

DEQ 370

REFINO DE PETRÓLEO
E
PETROQUÍMICA





Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química



REFINO DE PETRÓLEO E PETROQUÍMICA

INTRODUÇÃO

I.I – INTRODUÇÃO

Petróleo: Origem da Palavra: Latim *Petra* (pedra) + *Oleum* (óleo)

- Definição Genérica: Mistura líquida de compostos orgânicos e inorgânicos em que predominam os hidrocarbonetos, desde os alcanos mais simples até os aromáticos mais complexos.
- Definição *ASTM* – *American Society for Testing and Materials*:
“O petróleo é uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados, o qual é, ou pode ser, removido da terra no estado líquido”.



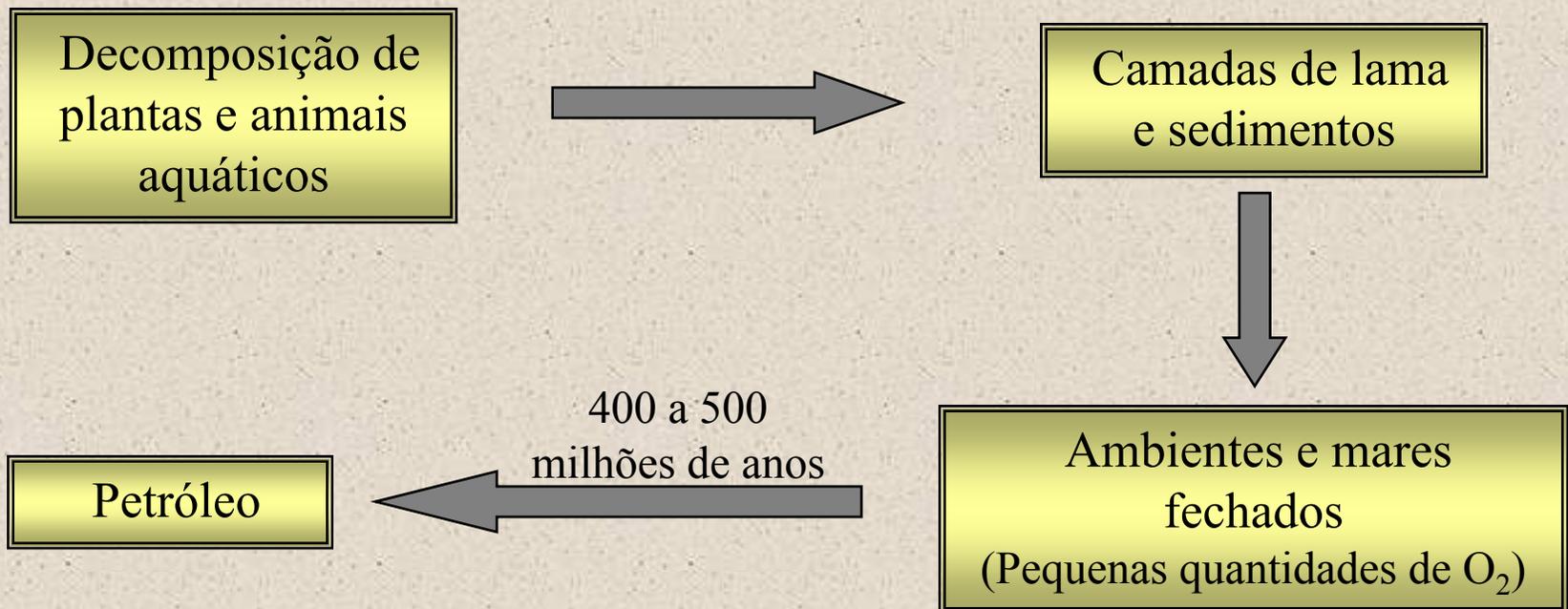
I.I – INTRODUÇÃO

- Petróleo = Hidrocarbonetos + Impurezas
- Processo de Formação Espontânea.
- Encontrado em muitos lugares da crosta terrestre e em grandes quantidades.
- Mistura inflamável, de coloração que varia entre amarela e preta.
- Encontrada nas rochas de bacias sedimentares e originada da decomposição da matéria orgânica depositada no fundo de mares e lagos que sofreu transformações químicas pela ação de temperatura, pressão, pouca oxigenação e bactérias.



I.I – INTRODUÇÃO

- Transformações prosseguem em maior ou menor grau até o momento da descoberta da jazida e extração do petróleo nela contido.
- Dessa forma, é virtualmente impossível a obtenção de amostras de petróleo com a mesma composição química, até mesmo em um mesmo campo produtor.





I.I – INTRODUÇÃO

- Quase todos os petróleos conhecidos mostram atividade ótica, sendo a maioria dextrógira. Conseqüentemente, ele deve ser oriundo de organismos vivos, pois apenas estes são oticamente ativos.
- No petróleo bruto estão presentes compostos que se decompõem acima de 200°C, dos quais a porfirina é o mais conhecido. Isto nos leva a admitir que ao longo de seu processo de formação, a temperatura não tenha sido superior a este valor.
- Com a ação de temperatura e pressão e ainda com a ação de bactérias ao longo do tempo, a massa de detritos se transformaria em gases e compostos solúveis em água e em material sólido remanescente, que continuaria a sofrer a ação das bactérias até passar para um estado semi-sólido (pastoso).



I.I – INTRODUÇÃO

- Através de um processo de craqueamento catalisado por minerais contidos na rocha-matriz, este material sólido passaria para o estado líquido.
- Esta substância líquida separar-se-ia da água do mar que restava nestes sedimentos, e flutuaria em função de sua menor densidade.
- Com a pressão das camadas da rocha-matriz, o óleo fluiria no sentido da pressão mais baixa através dos poros da rocha, até encontrar uma posição de equilíbrio em que a pressão por ele exercida seja igual à da água também presente nos poros.
- O petróleo se esconderia nestes poros e ainda poderia sofrer pequenas variações em sua composição através de processos físicos, até sua descoberta na fase exploratória.



I.II – HISTÓRICO

- Não se sabe quando a atenção do homem foi despertada, mas o fato é que o petróleo, assim como o asfalto e o betume, eram conhecidos desde os primórdios das civilizações.
- Nabucodonosor, por exemplo, usou o betume como material de liga nas construção dos célebres Jardins Suspensos da Babilônia. Betume foi também utilizado para impermeabilizar a Arca de Noé. Os egípcios o usaram para embalsamar os mortos e na construção de pirâmides, enquanto gregos e romanos o empregaram com fins bélicos.
- Só no século XVIII, porém, é que o petróleo começou a ser usado comercialmente, na indústria farmacêutica e na iluminação. Até a metade do século XIX, não havia ainda a idéia, ousada para a época, de perfuração de poços petrolíferos.

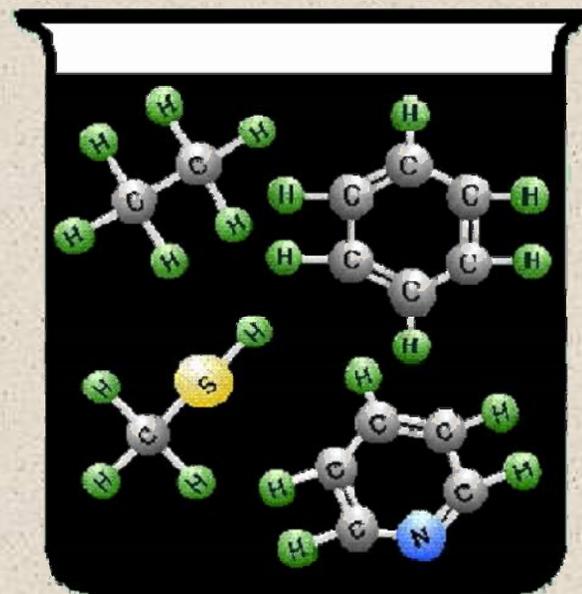


I.II - HISTÓRICO

- As primeiras tentativas aconteceram nos Estados Unidos, com Edwin L. Drake, que enfrentou diversas dificuldades técnicas. Após meses de perfuração, Drake encontra o petróleo, a 27 de agosto de 1859.
- Após cinco anos, achavam-se constituídas, nos Estados Unidos, nada menos que 543 companhias entregues ao novo e rendoso ramo de atividade de exploração de petróleo.
- Na Europa, paralelamente à fase de Drake, desenvolveu-se uma reduzida indústria de petróleo, que sofreu a dura competição do carvão, linhita, turfa e alcatrão.
- Naquela época, as zonas urbanas usavam velas de cera, lâmpadas de óleo de baleia e iluminação por gás e carvão. Enquanto isso, a população rural não dispunha de iluminação noturna, despertando com o sol e dormindo ao escurecer.

I.III – CARACTERIZAÇÃO

- O petróleo cru tem uma composição centesimal com pouca variação, à base de hidrocarbonetos de série homóloga.
- As diferenças em suas propriedades físicas são explicadas pela quantidade relativa de cada série e de cada componente individual.
- Os hidrocarbonetos formam cerca de 80% de sua composição.
- Complexos organometálicos e sais de ácidos orgânicos respondem pela constituição dos outros elementos orgânicos.
- Gás sulfídrico (H_2S) e enxofre elementar respondem pela maior parte de sua constituição em elementos inorgânicos.
- Geralmente, gases e água também acompanham o petróleo bruto.





I.III – CARACTERIZAÇÃO

- Os compostos que não são classificados como hidrocarbonetos concentram-se nas frações mais pesadas do petróleo.
- A composição elementar média do petróleo é estabelecida da seguinte forma:

Elemento	Percentagem em Peso (%)
Carbono	83,9 a 86,8
Hidrogênio	11,4 a 14,0
Enxofre	0,06 a 9,00
Nitrogênio	0,11 a 1,70
Oxigênio	0,50
Metais (Fe, Ni, V, etc.)	0,30



I.III – CARACTERIZAÇÃO

- Os hidrocarbonetos podem ocorrer no petróleo desde o metano (CH_4) até compostos com mais de 60 átomos de carbono.
- Os átomos de carbono podem estar conectados através de ligações simples, duplas ou triplas, e os arranjos moleculares são os mais diversos, abrangendo estruturas lineares, ramificadas ou cíclicas, saturadas ou insaturadas, alifáticas ou aromáticas.
- Os alcanos têm fórmula química geral $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ e são conhecidos na indústria de petróleo como parafinas. São os principais constituintes do petróleo leve, encontrando-se nas frações de menor densidade. Quanto maior o número de átomos de carbono na cadeia, maior será a temperatura de ebulição.

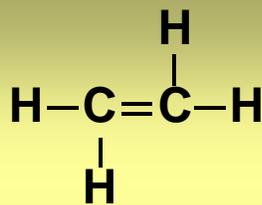
$\text{C}_1 - \text{C}_4$
Hidrocarbonetos
Gasosos

$\text{C}_5 - \text{C}_{17}$
Hidrocarbonetos
Líquidos

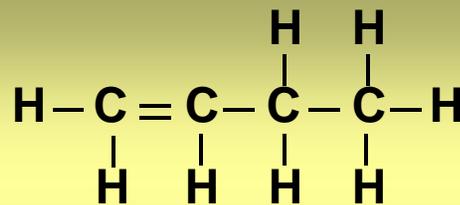
$\geq \text{C}_{18}$
Hidrocarbonetos
Sólidos

I.III – CARACTERIZAÇÃO

- As olefinas são hidrocarbonetos cujas ligações entre carbonos são realizadas através de ligações duplas em cadeias abertas, podendo ser normais ou ramificadas (Fórmula química geral C_nH_{2n}).
- Devido a sua alta reatividade não são encontradas no petróleo bruto.
- Sua origem vem de processos físico-químicos realizados durante o refino, como o craqueamento. Possuem características e propriedades diferentes dos hidrocarbonetos saturados.
- Os hidrocarbonetos acetilênicos são compostos que possuem ligação tripla (Fórmula química geral C_nH_{2n-2}).



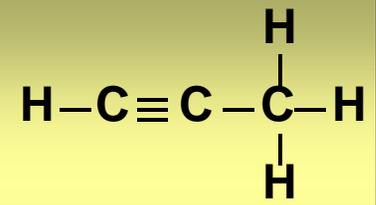
**Eteno ou
Etileno**



1-Buteno



**Etino ou
Acetileno**



Propino



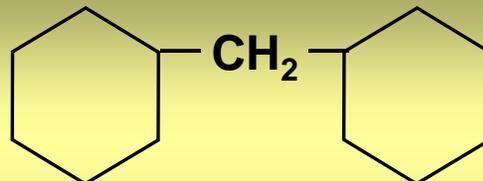


I.III – CARACTERIZAÇÃO

- Os ciclanos, de fórmula geral C_nH_{2n} , contêm um ou mais anéis saturados e são conhecidos na indústria de petróleo como compostos naftênicos, por se concentrarem na fração de petróleo denominada nafta.
- São classificados como cicloparafinas, de cadeia do tipo fechada e saturada, podendo também conter ramificações. As estruturas naftênicas que predominam no petróleo são os derivados do ciclopentano e do ciclohexano.
- Em vários tipos de petróleo, podem-se encontrar compostos naftênicos com 1, 2 ou 3 ramificações parafínicas como constituintes principais. Em certos casos, podem-se ainda encontrar compostos naftênicos formados por dois ou mais anéis conjugados ou isolados.



Ciclopentano



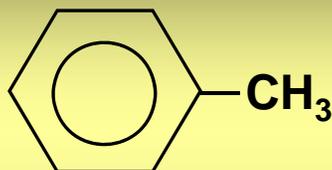
Diciclohexilmetano



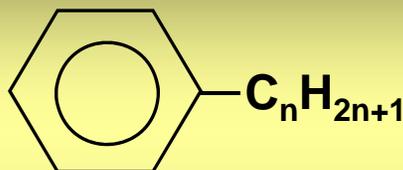
[4,4,0]-dicyclodecano

I.III – CARACTERIZAÇÃO

- Os cortes de petróleo referentes à nafta apresentam uma pequena proporção de compostos aromáticos de baixo peso molecular (benzeno, tolueno e xileno).
- Os derivados intermediários (querosene e gasóleo) contêm compostos aromáticos com ramificações na forma de cadeias parafínicas substituintes.
- Podem ser encontrados ainda compostos mistos, que apresentam núcleo aromáticos e naftênicos.



Tolueno



**Aromático genérico com
ramificação parafínica**



Ciclohexilbenzeno





I.III – CARACTERIZAÇÃO

- Assim, os tipos de hidrocarbonetos presentes ou originários do petróleo são agrupados da seguinte forma:





I.III – CARACTERIZAÇÃO

- Principais propriedades físico-químicas de alguns hidrocarbonetos presentes no petróleo. Observe-se, em especial, a larga faixa de valores de seus pontos de ebulição.

Hidrocarbonetos Parafínicos				
Quadro Demonstrativo das Principais Características				
Hidrocarboneto	Fórmula	Ponto de Fusão / °C	Ponto de Ebulição / °C	Massa Específica como Líquido 20°C/4°C
Metano	CH ₄	-182,5	-161,7	0,2600 (15°C/4°C)
Etano	C ₂ H ₆	-183,3	-88,6	0,3400
Propano	C ₃ H ₈	-187,7	-42,0	0,5000
Butano	C ₄ H ₁₀	-138,4	-0,5	0,5788
Pentano	C ₅ H ₁₂	-129,7	36,1	0,6262
Hexano	C ₆ H ₁₄	-95,3	68,7	0,6594
Heptano	C ₇ H ₁₆	-90,5	98,4	0,6837
Octano	C ₈ H ₁₈	-56,8	125,6	0,7025
Nonano	C ₉ H ₂₀	-53,7	150,7	0,7176
Decano	C ₁₀ H ₂₂	-29,7	174,0	0,7300
Undecano	C ₁₁ H ₂₄	-25,6	195,8	0,7404



I.III – CARACTERIZAÇÃO

- Todos os tipos de petróleos contêm efetivamente os mesmos hidrocarbonetos, porém em diferentes quantidades.
- A quantidade relativa de cada classe do hidrocarboneto presente é muito variável de petróleo para petróleo. Como consequência, as características dos tipos de petróleo serão diferentes, de acordo com essas quantidades.
- No entanto, a quantidade relativa dos compostos individuais dentro de uma mesma classe de hidrocarbonetos apresenta pouca variação, sendo aproximadamente da mesma ordem de grandeza para diferentes tipos de petróleos.

Petróleo Bruto = Hidrocarbonetos + Contaminantes



I.IV – IMPUREZAS DO PETRÓLEO

- **Compostos Sulfurados:**
- Concentração média de 0,65% em peso. Variação entre 0,02% e 4,00%.
- Compostos Sulfurados: sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos, ácido sulfídrico, dissulfetos de carbono, sulfeto de carbonila, enxofre elementar e moléculas policíclicas contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio.
- Compostos indesejáveis → Aumentam a estabilidade óleo-água, provocam corrosão, contaminam catalisadores e determinam cor e cheiro aos produtos finais.
- Produzem SO_x → afetam a qualidade ambiental
- Teor de enxofre acima de 2,5% → petróleo azedo (sour).
- Teor de enxofre abaixo de 0,5% → petróleo doce (sweet).
- Faixa intermediária → óleos “semidoces” ou semi-ácido”.
- Concentrados nas frações mais pesadas do petróleo.



I.IV – IMPUREZAS DO PETRÓLEO

- **Compostos Nitrogenados:**
- Concentração média de 0,17% em peso. Teor alto acima de 0,25%.
- Compostos Nitrogenados: piridinas, quinolinas, pirróis, compostos policíclicos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre.
- Compostos indesejáveis → Aumentam a capacidade do óleo reter água em emulsão, tornam instáveis os produtos de refino, contaminam catalisadores.
- Concentrados nas frações mais pesadas do petróleo

I.IV – IMPUREZAS DO PETRÓLEO

- **Compostos Oxigenados:**
- Concentração: medida através do índice TAN (Total Acid Number). Óleos ácidos $TAN > 1$. Óleos não ácidos $TAN < 1$
- Compostos Oxigenados: ácidos carboxílicos, ácidos naftênicos, fenois, cresóis, ésteres, amidas, cetonas, benzofuranos.
- Compostos indesejáveis → Aumentam a acidez, a corrosividade e o odor do petróleo.
- Concentrados nas frações mais pesadas do petróleo



I.IV – IMPUREZAS DO PETRÓLEO

- **Compostos Organometálicos:**
- **Apresentações:** 1- Na forma de sais orgânicos metálicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo. 2- Compostos complexos concentrados nas frações mais pesadas do petróleo.
- **Metais que contaminam:** Fe, Zn, Cu, Pb, Mb, Co, Ar, Mn, Hg, Cr, Na, Ni e Va.
- **Compostos indesejáveis** → Contaminação de catalisadores. Catalisa a formação de ácido sulfúrico em meio aquoso.
- **Concentrados nas frações mais pesadas do petróleo**



I.IV – IMPUREZAS DO PETRÓLEO

➤ Resinas e Asfaltenos:

- Apresentações: Moléculas grandes, de estrutura semelhante, com alta relação carbono/hidrogênio, contendo enxofre, oxigênio e nitrogênio.
- Resinas: se encontram dissolvidas no óleo → solubilização fácil.
- Asfaltenos: se encontram dispersos na forma de colóides.
- Concentrados nas frações mais pesadas do petróleo



I.IV – IMPUREZAS DO PETRÓLEO

- **Impurezas Oleofóbicas:**
- **Apresentação:** Na forma aquosa, salina, conhecida como “água de formação”, que acompanham o petróleo nas jazidas.
- **Impureza fluida:** água, sais dissolvidos dos tipos brometo, iodeto, cloreto e sulfeto.
- **Impureza sólida:** argila areia e sedimentos.





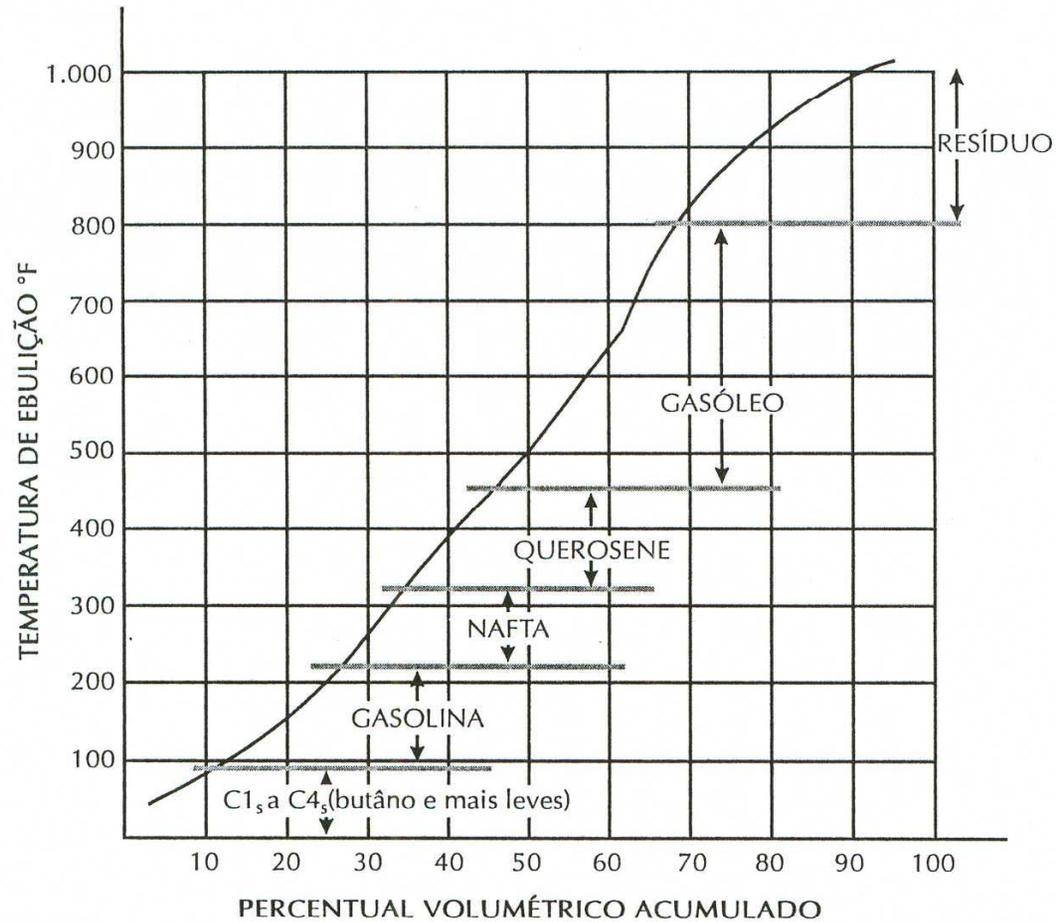
I.V – PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO

- Destilação: Forma de separar os constituintes básicos do petróleo.
- Curvas de destilação características: são gráficos de temperatura *versus* volume percentual de material evaporado.
-
- Hidrocarbonetos presentes na amostra analisada: função das faixas de temperatura dos materiais destilados.
- Classificação da amostra: em termos de cortes ou frações.

<u>Temperatura</u>	<u>Fração</u>
< 33°C	Butanos e inferiores
33°–105°C	Gasolina
105°–158°C	Nafta
158°–233°C	Querosene
233°–427°C	Gasóleo
> 427°C	Resíduo

I.V – PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO

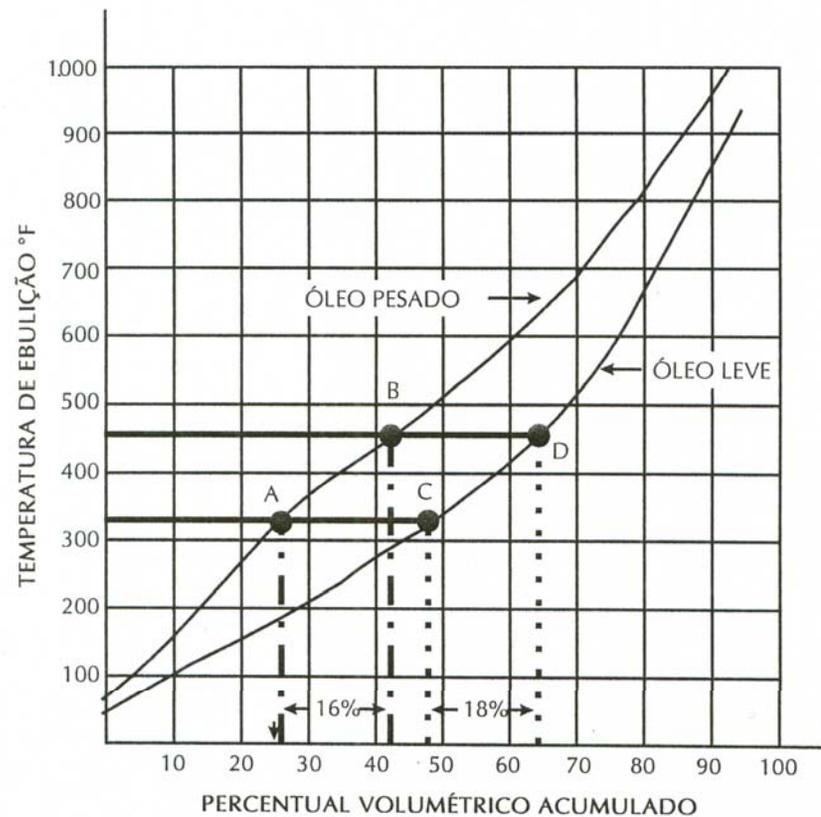
Curvas de Destilação:



Curva de destilação do petróleo (Leffler, 1985 apud Szklo, 2005)

I.V – PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO

Curvas de Destilação:



Rendimento em querosene de dois diferentes crus (Leffler, 1985 apud Szklo, 2005)

I.V – PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO

- A destilação atmosférica é normalmente a etapa inicial de transformação realizada em uma refinaria de petróleo, após dessalinização e pré-aquecimento. O diagrama abaixo oferece uma listagem dos tipos de produtos esperados e seu destino.





I.V- PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO

- **Grau API:** Uma amostra de petróleo e mesmo suas frações podem ser ainda caracterizadas pelo grau de densidade API ($^{\circ}$ API), do *American Petroleum Institute*, definida por:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{Densidade específica}} - 131,5$$

- A densidade específica do material é calculada tendo-se como referência a água. Obviamente, quanto maior o valor de $^{\circ}$ API, mais leve é o composto. Por exemplo, podem-se ter:

Asfalto	11 $^{\circ}$ API
Óleo bruto pesado	18 $^{\circ}$ API
Óleo bruto leve	36 $^{\circ}$ API
Nafta	50 $^{\circ}$ API
Gasolina	60 $^{\circ}$ API



I.V- PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO

- **API:** dessa forma, uma amostra de petróleo pode ser classificada segundo o grau de densidade API, como segue:
 - ★ Petróleos Leves: acima de 30°API ($< 0,72 \text{ g / cm}^3$)
 - ★ Petróleos Médios: entre 21 e 30°API
 - ★ Petróleos Pesados: abaixo de 21°API ($> 0,92 \text{ g / cm}^3$)

- **Enxofre:** teor de enxofre da amostra, tem-se a seguinte classificação para o óleo bruto:
 - ★ Petróleos “Doces” (*sweet*): teor de enxofre $< 0,5 \%$ de sua massa
 - ★ Petróleos “Ácidos” (*sour*): teor de enxofre $> 0,5 \%$ em massa



I.V- PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO

Acidez - TAN: mede o índice de acidez naftênica expressa a quantidade de KOH, em miligramas, necessária para retirar a acidez de uma amostra de 1 g de óleo bruto.

KUOP: fator proposto pela Universal Oil Products – UOP definido por:

$$KUOP = \sqrt[3]{T_B} / d$$

T_B = ponto de ebulição médio molar em graus rankine (F+460)

d = densidade 60/60 °F

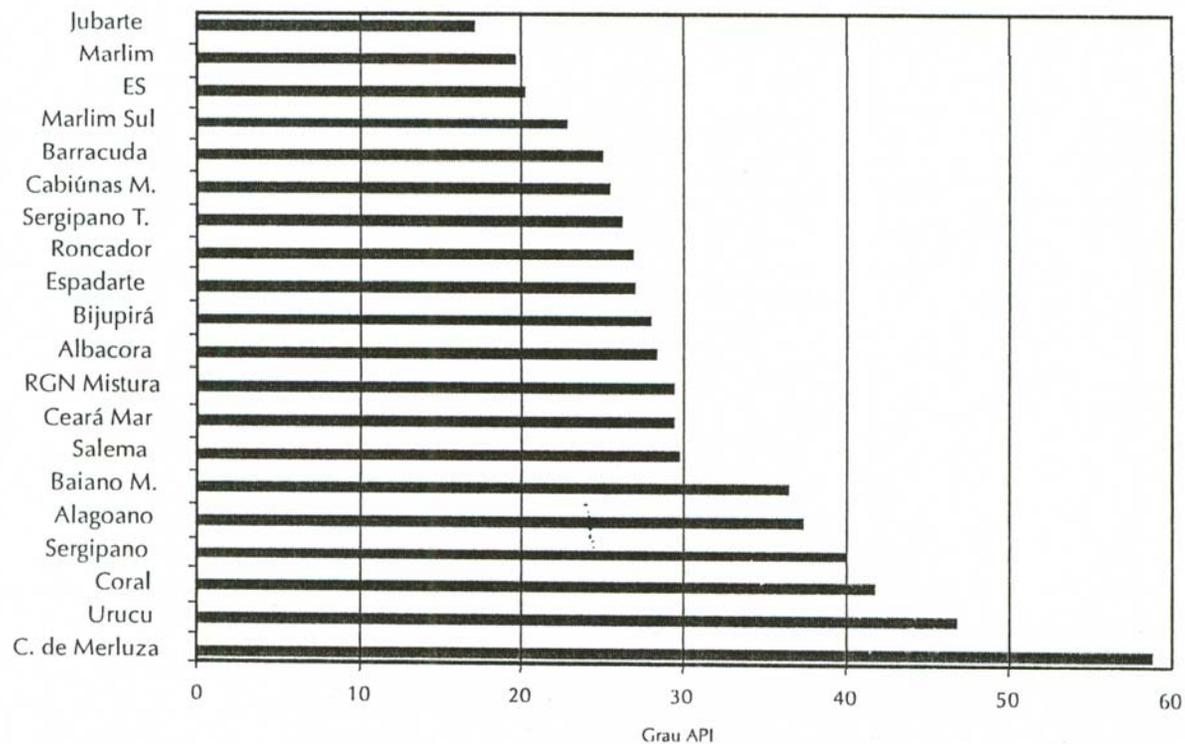
$KUOP \geq 12$ (petróleo predominantemente parafínico)

$KUOP \leq 10$ (petróleo predominantemente aromático)

$KUOP \leq 11,8$ (caráter naftênico)

I.V- PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO

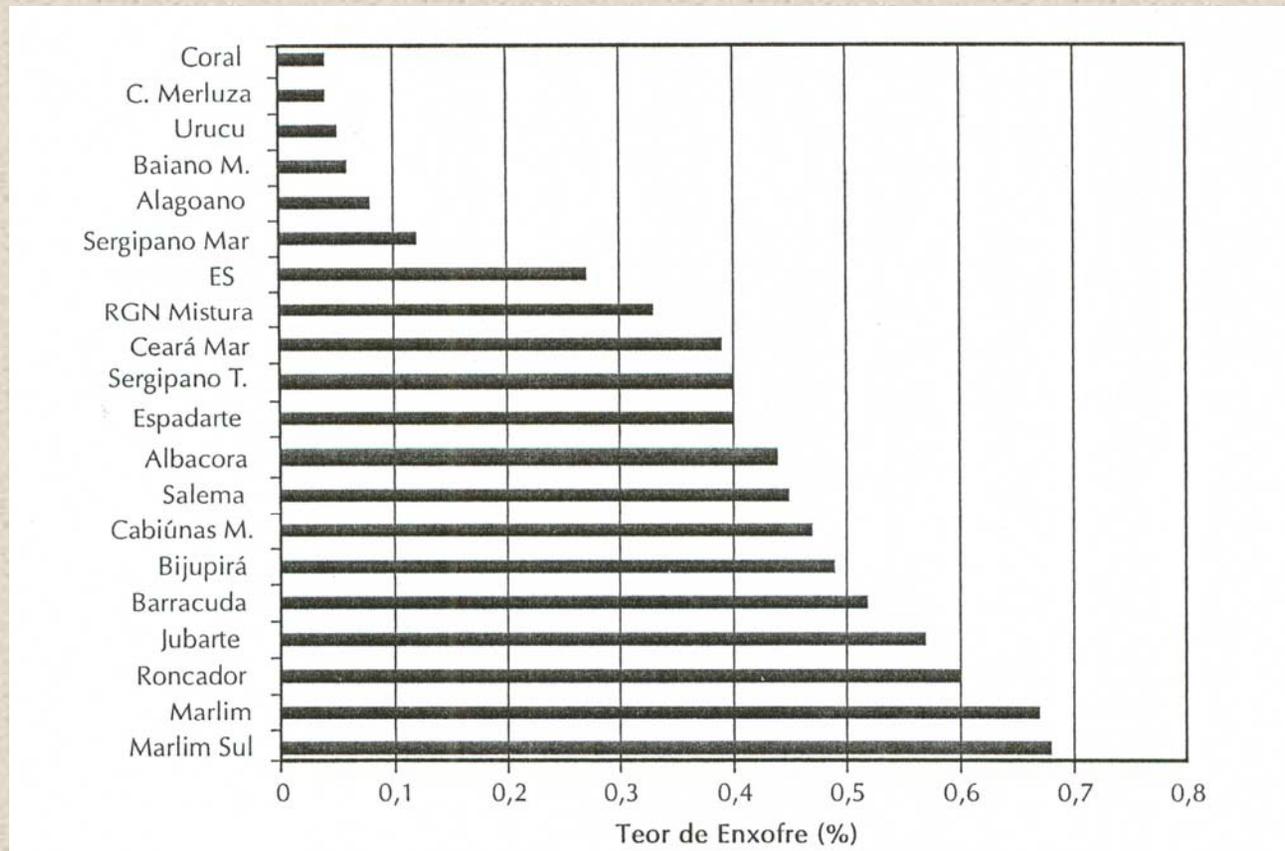
Grau API



Grau API das correntes nacionais de petróleo (ANP, 2003 apud Szklo, 2005)

