

COQUE VERDE DE PETRÓLEO

Informações Técnicas

***Assistência
Técnica***

A Assistência Técnica Petrobras tem por objetivo prestar suporte técnico aos clientes, com foco na adequação ao uso e corretos manuseio, condicionamento e armazenagem dos produtos comercializados pela Companhia.

O Programa conta com polos de atendimento por todo o Brasil onde gestores locais, estão preparados para atender às demandas dos clientes.

Adicionalmente, o atendimento é reforçado pela divulgação de informações técnicas a respeito dos produtos da Petrobras tanto em nível local como institucional.

A publicação de manuais técnicos integra essa iniciativa.

Índice

1 - INTRODUÇÃO	4
2 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	4
3 - APLICAÇÕES E CLASSIFICAÇÃO	6
4 - A IMPORTÂNCIA DO COQUEAMENTO RETARDADO	7
5 - IMPACTOS À SAÚDE E AO MEIO AMBIENTE	7
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	8

Versão jan/2019
Este material é sujeito a atualizações sem aviso prévio. A última versão está disponível no endereço:
<http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/>

1 - INTRODUÇÃO

O coque verde de petróleo (CVP), do inglês *petcoke* ou *green coke*, é um combustível sólido obtido do processamento de frações do petróleo nas unidades de coqueamento retardado (UCR). O CVP é poroso, de cor negra e geralmente se apresenta na forma de grânulos, sendo muitas vezes semelhante ao carvão mineral.

Sua composição química é basicamente de carbono e hidrocarbonetos residuais do processamento de petróleo. Enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais em diferentes quantidades podem também estar presentes em função do tipo de petróleo que foi processado.

A Petrobras iniciou sua produção em 1974, quando entrou em operação a UCR da refinaria Presidente Bernardes (RPBC). Desde então, a quantidade

produzida vem aumentando cada vez mais, otimizando o processamento dos petróleos nacionais.

Baixos teores de cinzas e enxofre, além de elevados poder calorífico e teor de carbono fixo, tornam o CVP Petrobras um produto diferenciado, com maior valor de mercado e o favorecendo em diversas aplicações energéticas e metalúrgicas. Seu menor impacto ambiental o torna substituto potencial de outros produtos, como o carvão (mineral e vegetal).

As refinarias da Petrobras produzem dois tipos básicos de CVP: o de grau combustível/siderúrgico e o de grau anodo. Uma parcela deste último é direcionada parcialmente ao segmento nacional de calcinação para posterior uso na fabricação de anodos para a indústria de alumínio, sendo a parcela restante destinada à exportação.

2 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

O CVP apresenta um elevado ponto de autoignição, sendo necessárias elevadas temperaturas para que o mesmo entre em combustão. O produto não possui tendência de explodir, salvo no caso de altas concentrações deste na forma de pó estarem dispersas no ar e expostas a uma fonte intensa de calor.

Os teores de enxofre, de matéria volátil e de metais (níquel e vanádio, por exemplo), entre outras características, são função do tipo de petróleo do qual o coque se origina.

Teor de enxofre: sem prejuízo de outras classificações existentes, o CVP pode ser classificado de acordo com o seu teor de enxofre como baixo (BTE), médio (MTE) ou alto teor de enxofre (ATE), conforme a Tabela 1.

Uma grande variedade de substâncias químicas contendo enxofre está presente nos derivados de petróleo, sendo as frações residuais utilizadas na produção do coque as que possuem os teores mais elevados.

Cerca de 78% do CVP produzido no mundo apresenta elevado teor de enxofre. O restante divide-se entre

as outras duas classificações. O coque ATE é usado, principalmente, para fins energéticos. O MTE e o BTE, por sua vez, são utilizados na indústria de alumínio ou na siderúrgica.

O coque do tipo BTE, como o produzido pela Petrobras, é muito valorizado pela indústria de calcinação na formulação de misturas (blends) com teores de enxofre entre 2% a 3%. Essa faixa é considerada a mais apropriada para a obtenção de coque calcinado empregado na confecção de anodos para a produção do alumínio, uma vez que contribui para reduzir a reatividade do anodo ao ar antes da sua entrada na cuba eletrolítica.

Teor de água (umidade): o CVP normalmente contém um teor mássico de água entre 8% - 12%.

Material volátil: é a medida do teor de voláteis ou de hidrocarbonetos no CVP, sendo 12% (em massa) o

TABELA 1 - CLASSIFICAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEOR DE ENXOFRE

CLASSIFICAÇÃO	ENXOFRE (% em massa)
Baixo teor	< 2
Médio teor	2 - 4
Alto teor	> 4

valor máximo usualmente praticado. Valores elevados de matéria volátil acarretam uma maior porosidade ao coque calcinado de petróleo e, conseqüentemente, comprometem a sua adequação ao uso em aplicações como a produção anodo.

