluorídrico) ou o H₂SO₄ (ácido sulfúrico).

No que se refere à produção de gasolina de alta octanagem, podemos dizer que este é um processo largamente utilizado em países onde a demanda por gasolina é elevada e, é claro, haja disponibilidade do GLP, matéria-prima essencial ao processo. Nessa situação podemos destacar os Estados Unidos, o Canadá e o México. Há também várias unidades dessas construídas na Europa Ocidental e no Japão, embora em muito menor proporção.

O investimento que deve ser alocado para a implantação de unidades desse tipo situa-se entre US\$ 30.000.000,00 e US\$ 60.000.000,00, em função do porte e da tecnologia utilizada. Não é, portanto um processo que requeira grandes aportes de capital.

I.2.7 Reformação Catalítica

Segundo ABADIE (2003 B), a reformação catalítica ou reforma, como é mais conhecida, tem por objetivo principal transformar uma nafta de destilação direta, rica em hidrocarbonetos parafínicos, em outra, rica em hidrocarbonetos aromáticos. É, portanto um processo de aromatização de compostos parafínicos e naftênicos, visando um de dois objetivos: a produção de gasolina de alta

octanagem ou produção de aromáticos leves (Benzeno, Tolueno e Xileno) para posterior geração de compostos petroquímicos.

A reforma surgiu no início da 2ª Guerra Mundial, tendo se desenvolvido muito nos anos cinquenta, quando, ao lado do craqueamento catalítico, era a principal geradora de gasolina de alta octanagem. Entretanto, o crescimento da indústria petroquímica, tendo a nafta como sua principal matéria-prima, fez com que o preço dessa fração aumentasse bastante, se aproximando muito do preço final da gasolina, afetando a rentabilidade do processo.

Este processo é largamente empregado nos Estados Unidos, Canadá e Europa Ocidental, sendo que nesta última constituiu-se durante muito tempo como a principal rota para a produção de gasolina de alta octanagem, superando mesmo o Craqueamento Catalítico.

O investimento necessário para a implantação de uma reforma pode oscilar, em função do porte da unidade e da tecnologia empregada, entre US\$ 40.000.000,00 e US\$ 80.000.000,00. A figura I.8 ilustra a unidade de reforma catalítica da REDUC.



Figura I.8: Unidade de Reforma Catalítica da REDUC (Petrobras).

I.3 Processos de Tratamento

I.3.1 Tratamento Cáustico

O Tratamento Cáustico consiste numa lavagem de uma fração de petróleo por uma solução aquosa de NaOH (Soda Cáustica) ou de KOH (Potassa Cáustica). O objetivo deste tratamento é a eliminação de compostos ácidos de enxofre, tais como o H₂S e mercaptans de baixos pesos moleculares (R-SH).

Em função das limitações do Tratamento Cáustico, ele só é utilizado para frações muito leves, tais como o Gás Combustível, GLP e naftas. Em casos excepcionais ele pode ser usado para o tratamento de querosene, mas com baixa eficiência de remoção de impurezas.

O Tratamento Cáustico pode ser encontrado em seções de tratamento em unidades de Destilação, Craqueamento e Alquilação, e o investimento necessário à sua implantação normalmente é inferior a US\$ 250.000,00.

I.3.2 Tratamento Merox

O Tratamento Merox (também conhecido como tratamento cáustico regenerativo), consiste numa lavagem cáustica semelhante à anteriormente citada, mas que tem como vantagem a regeneração da soda cáustica consumida no processo, reduzindo substancialmente o seu custo operacional.

As suas limitações e aplicações são idênticas àquelas vistas no Tratamento Cáustico, e da mesma maneira trabalha também em baixas condições de temperatura e pressões.

O Processo Merox é utilizado em larga escala em quase todas as refinarias. O investimento necessário à sua implantação é um pouco superior ao Tratamento Cáustico, situando-se em torno de US\$ 300.000,00 a US\$ 500.000,00.

I.3.3 Tratamento Bender

O Tratamento Bender é um processo de adoçamento (redução de corrosividade), desenvolvido com o objetivo de melhorar-se a qualidade do querosene de aviação. Ele não tem por objetivo a redução do teor de enxofre, e

sim transformar compostos sulfurados corrosivos (mercaptans) em outras formas pouco agressivas (dissulfetos).

Não é um processo eficiente quando o problema é proveniente dos compostos nitrogenados, como é o que acontece, no caso, com as frações da faixa do querosene provenientes dos petróleos da Bacia de Campos. Nessa situação, o Tratamento Bender mostra-se ineficiente, devendo-se optar por outro tipo de processo, geralmente o Hidrotratamento.

O Tratamento Bender é um processo pouco usado e tendendo para a obsolescência, uma vez que os modernos rumos no refino é caminhar cada vez mais no sentido dos processos de hidrogenação. O investimento necessário ao Bender é semelhante ao do Tratamento Merox.