I.V- PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO

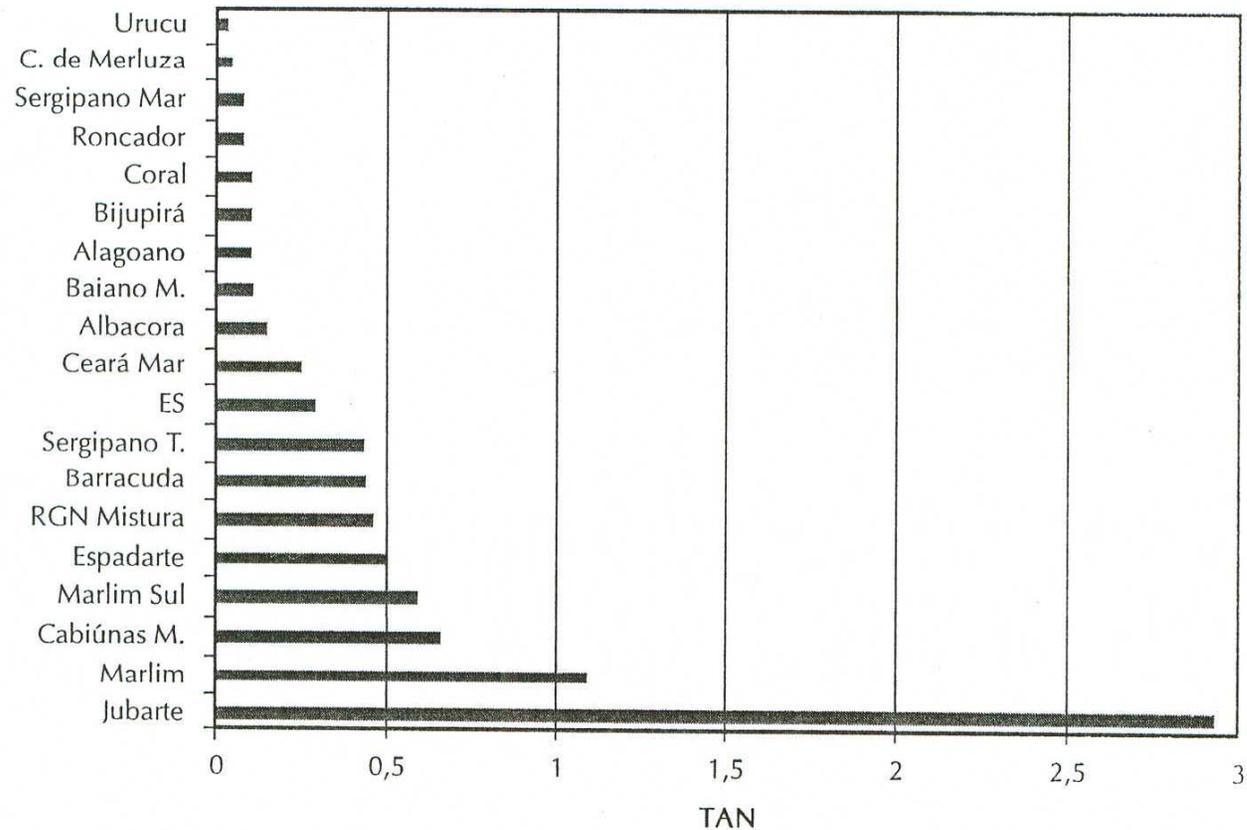
Teor de Enxofre



Teor de enxofre das correntes de petróleo nacionais (ANP, 2003 apud Szklo, 2005)

I.V- PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO

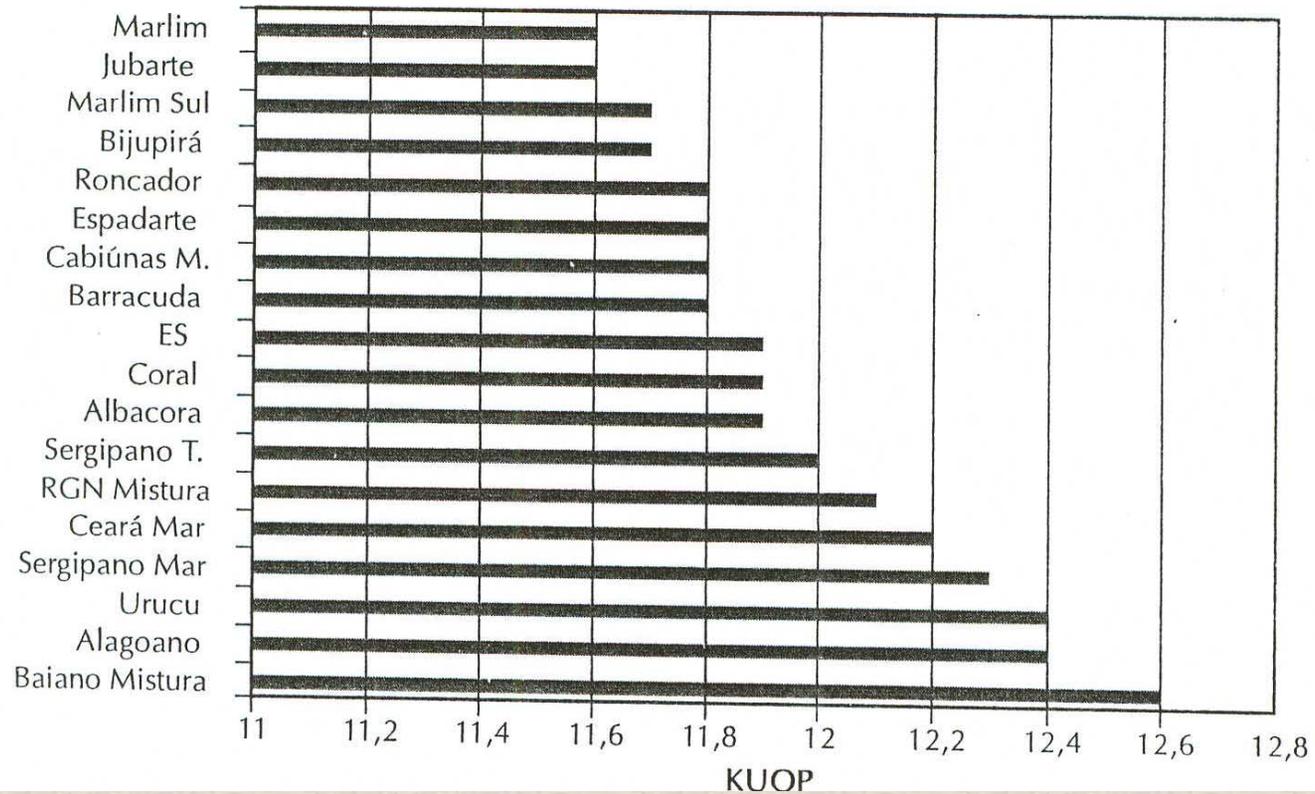
Acidez Total



Acidez total das correntes de petróleo nacionais (ANP, 2003 apud Szklo, 2005)

I.V- PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO

Fator de Caracterização - KUOP



Fator de caracterização das correntes de petróleo nacionais

(ANP, 2003 apud Szklo, 2005)



I.V- PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO

- E também, segundo a razão dos componentes químicos presentes no óleo, pode-se estabelecer a seguinte classificação:
 - ★ Óleos Parafínicos: Alta concentração de hidrocarbonetos parafínicos, comparada às de aromáticos e naftênicos;
 - ★ Óleos Naftênicos: Apresentam teores maiores de hidrocarbonetos naftênicos e aromáticos do que em amostras de óleos parafínicos;
 - ★ Óleos Asfálticos: Contêm uma quantidade relativamente grande de compostos aromáticos polinucleados, alta concentração de asfaltenos e menor teor relativo de parafinas.



I.V- PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO

- Outras grandezas também definem um tipo de óleo bruto. Entre elas, citam-se:
 - ★ Teor de sal: Podendo ser expresso em miligramas de NaCl por litro de óleo, indica a quantidade de sal dissolvido na água presente no óleo em forma de emulsão;
 - ★ Ponto de fluidez: Indica a menor temperatura que permite que o óleo flua em determinadas condições de teste;
 - ★ Teor de cinzas: Estabelece a quantidade de constituintes metálicos no óleo após sua combustão completa.



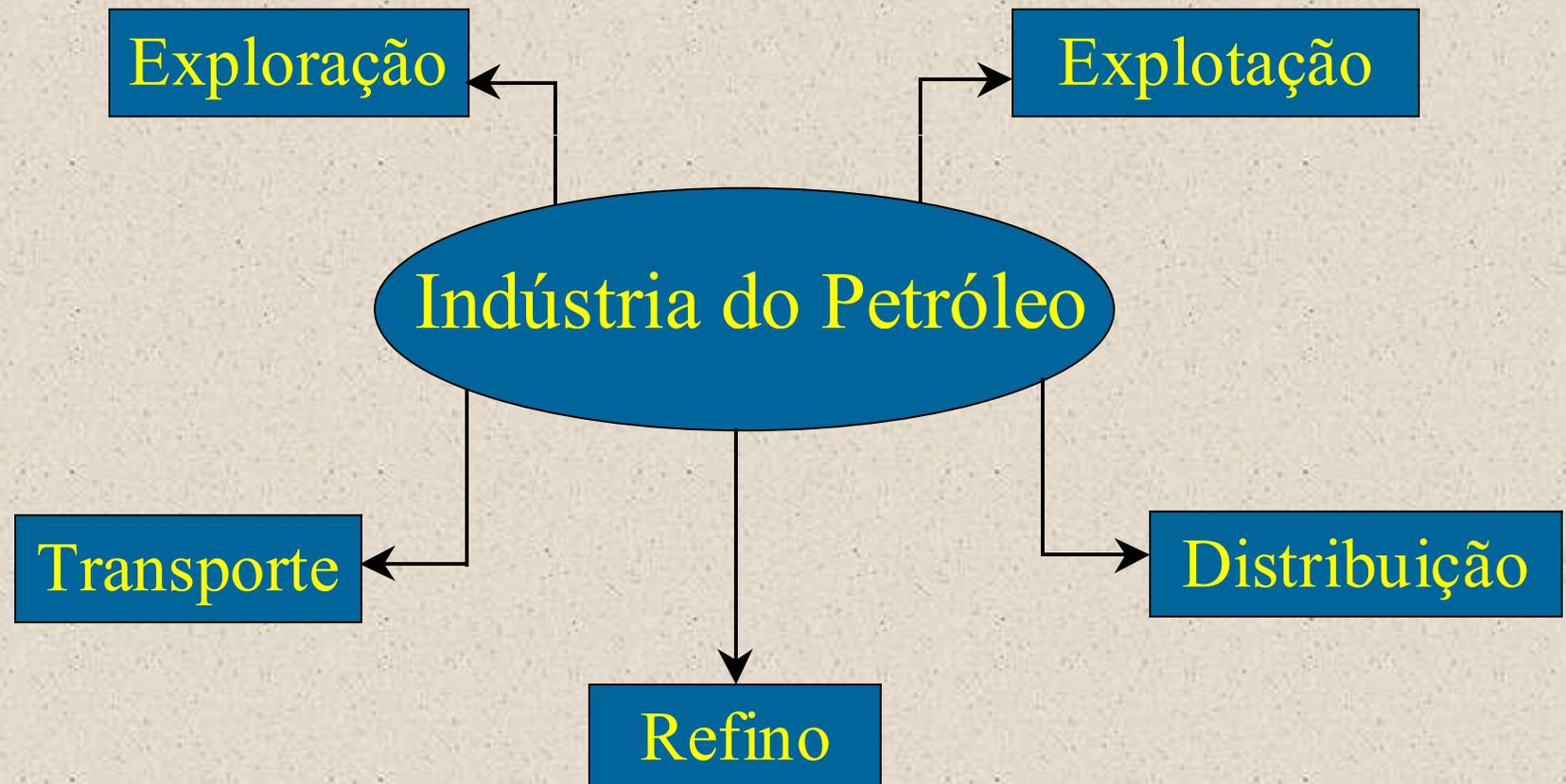
I.V- PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO

- Os principais derivados do petróleo e seus usos são mostrados na tabela abaixo:

Derivado	Uso Principal
Combustível	
Gasolina	Combustível Automotivo
Óleo Diesel	Combustível Automotivo
Óleo Combustível	Industrial, Naval, Geração de eletricidade
Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)	Cocção
Querosene de Aviação	Combustível Aeronáutico
Querosene Iluminante	Iluminação
Insumo Petroquímico	
Parafina	Velas, Indústria Alimentícia
Nafta	Matéria-prima Petroquímica
Propeno	Matéria-prima para plásticos e tintas
Outros	
Óleos Lubrificantes	Lubrificação de Óleos e Motores
Asfalto	Pavimentação

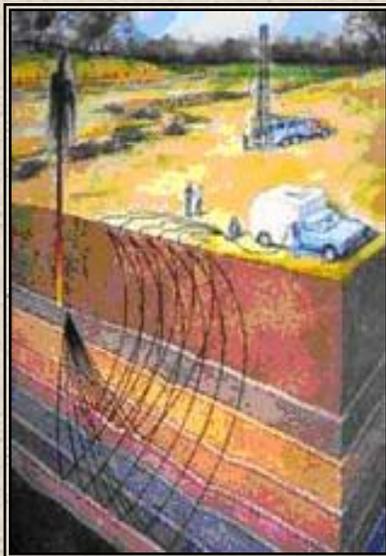
I.VI – SEGMENTOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

- A indústria do petróleo é composta de cinco segmentos constitutivos básicos:



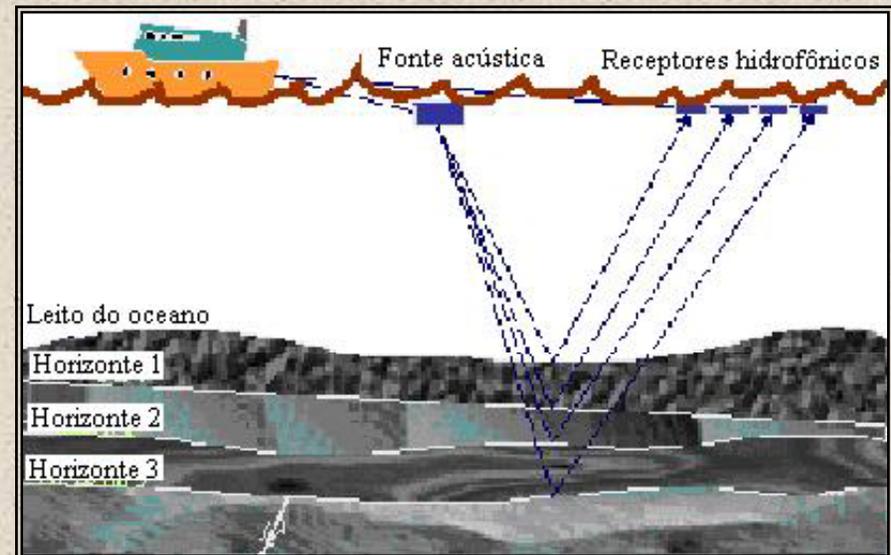
I.VI – SEGMENTOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

- **Exploração:** envolve a observação das rochas e a reconstrução geológica de uma área, com o objetivo de identificar novas reservas petrolíferas. Os métodos comuns empregados para se explorar petróleo são o sísmico, o magnético, o gravimétrico e o aerofotométrico.



Exploração sísmica em terra.

Fonte: API



Exploração sísmica em mar.

Fonte: US Geological Survey

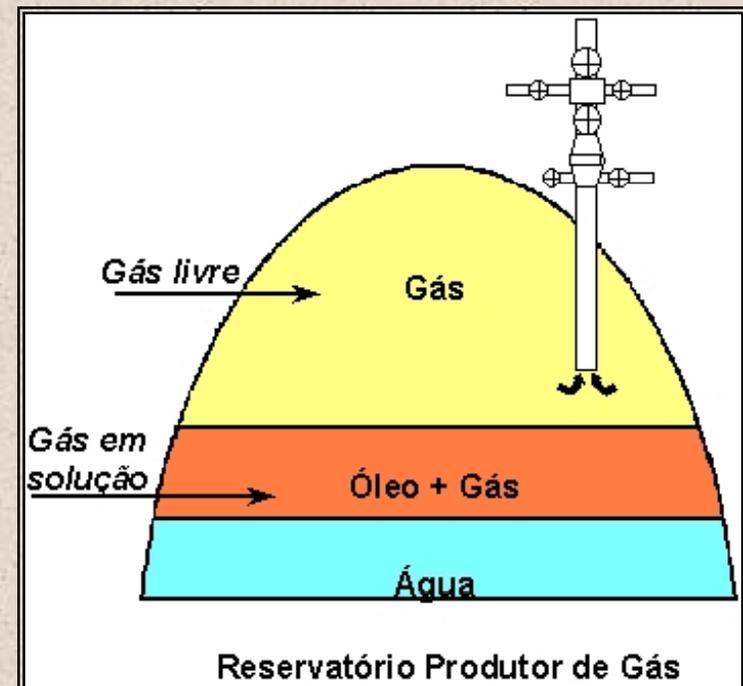
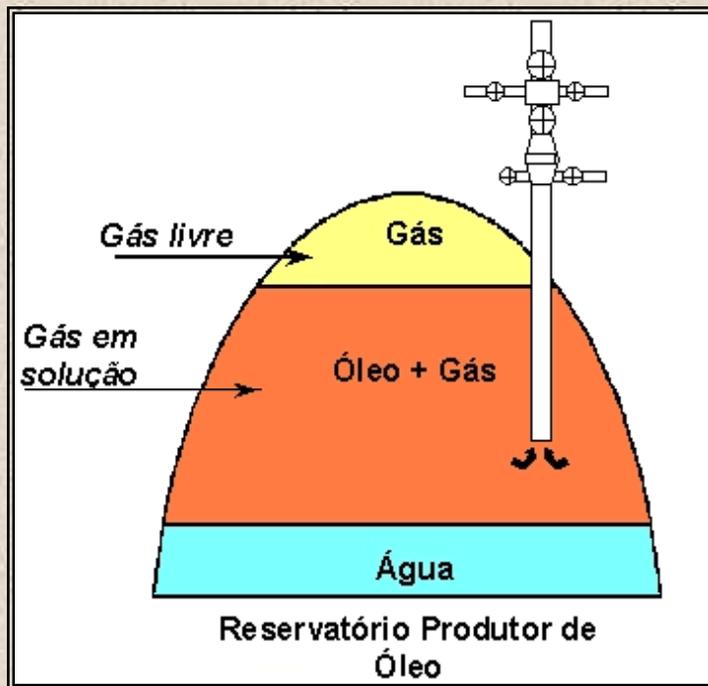


I.VI – SEGMENTOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

- **Exploração:** No método sísmico, avalia-se o tempo de propagação de ondas artificiais nas formações geológicas estudadas.
- Tais formações influenciam a intensidade e direção do campo magnético da terra, cujas variações podem medidas através de métodos magnéticos.
- De modo semelhante, o método gravimético consiste no uso de equipamentos na superfície do solo para observar pequenas alterações locais na gravidade do planeta.
- Finalmente, podem-se ainda obter imagens do solo, analisadas segundo métodos aerofotométricos, particularmente com o uso de satélites.

I.VI – SEGMENTOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

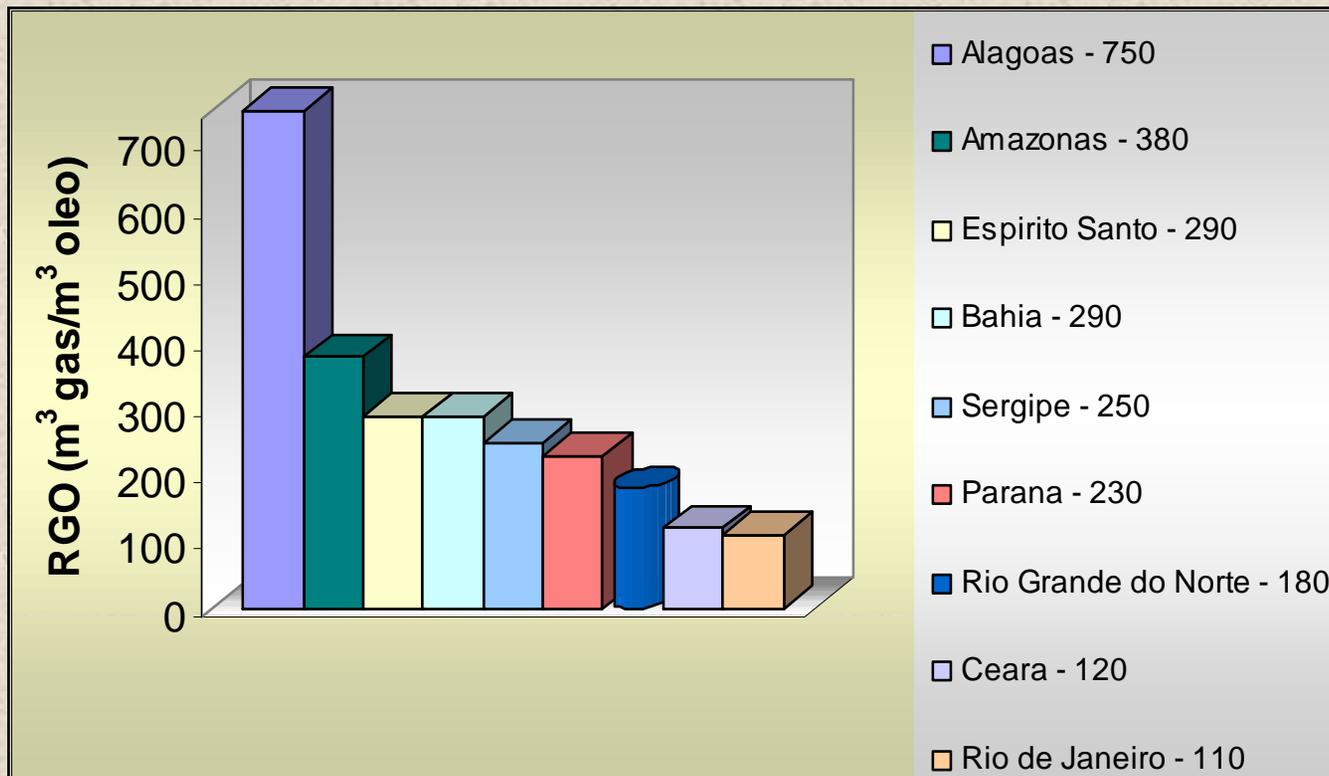
- **Exploração:** O petróleo é encontrado em equilíbrio com excesso de gás natural (gás associado ou livre), água e impurezas, e contém certa quantidade de gás dissolvido (gás em solução) e água emulsionada. A quantidade relativa dessas fases determina o tipo de reservatório.



I.VI – SEGMENTOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

- **Exploração:** Relação entre os volumes de gás associado e óleo em um reservatório define a razão gás/óleo, denotada por *RGO*.

$$RGO = \frac{\text{Produção Volumétrica de Gás Associado}}{\text{Produção Volumétrica de Óleo}}$$



I.VI – SEGMENTOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

- **Exploração:** são empregadas técnicas de desenvolvimento e produção da reserva após comprovação de sua existência. O poço é então perfurado e preparado para produção, caracterizando a fase de completação.
- Em reservas terrestres, dependendo das condições físicas do poço, a produção é feita através de bombeamento mecânico, injeção de gás ou injeção de água.



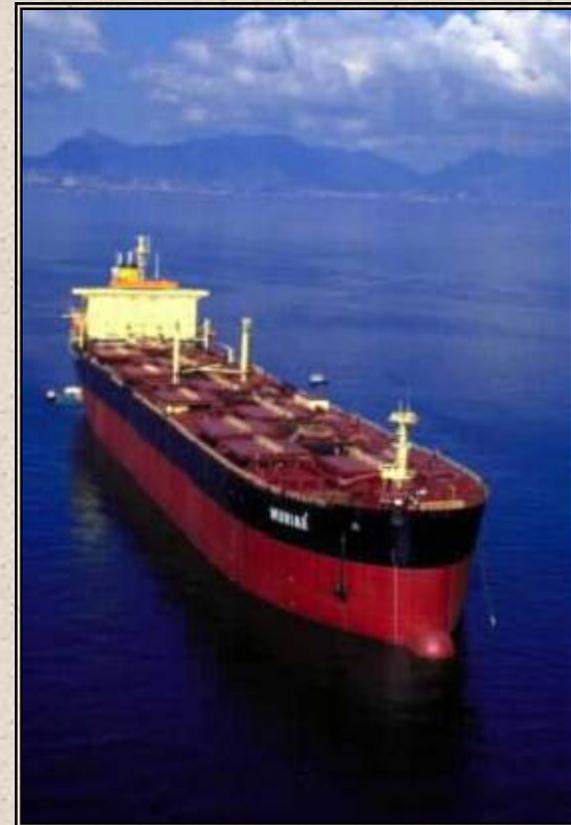
I.VI – SEGMENTOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

- **Exploração:** Em reservas marítimas, por sua vez, a produção poderá ser feita em plataformas fixas, plataformas auto-eleváveis (em águas rasas: aproximadamente 90 m) ou plataformas semi-submersíveis, e auxiliada por navios-sonda. Em determinados casos, pode haver integração entre esses métodos e adaptações.



I.VI – SEGMENTOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

- **Transporte:** feito em embarcações, caminhões, vagões, navios-tanque ou tubulações (oleodutos ou gasodutos) aos terminais e refinarias de óleo ou gás.
- **Transporte:** marítimo, os navios-tanque carregam cargas comumente classificadas como “escuras” (óleo cru, combustível ou diesel) ou “claras” (consistindo em produtos já bastante refinados, como gasolina de aviação).



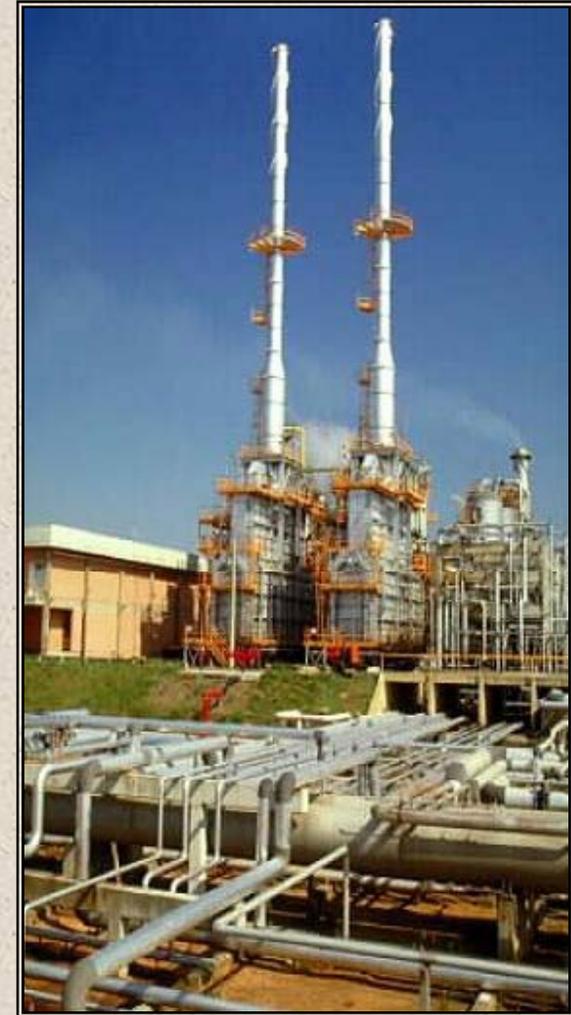
I.VI – SEGMENTOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

- **Transporte:** em produção marítima, os oleodutos têm por função básica o transporte do óleo bruto dos campos de produção para os terminais marítimos, e então destes para as refinarias.
- Em produção terrestre, o transporte é feito dos campos de produção direto para as refinarias.
- Os oleodutos são também empregados para enviar alguns importantes produtos finais das refinarias para os centros consumidores.



I.VI – SEGMENTOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

- **Refino:** compreende uma série de operações físicas e químicas interligadas entre si que garantem o aproveitamento pleno de seu potencial energético através da geração dos cortes, ou produtos fracionados derivados, de composição e propriedades físico-químicas determinadas. Refinar petróleo é, portanto, separar suas frações e processá-las, transformando-o em produtos de grande utilidade.





I.VI – SEGMENTOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

- **Refino:** na instalação de uma refinaria, diversos fatores técnicos são obedecidos, destacando-se sua localização, as necessidades de um mercado e o tipo de petróleo a ser processado. A refinaria pode, por exemplo, estar próxima a uma região onde haja grande consumo de derivados e/ou próxima a áreas produtoras de petróleo.
- Os produtos finais das refinarias são finalmente encaminhados às distribuidoras, que os comercializarão em sua forma original ou aditivada.



I.VI – SEGMENTOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

- **Refino:** as partes componentes de uma instalação de refino de petróleo ou de uma unidade petroquímica dependem de uma infraestrutura de apoio e da manipulação de utilidades.
- A infraestrutura de apoio engloba:
 - ★ Parques de estocagem da matéria-prima
 - ★ Postos de carga e descarga da matéria-prima
 - ★ Sistemas para pesagem
 - ★ Sistemas para acondicionamento e embalagem de produtos
 - ★ Sistema para disposição de efluentes ou resíduos
 - ★ Oficinas de manutenção
 - ★ Laboratórios
 - ★ Sistemas de comunicação
 - ★ Utilitários social e administrativo



I.VI – SEGMENTOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

➤ **Refino:** as utilidades são insumos necessários ao funcionamento das unidades de refino ou petroquímica, por exemplo:

- ★ Água
- ★ Vapor
- ★ Eletricidade
- ★ Resfriamento de água
- ★ Conjuntos para refrigeração de água, estocagem de águas frias, bombeamento e distribuição
- ★ Ar comprimido
- ★ Gases industriais
- ★ Ar condicionado industrial
- ★ Segurança contra incêndios



I.VI – SEGMENTOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

- **Refino:** o investimento ou custo de produção total é determinado pelo investimento fixo com o capital de giro, envolvendo os seguintes aspectos:
- ★ Incorporação e administração do projeto
 - ★ Delimitação do terreno, com limpeza e terraplanagem
 - ★ Unidades de processo
 - ★ Instalações auxiliares
 - ★ Instalações complementares
 - ★ Licença da tecnologia
 - ★ Serviços de engenharia (e *start-up*)
 - ★ Equipamentos e materiais
 - ★ Fretes, seguros, despesas portuárias e de câmbio



I.VI – SEGMENTOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

- **Refino:** a escolha da região onde as unidades devem ser instaladas depende de critérios técnicos, mas pode ser fortemente influenciada pelas ações de empresários e governo.
- Os principais aspectos a ser considerados na instalação das unidades são:
 - ★ Proximidade do mercado consumidor
 - ★ Proximidade das fontes de matérias-primas
 - ★ Existência de meios de transporte
 - ★ Existência de recursos externos
 - ★ Mão-de-obra disponível e capacitada
 - ★ Escolha da micro-localização

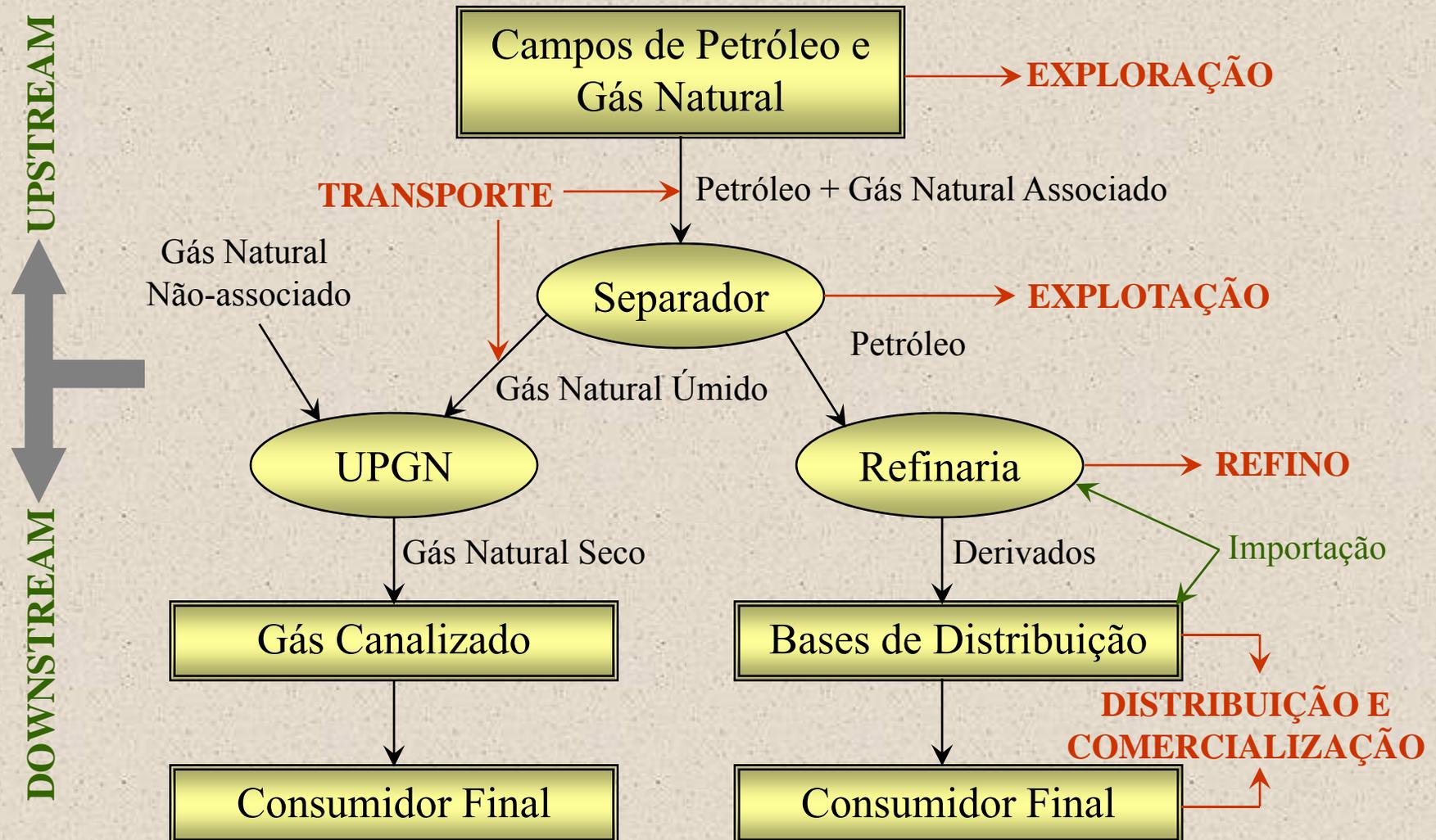


I.VI – SEGMENTOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

- **Distribuição:** os derivados energéticos processados são enviados para terminais de distribuição localizados nas periferias das grandes cidades.
- Os derivados não energéticos são enviados para as unidades petroquímicas, geralmente localizadas perto das refinarias.
- Os principais aspectos a ser considerados para instalação de uma unidades de distribuição são:
 - ★ Proximidade do mercado consumidor
 - ★ Existência de meios de transporte

I.VI – SEGMENTOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

- Em resumo, os segmentos básicos da indústria do petróleo estão interligados conforme mostrado no diagrama abaixo.





Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química



REFINO DE PETRÓLEO E PETROQUÍMICA

REFINO DE PETRÓLEO



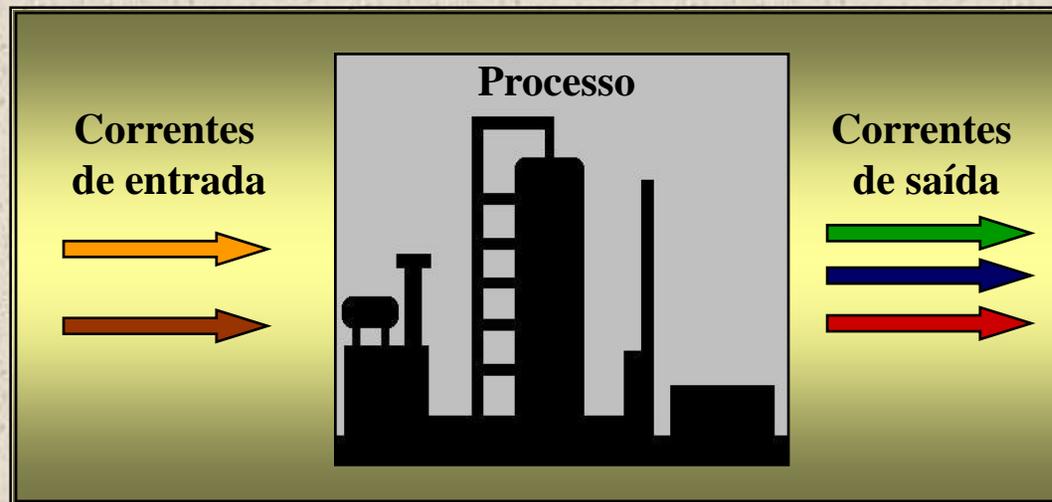
II – REFINO DE PETRÓLEO

- **Refinaria:** é constituída de diversos arranjos de unidades de processamento em que são compatibilizadas as características dos vários tipos de petróleo que nela são processados, com o objetivo de suprir derivados em quantidade e qualidade especificadas.
- **Esquema de Refino:** forma como essas unidades são organizadas e operadas dentro da refinaria.
- **Processos de Refino:** são processos dinâmicos e estão sujeitos a alterações em função principalmente de uma constante evolução tecnológica.



II – REFINO DE PETRÓLEO

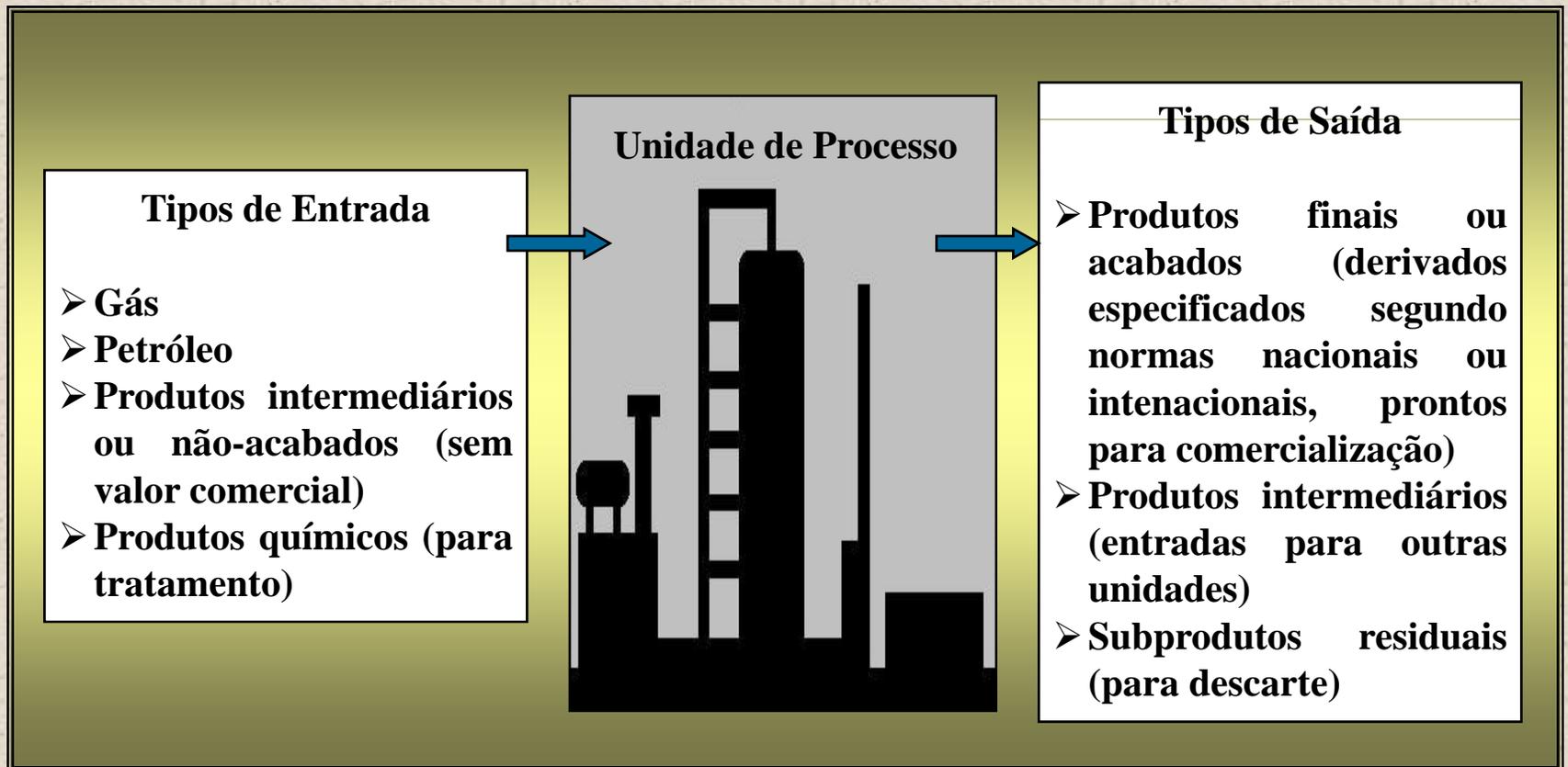
- **Seqüência de Processos:** é estabelecida de tal forma que um ou mais fluidos, que constituem as entradas do processo, são transformados em outros fluidos, que formam as saídas do processo. Tais fluidos são comumente referidos como correntes.





II – REFINO DE PETRÓLEO

- **Unidades de Refino:** realiza algum tipo de processamento sobre uma ou mais correntes de entrada, formando uma ou mais correntes de saída.





II – REFINO DE PETRÓLEO

- **Objetivos básicos de uma refinaria de petróleo:**
 - ★ Produção de combustíveis e matérias-primas petroquímicas;
 - ★ Produção de lubrificantes básicos e parafinas.
- Em função da maior necessidade de obtenção de frações que originem GLP, gasolina, diesel, querosene, óleo combustível e correlatos, na maior parte dos casos encontram-se refinarias que se dedicam primordialmente ao primeiro objetivo listado.
- Apesar de as frações básicas lubrificantes e parafinas apresentarem maior valor agregado que os combustíveis, tornando este tipo de refino uma atividade altamente rentável, os investimentos necessários para tal são muito maiores.
- Assim, pode-se ter o caso de conjuntos ou unidades especialmente dedicados à geração de lubrificantes e parafinas dentro de uma refinaria para produção de combustíveis.



II.1 – TIPOS DE PROCESSOS

Esquemas de Refino: são estabelecidos em função dos tipos de processos necessários, os quais são classificados segundo quatro grupos principais:

- **Processos de separação;**
- **Processos de conversão;**
- **Processos de tratamento;**
- **Processos auxiliares.**



II.1.1 – PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

- São processos de natureza física que têm por objetivo desmembrar o petróleo em suas frações básicas ou processar uma fração previamente produzida a fim de retirar desta um grupo específico de componentes.
- O agente de separação é físico e opera sob a ação de energia, na forma de temperatura ou pressão, ou massa, na forma de relações de solubilidade com solventes.
- As características dos processos de separação são tais que seus produtos, quando misturados, reconstituem a carga original, uma vez que a natureza das moléculas não é alterada.
- No entanto, o investimento do processo é alto e o tempo de retorno sobre o capital investido é relativamente longo, em muitos casos superior a cinco anos.

II.1.1 – PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

São exemplos de processos de separação:

- Destilação atmosférica
- Destilação a vácuo
- Desasfaltação a propano
- Desaromatização a furfural
- Desparafinação a MIBC
- Desoleificação a MIBC
- Extração de aromáticos
- Adsorção de parafinas lineares





II.1.2 – PROCESSOS DE CONVERSÃO

- São processos de natureza química que têm por objetivo modificar a composição molecular de uma fração com o intuito de valorizá-la economicamente. Essas modificações são através de reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular, podendo ou não ser transformada em outra(s) de natureza química distinta.
- Esses processos ocorrem com ação conjugada de temperatura e pressão nas reações, podendo haver ainda a presença de catalisadores, caracterizando processos catalíticos ou não-catalíticos (térmicos).
- As características dos processos de conversão são tais que seus produtos, quando misturados, não reconstituem de forma alguma a carga original, uma vez que a natureza das moléculas é profundamente alterada.

II.1.2 – PROCESSOS DE CONVERSÃO

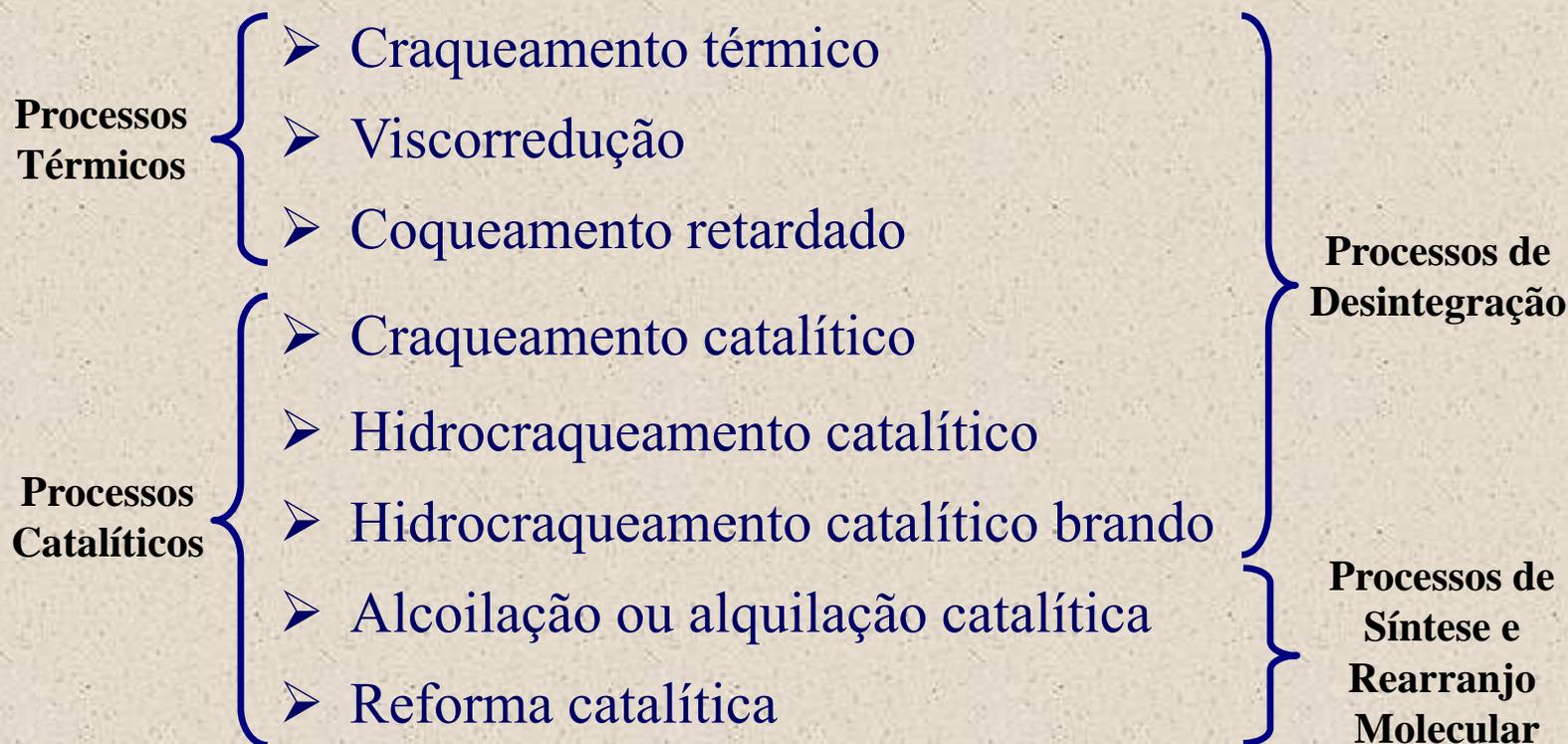
- Sua rentabilidade é elevada, principalmente devido ao fato que frações de baixo valor comercial (gasóleos e resíduos) são transformadas em outras de maior valor (GLP, naftas, querosene e diesel).
- Apesar do investimento ser elevado, normalmente se trabalha com um curto tempo de retorno do capital investido, principalmente quando se consideram os processos de desintegração térmica ou catalítica.





II.1.2 – PROCESSOS DE CONVERSÃO

São exemplos de processos de conversão:





II.1.3 – PROCESSOS DE TRATAMENTO

- As frações obtidas nos processos de separação e conversão contêm geralmente impurezas presentes em sua composição na forma de compostos de enxofre e nitrogênio. Essas impurezas conferem propriedades indesejáveis como corrosividade, acidez, odor desagradável, alteração de cor e formação de substâncias poluentes.
- Os processos de tratamento ou de acabamento, de natureza química, são portanto empregados com o objetivo de melhorar a qualidade dos produtos através da redução dessas impurezas, sem causar profundas modificações nas frações.
- Quando utilizados em frações leves, como GLP, gases e naftas, os processos de tratamento não requerem condições operacionais severas nem grandes investimentos (Processos convencionais). Os agentes responsáveis pelo tratamento podem ser hidróxidos de metais alcalinos ou etanolaminas, por exemplo.



II.1.3 – PROCESSOS DE TRATAMENTO

- Quando utilizados em frações médias (querosene e diesel) ou pesadas (gasóleos, lubrificantes, resíduos), os processos de tratamento convencionais são ineficazes e novos processos utilizados necessitam de condições operacionais mais severas e maiores investimentos.
- Nesse caso, o agente responsável pela eliminação de impurezas é geralmente o hidrogênio (Hidroprocessamento), atuando na presença de um catalisador. Este processo é conhecido por hidrotratamento ou hidroacabamento e promove uma acentuada melhoria na qualidade dos produtos.

II.1.3 – PROCESSOS DE TRATAMENTO

Processo de remoção de enxofre:

- **Processos de adoçamento:** usados para transformar compostos agressivos de enxofre (S, H₂S, R-SH) em outros menos nocivos (RSSR – dissulfetos), sem retirá-los do produto;
- **Processos de dessulfurização:** usados na remoção efetiva dos compostos de enxofre.

São exemplos de processos de tratamento, portanto:

- Tratamento cáustico
- Tratamento *Merox*
- Tratamento *Bender*
- Tratamento DEA
- Hidrotratamento (HDT)





II.1.4 – PROCESSOS AUXILIARES

- **Processos Auxiliares:** existem com o objetivo de fornecer insumos para possibilitar a operação ou efetuar o tratamento de rejeitos dos outros tipos de processo já citados.
- **Processos Básicos:**
 - ★ **Geração de hidrogênio**, como matéria-prima para as unidades de hidroprocessamento;
 - ★ **Recuperação de enxofre**, produzido a partir da combustão de gases ricos em H_2S .
- **Insumos de uma refinaria:** são as utilidades, tais como vapor, água, energia elétrica, ar comprimido, distribuição de gás e óleo combustível, tratamento de efluentes, etc. Nesse caso, não se trata de uma unidade de processo propriamente dita, mas as utilidades que são imprescindíveis a seu funcionamento.



II.2 – PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

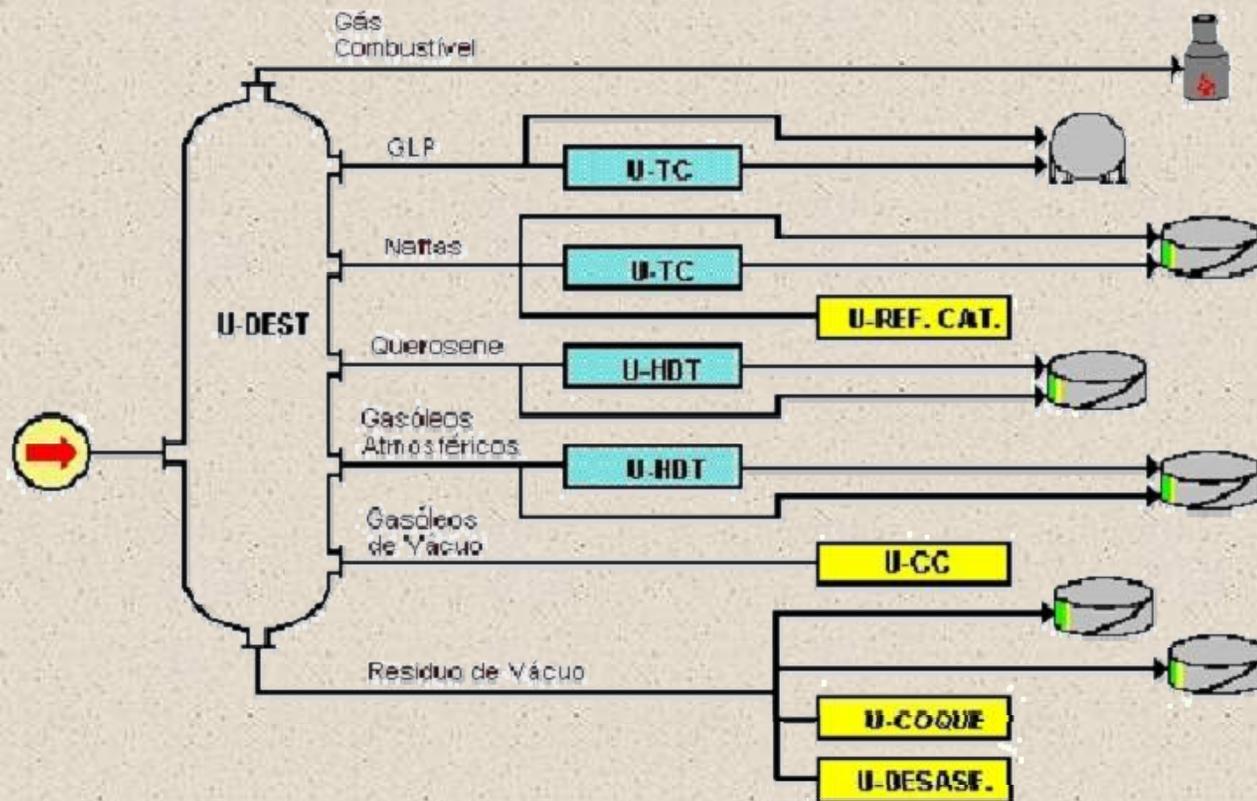
II.2.1 – DESTILAÇÃO

- **Destilação:** é o processo básico de separação do petróleo, que consiste na vaporização e posterior condensação dos componentes do óleo cru (hidrocarbonetos e impurezas) devido à ação de temperatura e pressão. O processo está baseado nas diferenças entre os pontos de ebulição dos diversos constituintes do petróleo.
- **Unidade de Destilação:** sempre existente, independentemente de qual seja o esquema de refino. É o processo principal, a partir do qual os demais são alimentados, sendo o único que tem o petróleo bruto como corrente de alimentação.
- **Etapas de Destilação:** podem ser feitas em uma ou mais unidades, sob diferentes intensidades de pressão, conforme o objetivo desejado.



II.2.1 – DESTILAÇÃO

- **Objetivo:** desmembramento do petróleo em suas frações básicas de refino, tais como gás combustível, gás liquefeito, nafta, querosene, gasóleo atmosférico (óleo diesel), gasóleo de vácuo e resíduo de vácuo. Seus rendimentos são variáveis, em função do óleo processado.





II.2.1 – DESTILAÇÃO

A ilustração esquemática anterior indica os derivados diretos da destilação e seu destino normal na refinaria. Basicamente, tem-se :

- O **gás natural combustível**: é normalmente um produto final, sendo queimado em fornos e caldeiras na própria refinaria.
- O **gás liquefeito de petróleo (GLP)**: pode ser um produto final, destinado a armazenamento em tanques esféricos, ou ser um produto intermediário, sendo então submetido ao processo de tratamento cáustico.
- As **naftas**: podem ter destinos idênticos ao do GLP, segundo sua utilização como produtos finais, armazenados em tanques cilíndricos, ou intermediários, sofrendo tratamento cáustico subsequente, ou ainda como corrente de alimentação à unidade de reforma catalítica, quando o objetivo é a obtenção de gasolina de melhor octanagem



II.2.1 – DESTILAÇÃO

- O **querosene**: pode ser também um produto final, como querosene de aviação ou iluminação, ou produto intermediário, quando submetido ao processo de hidrotreatamento (HDT). Neste caso, pode ser utilizado como óleo diesel ou como agente de correção da viscosidade de óleos combustíveis.
- Os **gasóleos atmosféricos**: quando obtidos como produtos finais, são armazenados em tanques cilíndricos na forma de óleo diesel, ou podem ser submetidos a processamento na unidade de HDT e então armazenados também como óleo diesel.
- Os **gasóleos de vácuo**:, no entanto, são sempre produtos intermediários, e compõem as correntes de alimentação de unidades de craqueamento catalítico (U-CC) ou formam frações lubrificantes, segundo esquemas de refinis para produção de combustíveis ou lubrificantes, respectivamente.



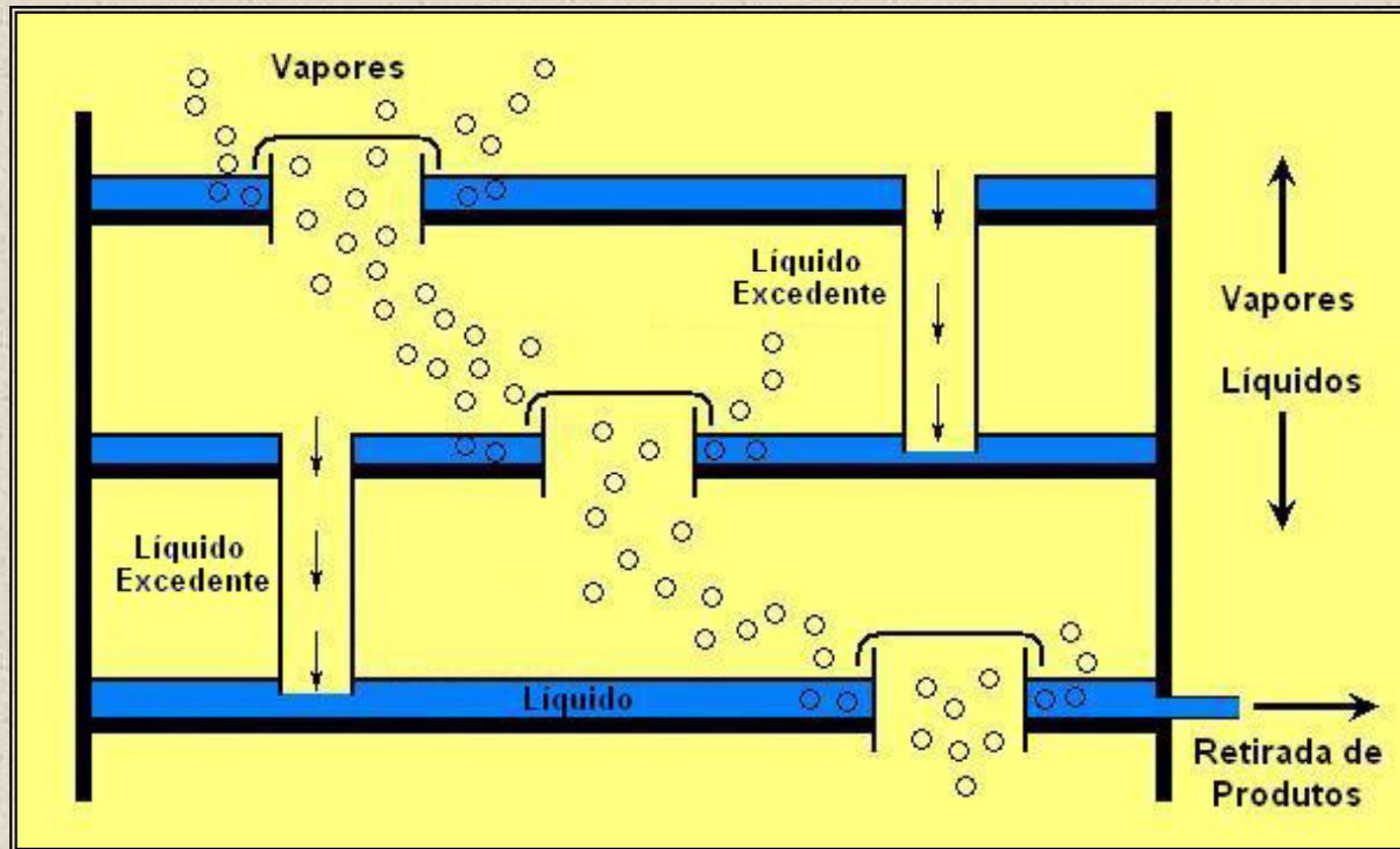
II.2.1 – DESTILAÇÃO

- Os **resíduos de vácuo**: são utilizados como asfalto quando caracterizados como produtos finais, podendo ainda ser usados como óleos combustíveis após diluição com correntes de menor viscosidade. Podem ainda ser empregados como produtos intermediários na forma de carga das unidades de coque ou desasfaltação a solvente.
- **Investimentos de implantação**: uma unidade de destilação completa situa-se na faixa de US\$ 150 à 250 milhões, conforme sua capacidade.
- **Seções de uma unidade**: pré-fracionamento, destilação atmosférica e destilação a vácuo.



II.2.1 – DESTILAÇÃO

- **Equipamento principal:** torre de fracionamento, ou coluna de destilação, cuja parte interna é composta por uma série de bandejas ou pratos perfurados, como é ilustrado abaixo.





II.2.1 – DESTILAÇÃO

➤ Equipamentos que constituem as unidades de destilação:

- ★ Torres de fracionamento;
- ★ Retificadores (*strippers*);
- ★ Fornos;
- ★ Trocadores de calor;
- ★ Tambores de acúmulo e refluxo;
- ★ Bombas, tubulações e instrumentos de medição e controle.

➤ Tais equipamentos são fisicamente arranjados e operados segundo diferentes formas, de acordo com cada refinaria. No entanto, os princípios básicos de operação são idênticos em todas as instalações.



II.2.1 – DESTILAÇÃO

- **Unidade de Destilação:** é formada por três seções principais:
 - ★ Seção de Pré-aquecimento e Dessalinização;
 - ★ Destilação Atmosférica;
 - ★ Destilação a Vácuo;

- A unidade podem conter um, dois ou três estágios de operação, segundo as configurações seguintes:
 - ★ Unidade de um estágio com torre de destilação única;
 - ★ Unidade de dois estágios, com torres de pré-Flash e destilação atmosférica;
 - ★ Unidade de dois estágios, com torres de destilação atmosférica e destilação a vácuo;
 - ★ Unidade de três estágios, com torres de pré-Flash, destilação atmosférica e destilação a vácuo.



II.2.1 – DESTILAÇÃO

- **Unidade de um estágio:** a torre de destilação opera a pressões próximas à atmosférica e produz destilados desde gases até o óleo diesel, além do resíduo atmosférico comercializado como óleo combustível. É um tipo de unidade encontrada quando a capacidade de refino é reduzida e não se encontram unidades adicionais de craqueamento.
- **Unidades de dois estágios:** com torres de pré-*Flash* e destilação atmosférica é um esquema de refino pouco utilizado, no caso de petróleos muito leves, ou quando não exista ou não seja necessário o craqueamento térmico ou catalítico. Com a retirada de frações mais leves na torre de pré-*Flash*, pode-se instalar um sistema de destilação atmosférica de menor porte.



II.2.1 – DESTILAÇÃO

- **Unidade de dois estágios:** com torres de destilação atmosférica e a vácuo é normalmente encontrado em unidades de médio porte e quando há necessidade de craqueamento subsequente. No primeiro estágio, obtêm-se desde gases a óleo diesel, além de resíduo atmosférico como produto de fundo. No segundo estágio, obtêm-se os gasóleos e o resíduo de vácuo, o qual é comercializado como óleo combustível ou asfalto.
- **Unidade de três estágios:** é o tipo mais comum e amplamente utilizado para grandes capacidades de refino e quando a instalação de unidades de craqueamento são necessárias.