Índice de Moabilidade Hardgrove (HGI, do inglês *Hardgrove Grindability index*): é a medida da dureza relativa do coque em termos de resistência à moagem. Quanto menor o valor do HGI, maior será a energia necessária para moer o coque. Produtos com HGI acima de 65 são moídos facilmente, enquanto que valores abaixo de 35 geralmente indicam que a moagem será difícil.

Cinzas: denominação dada ao resíduo que permanece no recipiente de análise quando todo o coque é incinerado. A cinza é composta principalmente por metais e sílica. Sua presença em excesso aumenta a resistividade elétrica e, conseqüentemente, reduz a eficiência na passagem da corrente elétrica em anodos.

Teor de metais: assim como ocorre com o enxofre, os metais se concentram nas frações residuais do petróleo. Normalmente, os metais não geram problemas quando o produto é utilizado como combustível. A exceção é o teor de vanádio para algumas aplicações. No caso de aplicação ser a produção de anodos empregados na indústria de alumínio, o teor total de metais deve ser baixo para não afetar a eficiência do anodo e a pureza do alumínio.

Cristalinidade: a carga utilizada e as condições empregadas nos processos de coqueamento ocasionam a produção de coques com diferentes cristalinidades (tamanho e espessura dos poros) e condutividades (térmica e elétrica). Há pelo menos três tipos básicos de CVP.

O tipo de CVP mais comum em todo o mundo é aquele produzido e comercializado pela Petrobras, o coque esponja. Obtido a partir de óleos residuais de destilação a vácuo, onde a carga da unidade apresenta de baixo a moderado teor de asfaltenos. Sua estrutura é semelhante à de uma esponja, contendo poros irregulares na sua estrutura (poros pequenos sem interligação entre si e paredes de diferentes espessuras).

O coque agulha é obtido a partir de óleos aromáticos pesados contendo baixos teores de asfaltenos,

TABELA II - VALORES DE ALGUMAS PROPRIEDADES DO CVP PETROBRAS

PROPRIEDADE	UNIDADE	VALORES
Umidade	% massa	anotar
Material volátil	% massa	15,00 máx.
Cinzas	% massa	0,50 máx.
HGI	-	60 mín.
Enxofre total	% massa	1,00 máx.
Carbono fixo calculado	% massa	84,00 mín.
Poder calorífico superior	cal/g	8400 mín.

FIGURA I - ASPECTO VISUAL DOS DIFERENTES TIPOS DE CVP



enxofre, resinas e metais. Normalmente a carga utilizada é o óleo decantado da unidade de craqueamento catalítico (FCC). Possui uma estrutura cristalina com a forma de agulhas e poros direcionais, assim como baixo coeficiente de expansão térmica e elevadas condutividades elétrica e térmica. Devido às suas propriedades, é utilizado na fabricação de eletrodos de grafite empregados na indústria do aço elétrico.

Cargas ricas em asfaltenos (maiores que 13% em massa) compostas por resíduos de vácuo ou asfálticos que apresentam altos teores de enxofre e metais produzem o CVP do tipo *shot coke*. Sua denominação é devida ao aspecto do produto, apresentando em sua

constituição uma grande quantidade de pequenas esferas de diferentes tamanhos. Esse tipo de coque, normalmente, é de alto teor de enxofre e de baixa

dureza (HGI), sendo utilizado unicamente como combustível (geralmente é misturado com o coque esponja).

3 - APLICAÇÕES E CLASSIFICAÇÃO

Como mencionado anteriormente, devido às suas propriedades, o CVP é amplamente utilizado como fonte geradora de energia ou como redutor nas indústrias como as de ferro-gusa, de ferro-ligas, cerâmica, cimenteira, termelétrica a carvão, fundição, calcinação, gaseificação, secagem de grãos e indústrias químicas no geral. Atualmente, cerca de $\frac{3}{4}$ do que é produzido no mundo é usado como combustível.

A aplicação mais importante do CVP é, após ser calcinado, na fabricação de anodos para a indústria de alumínio e eletrodos utilizados na indústria produtora de aços elétricos.

A definição da aplicação do coque verde como combustível ou anodo é feita de acordo com os teores de enxofre e de metais. Os metais catalisam diversas reações indesejáveis, como por exemplo, a oxidação dos anodos. Quanto ao enxofre, o teor adequado deste no CVP é entre 2% e 3% para diminuir a reatividade do anodo com o oxigênio do ar. Coques com altos teores de enxofre geram anodos de baixa qualidade (menores condutividade e porosidade), ocasionando corrosão dos barramentos metálicos das cubas eletrolíticas.