1.3.4 Hidrotratamento (HDT)

Segundo ABADIE (2003 B) e SILVA (1997), o Hidrotratamento tem como finalidade melhorar as propriedades da carga a ser hidrogenada e proteger os catalisadores dos processos subseqüentes. O produto deste processo tem essencialmente a mesma faixa de destilação da carga, embora possa existir a produção secundária de produtos mais leves devido a reações de hidrocraqueamento, que podem ocorrer em pequena escala.

O Hidrotratamento pode ser realizado em frações de petróleo desde a faixa da nafta até gasóleos pesados. Trata-se de um processo catalítico de hidrogenação em condições severas de operação (temperaturas e pressões elevadas), que consome um insumo de alto custo de produção (hidrogênio). As vantagens ligadas a este processo são: o melhor aproveitamento de cargas pesadas, a melhoria da qualidade do produto e a proteção ambiental, proporcionada devido à remoção de poluentes como o enxofre e o nitrogênio.

As condições operacionais das unidades de hidrotratamento variam dentro de uma ampla faixa, dependendo do tipo de carga e do grau de hidrotratamento desejado. A temperatura do reator principal pode variar desde 250°C até 400°C e os níveis de pressão podem variar de 15 a até 100 vezes a pressão atmosférica.

Apesar de todos os custos envolvidos (insumos e energia) o processo de hidrotratamento vem cada vez mais ganhado força, sobretudo em função das novas exigências ambientais. O investimento necessário à sua implantação é função da severidade requerida no processo e pode variar de US\$ 200.000,00 a US\$ 550.000,00.

A figura I.9 ilustra a unidade de hidrotratamento de diesel da REDUC.



Figura I.9: Unidade de Hidrotratamento de diesel da REDUC (Petrobras).

ANEXO II: Os Derivados de Petróleo

De modo análogo ao anexo I, a descrição das principais características dos derivados de petróleo abaixo citados é um resumo das diversas apostilas internas da Petrobras, fornecidas no curso de formação dos engenheiros de processamento de petróleo.

II.1 Gás Natural

O gás combustível, gás natural ou ainda gás de refinaria é uma mistura formada de hidrocarbonetos de um ou dois átomos de carbono. O metano (CH_4) é o componente presente em maior proporção, aproximadamente 80% em peso. Devido à alta dificuldade para ser estocado este derivado era, anteriormente, queimado nas plataformas produtoras de petróleo ou nas refinarias.

No Brasil, atualmente, com as novas tecnologias para a produção, armazenamento, transporte e utilização, o gás combustível é utilizado, principalmente, como combustível industrial, cerca de 70% do total, combustível doméstico 8% e automotivo 8%, ocasião em que toma o nome de gás natural veicular (GNV). Tem aplicação ainda como matéria prima na indústria petroquímica para a produção de plásticos, resinas, fibras, elastômeros e fertilizantes, em um percentual de cerca de 10%. Segundo FARAH (2004), a sua utilização como combustível automotivo tem apresentado tendência crescente, principalmente para veículos de transporte coletivo que possuem o sistema “dual”, que permite o consumo de dois tipos de combustíveis.

Ao contrário do gás liquefeito de petróleo (GLP), o gás natural não se liquefaz a temperatura ambiente, pois seu principal constituinte, o metano, possui temperatura de ebulição de -82°C .

Devido à dificuldade para o armazenamento, para a utilização em larga escala do gás natural, é necessária a construção de rede de gasodutos conectando o sistema produtor aos pontos de consumo. Alternativamente pode até ser distribuído de forma líquida, mas os custos envolvidos para isso são muito altos.

Devido a grande demanda, o Brasil, por intermédio da Petrobras, importa quantidades significativas de gás natural da Bolívia, via um gasoduto gigante construído em parceria pelos dois países.

Segundo FARAH (1989), o gás natural deve atender aos seguintes requisitos de qualidade:

- Possuir composição uniforme para apresentar constância na relação ar/combustível, permitindo combustão completa, limpa e sem resíduo;
- Apresentar alto poder calorífico;
- Possuir reduzido teor de enxofre e
- Garantir segurança na sua utilização.

II.2 Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)

Define-se como gás liquefeito do petróleo (GLP) a mistura formada, em sua quase totalidade, por hidrocarbonetos de três a quatro átomos de carbono, que embora gasosos nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), pode ser liquefeita por pressurização. O GLP é incolor e, desde que tenha baixo teor de enxofre, é inodoro, além de ser mais pesado que o ar. Por se tratar de um derivado de alto risco de inflamabilidade, para que um vazamento de GLP seja facilmente identificado, compostos odorizantes a base de enxofre, por vezes, lhe são adicionados, para lhe conferir um odor característico facilmente identificável.