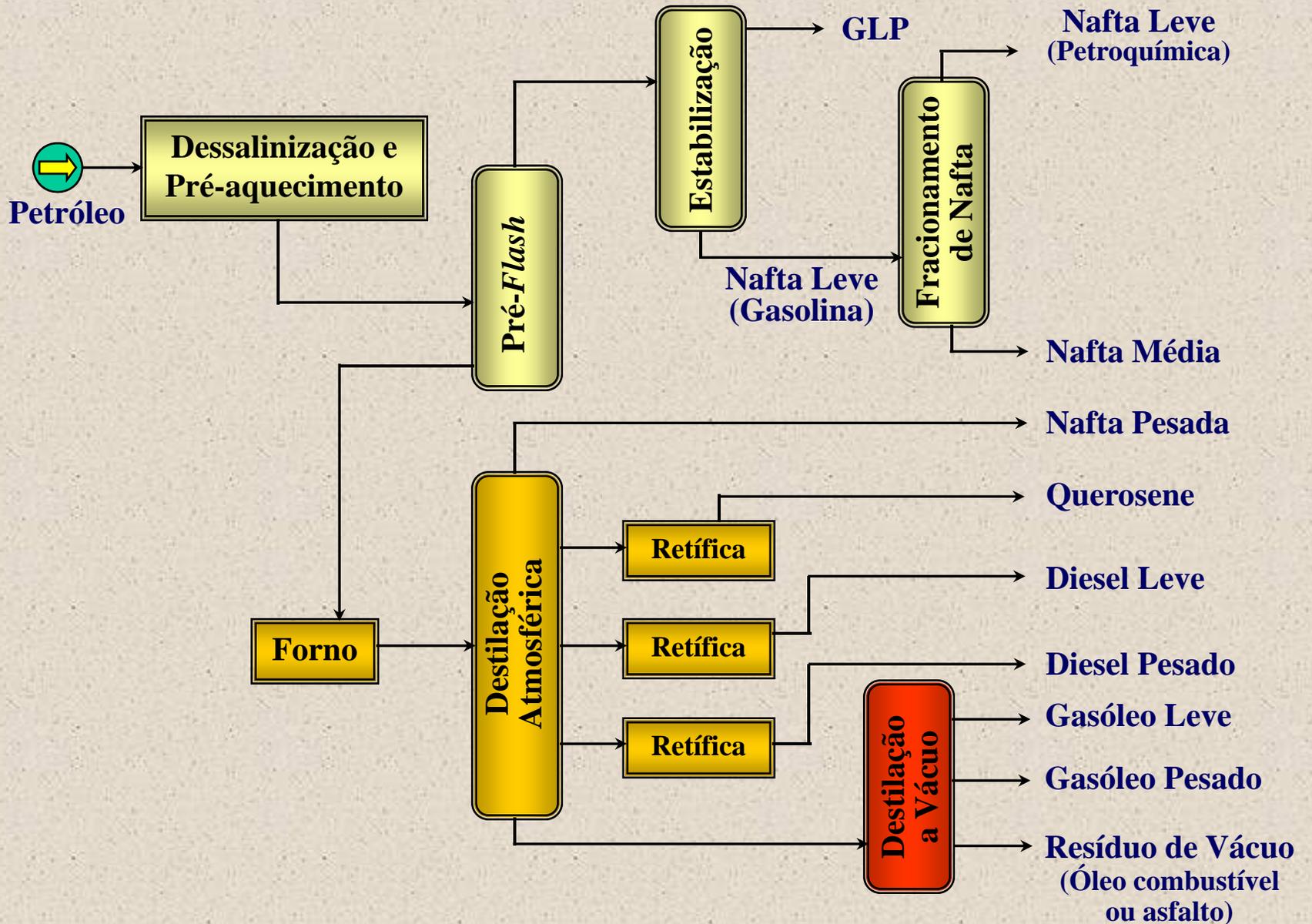


II.2.1 – DESTILAÇÃO

- **Unidades Estabilizadoras:** são unidades separadas ou acopladas as torres de destilação que servem para estabilizar a nafta leve. **Na primeira**, nafta leve não-estabilizada, proveniente da torre de *pré-Flash*, é separada em correntes de GLP e nafta leve estabilizada, a qual normalmente compõe as correntes de gasolina na refinaria. **Na segunda**, a nafta leve estabilizada é usada como carga para produção de outras naftas mais leves, comercializadas como cargas para unidades petroquímicas ou solventes.
- O fluxograma esquemático seguinte ilustra a unidade completa de destilação de três estágios.



II.2.1 – DESTILAÇÃO





II.2.1 – DESTILAÇÃO

Seção de Pré-Aquecimento e Dessalinização

- **Pré-aquecimento do Petróleo:** consiste na passagem da matéria-prima fria por uma bateria de trocadores de calor. O óleo é progressivamente aquecido em função do resfriamento de produtos acabados que deixam a unidade. Dessa forma, promove-se grande economia operacional ao se evitar o uso de excesso de combustível para o aquecimento total da carga e possibilitar o projeto de fornos de menor porte.
- **Dessalinização:** antes da seção de fracionamento, ocorre a operação de dessalinização do óleo, para remoção de sais, água e suspensões de partículas sólidas. Tais impurezas prejudicam sensivelmente o funcionamento da unidade de destilação.



Seção de Pré-Aquecimento e Dessalinização

- A presença desses contaminantes no petróleo pode causar vários problemas, tais como:
 - ★ Liberação de ácido clorídrico por sais de cloro, especialmente MgCl_2 , que causa corrosão nos equipamentos e linhas da unidade.
 - ★ Deposição de sais e sólidos em trocadores de calor e tubulações dos fornos, causando obstrução, redução na eficiência de troca térmica e superaquecimentos localizados nas tubulações.
 - ★ Formação de coque no interior das tubulações de fornos e linhas de transferência catalisada pelos sais e sedimentos depositados.



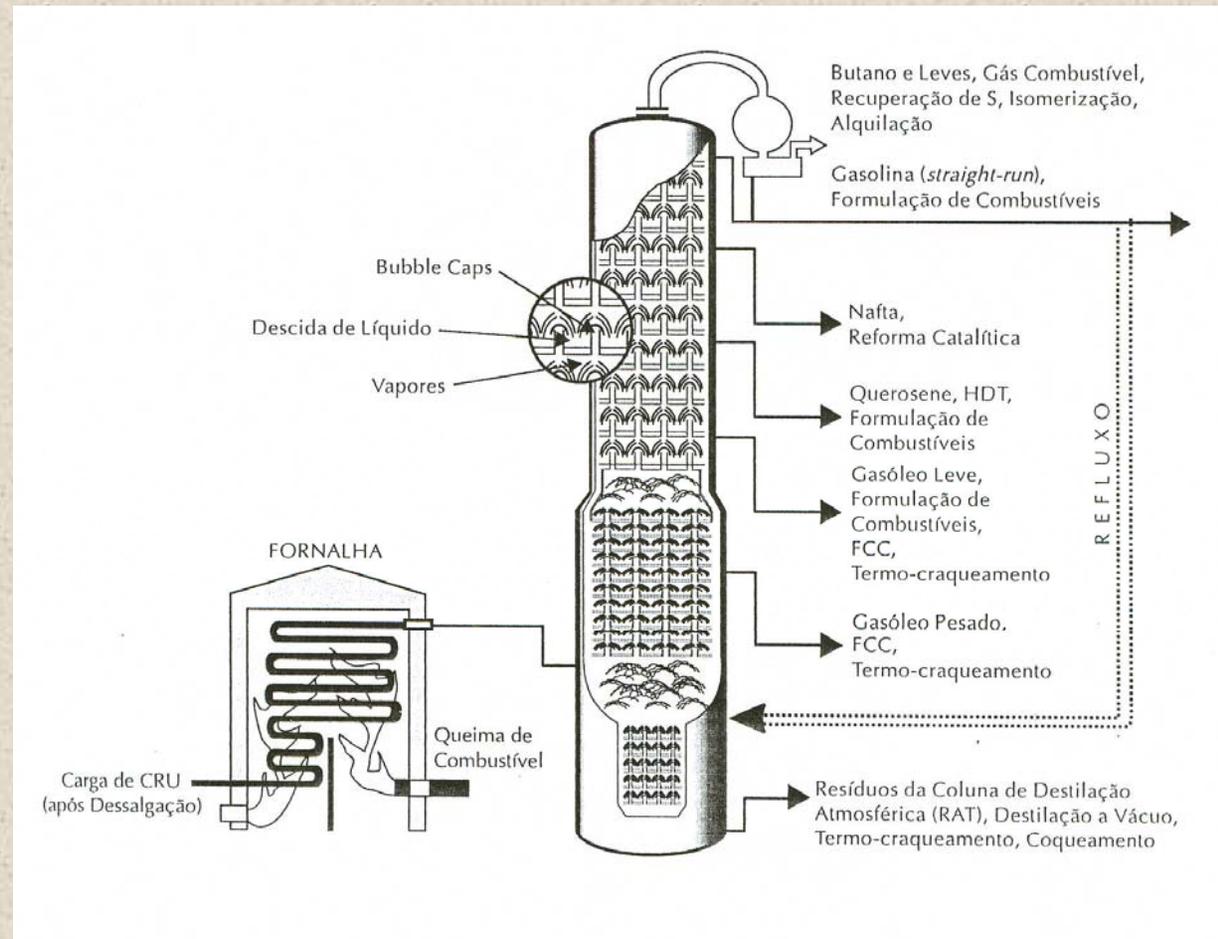
Seção de Pré-Aquecimento e Dessalinização

- **Dessalinização:** consiste na extração das impurezas através da adição de uma corrente de água de processo que se mistura com os sais, sólidos e água residual contidos no petróleo. A mistura, após contato íntimo, é levada ao vaso de dessalgação, onde se dá a separação da fase aquosa contendo sais e sedimentos, através de coalescência e decantação das gotículas de água, promovidas pela ação de um campo elétrico de alta voltagem.
- Com o descarte contínuo da salmoura formada, o petróleo dessalinizado é submetido a uma segunda etapa de pré-aquecimento antes de ser encaminhado às seções de fracionamento.



DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA

Torre de destilação atmosférica (EIA, 1993).





Seção de Destilação Atmosférica

- A **destilação atmosférica** deve ocorrer a uma temperatura máxima de 400°C para evitar a formação indesejável de produtos de craqueamento térmico. Normalmente, o petróleo pré-aquecido pode ser ainda introduzido em fornos tubulares, à saída dos quais boa parte dele é vaporizado.
- Nessas condições, a carga é introduzida na torre num ponto conhecido como **zona de vaporização ou zona de flash**. Os produtos são retirados em determinados pontos da coluna de acordo com a temperaturas máxima de destilação de cada fração.
- Em condições de pressão próxima à atmosférica, obtêm-se óleo diesel, querosene e nafta pesada como **produtos laterais** de uma torre de destilação. Nafta leve e GLP são **produtos de topo**, condensados e separados fora da torre. Como **produto de fundo**, obtêm-se o resíduo atmosférico, do qual ainda se podem extrair frações importantes.



Seção de Destilação Atmosférica

- Parte dos **produtos de topo condensados** pode ser retornada à torre como corrente de refluxo, com o objetivo de controlar a temperatura de saída de vapor e gerar refluxo interno nos pratos. Pode haver ainda o **refluxo de produto lateral circulante**, com o objetivo de retirar calor da torre, sem interferência direta no fracionamento.
- Nas **frações intermediárias laterais**, pode haver componentes mais leves retidos, que baixam o ponto inicial de ebulição e fulgor dos respectivos cortes. Sua eliminação é, portanto, necessária e ocorre em pequenas colunas conhecidas como retificadores laterais (*strippers*), em que se injeta vapor d'água para *retificar* o produto de fundo. As correntes de vapor d'água são retiradas pelo topo juntamente com os hidrocarbonetos leves.



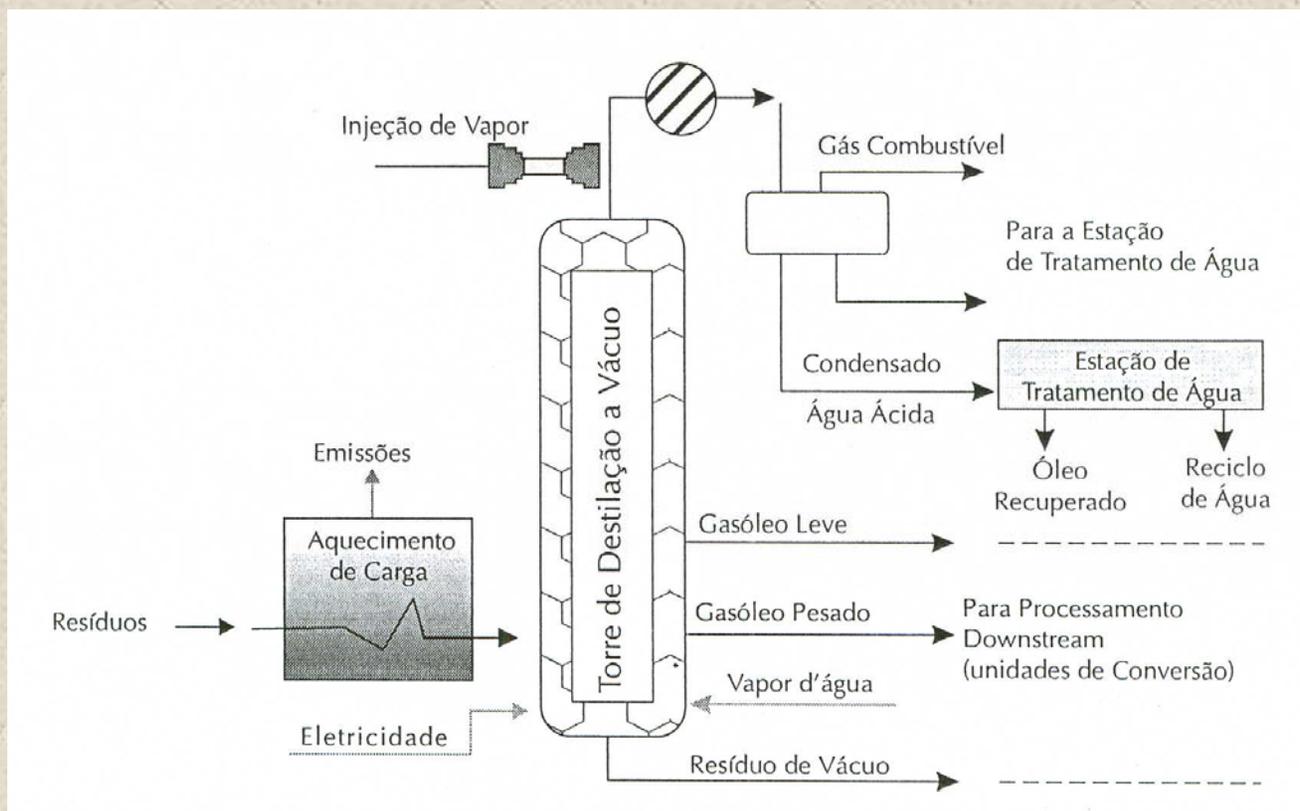
Seção de Destilação Atmosférica

- Em resumo, na operação de uma torre de destilação de petróleo bruto, são listados quatro tópicos principais:
 - ★ A composição do petróleo é o único parâmetro que afeta o rendimento dos produtos obtidos, não havendo influência do grau de fracionamento.
 - ★ A faixa de destilação dos produtos não é significativamente alterada pela variação do número de pratos da coluna.
 - ★ A quantidade de vapor d'água que se injeta nos retificadores controla o ponto de ebulição inicial dos cortes laterais.
 - ★ A vazão de retirada dos cortes laterais da torre determina seu ponto de ebulição final, em função da variação de refluxo que ocorre na região próxima ao prato em questão.



Seção de Destilação a Vácuo

Torre de Destilação a Vácuo (EPA, 1995).





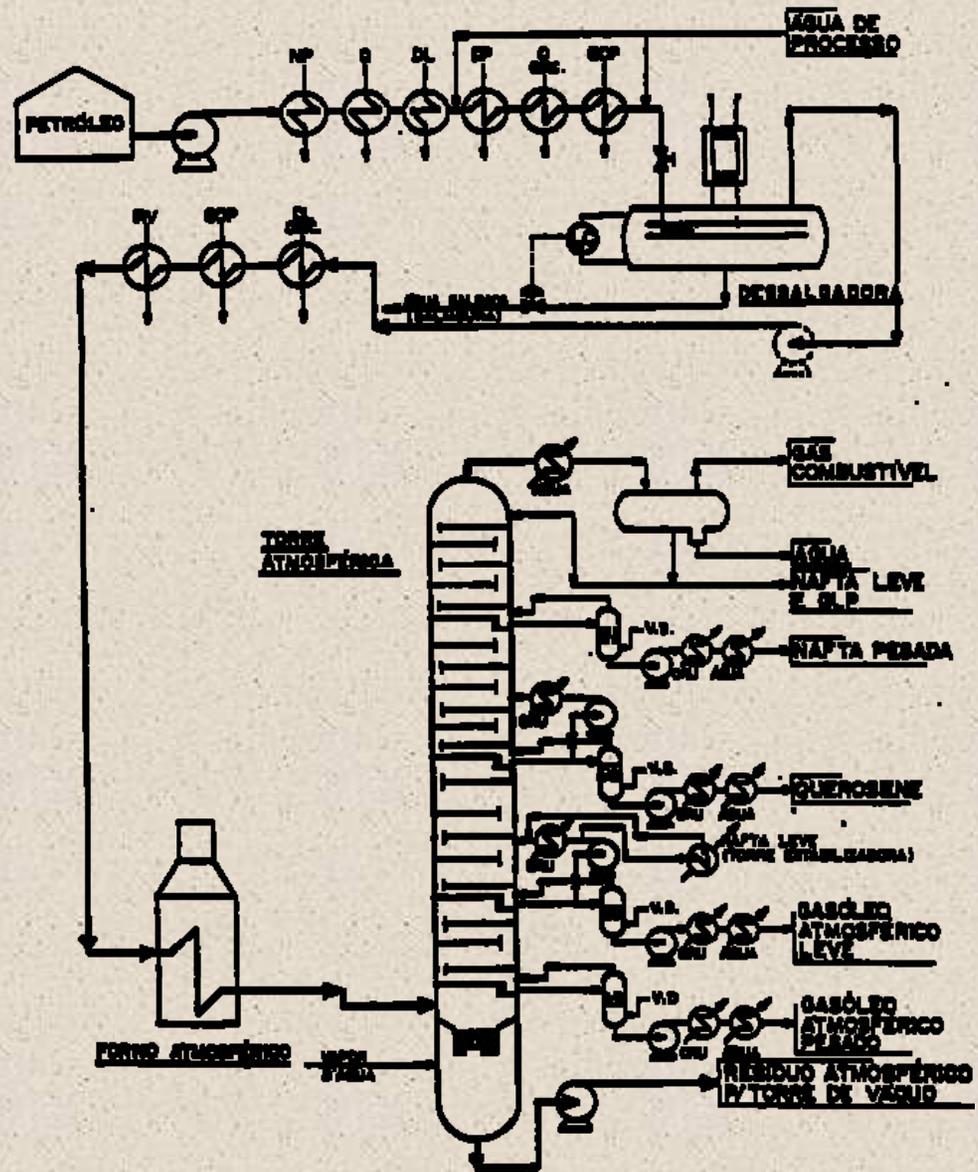
Seção de Destilação a Vácuo

- **O resíduo obtido na seção de destilação atmosférica** é um corte de alto peso molecular e é usado como corrente de alimentação da seção de destilação a vácuo, em que se trabalha a pressões sub-atmosféricas com o objetivo de gerar óleos lubrificantes ou gasóleos para carga da unidade de craqueamento catalítico. Dessa forma, promove-se o aproveitamento de um subproduto que, de outra forma, teria um baixo valor comercial.
- A carga aquecida é levada à zona de vácuo, em que a pressão é de cerca de **100 mmHg**, provocando vaporização de boa parte da carga. As torres de vácuo possuem grande diâmetro para acomodar o maior volume de vapor gerado a pressões reduzidas.

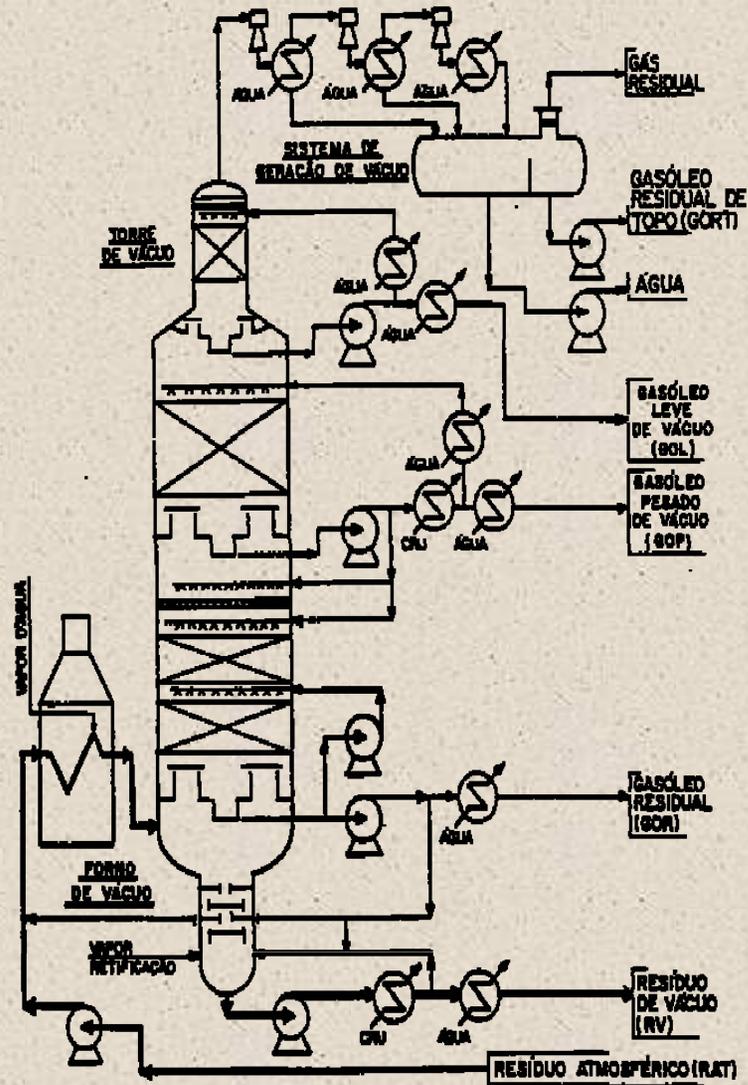


Seção de Destilação a Vácuo

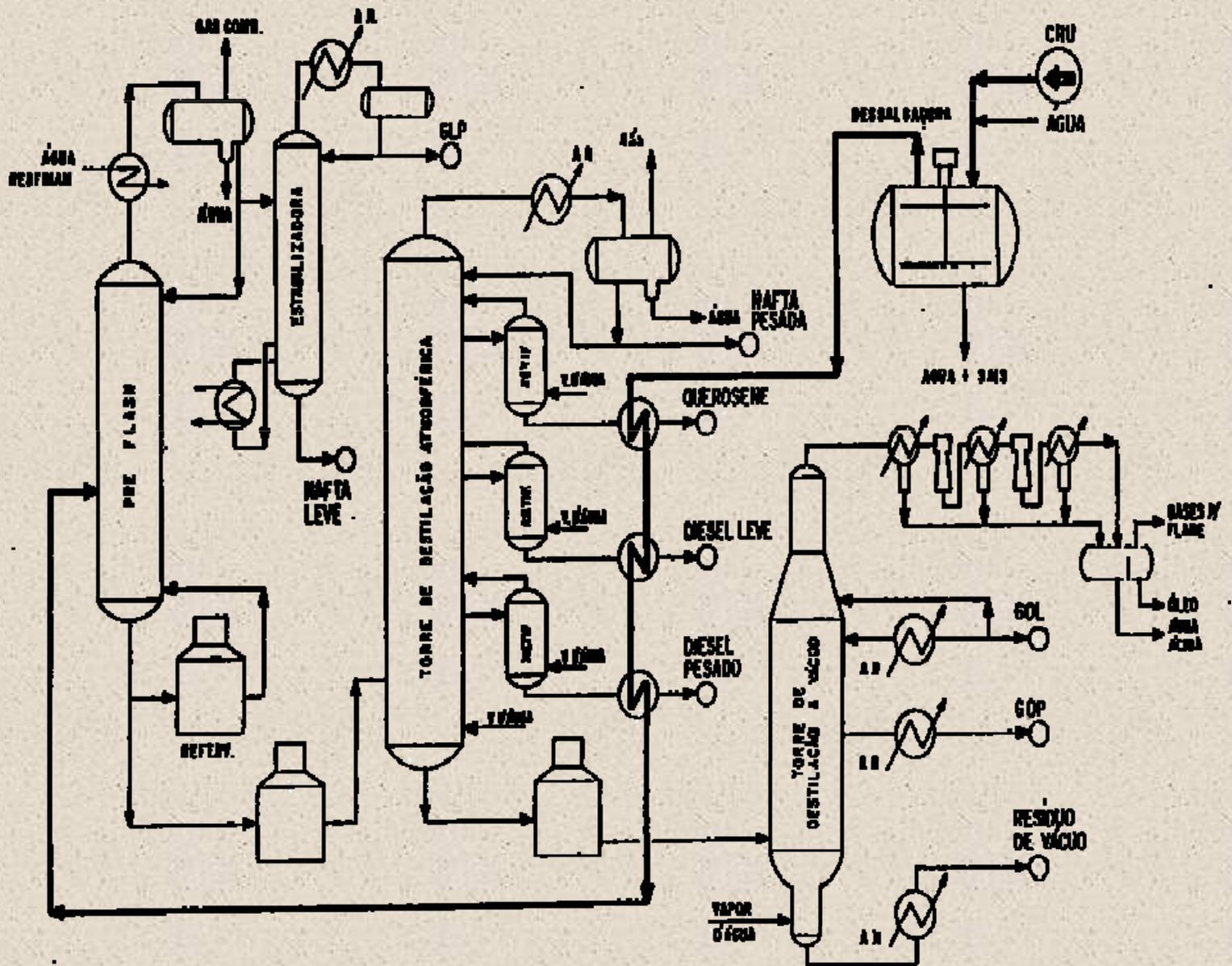
- O **produto de fundo da destilação a vácuo** é composto por hidrocarbonetos de elevado peso molecular e impurezas, podendo ser comercializado como óleo combustível ou asfalto.
- Analogamente à destilação atmosférica, aqui pode-se também **injetar vapor d'água** no fundo da torre para **retificar o resíduo de vácuo** através da vaporização de frações leves que tenham sido arrastadas.
- Neste caso não há formação de **produto de topo**, saindo apenas vapor d'água, hidrocarbonetos leves e um pouco de ar originado de eventuais vazamentos, os quais são constantemente retirados da torre pelo sistema de geração de vácuo



Destilação Atmosférica



Destilação a Vácuo



Unidade de Destilação de Três Estágios



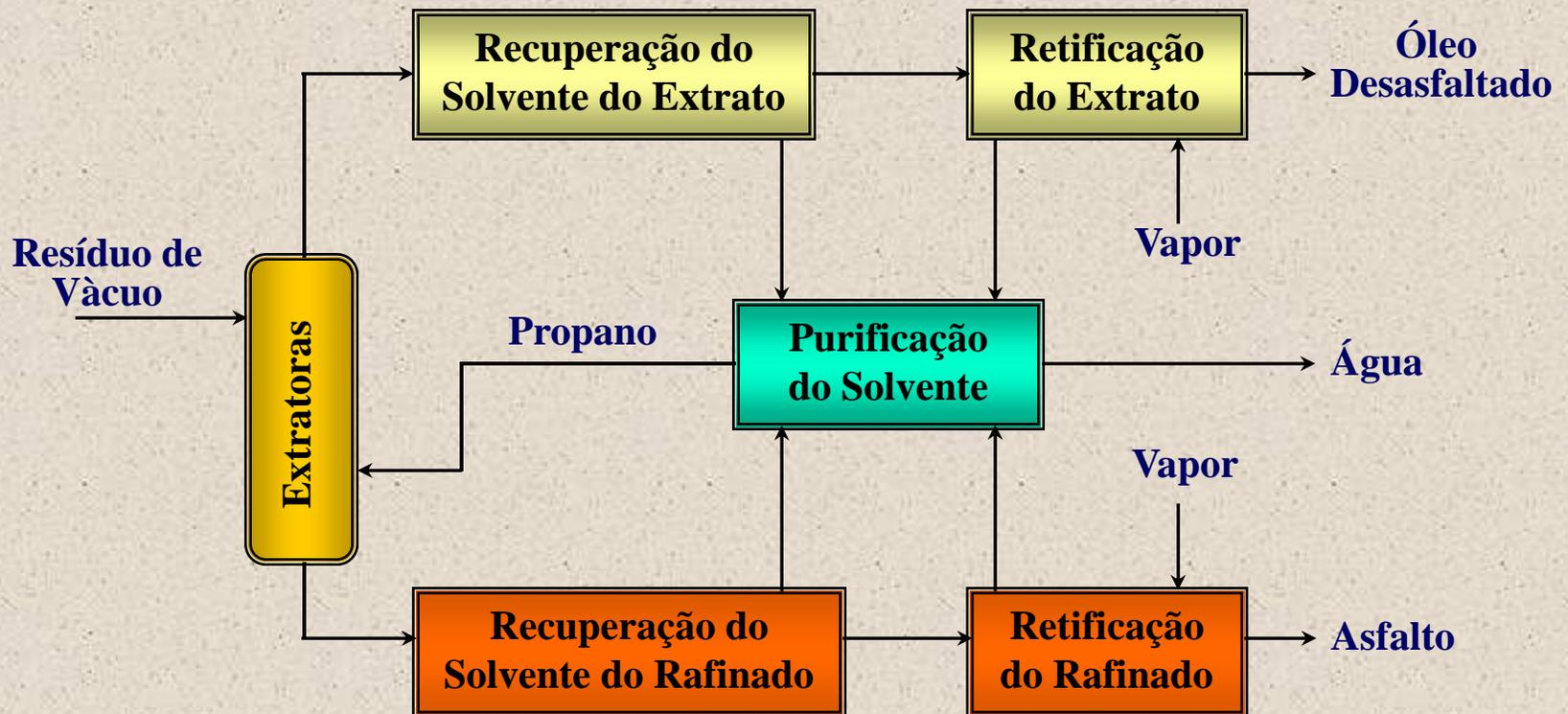
II.2.2 – DESASFALTAÇÃO A PROPANO

- **O resíduo da destilação a vácuo** pode conter um gasóleo de alta viscosidade. Nesse caso, pode-se tratá-lo segundo um processo de separação que consiste no uso **de propano líquido a alta pressão como agente de extração**.
- Esse tipo de gasóleo não pode ser obtido através de destilação, justificando, assim, o uso do processo de desasfaltação a propano, em função de seu bom poder solvente e seletividade.
- O principal produto é o **óleo desasfaltado**, que pode ser incorporado ao gasóleo de vácuo na produção de combustíveis, sendo para isso enviado à unidade de craqueamento catalítico.
- Se o objetivo for a produção de lubrificantes, o produto desasfaltado constitui um óleo básico Brightstok ou óleo de cilindro, que serão submetidos a processos posteriores para melhoria de sua qualidade. Nesse caso, é importante observar a faixa de viscosidade do gasóleo produzido.



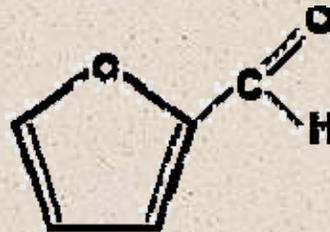
II.2.2 – DESASFALTAÇÃO A PROPANO

- Trata-se de um processo relativamente simples, formado por três seções principais: extração, recuperação de extrato e recuperação de refinado.



II.2.3 – DESAROMATIZAÇÃO A FURFURAL

- A **desaromatização a furfural** é uma operação tipicamente realizada no processo de produção de lubrificantes, em que se emprega o furfural como solvente de extração de compostos aromáticos polinucleados de alto peso molecular.



Furfural

PF = 41°C

PE = 162°C

d = 1,159

- Como os lubrificantes são utilizados sob condições variáveis de temperatura, procuram-se desenvolver formulações que apresentem comportamento uniforme frente as variações de viscosidade, a qual sofre maiores flutuações devido à presença de compostos aromáticos.