CVP grau combustível/siderúrgico: os baixos teores de cinzas, material volátil, enxofre e o alto teor de carbono fixo garantem ao CVP um elevado poder calorífico e o colocam em posição vantajosa em relação a outras fontes de carbono, como o carvão.

Para as indústrias intensivas em energia, o CVP é a mais econômica entre as matrizes energéticas comercializadas. Por isso, as fábricas de cimento (cimenteiras) e as usinas de energia são atualmente os maiores consumidores do produto.

Na siderurgia, o CVP substitui o carvão mineral em até 15% do total utilizado na produção de coque metalúrgico empregado em altos fornos na fabricação de aços. O coque metalúrgico obtido a partir do CVP Petrobras tem como vantagens ao

processo um maior poder calorífico e uma menor geração de escória.

CVP grau anodo: outra aplicação típica do coque verde é a sua calcinação para posterior confecção de anodos, os quais possuem as funções de condutores de eletricidade e de fonte de carbono.

Para aplicações metalúrgicas, o CVP precisa apresentar menores teores de enxofre, resinas e metais do que o coque esponja grau combustível/siderúrgico. Além disso, as condições de processamento nas refinarias precisam ser restritas.

A calcinação é um processo térmico que permite aumentar o teor de carbono fixo por meio da redução significativa dos teores de voláteis e de umidade, gerando um coque calcinado de petróleo com elevada densidade, condutividade e resistência mecânica. Após a calcinação, o coque é misturado com aglutinantes e prensado, sendo essa mistura aquecida em forno especial para obter no final do processo um anodo de carbono.

TABELA III - REQUISITOS DE QUALIDADE DO CVP EM FUNÇÃO DOS MERCADOS E DA QUALIDADE REQUERIDA

APLICAÇÃO	MERCADOS	REQUISITOS DE QUALIDADE
Produção de anodos	Alumínio, TiO ₂	Voláteis ≤ 12 (% em massa); Baixos teores de metais e enxofre.
Cogeração de energia	Cimenteiras	Alto poder calorífico; Sem restrições ao teor de enxofre
Redutor à base de carbono	Ferro-gusa, ferro-ligas	Alto teor de carbono fixo (> 90 % em massa); Baixo teor de cinzas e metais.

Dentre as diversas aplicações do coque calcinado, a produção de alumínio é o principal mercado. A cada tonelada de alumínio produzido, cerca de meia tonelada de anodo é consumida.

Uma parcela do CVP grau anodo é direcionada ao segmento nacional de calcinação para posterior uso na fabricação de anodos para a indústria de alumínio, enquanto a parcela restante é destinada à exportação.

No caso do CVP grau anodo, a comercialização nos mercados interno e externo é realizada diretamente pela Petrobras.

4 - A IMPORTÂNCIA DO COQUEAMENTO RETARDADO

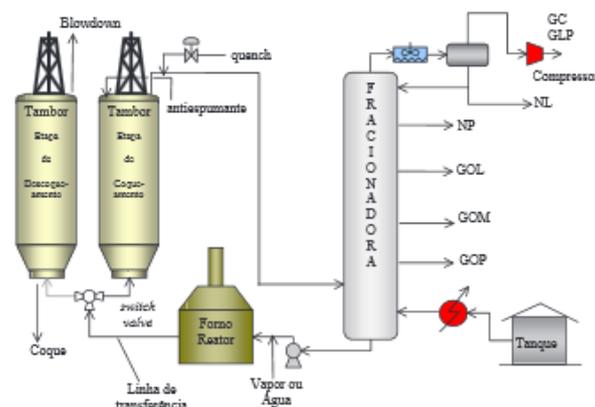
Uma forma simples de estimar quais produtos podem ser obtidos a partir de um determinado petróleo é a partir de sua densidade. É possível produzir maior volume de correntes nobres (nafta, gasolina, diesel e querosene, por exemplo) utilizando-se petróleos leves, de menor densidade, sem a necessidade de um parque de refino complexo.

Por outro lado, petróleos de maior densidade (mais pesados) geram altos rendimentos de correntes residuais que necessitam de processos denominados genericamente de “fundo de barril”, para transformá-las em derivados de maior valor agregado.

O desafio para os refinadores é atender à crescente demanda do mercado por produtos leves (combustíveis líquidos) a partir do processamento dessas frações residuais. Um dos processos mais comuns utilizado no processamento de petróleos pesados é o coqueamento retardado, sendo o coque de petróleo um dos produtos desse processo.

Na Figura 2, apresenta-se um diagrama simplificado de uma unidade de coqueamento retardado (UCR).

FIGURA II – FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DE UMA UCR.