Segundo FARAH (1989), a principal aplicação do GLP é na cocção de alimentos, estimada em torno de 90% da demanda brasileira. Pode ser utilizado também como matéria-prima na petroquímica, na fabricação de borracha, polímeros, álcoois e éteres, como combustível industrial, principalmente para segmentos especiais como a indústria de vidros, cerâmica e a alimentícia. Ocorre ainda o uso em tratamento térmico, galvanização, e geração de vapor.

Até meados de 2006, quando a auto-suficiência do não tinha sido atingida, o Brasil era forte importador de GLP. Atualmente a produção está compatível com a demanda nacional. Também contribuiu para esta alteração no cenário nacional o deslocamento de mercado provocado pela utilização do gás natural como combustível doméstico nas regiões onde existe distribuição deste gás via rede encanada.

De acordo com FARAH (1989), quando utilizado como combustível doméstico o GLP deve apresentar as seguintes características:

- Facilidade de liquefação sob pressão, de forma a ser transportado no estado líquido;
- Facilidade de vaporização no estado gasoso nas condições ambientais, para maior facilidade de queima;
- Composição uniforme, para apresentar constância na relação ar/combustível necessária à queima;
- Não poluir residências, nem corroer equipamentos;
- Alto poder calorífico e combustão completa, para atender necessidades energéticas do equipamento.

II.3 Gasolina

A gasolina é o derivado de petróleo formado pela mistura de hidrocarbonetos cuja faixa de ebulição varia de 30 a 220 °C.

A gasolina é utilizada como combustível em máquinas de combustão interna por centelha. Estes tipos de motores são chamados motores do ciclo Otto, na qual a função é transformar energia térmica, proveniente da combustão, em energia mecânica, para movimentar o pistão, provocando o movimento. O motor é chamado de combustão interna por centelha pois a combustão (explosão) apenas deve ocorrer após a ignição do combustível (gasolina) devido à presença de uma centelha, provocada pelo próprio sistema do motor. Deste fato, denota-se a importância da característica antidetonante da gasolina, que submetida a condições extremas de temperatura e pressão, no interior da câmara de combustão, apenas deve entrar em combustão após o surgimento da centelha. Esta característica é medida pela octanagem, onde quanto maior o valor da mesma, maior é a característica antidetonante da gasolina.

A demanda da gasolina automotiva pode atingir em alguns países, como os Estados Unidos, patamares de até 60% de todo o petróleo refinado. No Brasil,

sobretudo em função do uso alternativo do álcool hidratado e do GNV, a demanda de gasolina é de cerca de 18% de todo o petróleo refinado. Apesar disso, ela ainda é o derivado de petróleo de maior influência no mercado nacional. Isso se deve ao fato da gasolina alcançar diretamente o maior mercado consumidor, de alto nível e formador de opinião.

Em termos mundiais, os refinadores vêm desenvolvendo rotas alternativas e unidades de tratamento para a produção de gasolina, uma vez que é cada vez maior a pressão dos órgãos ambientais para restringir o teor de contaminantes neste combustível.

Em 2002 a Petrobras lançou no mercado a Gasolina Podium que é um tipo de gasolina de última geração, melhor ainda que as gasolinas produzidas em países da Europa e Estados Unidos. Dentre as suas qualidades podemos destacar: altíssima octanagem, baixíssimo teor de enxofre, baixíssima possibilidade de formação de goma e alta estabilidade.

De acordo com FARAH (2004), a gasolina adequada para o uso em motores do ciclo Otto deve possuir os seguintes requisitos de qualidade:

- Entrar em combustão sem detonar espontaneamente;
- Vaporizar-se adequadamente para garantir as necessidades de fornecimento, de acordo com a temperatura e região do motor, desde a partida até o funcionamento a plena carga;
- Não produzir resíduos por combustão, nem por oxidação, evitando a formação de depósitos e entupimentos no motor;
- Não ser corrosivo;
- Produzir queima limpa, com baixa emissão de partículas e
- Apresentar manuseio seguro.

II.4 Nafta Petroquímica

A nafta petroquímica, de forma similar a gasolina, é o derivado de petróleo formado pela mistura de hidrocarbonetos cuja faixa de ebulição varia de 30 a 220 °C.

A nafta petroquímica é utilizada como insumo na indústria petroquímica para a fabricação de plásticos, borrachas, garrafas tipo PET e outros fins. No Brasil, com o grande desenvolvimento da indústria petroquímica a demanda por este produto aumentou consideravelmente na últimas décadas. No país existem atualmente três centrais petroquímicas: a COPESUL, localizada no sul do país, a Central Petroquímica União (PQU), localizada em São Paulo e o Pólo Petroquímico de Camaçari, localizado na Bahia. Nos próximos anos a Petrobras, em conjunto com a iniciativa privada, construirá o Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro (COMPERJ), localizado em Itaboraí.