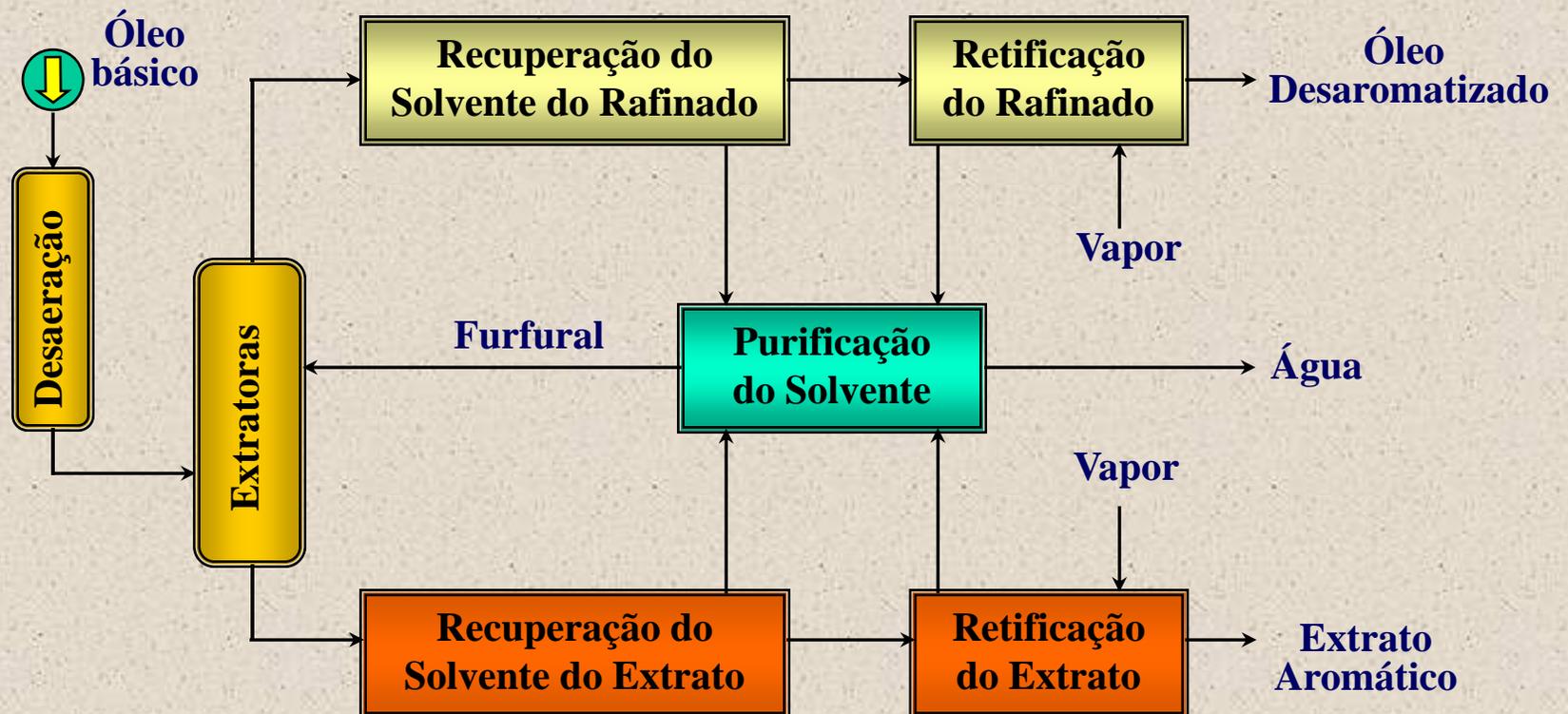
II.2.3 – DESAROMATIZAÇÃO A FURFURAL

- O objetivo, portanto, é o **aumento do índice de viscosidade** dos óleos lubrificantes, pois quanto maior esse valor, menor será a variação da viscosidade do produto com a temperatura. O produto principal é o óleo desaromatizado, que é armazenado para processamento posterior. Como subproduto, tem-se um extrato aromático, na forma de um óleo pesado e viscoso.
- O processo é bastante semelhante à desasfaltação, contendo **seções de extração, recuperação de solvente** do extrato e recuperação de solvente do refinado. Em particular, deve-se observar uma etapa prévia de desaeração, em que se promove a retirada de oxigênio da carga aquecida antes de seu envio às torres extratoras. O oxigênio, nesse caso, poderia reagir com o furfural e formar compostos ácidos de elevado poder corrosivo, sendo necessária sua remoção.



II.2.3 – DESAROMATIZAÇÃO A FURFURAL

- Observe-se ainda que, nesse caso, o extrato é produto de fundo e o refinado é produto de topo da torre extratora. O fluxograma abaixo ilustra o processo.





II.2.4 – DESPARAFINAÇÃO A MIBC

- **A desparafinação a MIBC** também é uma operação realizada no processo de produção de lubrificantes.
- Assim como a presença de compostos aromáticos causa alterações na viscosidade do óleo, a presença de parafinas lineares **aumenta seu ponto de fluidez**. Essa propriedade é importante quando se utilizam óleos lubrificantes a baixas temperaturas, situação em que se deve evitar a precipitação das parafinas para que a lubrificação não seja comprometida.
- **As parafinas devem, então, ser extraídas do óleo**, o que pode ser feito através de solventes. O solvente ideal para esta operação deve ser tal que todo o óleo seja diluído, ao mesmo tempo em que ocorra precipitação das parafinas.

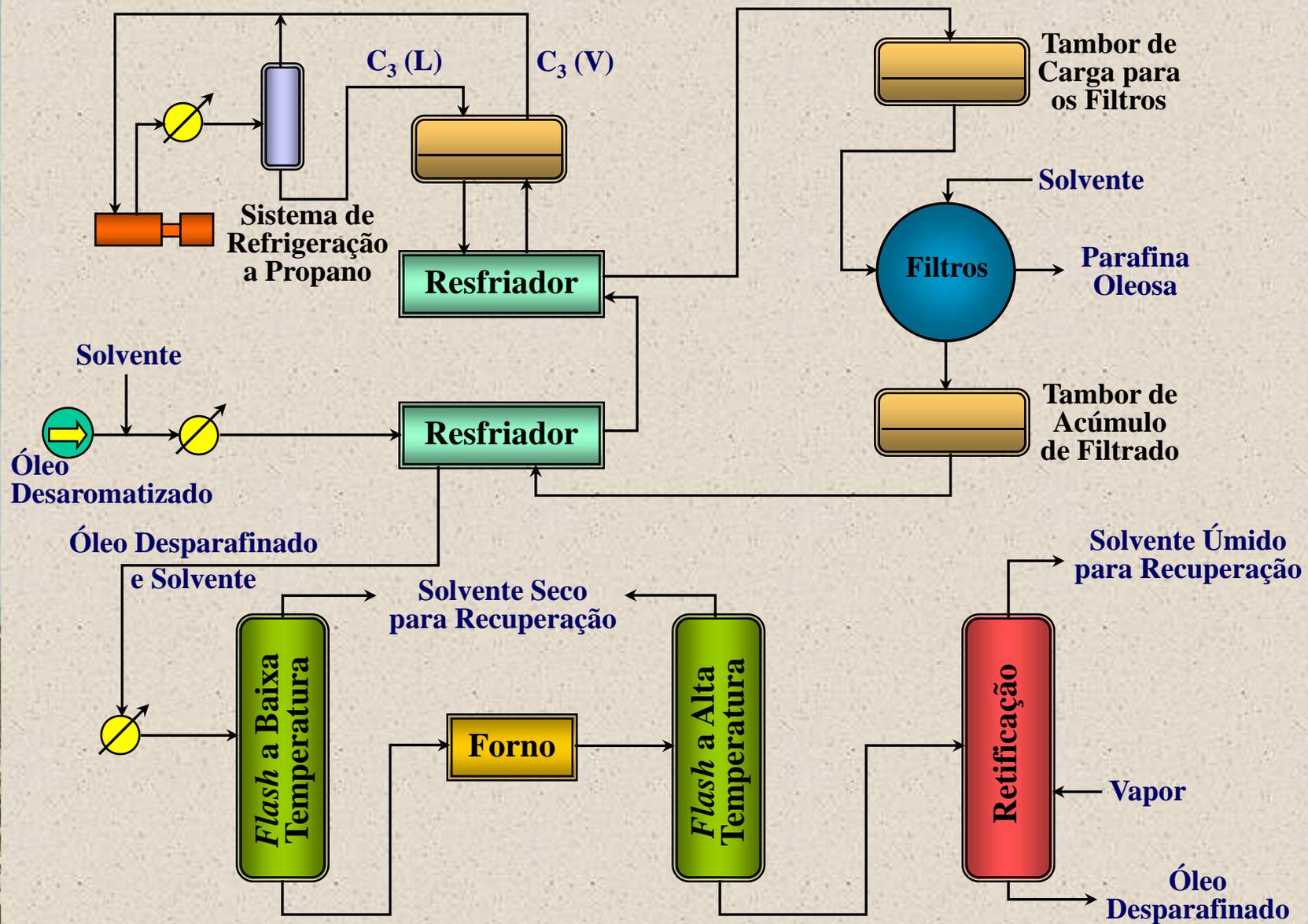


II.2.4 – DESPARAFINAÇÃO A MIBC

- No passado, empregava-se uma mistura de **metil-etil-cetona** e **tolueno**, e, antes disso, **o propano líquido**.
- A remoção atualmente é feita empregando-se metil-isobutil-cetona (**MIBC**) como solvente, que apresenta vantagens significativas sobre os demais. A baixas temperaturas, o solvente solubiliza a fração oleosa e causa a separação das n-parafinas como uma fase sólida, podendo-se proceder a sua filtração subsequente.
- Os produtos obtidos são **o óleo desparafinado**, que é armazenado e submetido a hidrocessamento posterior, e a parafina oleosa, que pode ser adicionada ao gasóleo como carga de craqueamento catalítico ou sofrer desoleificação para produção de parafinas comerciais.



II.2.4 – DESPARAFINAÇÃO A MIBC



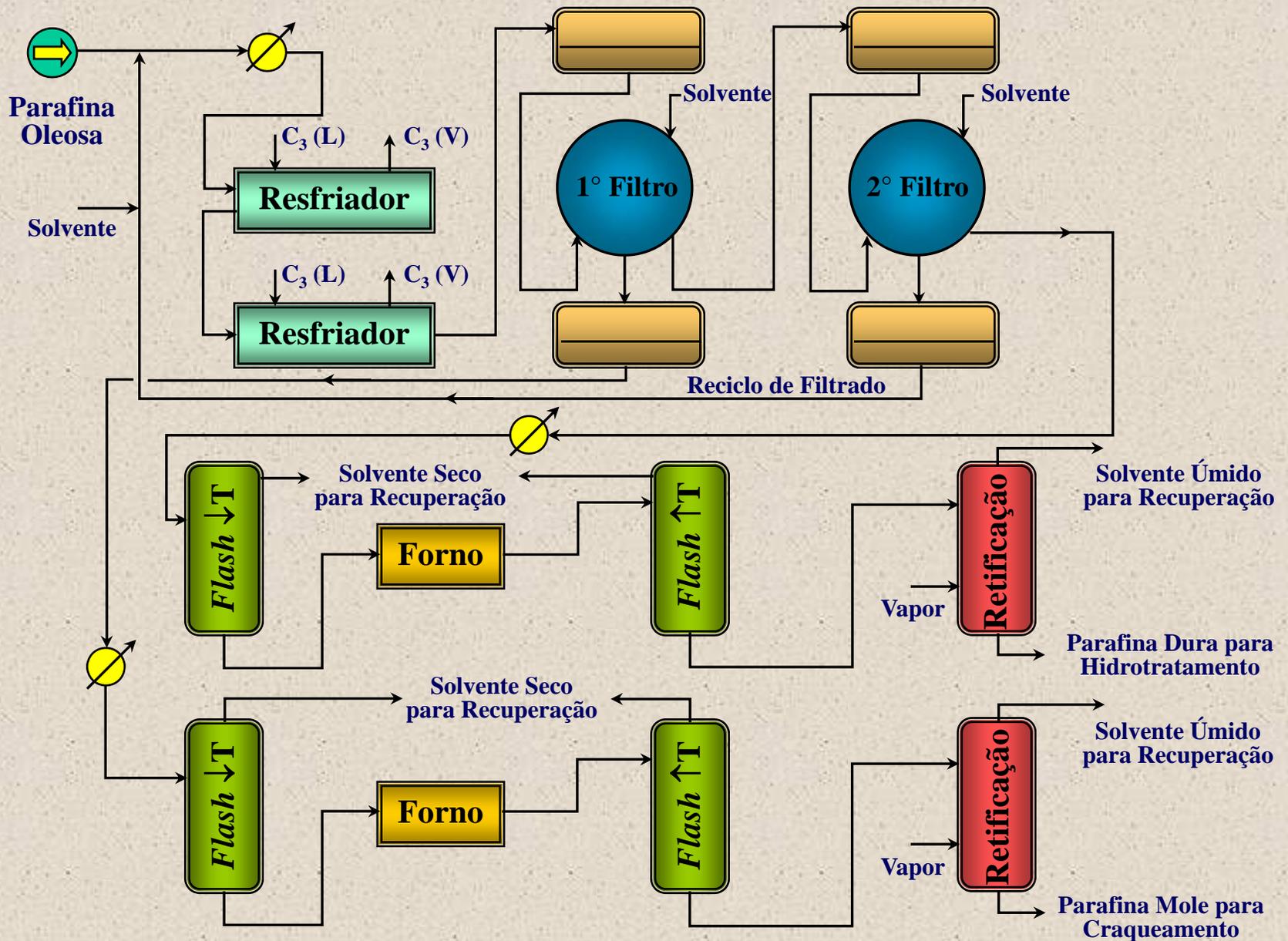


II.2.5 – DESOLEIFICAÇÃO A MIBC

- A **desoleificação a MIBC** é um processo idêntico à desparafinação, apenas realizada em condições mais severas, visando à remoção do óleo contido na parafina, de forma a enquadrá-la como produto comercial.
- Para fins comerciais, obtém-se o produto conhecido como **parafina dura**, que pode ainda ser processado na unidade de **hidrotratamento** para posterior especificação.
- O **produto principal**, no entanto, é conhecido como **parafina mole**, obtida após o tratamento a MIBC da fração oleosa vinda do processo de desparafinação e posterior filtração. A parafina mole pode ser utilizada na produção de geléias, óleos, vaselinas e outros produtos farmacêuticos, bem como ser reprocessada através de craqueamento.



II.2.5 – DESOLEIFICAÇÃO A MIBC

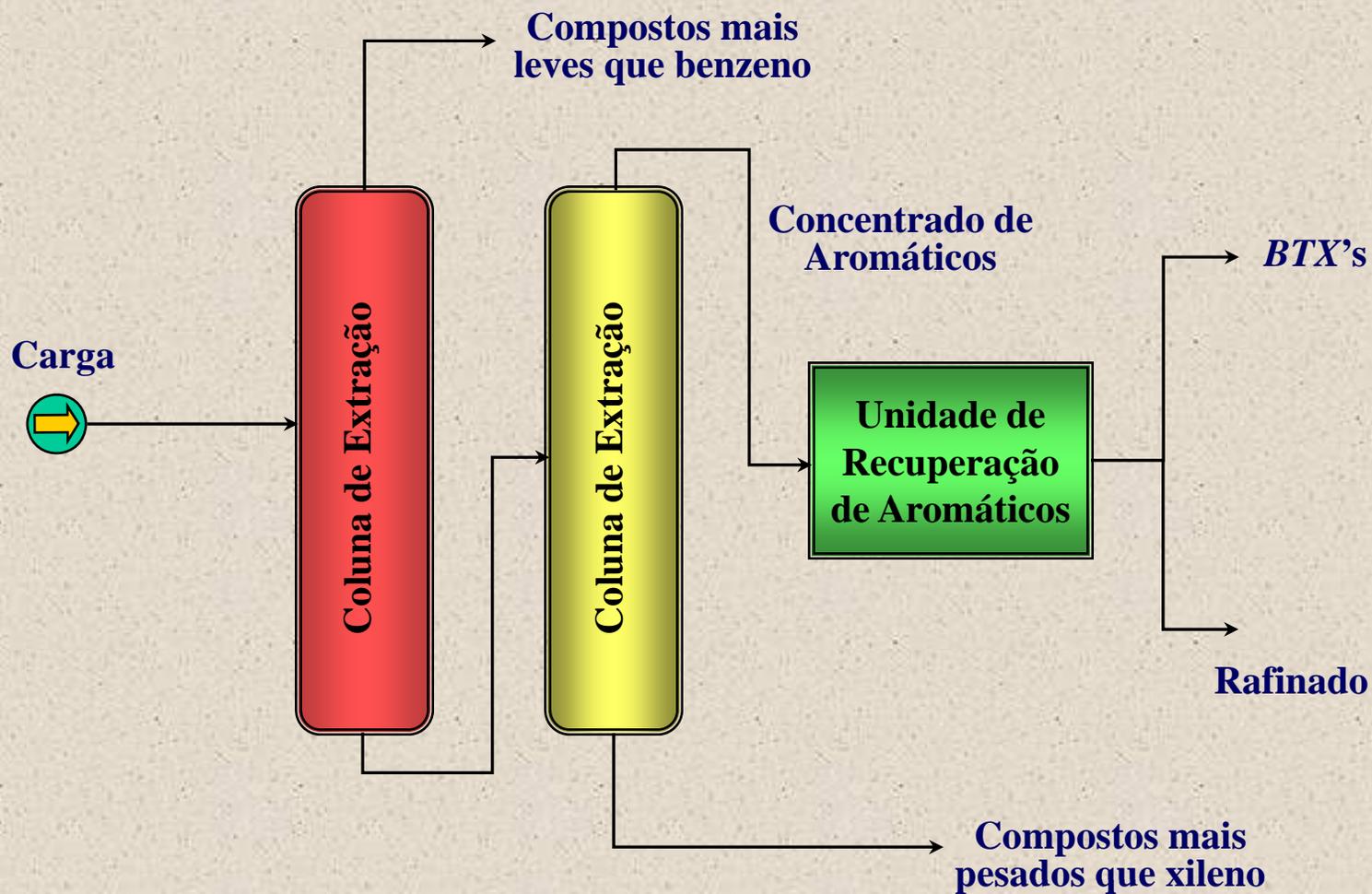




II.2.6 – EXTRAÇÃO DE AROMÁTICOS

- Na unidade de **extração ou recuperação de aromáticos (URA)**, procuram-se extrair compostos aromáticos da carga por meio de solventes.
- Os aromáticos leves, como benzeno, toluenos e xilenos (**BTX's**), presentes na gasolina atmosférica ou na corrente proveniente da unidade de reforma catalítica, possuem um alto valor de mercado na indústria petroquímica, e são comercializados a preços duas ou três vezes superiores ao da nafta.
- Em função das condições do processo escolhido, a extração é realizada com tetra-etileno-glicol (**TEG**), ou N-metil-pirrolidona (**NMP**) associada ao mono-etileno-glicol (**MEG**), ou o **Sulfolane**[®] (dióxido de tetrahidrotiofeno).
- Após destilação dos aromáticos para remoção do solvente, o produto é estocado e destinado a comercialização. Os não-aromáticos são utilizados como componentes da gasolina.

II.2.6 – EXTRAÇÃO DE AROMÁTICOS





II.2.7 – ADSORÇÃO DE PARAFINAS LINEARES

- A unidade de **adsorção de n-parafinas** tem como objetivo a remoção de cadeias parafínicas lineares existentes no corte de querosene obtido na destilação. Embora as n-parafinas confirmem excelentes qualidades ao querosene de iluminação, são extremamente prejudiciais ao querosene de aviação, pois elevam seu ponto de congelamento.
- **As parafinas removidas** são valiosas, por constituírem matéria-prima para a indústria petroquímica, na produção de detergentes sintéticos biodegradáveis.
- O processo, de alto investimento, consiste na **adsorção das n-parafinas** através da passagem da mistura em fase gasosa num leito de peneiras moleculares. O leito adsorve as parafinas e permite a passagem de outros componentes. O material adsorvido é em seguida removido com o auxílio de outro solvente, fracionado e estocado.



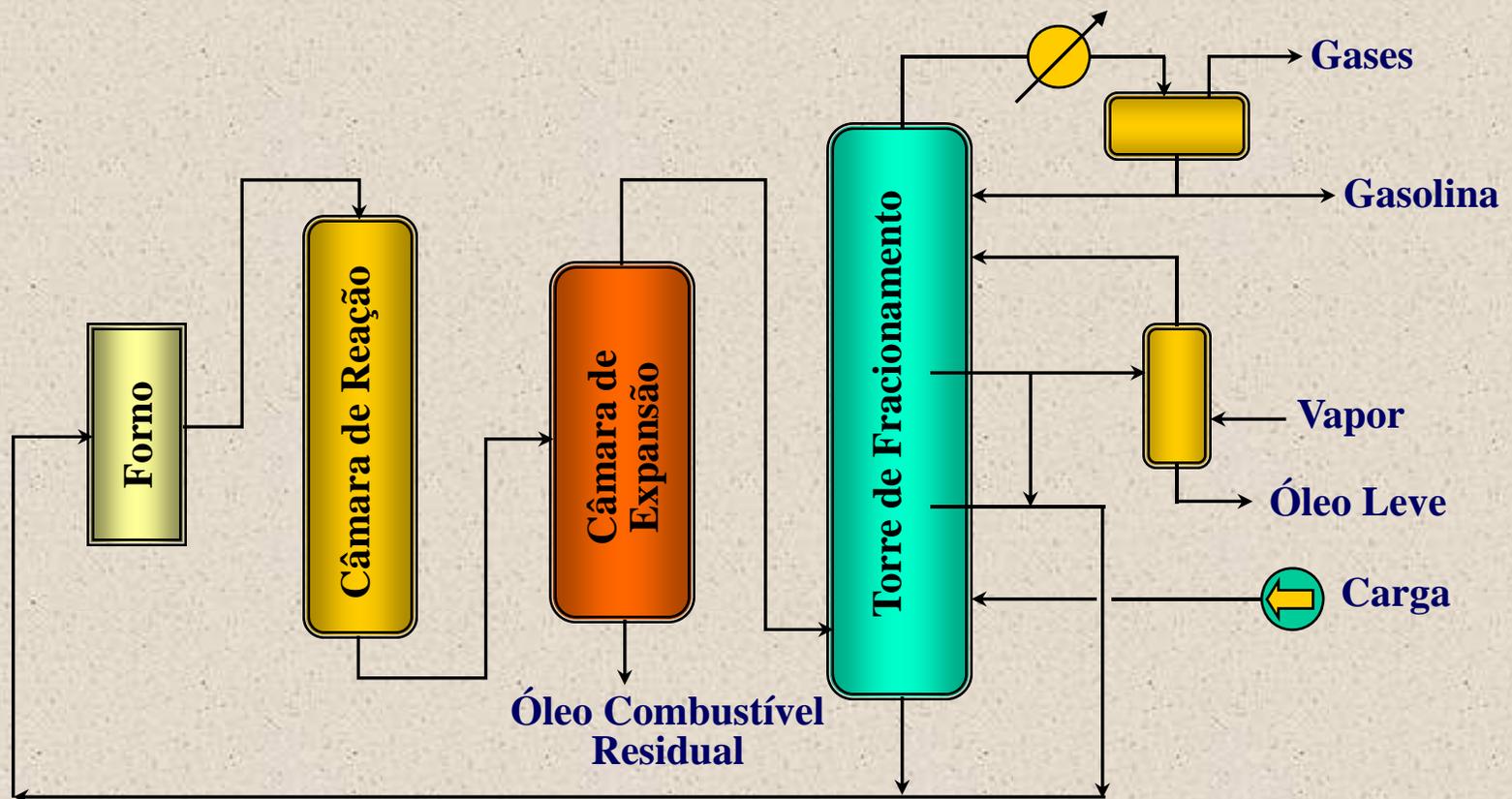
II.3 – PROCESSOS DE CONVERSÃO

II.3.1 – CRAQUEAMENTO TÉRMICO

- O **craqueamento térmico** é o mais antigo entre os processos de conversão, surgindo logo após o advento da destilação. Seu aparecimento data o início do século XX, utilizando gasóleos e resíduos atmosféricos como carga.
- O processo **consiste na quebra de moléculas** presentes na carga, sob elevadas temperaturas e pressões, visando à obtenção de gasolina e GLP como produto principal e gás combustível, óleos leve e residual e coque como subprodutos, com rendimento maior em coque e gás combustível. O coque deve ser retirado para evitar entupimentos.
- Atualmente, o craqueamento térmico é um **processo obsoleto**, em função do surgimento do craqueamento catalítico, mais econômico e de operação mais simples.



II.3.1 – CRAQUEAMENTO TÉRMICO

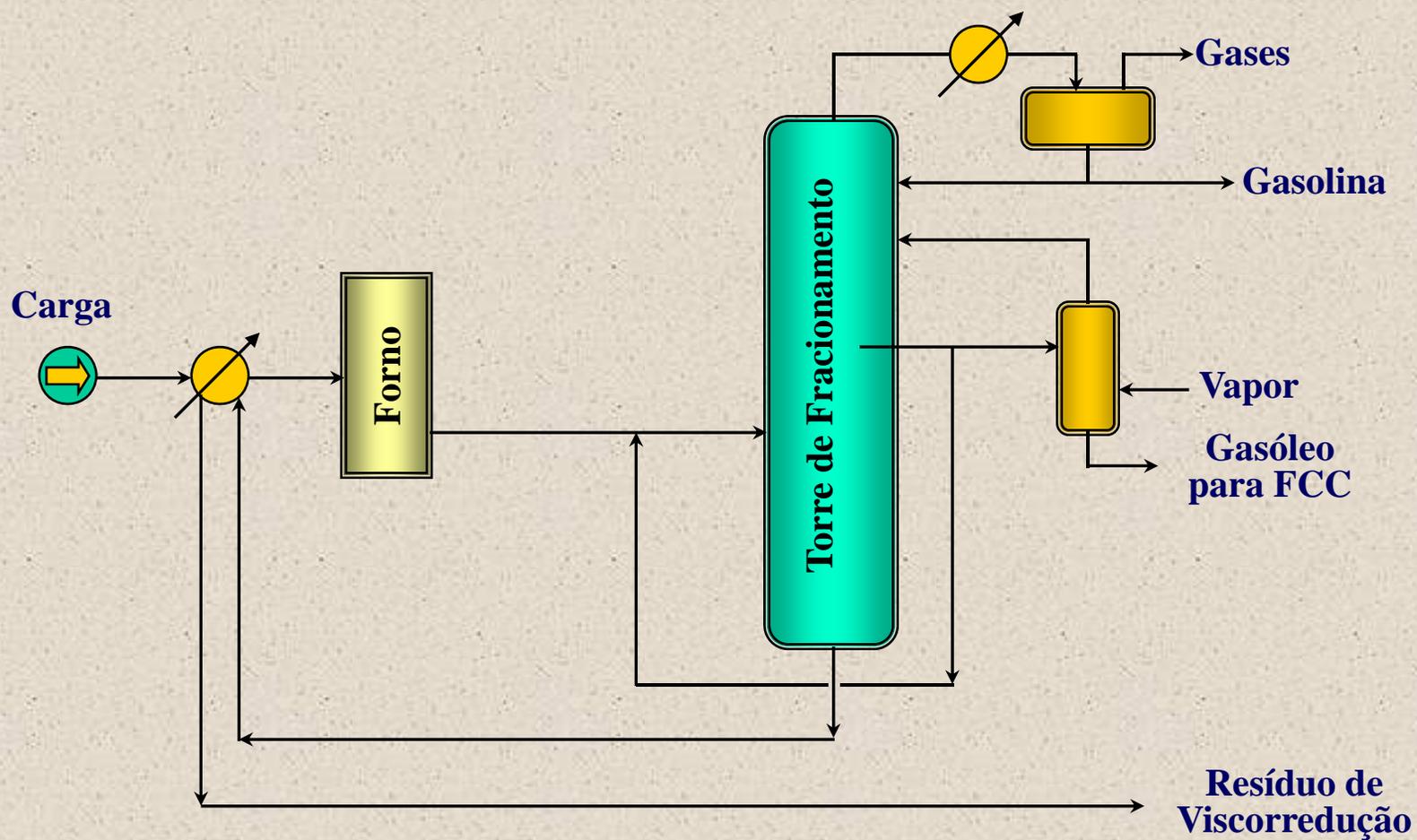




II.3.2 – VISCORREDUÇÃO

- Este processo tem como objetivo **reduzir**, através de ação térmica, a **viscosidade de um resíduo** que será usado como óleo combustível, por meio da quebra de suas moléculas mais pesadas, tornando desnecessária a adição de frações intermediárias para acerto da viscosidade.
- As **condições operacionais são brandas** em relação às do craqueamento térmico convencional, para evitar a formação excessiva de coque.
- Ocorre **formação** de uma quantidade de **hidrocarbonetos na faixa do diesel e do gasóleo** que, não sendo removidos, entram como diluentes no resíduo processado, reduzindo sua viscosidade. Gás combustível, GLP e nafta também são produzidos, porém em menor escala.
- Trata-se também de um **processo obsoleto**, em função do alto custo operacional e baixa rentabilidade.

II.3.2 – VISCORREDUÇÃO





II.3.3 – COQUEAMENTO RETARDADO

- É um **processo de produção de coque** a partir de cargas bastante diversas, como o óleo bruto reduzido, o resíduo de vácuo, o óleo decantado, o alcatrão do craqueamento térmico, e suas misturas.
- Com a aplicação de condições severas de operação, moléculas de cadeia aberta são craqueadas e moléculas aromáticas polinucleadas, resinas e asfaltenos são coqueados, produzindo gases, nafta, diesel, gasóleo e principalmente **coque de petróleo**.
- A crise do petróleo tornou o coqueamento um processo importante, pois nele **frações depreciadas**, como resíduos de vácuo, são transformadas em outras de **maior valor comercial**, como GLP, nafta, diesel e gasóleo.
- Em particular, o **coque de petróleo** mostra-se como um excelente material componente de **eletrodos** na indústria de produção de alumínio e na metalurgia de um modo geral.

II.3.3 – COQUEAMENTO RETARDADO

➤ Três tipos de coque podem ser obtidos:

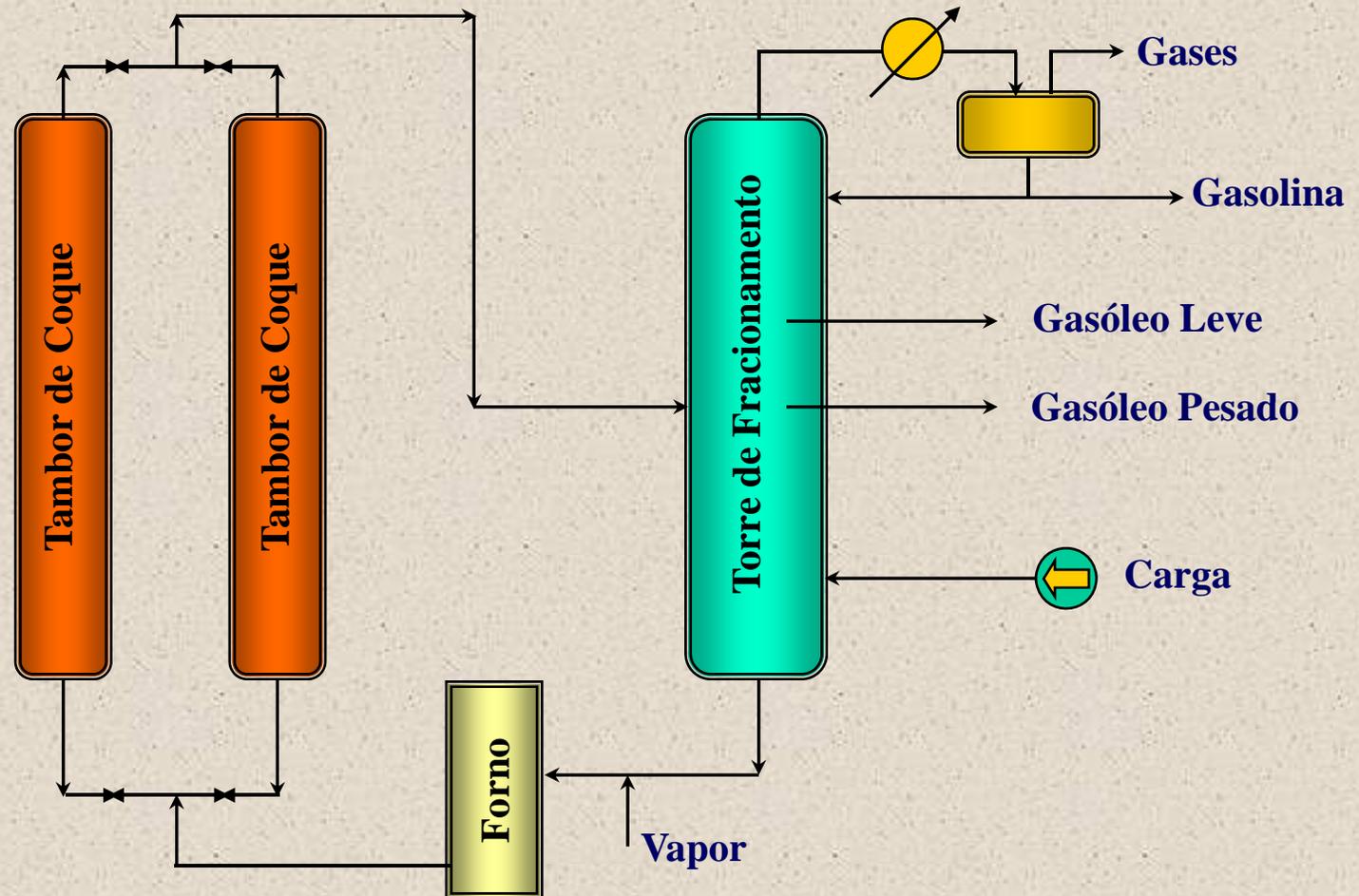
- ★ **Coque Esponja**: De mais baixa qualidade, apresenta poros muito pequenos e paredes espessas, não sendo útil na fabricação de eletrodos. Provém de cargas com elevado percentual de resinas e asfaltenos.
- ★ **Coque Favo-de-Mel**: De qualidade intermediária após calcinação e grafitização, tem poros em forma elipsoidal uniformemente distribuídos e unidirecionais, sendo utilizado na produção de anodos satisfatórios. Provém de cargas com baixos teores de resinas e asfaltenos.
- ★ **Coque Agulha**: De qualidade superior, possui poros finos, elípticos e unidirecionais, é o mais indicado para a fabricação de eletrodos. Provém de cargas muito aromáticas.





II.3.3 – COQUEAMENTO RETARDADO

- O projeto de uma unidade de coqueamento pode visar à produção máxima de determinado corte, segundo a aplicação correta de níveis de pressão, temperatura e reciclos.