Durante o processo, a carga da unidade é aquecida em um forno até a temperatura em que se iniciam as reações de craqueamento. Após o aquecimento, essas reações têm prosseguimento nos tambores de coqueamento. No fim do processo, cerca de 30% da carga inicial fica depositada nas paredes dos tambores como CVP, enquanto que os produtos leves gerados são fracionados e destinados a outras unidades de tratamento para gerar finalmente os combustíveis desejados.

A Petrobras tem investido ao longo dos anos em novas unidades de coqueamento, adequando seu parque de refino ao processamento dos petróleos nacionais e propiciando uma maior rentabilidade ao refino.

5 - IMPACTOS À SAÚDE E AO MEIO AMBIENTE

Há uma crescente preocupação quanto aos potenciais efeitos causados pelo coque de petróleo sobre a saúde humana e o meio ambiente durante sua produção, armazenamento, transporte e uso. A contaminação de mananciais, a poluição do ar devido a poeiras fugitivas (partículas extremamente finas que podem ser carregadas a longas distâncias) e a geração de gases tóxicos (SO_x, principalmente) durante a sua queima são os efeitos negativos que podem decorrer do seu uso.

Diversos trabalhos (Klonne et al, 1987; API, 2007; EPA, 2011) indicam a baixa toxicidade do coque de petróleo à saúde humana (não carcinogênico, mutagênico ou teratogênico) e aos ambientes aquáticos e terrestres.

O armazenamento do CVP a céu aberto pode ser feito desde que sejam tomadas medidas adequadas para a mitigação de poeiras fugitivas, tais como manter as pilhas de coque umedecidas e protegidas da ação direta dos ventos e a implantação de sistemas de

drenagem de águas pluviais. Essas são algumas das operações ambientalmente responsáveis e seguras adotadas pela Petrobras e que garantem o baixo impacto dessas poeiras e diminuem o risco da autoignição do produto durante o período que o mesmo se encontra nas dependências do sistema Petrobras.

As emissões relativas à queima do CVP devem ser controladas, atendendo à legislação vigente. A quantidade de substâncias como o enxofre, o nitrogênio e os metais está intimamente relacionada à composição química do combustível, podendo sofrer

alterações devido ao tipo de sistema de queima usado (temperatura da câmara de combustão, tempo de residência e tipo de exaustão, dentre outras).

No entanto, há diversas soluções técnicas que podem ser aplicadas para reduzir o impacto ambiental causado pela sua queima e mantendo os níveis de emissões dentro dos valores estabelecidos por lei. Os sistemas empregados variam em função da análise técnico-econômica em cada caso, sendo os lavadores de gases, filtros e coletores de poeiras alguns dos equipamentos normalmente empregados.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

API. Petroleum Coke Category Analysis and Hazard Characterization. American Petroleum Institute. 2007. Disponível em: <http://www.epa.gov/hpv/pubs/summaries/ptrlcoke/c12563rr2.pdf>. Acesso em 05/02/2015;

Carvalho, R. L.; de Assis, P. C. L. Coque Verde de Petróleo: uma Visão Geral sobre Qualidade, Produção no Brasil e Exterior e Suas Aplicações. Disponível em: <http://sites.petrobras.com.br/minisite/premiotecnologia/pdf/carbono2007.pdf>. Acesso em 05 de fev. 2015;

EPA. Screening-level Characterization. Petroleum Coke Category. U.S. EPA Hazard Characterization Document. 2011. Disponível em: http://www.epa.gov/chemrtk/hpvis/hazchar/Category_Petroleum%20Coke_June_2011.pdf. Acesso em: 05/02/2015;

Farah, M. A. Petróleo e Seus Derivados, Rio de Janeiro: LTC, 2012. 226 p.;

Ficha de Informação de Segurança (FISPQ) do Coque Verde de Petróleo. Disponível em: <http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produutos/paraindustriasetermeletricas/> Acesso em 05/02/2015;

Garcia, R. Combustíveis e Combustão Industrial. 2ª ed., Rio de Janeiro: Interciência, 2013;

Klonne, D. R.; Burns, J. M.; Halder, C. A.; Holdsworth, C. E.; Ulrich, C. E. Two Year Inhalation Study of Petroleum Coke in Rats and Monkeys. American Journal of Industrial Medicine, 11:375-389, 1987;

Speight, J.G. Handbook of Petroleum Product Analysis. New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.

BRASIL, N. Í. e Colaboradores. Processamento de Petróleo e Gás. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Ltd., 2ª Edição, 2014.

Para contatar o SAC Petrobras, o cliente pode utilizar o telefone 0800 728 9001 ou enviar um e-mail para sac@petrobras.com.br

Elaborado por:

Gerência de Desenvolvimento de Produtos - Comercialização no Mercado Interno
Gerência de Produtos - P&D em Refino e Gás Natural - Cenpes