A nafta petroquímica compete com a gasolina, uma vez que são produtos de mesma faixa de destilação. Uma refinaria pode otimizar o seu esquema de refino para maximizar a produção de gasolina ou a de nafta petroquímica. De uma forma geral, a seleção do esquema de refino é realizada em função do preço da gasolina e da nafta petroquímica no mercado nacional.

A nafta petroquímica deve possuir os seguintes requisitos de qualidade para ser utilizada como insumo em centrais petroquímicas:

- Possuir níveis baixíssimos de contaminantes;
- Deve possuir grande quantidade de cadeias lineares de hidrocarbonetos;
- Não ser corrosiva e
- Ser estabilidade quimicamente (não se degradar com facilidade).

II.5 Querosene de Aviação (QAv)

O querosene de aviação é o derivado de petróleo de faixa de ebulição compreendida entre 150 e 270 °C, com predominância de hidrocarbonetos de 9 a 13 átomos de carbono, utilizado em turbinas aeronáuticas. O princípio da propulsão a jato data desde tempos históricos, sendo de Hero, na Alexandria, no

século primeiro depois de Cristo a primeira referência da máquina a vapor. Industrialmente ela tornou-se viável com *Frank Whittle*, que patenteou o projeto do primeiro motor para propulsão a jato. Inicialmente, restrito ao uso em aviões, a máquina a propulsão atualmente tem utilização diversificada, entre as quais para propulsão de navios e em instalações industriais, produzindo-se maior potência como máquinas de menor tamanho e menor peso. O advento das turbinas aeronáuticas e, em paralelo, o crescimento da aviação civil, provocaram forte impacto na indústria do petróleo devido ao crescimento da demanda de combustíveis intermediários entre a gasolina e o diesel, acarretando alteração nos esquemas de refino das refinarias. Diferentemente das máquinas à pistão, as turbinas aeronáuticas utilizam combustão contínua, obtendo-se movimento através da força associada a energia cinética dos gases gerados na queima de querosene.

Inicialmente, usava-se o querosene iluminante como combustível para aviação, dispondo-se de um produto de características semelhantes à gasolina, porém com menor risco de incêndio e de maior disponibilidade. Porém, o desenvolvimento tecnológico das turbinas de aviação exigiu combustíveis com maiores itens de requisitos de qualidade do que o querosene iluminante, apresentando diversas características de desempenho como facilidade de bombeamento a baixas temperaturas, reacendimento em elevadas altitudes, combustão limpa, baixa energia radiante, estabilidade e baixo potencial de formação de depósitos. Estas características elegeram um derivado do petróleo, intermediário entre a gasolina e o diesel, como o combustível ideal para jatos, o qual se denominou querosene de aviação (QAv).

De acordo com FARAH (2002), o QAv, para ser utilizado em turbinas aeronáuticas, deve atender as seguintes exigências de qualidade:

- Deve proporcionar máxima autonomia de vôo;
- Produzir uma chama cujos efeitos de radiação e de fuligem não sejam danosos a câmara de combustão;
- Ser facilmente atomizável;
- Deve ser quimicamente estável e proporcionar queima limpa;

- Deve ter a capacidade de escoar facilmente em baixas temperaturas;
- Proporcionar partidas rápidas e seguras;
- Ter a mínima tendência para produzir gomas, resíduos e depósitos em geral;
- Não ser corrosivo aos metais constituintes da turbina;
- Ter a mínima tendência a solubilizar a água e
- Apresentar manuseio seguro.

II.6 Diesel

O óleo diesel é o derivado do petróleo de faixa de ebulição comumente entre 150 e 380 °C. Este derivado apresenta um conjunto de propriedades que permite a sua utilização em máquinas movidas por motores que funcionam segundo o ciclo Diesel.

Segundo LÁZARO (2003), este combustível é utilizado, principalmente, em motores automotivos de combustão interna por compressão (ICO). Pode também ser utilizado como combustível para motores marítimos e aquecimento doméstico. As primeiras máquinas diesel, devido ao seu peso, tamanho exagerado e a sua baixa velocidade, eram utilizadas apenas em embarcações marítimas e unidade fixas geradoras de energia, consumindo óleos residuais. O interesse da indústria automotiva, a partir da década de 1920, por tais tipos de máquinas provocou o seu aperfeiçoamento, reduzindo seu peso, tamanho e aumentando a sua velocidade, o que passou a exigir combustíveis de maior grau de refino.

Nos dias de hoje, o campo de aplicação das máquinas diesel é bastante amplo. Elas podem ser usadas para movimentar embarcações marítimas, automóveis, tratores e em unidades geradoras de energia. Apesar do óleo diesel ser o combustível da maioria destas máquinas, elas podem operar com uma larga faixa de combustíveis, do GLP aos óleos pesados. Atualmente outros

combustíveis não derivados do petróleo, tais como etanol e ésteres também podem ser utilizados nessas máquinas.