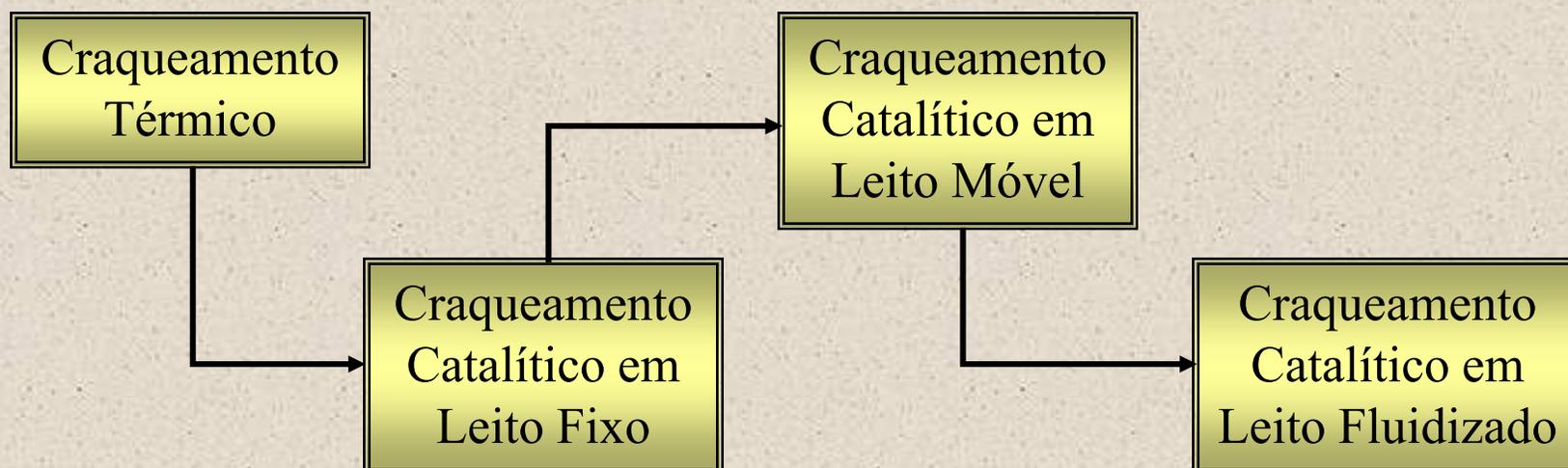
II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO (*FLUID CATALYTIC CRACKING - FCC*)

- O **craqueamento catalítico** é um processo químico de transformação de frações de petróleo pesadas em outras mais leves, através da quebra (*cracking*) das moléculas dos constituintes com a **utilização de catalisadores**.
- Sua carga é composta de uma **mistura de gasóleos de vácuo** produzidos na unidade de destilação. Pode-se usar ainda como carga adicional o **óleo desasfaltado** formado a partir do resíduo de vácuo, caso a refinaria possua uma unidade de desasfaltação a solvente.
- Quando submetido a condições bastantes severas de pressão e temperatura na presença do catalisador, o gasóleo de vácuo é decomposto em **várias frações mais leves**, produzindo gás combustível, gás liquefeito, gasolina (nafta), gasóleo leve (óleo leve ou diesel de craqueamento) e gasóleo pesado de craqueamento (óleo decantado ou óleo combustível).



II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- As reações produzem ainda **coque**, que se deposita no catalisador e é integralmente queimado na etapa de regeneração do catalisador, formando um gás de combustão de **alto valor energético** usado na geração de vapor d'água de alta pressão.
- É um processo de **grande versatilidade e alta rentabilidade**, que requer alto investimento, e destinado principalmente à obtenção de **gasolina de alta octanagem**, obtida na faixa de 50% a 60% em volume em relação à carga processada.
- Sua evolução envolveu as seguintes fases:



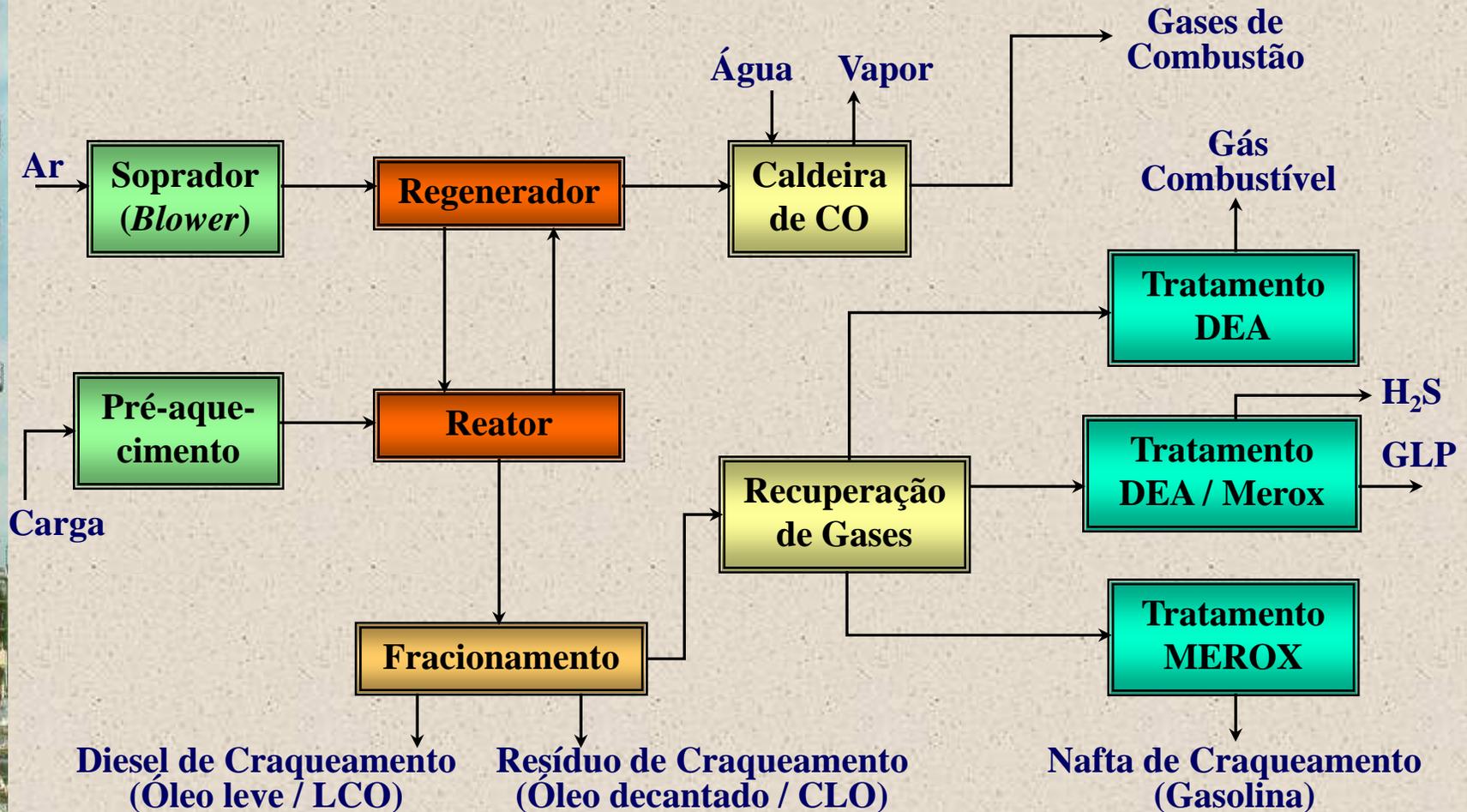


II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- Uma unidade de FCC é constituída das seguintes seções:
 - ★ **Seção de Reação ou Conversão**: Composta por equipamentos de reação e regeneração de catalisador para promoção das reações químicas do processo.
 - ★ **Seção de Fracionamento**: Promove a separação do efluente do reator em vários produtos, bem como recupera e recicla parte dos gasóleos não-convertidos.
 - ★ **Seção de Recuperação de Gases**: Promove a separação de frações leves convertidas: gasolina, GLP e gás combustível.
 - ★ **Seção de Tratamentos**: Promove o tratamento da gasolina, GLP e gás combustível para possibilitar sua comercialização ou transformação posterior em outros produtos, com uma sensível redução em seu teor de enxofre.

II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

➤ Diagrama de blocos do processo geral de craqueamento catalítico





II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- Algumas **limitações** são impostas à carga para craqueamento. No processo, algumas de suas características exercem maior influência, quais sejam:
- ★ **Faixa de Destilação**: Geralmente tratam-se cargas com faixa de destilação entre 340°C e 570°C.
 - ★ **Resíduo de Carbono**: Deve ser baixo, geralmente inferior a 1,5% em peso, a fim de minimizar a formação de coque.
 - ★ **Fator de Caracterização (K_{UOP})**: Determina o teor de parafinas da carga. Quanto mais parafínica for a carga, mais facilmente ela será craqueada, de forma que quanto maior o K_{UOP} (recomenda-se $K_{UOP} > 11,5$), menos severas serão as condições de operação da unidade.
 - ★ **Teor de Metais**: Para que a atividade e a seletividade do catalisador não sejam afetadas, o teor de metais da carga deve obedecer à seguinte recomendação $Fe + V + 10 (Ni + Cu) < 5$ ppm.

II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

➤ Principais variáveis do processo:

★ Variáveis Independentes:

- ⊛ Temperatura de reação, tomada no final do *Riser*, um tubo vertical de grande diâmetro por onde sobe a mistura de reagentes e catalisador;
- ⊛ Vazão de carga fresca, quantidade de matéria-prima a ser craqueada;
- ⊛ Temperatura da carga ao entrar no *Riser*;
- ⊛ Velocidade espacial, relação entre a vazão da carga total e a massa de catalisador em contato com a carga;
- ⊛ Atividade do inventário, medida da capacidade do catalisador em converter carga em produtos;
- ⊛ Vazão de reciclos, volume de produtos craqueados que voltam ao *Riser* (em desuso, atualmente).



II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

➤ Principais variáveis do processo:

★ Variáveis Dependentes:

- ❖ Relação Catalisador-Óleo, relação mássica entre a circulação de catalisador e a vazão de carga total. Quanto maior esta relação, mais severo será o processo;
- ❖ Temperatura de regeneração do catalisador durante a queima do coque;
- ❖ Vazão de ar para regeneração, necessário para manutenção da queima do coque;
- ❖ Conversão do processo, percentagem da carga fresca que é transformada em produtos mais leves.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{Carga Fresca} - (\text{LCO} + \text{CLO})}{\text{Carga Fresca}} \times 100$$

OBS: LCO + CLO = Gasóleos produzidos no fracionamento



II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- Podem-se trabalhar essas variáveis de modo a controlar o processo de *FCC* com o objetivo de produzir um determinado perfil de produtos. Por exemplo, com uma elevada relação catalisador-óleo, tem-se produção máxima de GLP. A tabela seguinte apresenta um exemplo de rendimentos médios no craqueamento catalítico.

Corrente	Máximo em GLP (% p/p)	Máximo em Gasolina (% p/p)
Carga Fresca	100,0	100,0
Gás Combustível	8,04	4,30
Gás Liquefeito	24,00	17,90
Gasolina (nafta)	44,21	53,70
Diesel de <i>FCC</i> (LCO)	10,25	11,70
Óleo Decantado (CLO)	6,70	6,00
Coque	6,80	6,40





II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- O **catalisador** empregado nesse processo é constituído por um pó muito fino de **alta área superficial**, à base de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). Ele tem as seguintes funções primordiais:
 - ★ Permitir que as reações químicas ocorram sob condições de pressão e temperatura bem mais baixas que aquelas do craqueamento térmico.
 - ★ Servir como agente de transporte do coque depositado em sua superfície para o regenerador, onde ocorre geração de calor através da queima do coque.
 - ★ Servir como agente de transferência de calor, da zona de combustão para a zona de aquecimento e vaporização da carga.

- Quando o catalisador é atravessado por uma corrente gasosa, como a carga vaporizada, seu comportamento se assemelha ao de um fluido (fluidização).



II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- Três formas de catalisador podem ser listadas: **baixa alumina**, contendo de 11% a 13% em Al_2O_3 ; **alta alumina**, com 25% em Al_2O_3 ; e **zeolítico**, de estrutura cristalina.
- Pesquisas contínuas buscam a constante modificação das estruturas zeolíticas, especialmente em termos de sua **seletividade**, com o objetivo de processar resíduos, reduzir a formação de coque, resistir ao envenenamento por metais e melhorar a octanagem da gasolina com a substituição do chumbo.
- O catalisador virgem tem **coloração branca** e apresenta atividade máxima, em função de não ter ainda atuado no processo. Com sua adição ao reator, o catalisador é gasto e coque é gerado, tornando-o **preto** devido ao teor de carbono impregnado de 1,0% a 1,2% em peso.

II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- Com a queima do coque, o catalisador é regenerado, assume uma coloração **cinza-claro** com teor de carbono de 0,1% a 0,5% e pode ser usado em novas reações.
- A fluidização tornou o processo de craqueamento muito mais eficaz nas refinarias, pois sua produção pode ser ajustada de acordo com as necessidades do mercado local, segundo um processo econômico, que promove a conversão de **frações residuais de baixo valor agregado em frações mais nobres**, como o GLP e a gasolina.
- Em função da extrema rapidez das reações, com tempo muito curto de contato entre reagentes e catalisador, não há equilíbrio termodinâmico no processo.



II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

➤ Principais reações do processo:

★ Craqueamento de parafinas:



★ Craqueamento de olefinas:



★ Craqueamento de naftênicos:



★ Craqueamento de aromáticos:



(Com $n = m + p$)





II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- Apesar de a formação de coque ser indesejável por desativar o catalisador, sua combustão na seção de regeneração constitui uma fonte valiosa de calor que supre os requisitos energéticos do processo. No entanto, durante sua queima, dois problemas podem acontecer:
 - ★ A situação de “*After-burning*” ocorre quando a taxa de queima de coque é superior à sua formação, com a elevação anormal da temperatura. Isto pode causar maior desgaste do material do regenerador, redução da vida útil dos equipamentos, sinterização do catalisador e turbilhonamento de gases com arraste excessivo de catalisador pelas chaminés. A temperatura máxima no regenerador é estabelecida em 730°C;
 - ★ A situação de “*Behind*” ocorre quando a taxa de formação de coque é superior à de sua combustão no regenerador, com aumento progressivo do teor de carbono no catalisador.

II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

➤ No processo, quatro tipos de coque podem ser gerados:

- ★ **O coque catalítico:** formado pelo próprio craqueamento de hidrocarbonetos na superfície do catalisador;
- ★ **O coque resíduo de carbono:** é formado em função da constituição química da carga, que pode conter compostos pesados;
- ★ **O coque contaminante:** formado pela ação catalítica de metais sobre a superfície do catalisador;
- ★ **O coque catalisador-óleo:** formado por hidrocarbonetos que ficam retidos na estrutura cristalina do catalisador e não são removidos durante a etapa de retificação.



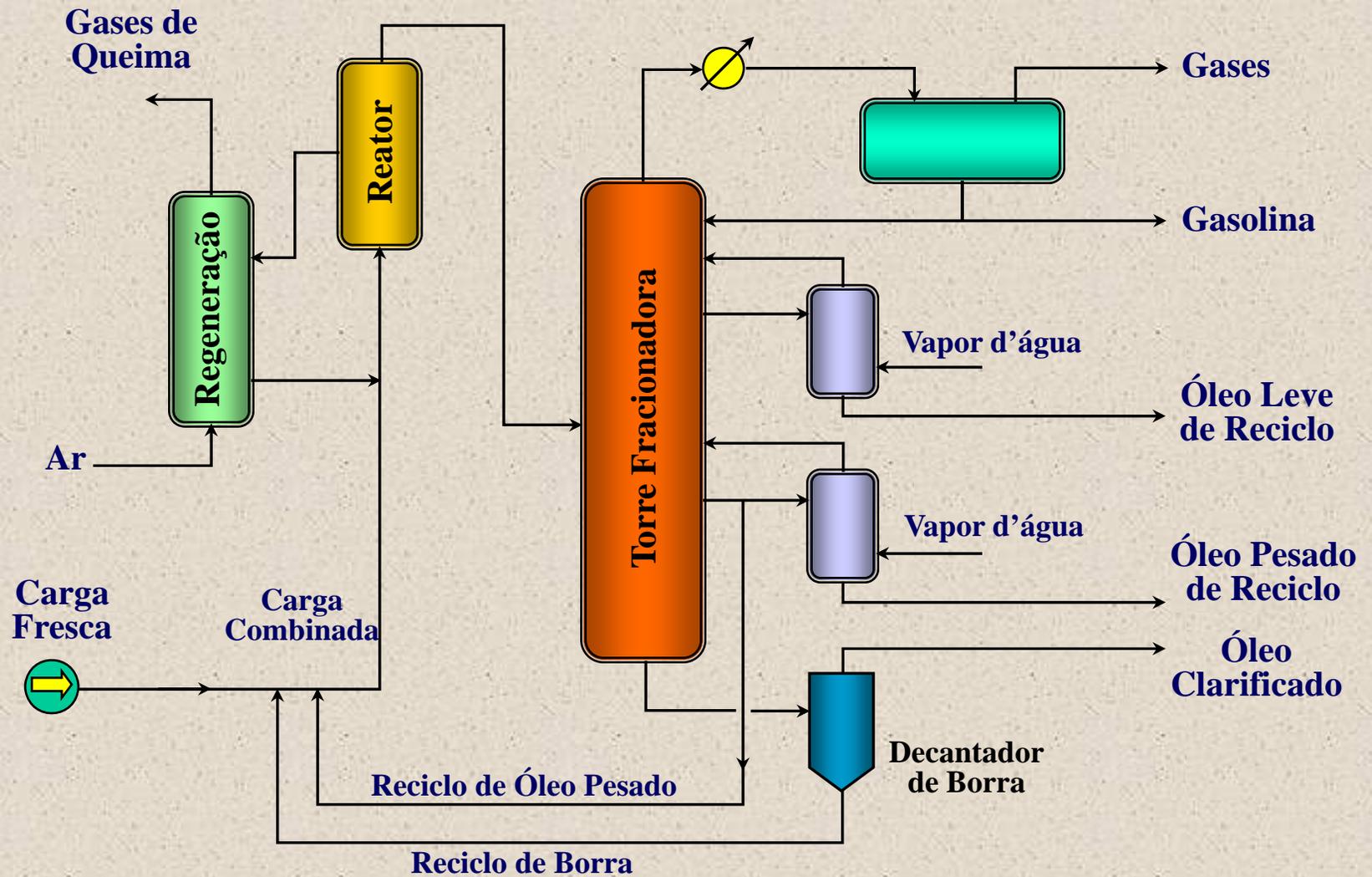
II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- As tendências recentes no desenvolvimento e operação de processos de craqueamento catalítico em refinarias envolve os **aspectos químico e mecânico**.
- ★ **Aspecto Químico:** as pesquisas com os catalisadores contemplam a manipulação de matrizes (caulim ou zeólitas) a fim de melhorar sua atividade e seletividade, como na obtenção de gasolina de melhor qualidade. Em função da presença crescente de contaminantes, também se busca a síntese de catalisadores cada vez mais resistentes;
- ★ **Aspecto Mecânico:** procura-se dar atenção às mudanças na engenharia e projeto das unidades, em função das propostas feitas pelo setor químico. Nesse caso, pode-se citar o uso de regeneradores distintos que trabalhem de acordo com o nível de contaminantes da carga, a realização da etapa de regeneração a baixa temperatura e a aceleração do processo de separação de catalisador e produtos.



II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

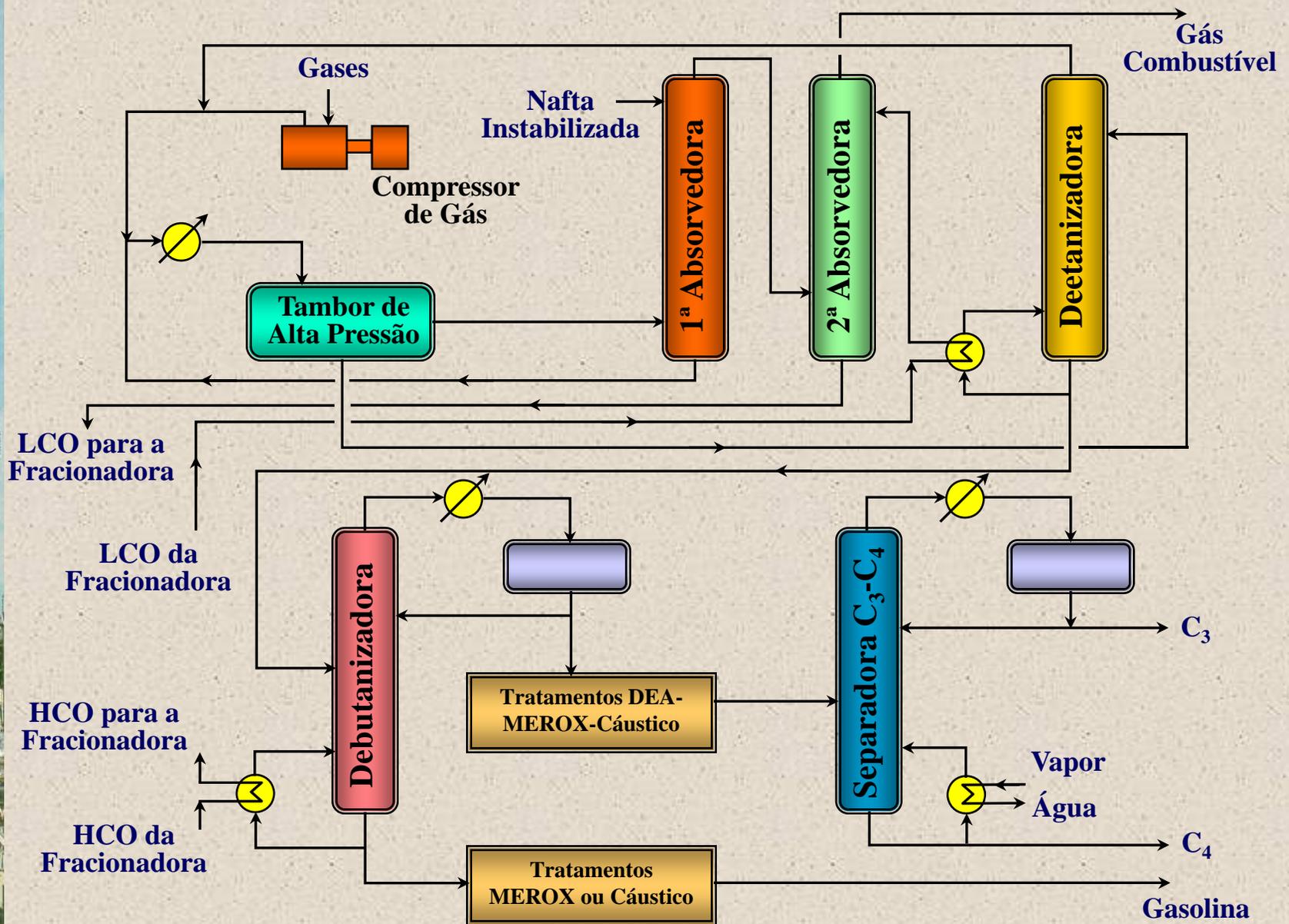
Seção de Conversão e Fracionamento





II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

Seção de Recuperação de Gases





II.3.5 – HIDROCRAQUEAMENTO CATALÍTICO (HYDROCATALYTIC CRACKING - HCC)

- O *HCC* é um processo de craqueamento catalítico realizado sob **pressões** parciais de **hidrogênio elevadas**, que consiste na quebra de moléculas existentes na carga de gasóleo por ação complementar de catalisadores e altas temperaturas e pressões.
- Em função da presença de grandes volumes de hidrogênio, **acontecem reações de hidrogenação** do material produzido simultaneamente às reações de decomposição.
- É um processo de grande versatilidade, pois pode operar com cargas contendo **cortes** que variam da **nafta ao gasóleo pesado**, ou mesmo **resíduos leves**, maximizando assim as frações desejadas na refinaria.
- Todas as impurezas são reduzidas ou eliminadas dos produtos.



II.3.5 – HIDROCRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- A presença de **hidrogênio** tem a finalidade de **reduzir** a deposição de coque sobre o catalisador, **hidrogenar** os **compostos aromáticos** polinucleados, facilitando sua decomposição e **hidrogenar olefinas e diolefinas** que se formam no processo de craqueamento, aumentando a estabilidade dos produtos finais.
- A aplicação das **severas condições** de temperatura e pressão ainda possibilita a **hidrogenação dos compostos de enxofre e nitrogênio**, eliminando-os dos produtos finais.
- Sua principal **desvantagem** reside na necessidade de implantar **equipamentos caros e de grande porte**, devido as condições drásticas do processo. Unidades de **geração de hidrogênio** e de **recuperação de enxofre** devem também estar presentes, de forma que elevado investimento deve ser feito na construção do sistema completo.



II.3.5 – HIDROCRAQUEAMENTO CATALÍTICO

➤ Vantagens do Processo:

- ★ Altos rendimentos em gasolina de boa octanagem e óleo diesel;
- ★ Produção de uma quantidade volumosa da fração GLP;
- ★ Melhor balanceamento na produção de gasolina e frações intermediárias destiladas;
- ★ Complementação ao *FCC*, com a conversão de cargas que não podem ser tratadas neste processo (resíduos de vácuo, gasóleos de reciclo, extratos aromáticos, dentre outras).



II.3.5 – HIDROCRAQUEAMENTO CATALÍTICO

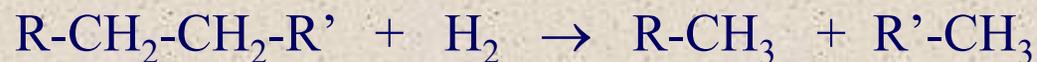
- Os **catalisadores** empregados em HCC devem apresentar características de **craqueamento e hidrogenação**. Na prática, utilizam-se catalisadores de **óxido de níquel-molibdênio** (NiO-MoO) ou **óxidos de níquel-tungstênio** (NiO-WO₃), sobre um suporte de **sílica-alumina** (SiO₂-Al₂O₃), que são passíveis de envenenamento por compostos heterocíclicos nitrogenados e metais.
- Os processos são semelhantes entre si, e podem funcionar com um ou dois estágios de reação, segundo a natureza da carga e o objetivo de produção. Assim, pode-se trabalhar visando à **maximização de cortes de GLP, gasolina, querosene de jato ou diesel**.



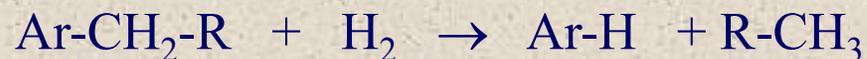
II.3.5 – HIDROCRaqueAMENTO CATALÍTICO

➤ Principais reações do processo:

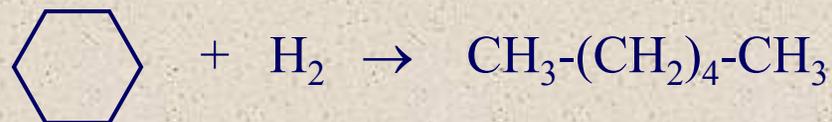
★ Hidrocraqueamento simples:



★ Hidrodessalquilação:



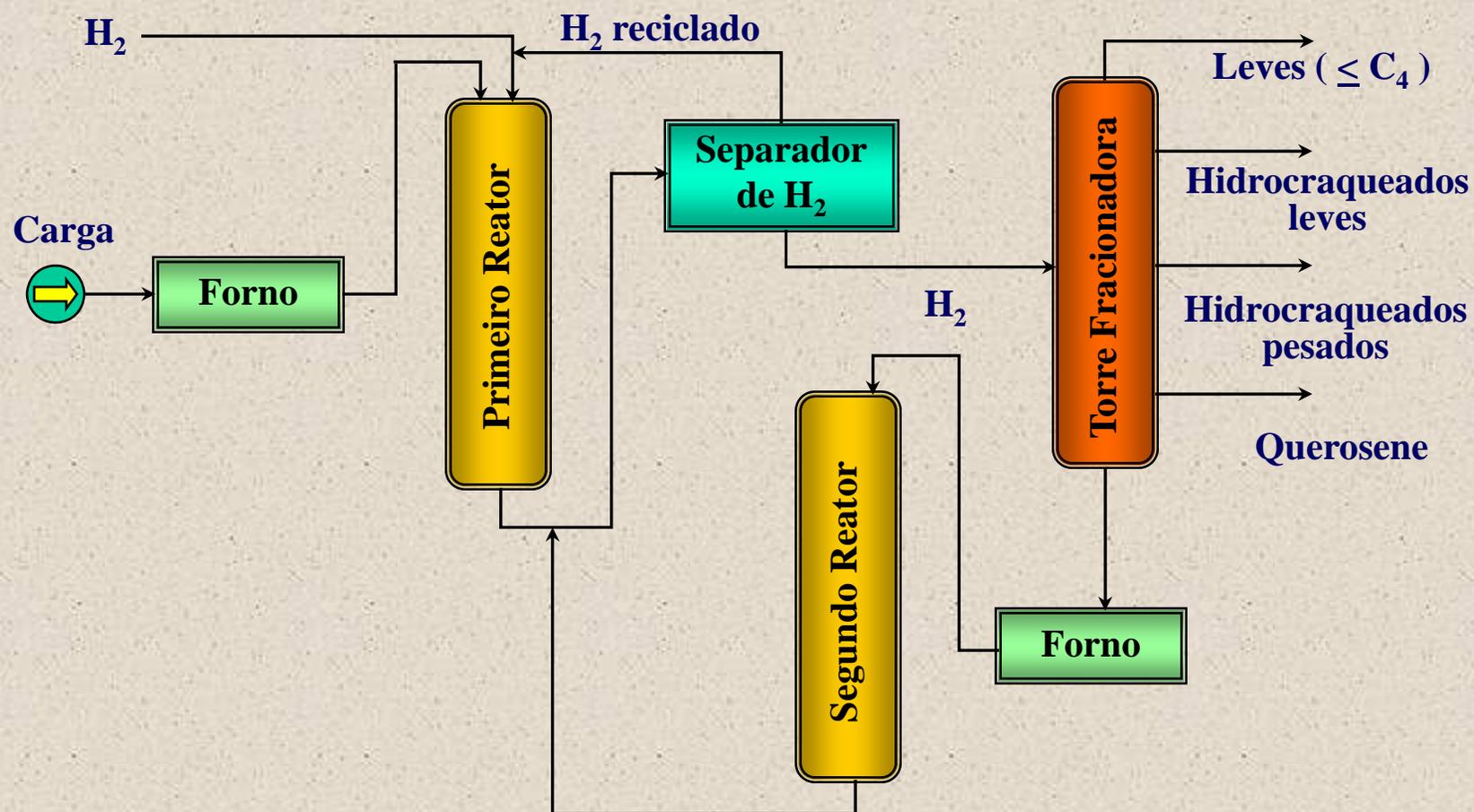
★ Isomerização e Abertura de anéis naftênicos:





II.3.5 – HIDROCRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- Atualmente, o **processo em duas etapas** é mais empregado, por permitir maior flexibilidade de cargas e proporcionar a produção de frações diversas de acordo com as necessidades de mercado.





II.3.6 – HIDROCRaqueamento Catalítico Brando (MILD HYDROCATALYTIC CRACKING - MHC)

- O *MHC* é uma variante do *HCC* operando em condições bem mais **suaves**, principalmente com **relação à pressão**.
- O processo é vantajoso por permitir a produção de grandes volumes de **óleo diesel** sem gerar grandes quantidades de **gasolina**, a partir de uma carga de **gasóleo convencional**. Assim, tem grande potencial de instalação no Brasil.
- Ainda é um processo de **elevado investimento**, sendo um pouco **mais barato que o *HCC***.



II.3.7 – ALQUILAÇÃO CATALÍTICA

- A **alquilação ou alcoilação catalítica** consiste na reação de adição de duas moléculas leves para a síntese de uma terceira de maior peso molecular, catalisada por um agente de forte caráter ácido.
- Com a obtenção de **cadeias ramificadas** a partir de **olefinas** leves, caracteriza-se por constituir a rota utilizada na produção de **gasolina de alta octanagem** a partir de componentes do GLP, utilizando como catalisador o HF ou o H_2SO_4 .
- O processo envolve a utilização de uma **isoparafina**, geralmente o isobutano, presente no **GLP**, combinada a **olefinas**, tais como o propeno, os butenos e pentenos. Obtém-se, assim, uma gasolina sintética especialmente empregada como combustível de aviação ou gasolina automotiva de **alta octanagem**.