Por diversas razões, entre as quais listam a sua eficiência e flexibilidade, há uma tendência mundial de utilização crescente destes motores na indústria automotiva, o que se refletirá em um aumento na demanda do diesel em relação aos outros derivados. A máquina diesel é aquela à combustão interna que permite alcançar os maiores rendimentos (cerca de 45%).

“No Brasil, há um desequilíbrio no perfil de consumo de derivados, face à predominância de transporte rodoviário e a presença do álcool como combustível automotivo tipo ciclo Otto. Assim, o consumo percentual de diesel em relação ao total de derivados de petróleo consumidos no Brasil é muito elevado, quando comparado ao quadro mundial. Sua demanda é de cerca de 35% do petróleo processado podendo alcançar até 45%, em meses de pico de consumo.” (FARAH, 2004). Este fato faz com que, apesar de auto-suficiente em relação a produção total de petróleo, o país ainda seja forte importador de diesel.

O óleo diesel, para ser utilizado como combustível em motores ciclos diesel, deve apresentar os seguintes requisitos de qualidade:

- Apresentar ótima qualidade de ignição, de maneira que a combustão se inicie com o menor retardo de ignição (contrário da gasolina);
- Proporcionar queima limpa e completa, produzindo o mínimo de resíduos, depósitos e cinzas;
- Não ser corrosivo e não produzir gases tóxicos e corrosivos, durante a sua combustão;
- Ser facilmente atomizável;
- Escoar perfeitamente em baixas temperaturas;
- Não conter água e sedimentos, os quais ocasionariam a interrupção do fluxo de combustível para os cilindros e

- Proporcionar segurança e facilidade de manuseio e estocagem.

II.7 Óleos Combustíveis

As frações mais pesadas do petróleo oriundas dos processos de refinação são utilizadas em sua maioria em aquecimento industrial, em termoelétricas ou na indústria em geral. Estas frações de petróleo são denominadas óleos combustíveis.

O óleo combustível industrial é um produto utilizado em fornalhas, é composto basicamente por uma mistura de óleos residuais, cujo principal componente é o resíduo de vácuo proveniente da destilação, o qual é adicionado um diluente, para acerto de viscosidade.

Devido a sua alta viscosidade, para ser utilizado na geração de calor em fornos ou caldeiras o óleo combustível é mantido aquecido em tanque, seguindo através de um sistema de filtração para a remoção de sedimentos orgânicos e inorgânicos, sendo então novamente aquecido para se reduzir sua viscosidade, para favorecer a sua atomização. Em seguida, através de um sistema auxiliar, ele é atomizado, ou seja, reduzido a pequenas gotículas de modo a propiciar a adequada mistura com o ar e a sua vaporização. Chegando ao bico do maçarico ele é vaporizado através da transferência de calor da câmara e aí, então, mistura-se com o ar, iniciando a combustão.

Os óleos combustíveis industriais são classificados pela viscosidade, pelo teor de enxofre e pelo ponto de fluidez. A seguir descrevemos a influência de cada uma destas propriedades:

- Viscosidade: definida pelos requerimentos dos queimadores e da temperatura do óleo no instante da utilização. Os óleos são classificados pela viscosidade através de um grupamento de números, em ordem crescente de viscosidade, ou seja quanto maior o número maior viscosidade. No Brasil são comercializados óleos combustíveis desde o número 1 ao número 9, estes últimos chamados óleos ultraviscosos;
- Teor de Enxofre: definido de acordo com o controle de poluição ambiental e do tipo de indústria (cerâmica, azulejos, etc). No Brasil são

comercializados óleos chamados BTE (baixo teor de enxofre - menor que 1%) e ATE (alto teor de enxofre - maior que 1%);

- Ponto de Fluidez: definido em função da temperatura do local onde o óleo será utilizado ou transportado. No Brasil são comercializados óleos com baixo ponto de fluidez (menor que a temperatura ambiente) e alto ponto de fluidez (maior que a temperatura ambiente), estes últimos são utilizados apenas em instalações que dispõem de condições de aquecimento para mantê-lo sempre no estado líquido.

Segundo FARAH (2004), um óleo combustível para ser comercializado deve apresentar os seguintes requisitos de qualidade:

- Ser facilmente atomizável para proporcionar a adequada pulverização e dispersão na câmara de combustão;
- Escoar adequadamente a baixas temperaturas;
- Ser facilmente separado da água e não conter sedimentos que possam obstruir filtros e bicos injetores;
- Não conter contaminantes que possam acarretar em corrosão e danos às peças metálicas do motor;
- Não formar depósitos que possam causar erosão, corrosão ou obstrução dos equipamentos e
- Apresentar características de segurança em seu manuseio e estocagem sem risco de inflamabilidade.

II.8 Bunker

Bunker é o nome atribuído aos óleos combustíveis para movimentar navios. Mais conhecido internacionalmente, este derivado está destinado à produção de energia, através da sua combustão, para deslocar o pistão dos motores dos navios, proporcionando a sua movimentação. O *bunker*, apesar de ter o mesmo tipo de matéria prima para sua produção que os óleos combustíveis industriais

(resíduo de vácuo da destilação do petróleo), difere destes conceitualmente. Seu emprego apresenta requisitos de qualidade bem diversos daqueles necessários ao óleo combustível.

Para a utilização do *bunker*, os navios dispõem de um sistema de aquecimento e purificação do óleo que conta com vasos de sedimentação e centrifugadoras para remoção de sedimentos e contaminantes. Também existe um sistema de aquecimento para correção da viscosidade, no intuito de atingir a viscosidade requerida para a adequada atomização do óleo. Após este processo de preparação, o *bunker* é injetado no cilindro através de bicos injetores que fazem sua atomização. O ar comprimido no cilindro provoca a vaporização do óleo e sua combustão gerando gases a altas temperaturas e pressões que serão utilizados para a produção de energia mecânica seja através do motor.

Também denominados óleos do tipo MF (*Marine Fuel*), os *bunkers* são comercializados em diversos tipos, classificados de acordo com a viscosidade, variando entre os tipos MF 80 até MF 420, onde o número é o limite máximo de viscosidade a uma dada temperatura.

A diferença entre os diversos tipos de *bunker* é basicamente a viscosidade, porém também ocorrem diferenças no teor de contaminantes, como água, vanádio, enxofre, cinzas e resíduo de carbono. Conforme dito anteriormente, a matéria prima básica para este derivado é a mesma dos óleos combustíveis. A única diferença é que o *bunker* recebe uma considerável quantidade de diesel na sua formulação para atender aos requisitos mínimos de qualidade.

Um *bunker* para ser comercializado deve apresentar os seguintes requisitos de qualidade:

- Ser facilmente atomizáveis para proporcionar a adequada pulverização e dispersão na câmara permitindo a combustão correta;
- Apresentar a correta qualidade de ignição para proporcionar combustão adequada, sem perda de eficiência nem danos ao motor;
- Apresentar o adequado poder calorífico proporcionando eficiente produção de energia;

- Escoar adequadamente a baixas temperaturas e não formar depósitos nos tanques de armazenamento ;
- Ser facilmente separado da água e não conter sedimentos que possam obstruir filtros e bicos injetores;
- Não conter contaminantes que possam acarretar corrosão e danos às peças metálicas do motor;
- Não formar depósitos que possam causar erosão, corrosão ou obstrução dos equipamentos;
- Ser estável não produzindo depósitos por incompatibilidade com outros constituintes do óleo;
- Não formar resíduos pela combustão que venham a se depositar no sistema de combustão e
- Apresentar características de segurança em seu manuseio e estocagem sem risco de inflamabilidade.

II.9 Asfaltos

Os asfaltos compreendem a fração mais pesada do petróleo, composta de resinas e asfaltenos. Quanto maior a porcentagem de asfaltenos (betumem) nesta fração maior é a possibilidade do petróleo produzir um asfalto de boa qualidade.

Esta fração mais pesada do petróleo é denominada cimento asfáltico de petróleo, que acrescida de alguns aditivos e sedimentos forma o asfalto que conhecemos. As refinarias de petróleo normalmente comercializam o cimento asfáltico de petróleo. As indústrias subseqüentes na cadeia produzem o asfalto através de um processo chamado usinagem.

O cimento asfáltico é obtido nas refinarias segundo dois esquemas principais de produção: (1) o cimento asfáltico é produzido diretamente com a corrente de resíduo de vácuo proveniente do processo de destilação ou (2) o cimento

asfáltico é produzido com a corrente de óleo desasfaltado, produto da unidade de desasfaltação.

Segundo o Instituto de Asfalto (1989), o asfalto é usado para muitas finalidades. O consumo anual mundial de asfalto é superior a 90 milhões de toneladas. Este consumo aumenta proporcionalmente a construção de estradas, que atualmente mais de 505 está concentrada nos Estados Unidos.

No Brasil, a demanda de asfalto é bastante inferior a dos Estados Unidos e possui uma sazonalidade característica, com períodos de pico, sobretudo nas datas próximas as eleições.