II.3.7 – ALQUILAÇÃO CATALÍTICA

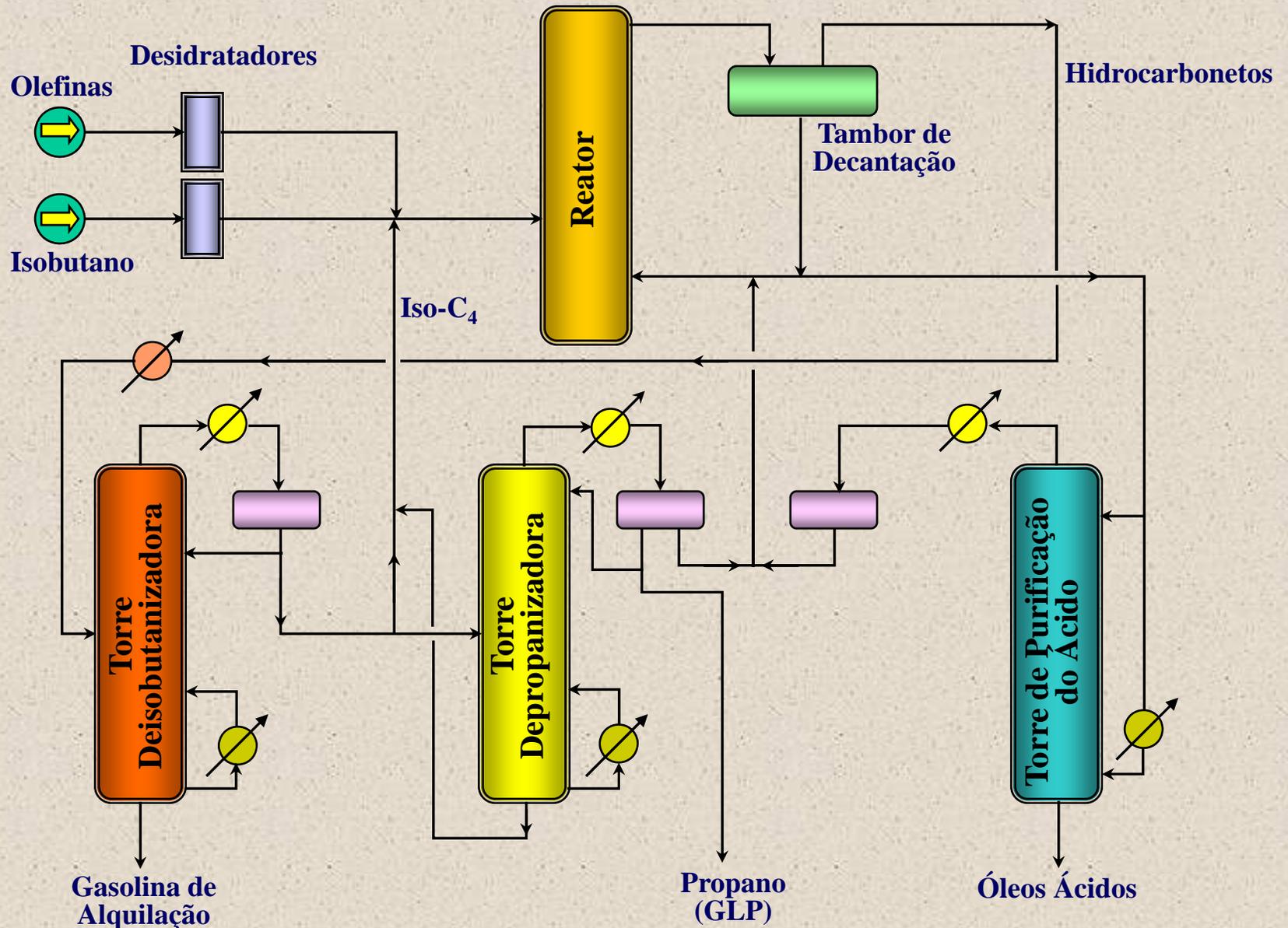
- Também são gerados **nafta pesada**, propano e n-butano de alta pureza como produção secundária.
- Permite a **síntese de compostos intermediários** de grande importância na indústria petroquímica, como o **etil-benzeno** (para produção de poliestireno), o **isopropil-benzeno** (para produzir fenol e acetona) e o **dodecil-benzeno** (matéria-prima de detergentes).
- Duas seções principais constituem a **unidade de alquilação**: a seção de **reação** e a seção de **recuperação** de reagentes e **purificação** do catalisador.

II.3.7 – ALQUILAÇÃO CATALÍTICA

- Algumas variáveis operacionais exercem efeito pronunciado no processo. São elas:
- ★ **Relação Isobutano / Olefinas**, mantida em um valor alto a fim de evitar polimerização das olefinas;
 - ★ **Temperatura de reação**, dependente do catalisador empregado: entre 5°C e 10°C para o H_2SO_4 , e entre 27°C e 38°C para o HF;
 - ★ **Tempo de reação**, dependente do tempo de residência da mistura formada pelo catalisador e hidrocarbonetos no interior do reator, da relação catalisador/hidrocarbonetos (mantida constante entre 1 e 2) e da eficiência da mistura;
 - ★ **Pressão de trabalho**, que influencia o desempenho dos catalisadores, apesar de não ser uma variável de processo propriamente dita.



II.3.7 – ALQUILAÇÃO CATALÍTICA





II.3.8 – REFORMA CATALÍTICA

- A **reformação** ou **reforma catalítica** tem como objetivo transformar a nafta rica em **hidrocarbonetos parafínicos em hidrocarbonetos aromáticos (nafta de reforma)**.
- Este **processo de aromatização** de compostos parafínicos e naftênicos visa primordialmente à produção de **gasolina de alta octanagem e produtos aromáticos leves (BTX's)** de elevada pureza para posterior utilização na indústria petroquímica.
- O **catalisador** empregado utiliza platina associada a um metal de transição nobre (**rênio, ródio ou germânio**), suportada em alumina.
- Durante o processo, uma mistura de hidrocarbonetos e hidrogênio é posta em contato com o catalisador a uma temperatura entre **470°C e 530°C** e uma pressão entre **10 e 40 kgf/cm²**.



II.3.8 – REFORMA CATALÍTICA

- O **reformado produzido** é rico em hidrocarbonetos aromáticos e isoparafínicos, mas GLP, gás combustível, hidrogênio e coque também são gerados como subprodutos.
- Três seções principais compõem uma unidade de reforma catalítica (URC):
 - ★ **Seção de Pré-tratamento**: Promove-se a proteção futura do catalisador de reforma contra impurezas presentes na carga (S, N, O, metais e olefinas), através de reações de seus compostos com hidrogênio. Estas reações são efetivadas pelo catalisador de pré-tratamento, compostos de óxidos de cobalto e molibdênio suportados em alumina, que retêm os metais em sua superfície. Os derivados de S, N e O e as impurezas voláteis são separados em uma torre retificadora, de onde se obtém a nafta pré-tratada.



II.3.8 – REFORMA CATALÍTICA

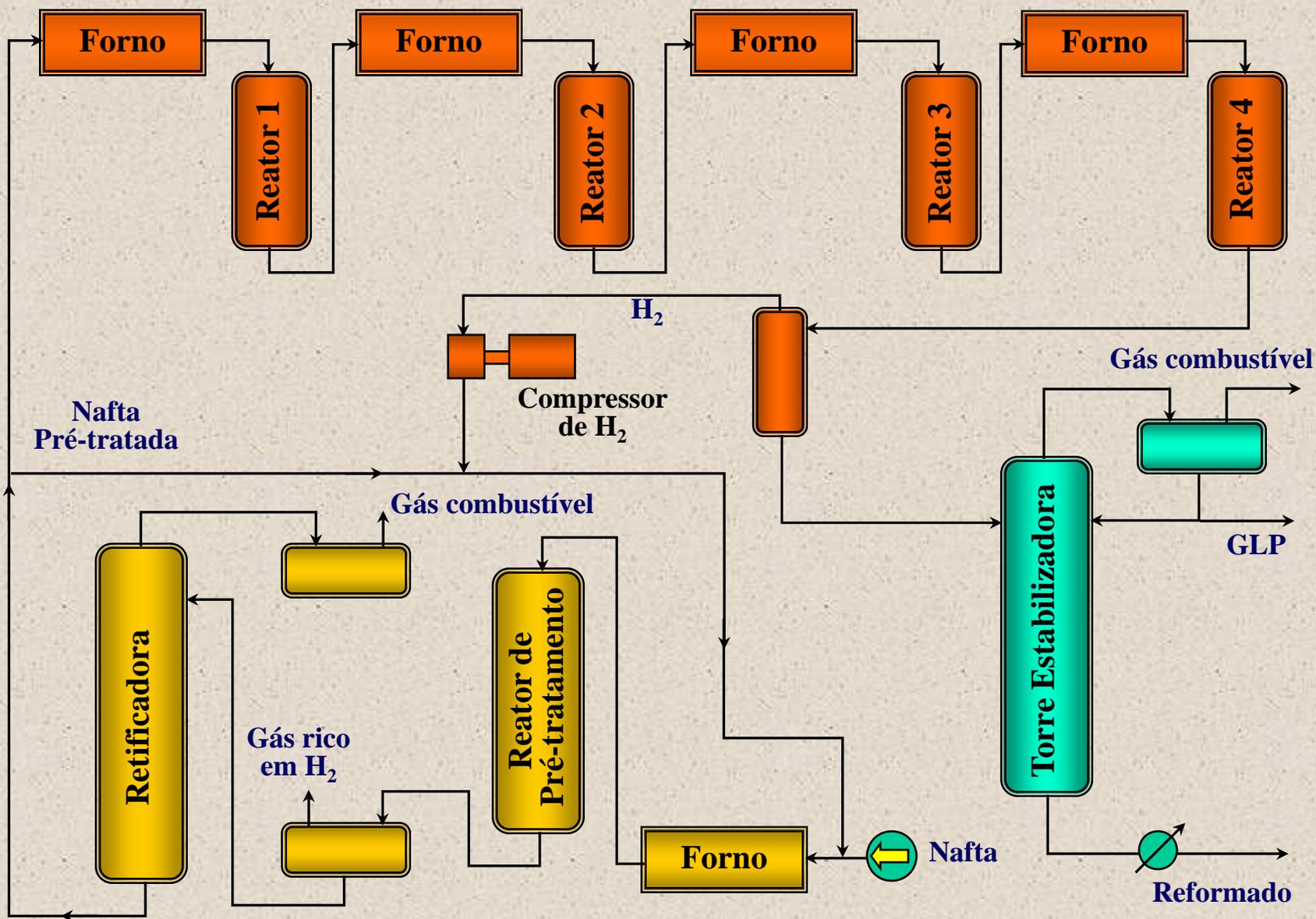
- ★ **Seção de Reformação:** A nafta pré-tratada recebe uma carga de hidrogênio e passa por uma bateria de fornos e reatores, onde se promovem diversas reações.
 - ❖ Desidrogenação de hidrocarbonetos naftênicos, muito rápida e fortemente exotérmica;
 - ❖ Isomerização de hidrocarbonetos naftênicos, menos rápida e ligeiramente exotérmica;
 - ❖ Desidrociclicização de hidrocarbonetos parafínicos, lenta e fortemente endotérmica;
 - ❖ Isomerização de hidrocarbonetos parafínicos, rápida e ligeiramente exotérmica;
 - ❖ Hidrocraqueamento de naftênicos, muito lenta e fortemente exotérmica;
 - ❖ Hidrocraqueamento de parafinas, lenta e muito exotérmica;
 - ❖ Reações de formação de coque.



II.3.8 – REFORMA CATALÍTICA

- ★ **Seção de Estabilização**: Promove o reciclo do gás hidrogênio ao processo e a separação das correntes gasosas leves, do GLP e do reformado catalítico.
- Com o andamento do processo, **coque** outros compostos são depositados sobre o **catalisador** de reforma, causando um **declínio** em seu desempenho. Nesse aspecto, a perda de atividade pode ser caracterizada das seguintes formas:
 - ★ **Perda temporária** com restauração posterior **sem regeneração**, causada por água e compostos de N e S;
 - ★ **Perda temporária** com restauração posterior **com regeneração**, causada por deposição de coque;
 - ★ **Perda permanente**, causada quando se tem alta concentração de enxofre e metais.

II.3.8 – REFORMA CATALÍTICA





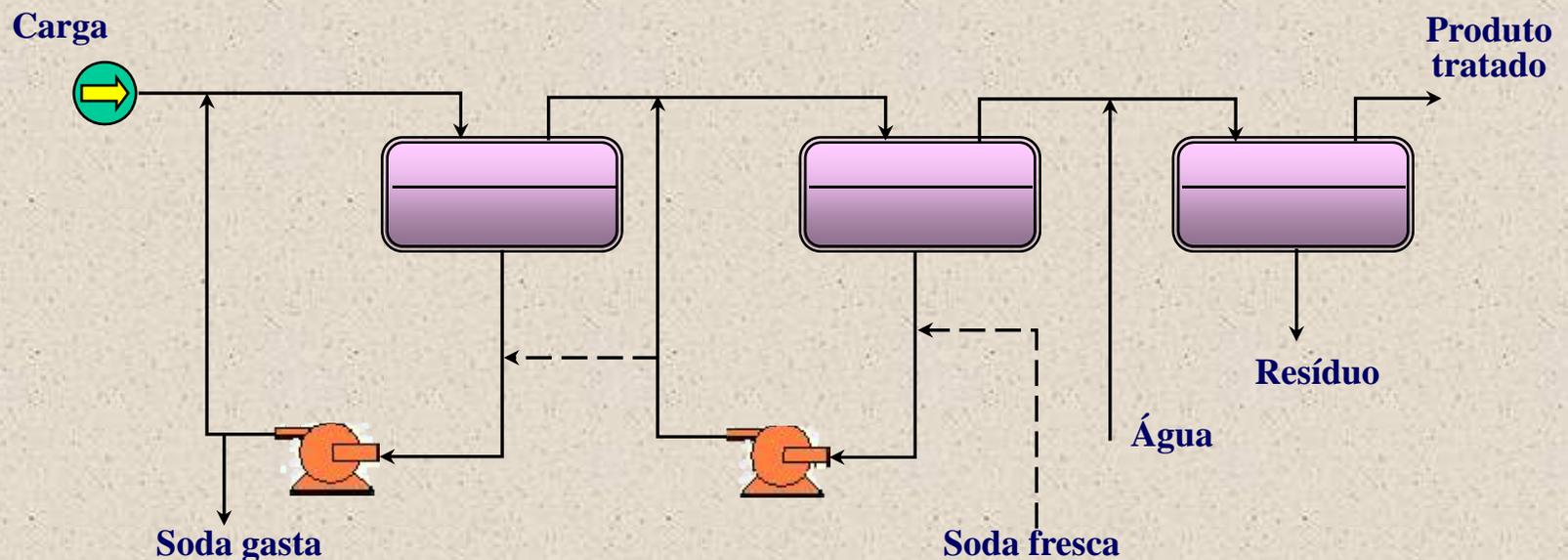
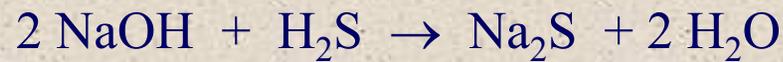
II.4 – PROCESSOS DE TRATAMENTO

II.4.1 – TRATAMENTO CÁUSTICO

- Consiste na utilização de solução aquosa de **NaOH** ou **KOH** para lavar uma determinada fração de petróleo. Dessa forma, é possível eliminar **compostos ácidos de enxofre**, tais como **H₂S** e mercaptanas (**R-SH**) de baixos pesos moleculares.
- Como carga, trabalha-se apenas com **frações leves**: gás combustível, GLP e naftas.
- Sua característica marcante é o **elevado consumo** de soda cáustica, causando um elevado custo operacional, mas o sistema de tratamento pode ser implantado a um investimento inferior a US\$ 1.000.000,00.

II.4.1 – TRATAMENTO CÁUSTICO

- As reações do processo, apresentadas abaixo, geram sais solúveis na solução de soda, que são retirados da fase hidrocarboneto em vasos decantadores.



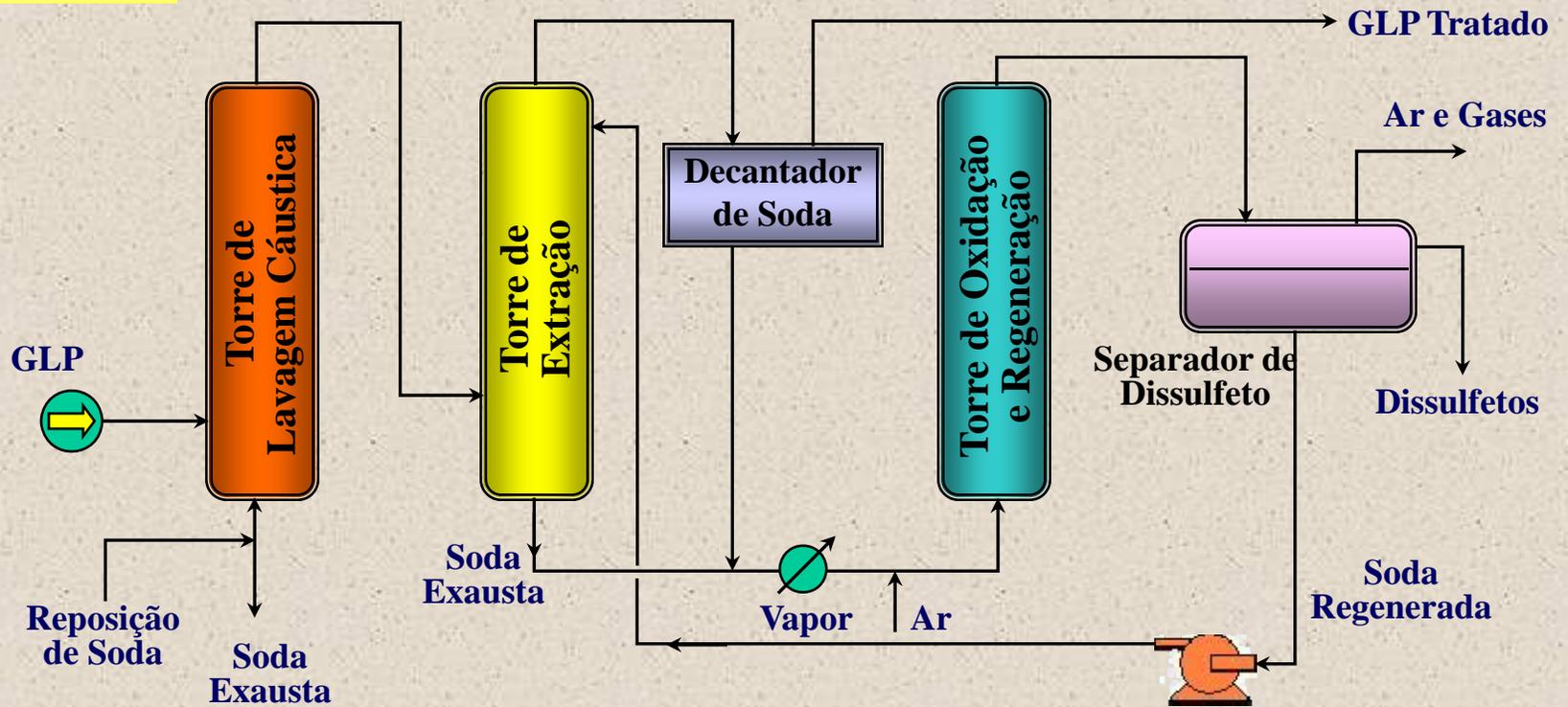


II.4.2 – TRATAMENTO *MEROX*

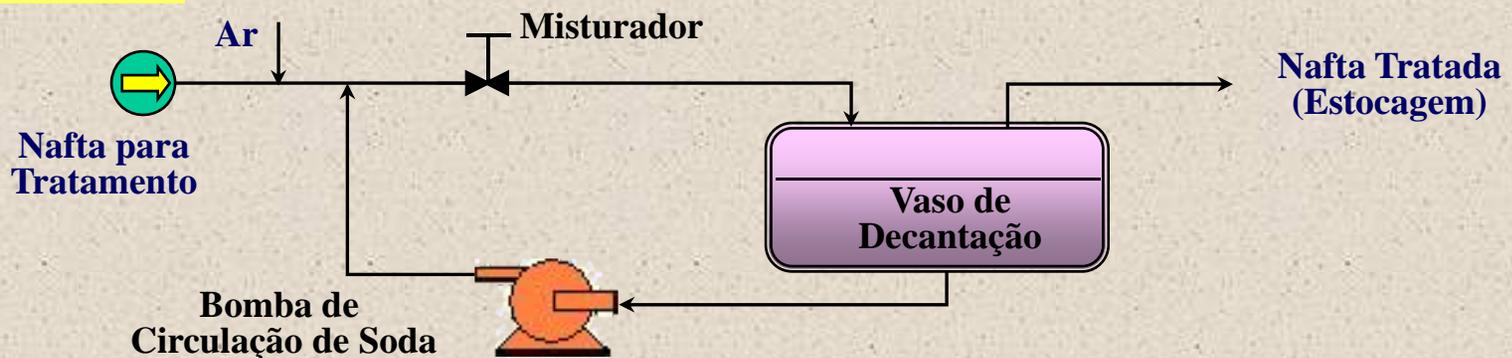
- Também conhecido como **tratamento cáustico regenerativo**, tem a vantagem de possibilitar a regeneração da soda cáustica consumida no processo, reduzindo consideravelmente seu custo operacional.
- Permite a produção de **dissulfetos**, podendo ser operado como processo de dessulfurização ou adoçamento.
- Pode ser aplicado a **frações leves** (GLP e nafta) e **intermediárias** (querosene e diesel).
- Utiliza um **catalisador organometálico** (ftalocianina de cobalto) em leito fixo ou dissolvido na solução cáustica, de forma a extrair as mercaptanas dos derivados e oxidá-las a dissulfetos.

II.4.2 – TRATAMENTO MEROX

Para o GLP



Para a Nafta



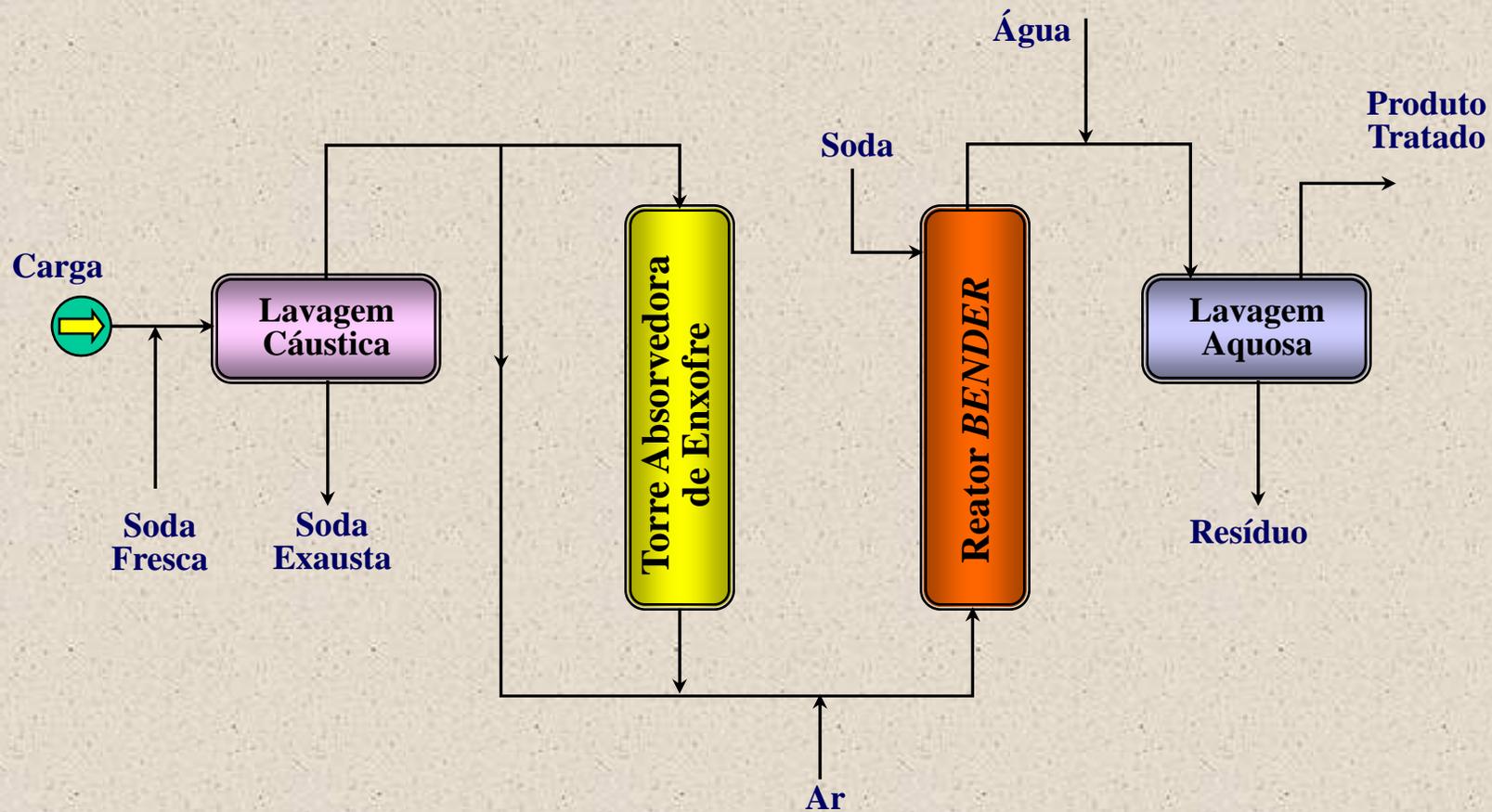


II.4.3 – TRATAMENTO *BENDER*

- O tratamento *Bender* é essencialmente um processo de adoçamento para **redução de corrosividade**, desenvolvido com o objetivo de melhorar a qualidade do querosene de aviação e aplicável a frações intermediárias do petróleo.
- Consiste na **transformação** de mercaptanas corrosivas em dissulfetos menos agressivos, através de oxidação catalítica em leito fixo em meio alcalino, com catalisador à base de óxido de chumbo convertido a sulfeto (PbS) na própria unidade.
- Não é eficiente para compostos nitrogenados, e atualmente é pouco utilizado.
- As reações do processo são as seguintes:



II.4.3 – TRATAMENTO *BENDER*

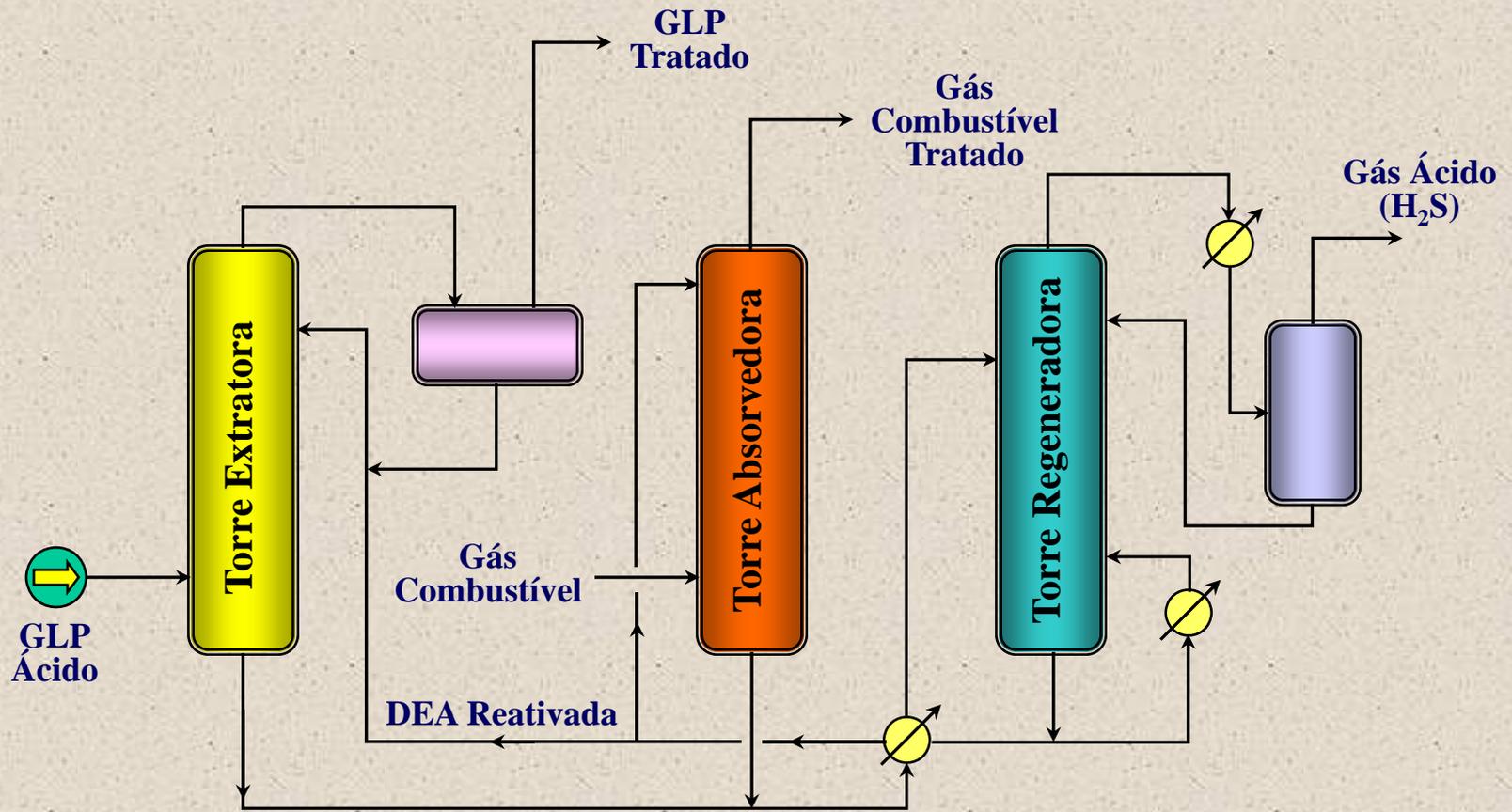




II.4.4 – TRATAMENTO DEA

- O tratamento **DEA** é um processo específico para **remoção de H_2S** de frações gasosas do petróleo, especialmente aquelas provenientes de unidades de craqueamento. Ele também remove CO_2 eventualmente encontrado na corrente gasosa.
- O processo é baseado na capacidade de soluções de **etanolaminas**, como a dietanolamina (**DEA**), de **solubilizar seletivamente a H_2S e o CO_2** .
- O tratamento é obrigatório em unidades de craqueamento catalítico em função do alto teor de H_2S presente no gás combustível gerado.
- A operação é realizada sob condições suaves de temperatura e pressão.
- A DEA apresenta grande capacidade de regeneração, e pode ser substituída por **MEA** (Monoetanolamina) em unidades cujas correntes não contenham sulfeto de carbonila (SCO).

II.4.4 – TRATAMIENTO DEA





II.4.5 – HIDROTRATAMENTO

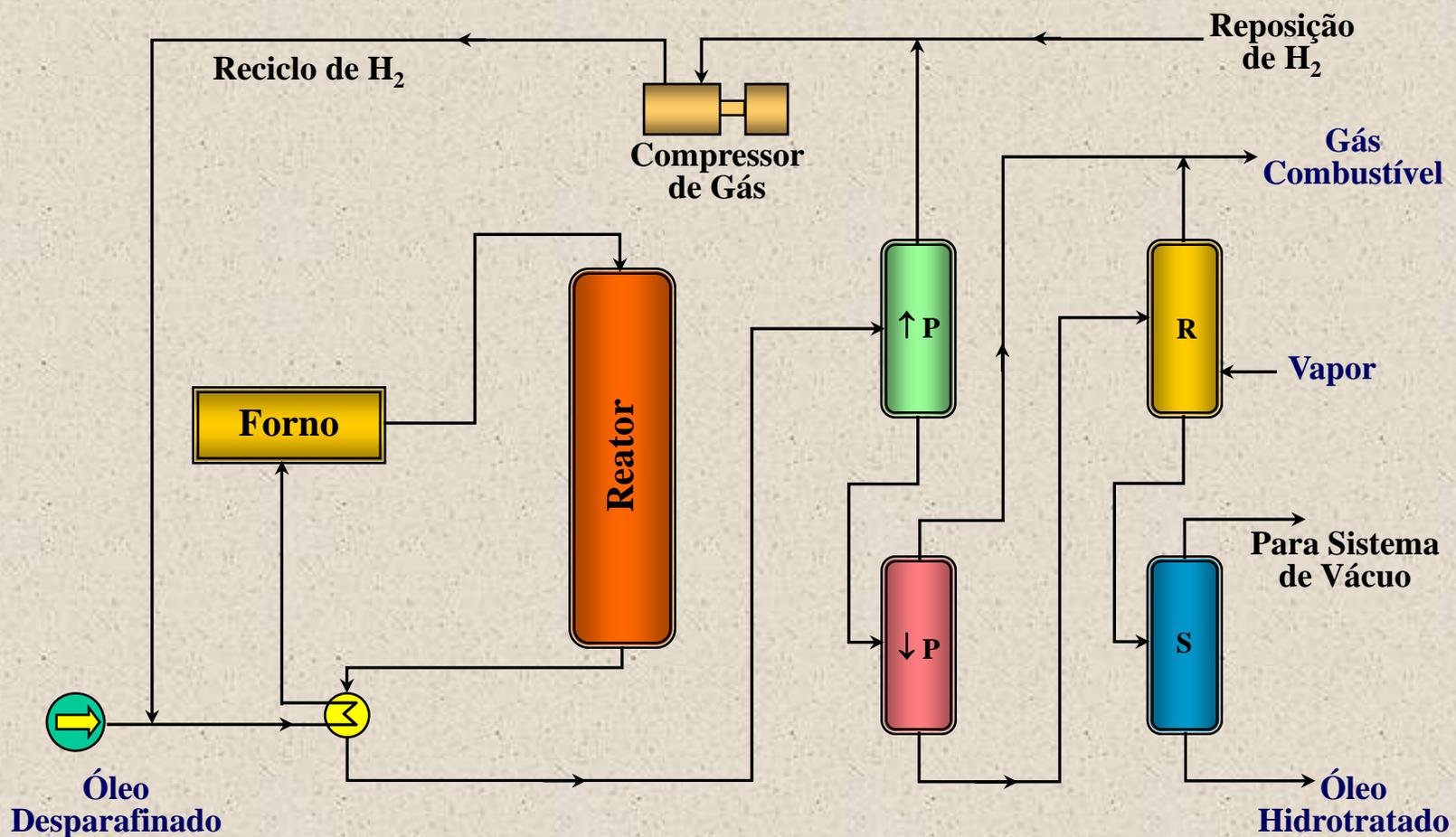
- O **hidrotratamento (HDT)** consiste na eliminação de contaminantes de cortes diversos de petróleo através de reações de hidrogenação na presença de um catalisador. Dentre as reações características do processo, citam-se as seguintes:
- ★ **Hidrodessulfurização (HDS):** Tratamento de mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofenos e benzotiofenos;
 - ★ **Hidrodesnitrogenação (HDN):** Tratamento de piridinas, quinoleínas, isoquinoleínas, pirróis, indóis e carbazóis, com liberação de NH_3 ;
 - ★ **Hidrodesoxigenação (HDO):** Tratamento de fenóis e ácidos carboxílicos, para inibir reações de oxidação posteriores;
 - ★ **Hidroesmetalização (HDM):** Tratamento de organometálicos, que causam desativação de catalisadores;
 - ★ **Hidrodesaromatização:** Saturação de compostos aromáticos, sob condições suaves de operação;
 - ★ **Hidrodesalogenação:** Remoção de cloretos;
 - ★ **Remoção de Olefinas:** Tratamento de naftas provenientes de processos de pirólise.