De acordo com o Instituto de Asfalto, 1989, Para ser comercializado o asfalto deve possuir as seguintes propriedades:

- **Consistência:** Os asfaltos são materiais termoplásticos porque se liquefazem gradualmente quando aquecidos. A consistência é o termo empregado para descrever a viscosidade ou o grau de fluidez do asfalto a uma determinada temperatura.
- **Pureza:** O cimento asfáltico, quando deixa a refinaria está praticamente isento de água. Em função dos processos pelo qual o derivado é submetido e, principalmente, das condições de transporte e armazenamento do mesmo pode vir a ocorrer algum tipo de contaminação com água. Esta contaminação é extremamente perigosa uma vez que, durante a aplicação do produto nas rodovias, o asfalto poderá espumar caso a temperatura ultrapasse 100 °C.
- **Segurança no manuseio:** O asfalto, ainda que isento de água, se aquecido a altas temperaturas, desprenderá vapores que irão chamejar por ação de uma centelha ou chama exposta. A temperatura em que tal fato ocorre é o ponto de fulgor do asfalto. Obrigatoriamente esta temperatura deve ser bastante superior as temperaturas normalmente aplicadas na pavimentação de rodovias. Contudo para garantir uma margem de segurança adequada o ponto de fulgor do asfalto é sempre medido para a sua comercialização.

II.10 Óleos Lubrificantes

Os óleos lubrificantes os únicos derivados pesados do petróleo que possuem altíssimo valor comercial. Por este motivo são muitos os pré-requisitos para que um óleo tenha boas características de lubrificação.

No Brasil, apenas alguns petróleos Baianos possuem a capacidade de produzirem cortes adequados a produção de óleos lubrificantes. A REDUC, responsável por oitenta por cento da produção nacional de óleos lubrificantes processa o petróleo Árabe Leve, proveniente da Arábia Saudita, ou o petróleo Basrah Leve, proveniente do Iraque, para viabilizar a produção de óleos lubrificantes.

Para serem comercializados os óleos lubrificantes devem possuir as seguintes propriedades:

- Não inflamar a altas temperaturas;
- Alta resistência à oxidação;
- Devem apresentar características similares de lubrificação em partidas a frio ou quente e
- Devem apresentar pouca variação de viscosidade em função da temperatura.

ANEXO III: Determinação do Ponto Central do MLD pelo Método Fibonacci

De modo análogo ao método da derivada, o cálculo segundo o método Fibonacci também é realizado separadamente para os eixos X e Y.

Por se tratar de um algoritmo mais complexo que o aplicado no método da derivada, para a solução do problema foi elaborada uma planilha no Excel. Em ambos os casos, eixo X e Y, foram realizadas 17 iterações. As figuras abaixo ilustram a convergência para os valores das coordenadas X e Y que minimizam a função objetivo.

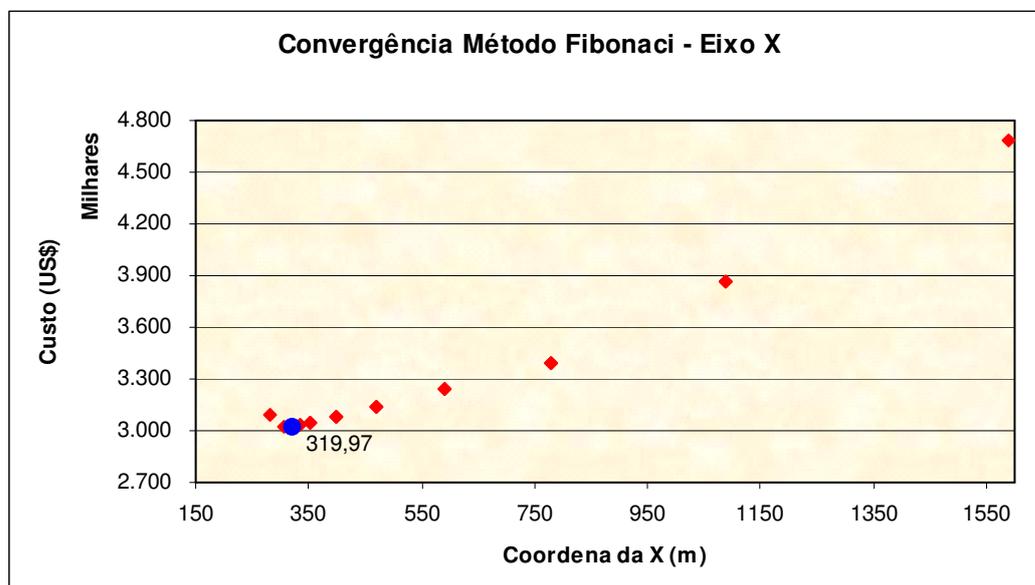


Figura III.1: Convergência pelo Método Fibonacci – Eixo X.

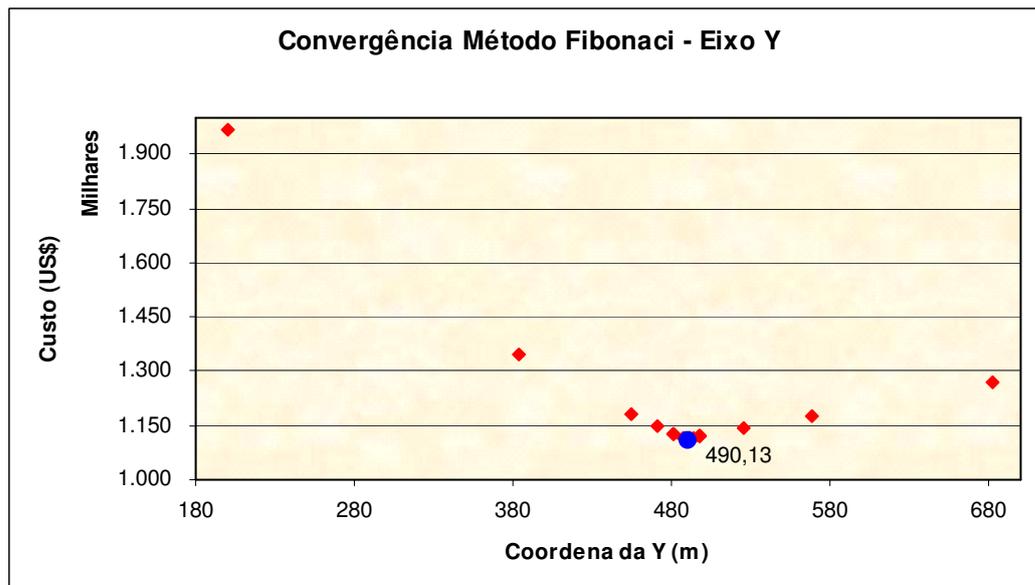


Figura III.2: Convergência pelo Método Fibonacci – Eixo Y.

Portanto, pelo método da Fibonacci, o ponto ótimo está localizado nas coordenadas:

| | |
|------|--------|
| X(m) | 319,97 |
| Y(m) | 490,13 |

Substituindo este ponto na equação 5, temos o custo em tubulações para a instalação do MLD na refinaria Duque de Caxias: **US\$ 4.130.822,00**.

ANEXO IV: Prova do Método da Derivada

Tem-se um conjunto de pontos, com coordenadas (x_i, y_i) e pesos P_i . Deseja-se encontrar os valores da coordenada de um ponto central que minimiza a função:

$$F(x, y) = \sum_{i=1}^N P_i [|x - x_i| + |y - y_i|] \quad \text{Equação 20}$$

Trata-se de calcular a derivada da função em cada intervalo e descobrir o ponto limite entre dois intervalos, onde a derivada passa de valor negativo em um intervalo a não negativo no intervalo seguinte. Como a função é separável pode-se encontrar o mínimo de cada parcela da função, ou seja, encontrar o valor de x e depois o valor de y que minimizam cada parcela da função objetivo. O raciocínio aqui exposto para a variável x vale também, para a variável y .

A função é contínua por partes com descontinuidade em cada ponto entre dois intervalos.

Seja uma função para quatro pontos. Eles são ordenados em ordem crescente da coordenada.

No intervalo à esquerda dos pontos a função assume o valor:

$$F_1 = P_1 * (x_1 - x) + P_2 * (x_2 - x) + P_3 * (x_3 - x) + P_4 * (x_4 - x) \quad \text{Equação 21}$$

A derivada com relação à x , neste intervalo, é:

$$DIF_1 = \frac{\partial F_1}{\partial x} = -P_1 - P_2 - P_3 - P_4 = -\sum_{i=1}^4 P_i \quad \text{Equação 22}$$

No intervalo seguinte entre x_1 e x_2 , a função assume o valor:

$$F_2 = P_1 * (x_1 - x) + P_2 * (x_2 - x) + P_3 * (x_3 - x) + P_4 * (x_4 - x) \quad \text{Equação 23}$$

A derivada neste intervalo é:

$$DIF_2 = \frac{\partial F_2}{\partial x} = +P_1 - P_2 - P_3 - P_4 = -\sum_{i=1}^4 P_i + 2 * P_1 \quad \text{Equação 24}$$

Em geral, entre um intervalo e o seguinte, a derivada sofre uma variação igual a duas vezes o valor do peso no ponto. Logo, em algum ponto, a derivada no intervalo seguinte ao ponto terá passado de um valor negativo para um valor não negativo.

Se a derivada passou para um valor positivo, o ponto de mínimo da função é único, e o valor da variável correspondente a este mínimo, coincide com o valor da coordenada neste ponto.

Se a derivada passou para o valor zero, o mínimo da função terá o mesmo valor em todo o intervalo entre o ponto que torna a variável zero e o ponto seguinte, a onde a derivada se torna positiva.

Portanto, o método da derivada, apresentado nesta dissertação, é um método exato que dá o valor da coordenada que torna mínimo o valor da função.