II.4.5 – HIDROTRATAMENTO

- Os **catalisadores** empregados no processo HDT possuem alta atividade e vida útil, sendo baseados principalmente em **óxidos ou sulfetos de Ni, Co, Mo, W ou Fe**. O suporte do catalisador, geralmente a alumina, não deve apresentar característica ácida, a fim de se evitarem, nesse caso, as indesejáveis reações de craqueamento.
- O processo HDT é descrito para óleos **lubrificantes básicos**, mas pode ser aplicado aos demais derivados após pequenas variações nas condições operacionais. As taxas de reação são afetadas especialmente pela pressão parcial de hidrogênio.

II.4.5 – HIDROTRATAMENTO



Flash a Alta e Baixa Pressão

Retificação (R) e Secagem a Vácuo (S)





II.5 – PROCESSOS AUXILIARES

II.5.1 – GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

- O **hidrogênio** é matéria-prima importante na indústria petroquímica, sendo usado por exemplo na síntese de amônia e metanol.
- Os processos de **hidrotratamento e hidrocraqueamento** das refinarias também **empregam hidrogênio em abundância**, e algumas o produzem nas unidades de reforma catalítica.
- No entanto, não sendo possível a síntese de H_2 em quantidades suficientes ao consumo, pode-se instalar uma unidade de geração de hidrogênio, operando segundo reações de oxidação parcial das frações pesadas ou de reforma das frações leves com vapor d'água.



II.5.1 – GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

- A **reforma com vapor** (*Steam reforming*), em particular, é a rota escolhida pela Petrobrás. Nela, hidrocarbonetos são rearranjados na presença de vapor e catalisadores, produzindo o **gás de síntese** (CO e H₂).
- Mais hidrogênio é posteriormente gerado através da reação do CO com excesso de vapor, após a absorção do CO₂ produzido em monoetanolamina (MEA).
- As reações envolvidas na reforma com vapor são as seguintes:





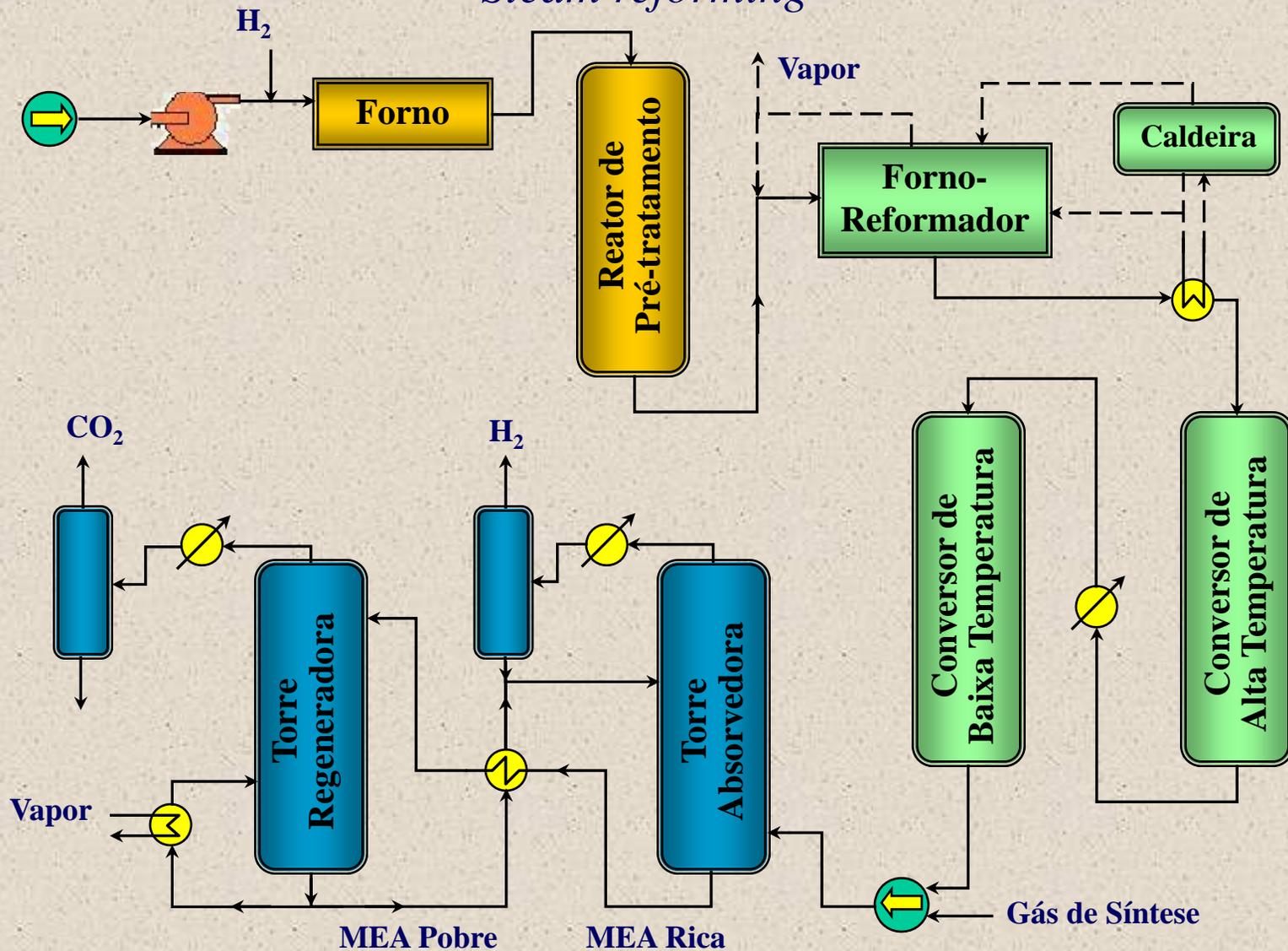
II.5.1 – GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

- Uma unidade de geração de hidrogênio *Steam reforming* é subdividida em três seções principais:
- ★ **Seção de Pré-tratamento:** Visa principalmente à remoção por hidrogenação de compostos de enxofre e cloro em um reator constituído de quatro leitos de catalisadores (ZnO; CoO-MoO₃ e alumina ativada);
 - ★ **Seção de Reformação:** Opera com fornos e conversores de alta e baixa temperatura, para transformação do gás de síntese gerado; os catalisadores empregados são à base de NiO-K₂O, Fe₃O₄-Cr₂O₃ e CuO-ZnO);
 - ★ **Seção de Absorção de CO₂:** Promove a remoção do CO₂ através de absorção por MEA, produzindo correntes de H₂ com pureza superior a 95%.



II.5.1 – GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

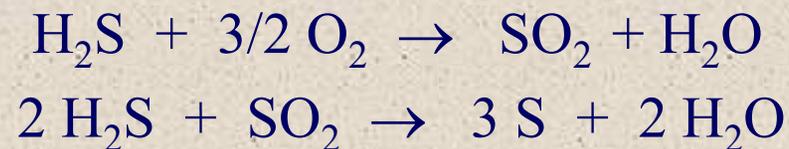
Steam reforming





II.5.2 – RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE

- A **unidade de recuperação de enxofre (URE)** utiliza como carga as correntes de gás ácido (**H₂S**) produzidas no tratamento DEA ou outras unidades, como as de hidrotreatamento, hidrocraqueamento, reforma catalítica e coqueamento retardado.
- As reações envolvidas consistem na **oxidação parcial do H₂S** através do processo Clauss, com produção de enxofre elementar, segundo as equações químicas abaixo:



- Na URE, mais de 93% do H₂S é recuperado como **enxofre líquido** de pureza superior a 99,8%.

II.5.2 – RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE

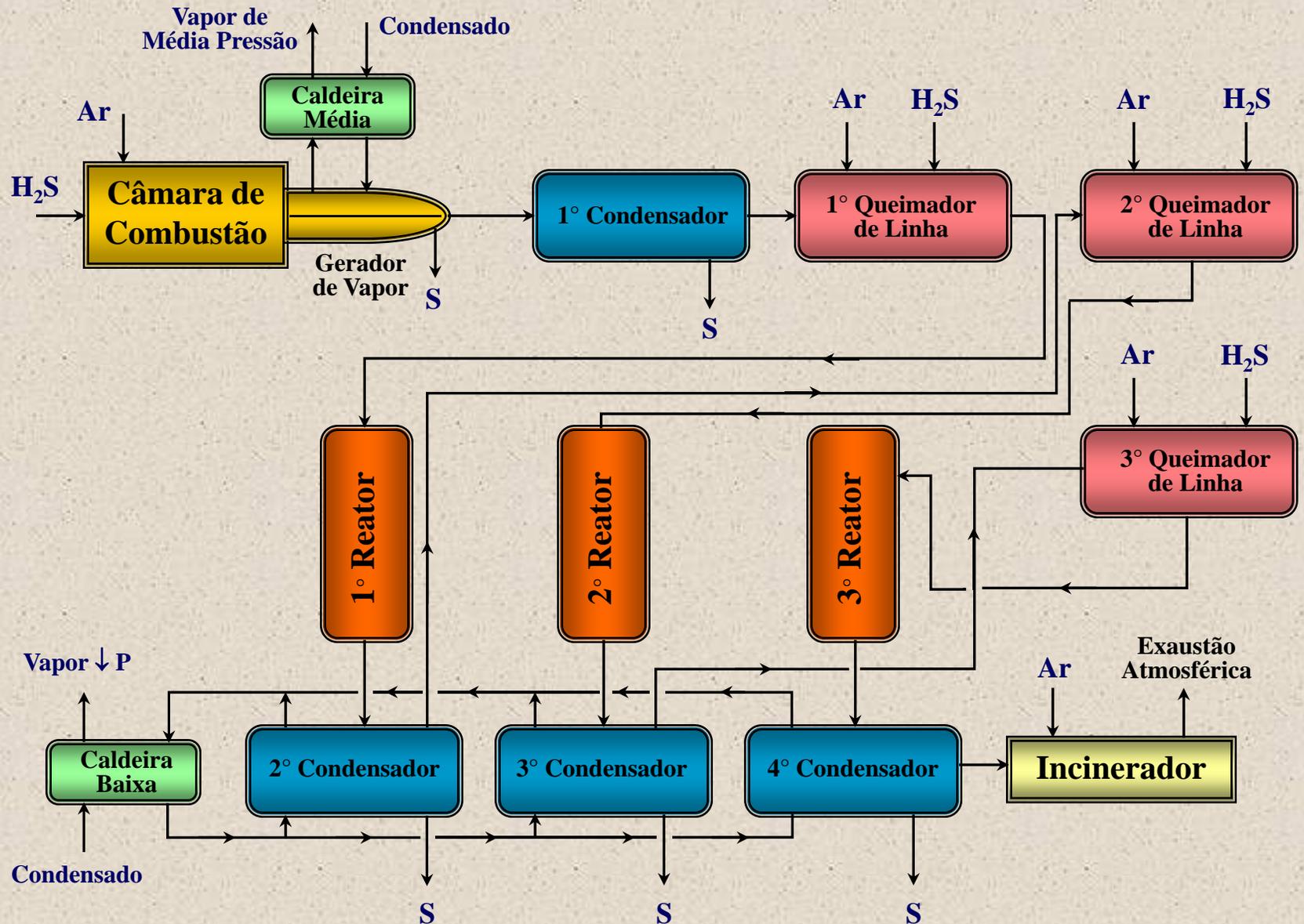
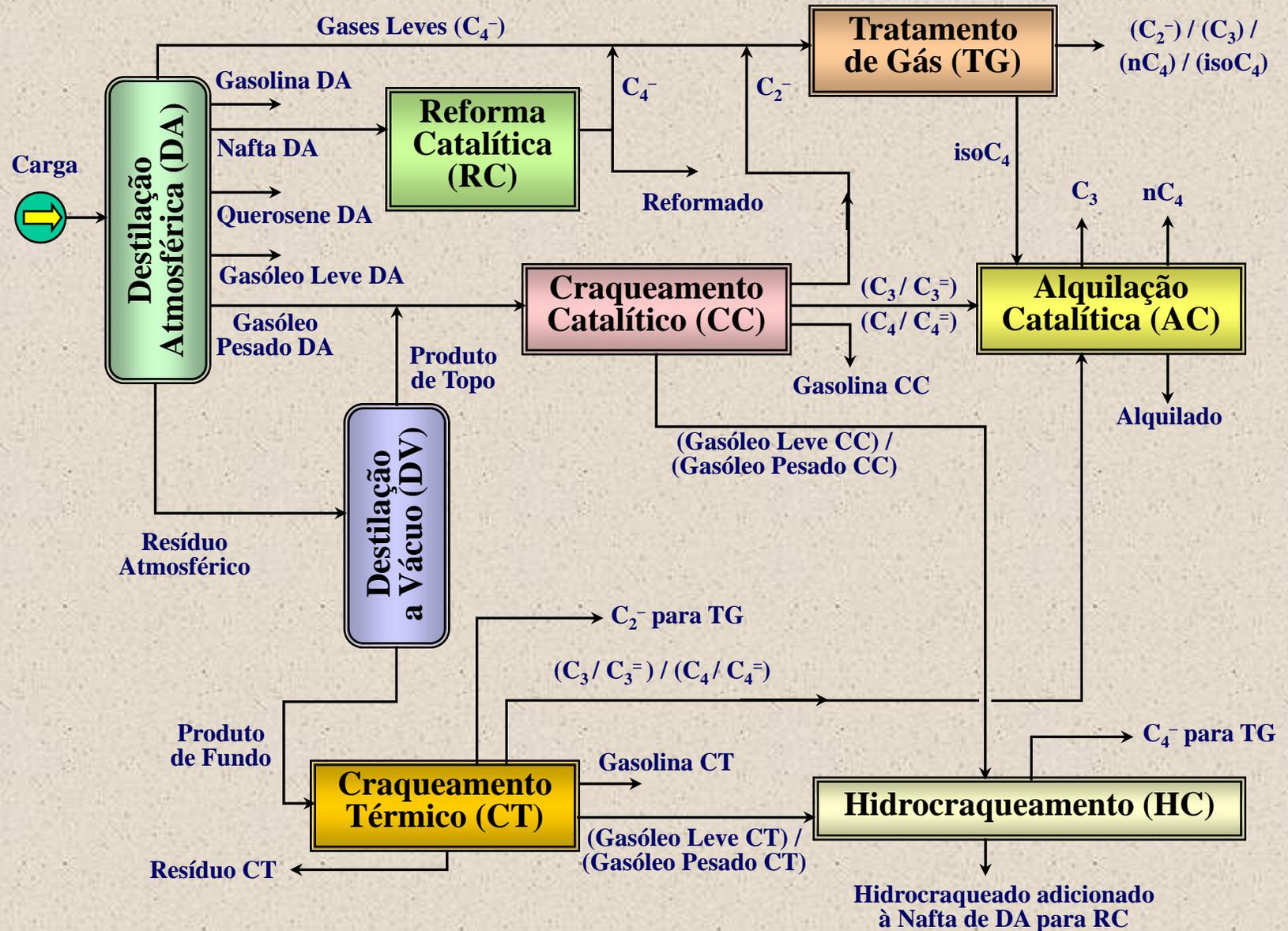




DIAGRAMA DE FLUXO DE UMA REFINARIA

Produtos entre () denotam correntes distintas





Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química



REFINO DE PETRÓLEO E PETROQUÍMICA

PETROQUÍMICA



III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

- A atividade petroquímica tem início em 1919, nos Estados Unidos, a partir dos trabalhos de pesquisa desenvolvidos durante a Primeira Guerra Mundial.
- Durante as décadas de 1920 e 1930, ocorreu o desenvolvimento de métodos de fabricação e uso de olefinas (eteno, propeno e buteno).
- Durante as décadas de 1940 e 1950, a atividade petroquímica foi bastante expandida, em função da Segunda Guerra Mundial, e a indústria de refino de petróleo sofreu grande desenvolvimento.
- A década de 1950 também estabelece o início da atividade petroquímica no Brasil.



III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

- A Petrobrás instala uma fábrica de fertilizantes em 1958, com a manipulação de amônia e nitratos.
- Em 1957, são instaladas a Companhia Brasileira de Estireno, para manipulação de estireno, e a Alba, para manipulação de metanol.
- A Petrobrás constrói também, na cidade de Cubatão, suas unidades de eteno, em 1958, e propeno, em 1959.
- Em 1958, a Companhia Petroquímica Brasileira começa suas atividades de processamento de negro de fumo, e a Union Carbide do Brasil inicia sua produção de polietileno.
- Em 1959, são instaladas a Petrocolor / Solvay, para produção de polietileno, e a Rhodia, para produção de acetona.



III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

- A Indústria Brasileira de Enxofre inicia, em 1960, sua linha de atividades envolvendo derivados de enxofre.
- O pólo petroquímico de São Paulo, o primeiro a ser implantado no país, está localizado nos municípios de Santo André e Mauá e não obedeceu ao planejamento logístico dos que o sucederam, em que as empresas de segunda geração foram instaladas nas proximidades de centrais de matérias-primas. Com o início da operação em 1972, este é o menor dos três pólos em termos de produção de eteno.
- Tal como já havia feito com outros setores considerados estratégicos, como a siderurgia e o petróleo, o Estado brasileiro criou um conjunto de instrumentos indutores do fortalecimento da presença nacional no desenvolvimento da petroquímica.

III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

- 
- Entre os instrumentos mais importantes, ressaltam-se os seguintes:
 - ★ Criação, em 1967, da Petrobrás Química S.A. (Petroquisa), uma *holding* da Petrobrás para este setor;
 - ★ Oferta de crédito subsidiado via Sistema BNDES; restrições às importações;
 - ★ Prática de preços atraentes para a nafta (principal matéria-prima da indústria).
 - O segundo e o terceiro pólos, localizados, respectivamente, em Camaçari (BA) e Triunfo (RS), utilizaram um modelo societário engenhoso, denominado *tripartite*.

III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO



- No modelo *tripartite*, o controle das empresas é compartilhado, em proporções iguais, pela Petroquisa, por um sócio privado nacional e por um sócio privado estrangeiro. Em ambos os casos, as empresas da área *downstream* têm o suprimento de matérias-primas garantido pelas centrais Copene (BA) e Copesul (RS).
- Com a implementação do Programa Nacional de Desestatização, acelerada na década de 1990, o modelo vitorioso até os anos 1980 começou a ser desmontado. Com isso, a Petroquisa foi obrigada a alienar a maior parte de suas participações societárias e perdeu o papel de planejadora e arquiteta da política industrial do setor petroquímico nacional.



III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

Constituição do Pólo Petroquímico de São Paulo: Empresas e Produtos (1/3)

- Bann: Produção de anilina.
- Basf: Produção de poliestireno expansivo e *látices*.
- Bayer: Produção de *látices* e anilina.
- Cabot: Produção de negro de fumo.
- Carbocloro Oxypar: Produção de plastificantes ftálicos e anidrido ftálico.
- CBE: Produção de estireno, etilbenzeno e poliestireno.
- Copebrás: Produção de negro de fumo.
- CPC: Produção de PVC.



III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

Constituição do Pólo Petroquímico de São Paulo: Empresas e Produtos (2/3)

- Denar: Produção de DDB.
- Dow Química: Produção de *látices* e poliestireno expansivo.
- Elekeiroz : Produção de anidrido maleico e anidrido ftálico.
- IQT: Produção de *látices*.
- OPP: Produção de PEBD.
- Oxiten: Produção de óxido de eteno, etilenoglicóis e éteres.
- Petroquímica União: Produção de eteno, propenos, butenos, butadieno, benzeno, tolueno, xilenos mistos, orto-xileno e resíduos aromáticos.
- Polibrasil: Produção de polipropileno.



III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

Constituição do Pólo Petroquímico de São Paulo:

Empresas e Produtos (3/3)

- Polibutenos: Produção de poliisobutenos.
- Proquigel: Produção de poliestireno e estireno.
- Resinor: Produção de poliestireno expansivo.
- Rhodia: Produção de fenol, acetona, bisfenol, sal Na, percloroetileno/tetraclorato de carbono e ácido adípico.
- Rhodiaco: Produção de ácido tereftálico purificado (PTA).
- Solvay: Produção de MVC, PVC, soda cáustica, cloro e PEAD.
- Union Carbide: Produção de PEBD.
- Unipar Divisão Química: Produção de tetrâmero de propeno, isotridecanol, noneno, isodecanol, cumeno e isoparafinas.



III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

Constituição do Pólo Petroquímico de Camaçari:

Empresas e Produtos (1/3)

- Acrinor: Produção de acrilonitrila.
- Basf: Produção de metilaminas, dimetilformamida, cloreto de trimetilamina e cloreto de colina.
- Carbonor: Produção de bicarbonato de sódio.
- CBP: Produção de MDI.
- Ciquine: Produção de anidrido ftálico, anidrido fumárico, n-butanol, isobutanol, octanol, DBP, DIB, DOP, maleato de butila e acrilatos.
- Copene: Produção de eteno, propenos, butadieno, benzeno, orto-xileno, para-xileno e tolueno.



III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

Constituição do Pólo Petroquímico de Camacari:

Empresas e Produtos (2/3)

- CPC: Produção de 1,2-DCE, MVC (BA/AL) e PVC (BA/AL).
- CQR / Triken: Produção de cloro e soda.
- Deten: Produção de LAB.
- Dow (Aratu): Produção de óxido de propeno e propilenoglicóis.
- EDN: Produção de estireno, etilbenzeno e poliestireno.
- Metanor/Copenor: Produção de metanol e formaldeído.
- Nitrocarbono/Propet: Produção de caprolactama, DMT, *nylon 6*, ciclohexano e ciclohexanona.



III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

Constituição do Pólo Petroquímico de Camaçari:

Empresas e Produtos (3/3)

- Oxiten: Produção de óxido de eteno, etilenoglicóis, éteres glicólicos e etanolaminas.
- Polialden: Produção de PEAD.
- Policarbonatos: Produção de policarbonato e cloreto de carbonila.
- Poliofelinas: Produção de PEAD e PEBD.
- Politeno: Produção de PEBD, EVA e polietileno linear/PEAD.
- Pronor: Produção de TDI.
- Química da Bahia: Produção de alquilaminas e etilenoaminas.



III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

Constituição do Pólo Petroquímico de Triunfo: Empresas e Produtos (1/1)

- Copesul: Produção de eteno, propenos, butadieno, benzeno, tolueno e xilenos.
- Ipiranga Petroquímica: Produção de PEAD.
- Nitriflex: Produção de EPDM e EPM.
- OPP: Produção de polipropileno.
- Petroflex: Produção de etilbenzeno e SBR.
- Petroquímica Triunfo: Produção de PEBD.
- Poliolefinas: Produção de PEBD.
- Oxiten: Produção de MEK.

III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

➤ Poucas unidades produtivas importantes situam-se fora dos pólos petroquímicos. Entre elas, destacam-se:

- ★ Braspol: Fabricante de polipropileno, no Rio de Janeiro;
- ★ Trikem: Originalmente conhecida como CPC, com uma unidade de PVC em Alagoas;
- ★ Hoechst: Produtora de polietileno tereftalato em São Paulo;
- ★ Petroflex: Localizada no Rio de Janeiro e em Pernambuco, produtora de borrachas SBR;
- ★ Nitriflex: Produtora de resinas e borrachas sintéticas, localizada no Rio de Janeiro.

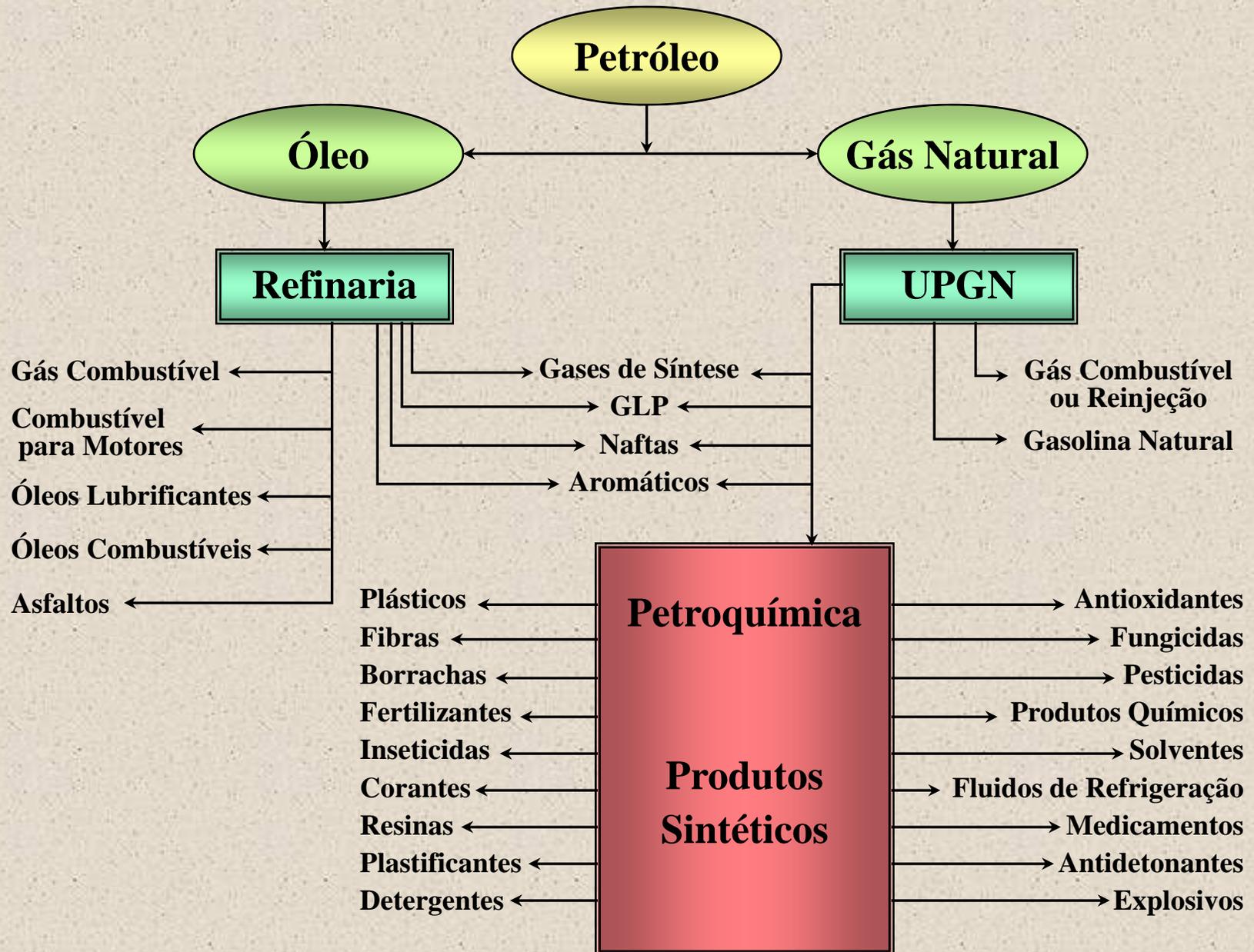




III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

- Perspectivas recentes de projetos de investimento no setor petroquímico envolvem duas iniciativas de grande porte, a saber:
 - ★ Complexo Gás-Químico do Rio De Janeiro: O projeto está dimensionado para uma produção de 500.000 ton/ano de eteno, usando o gás natural da Bacia de Campos como matéria-prima, e a integração *downstream* com uma unidade produtora de vários tipos de polietileno. A Petrobrás participa com 30% do capital da Rio Eteno (empresa que produzirá o eteno), cabendo à iniciativa privada os 70% restantes e a totalidade do capital da Rio Polímeros (empresa que produzirá os polietilenos). O projeto envolve investimentos de cerca de US\$ 800 milhões.
 - ★ Pólo Petroquímico de Paulínia: Segundo pólo do Estado de São Paulo, utilizará correntes processadas pela Replan, a maior refinaria do país, com a implantação de fábricas de polietileno, polipropileno, oxoalcoóis, ácido acrílico e acrilatos. Há ainda a possibilidade de se instalar uma unidade para produção de óxido de eteno. O pólo deverá mobilizar investimentos da ordem de US\$ 2 bilhões.

III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO





III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

- Três rotas principais definem o estudo dos produtos petroquímicos, envolvendo a manipulação de olefinas, compostos aromáticos e gás de síntese.
- O uso de olefinas merece destaque, sendo o eteno, o propeno e o butadieno as matérias-primas mais relevantes.
- Geralmente, altos investimentos são feitos em plantas que utilizam matérias-primas mais pesadas, as quais requerem craqueamento para obtenção dos produtos petroquímicos básicos.
- Assim, quando matérias-primas mais leves são empregadas, necessita-se de investimento menor. Por outro lado, uma maior variedade de co-produtos é obtida com a matéria-prima pesada.



III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

- Sabe-se que, quanto maior o peso da matéria-prima, mais fácil o craqueamento. Dessa forma, parafinas saturadas e alcanos são mais fáceis de serem quebradas.
- Com qualquer matéria-prima, no entanto, o craqueamento pode ser realizado com a finalidade de obter uma alta seletividade com produção máxima de olefinas e aromáticos e produção mínima de metano e hidrocarbonetos lineares com mais de cinco átomos de carbono.
- Enfim, os tipos de produtos petroquímicos gerados são influenciados pela natureza dos hidrocarbonetos, temperatura de reação e tempo de permanência na fornalha.
- Os produtos finais da indústria petroquímica, dessa forma, são agrupados como plásticos, elastômeros, fibras, fertilizantes, solventes ou especialidades.



III.1 – ETENO

- Também conhecido como etileno, é uma matéria-prima de baixo custo, amplamente disponível com alta pureza, e informalmente denominado de “Rei dos Petroquímicos”.
- Sua importância na indústria é decorrente de suas propriedades favoráveis e alguns aspectos econômicos, citando-se, por exemplo:
 - ★ Estrutura simples com alta reatividade;
 - ★ Composto relativamente barato;
 - ★ Facilmente produzido de qualquer fonte de hidrocarboneto através de craqueamento e com alto rendimento;
 - ★ Menos subprodutos gerados através da reação do etileno com outros compostos do que nas reações com outras olefinas (por exemplo, as reações com cloro, HCl, O₂ e H₂O). Produtos importantes são obtidos com alto rendimento e baixo custo.



III.1 – ETENO

- Através das reações do eteno, são produzidos 30% de todos os produtos petroquímicos, sendo o óxido de etileno e o dicloroetano os compostos mais importantes. Os derivados são usados como plásticos, anticongelantes, solventes, material de vestuário, etc.
- As reações possíveis incluem oxidação, carbonilação oxidativa, cloração, hidratação, alquilação, oligomerização e polimerização.
- Exemplos de aplicações dos compostos oriundos das reações do eteno incluem:
 - ★ Uso de óxido de etileno na síntese de diversos produtos químicos de importância comercial, como os etileno-glicóis, as etanolaminas e os alcoóis etoxilados;
 - ★ Uso de 1,2-dicloroetano, obtido da cloração direta do eteno, como matéria-prima para a formação do cloreto de vinila, que, através de polimerização, gera o PVC.



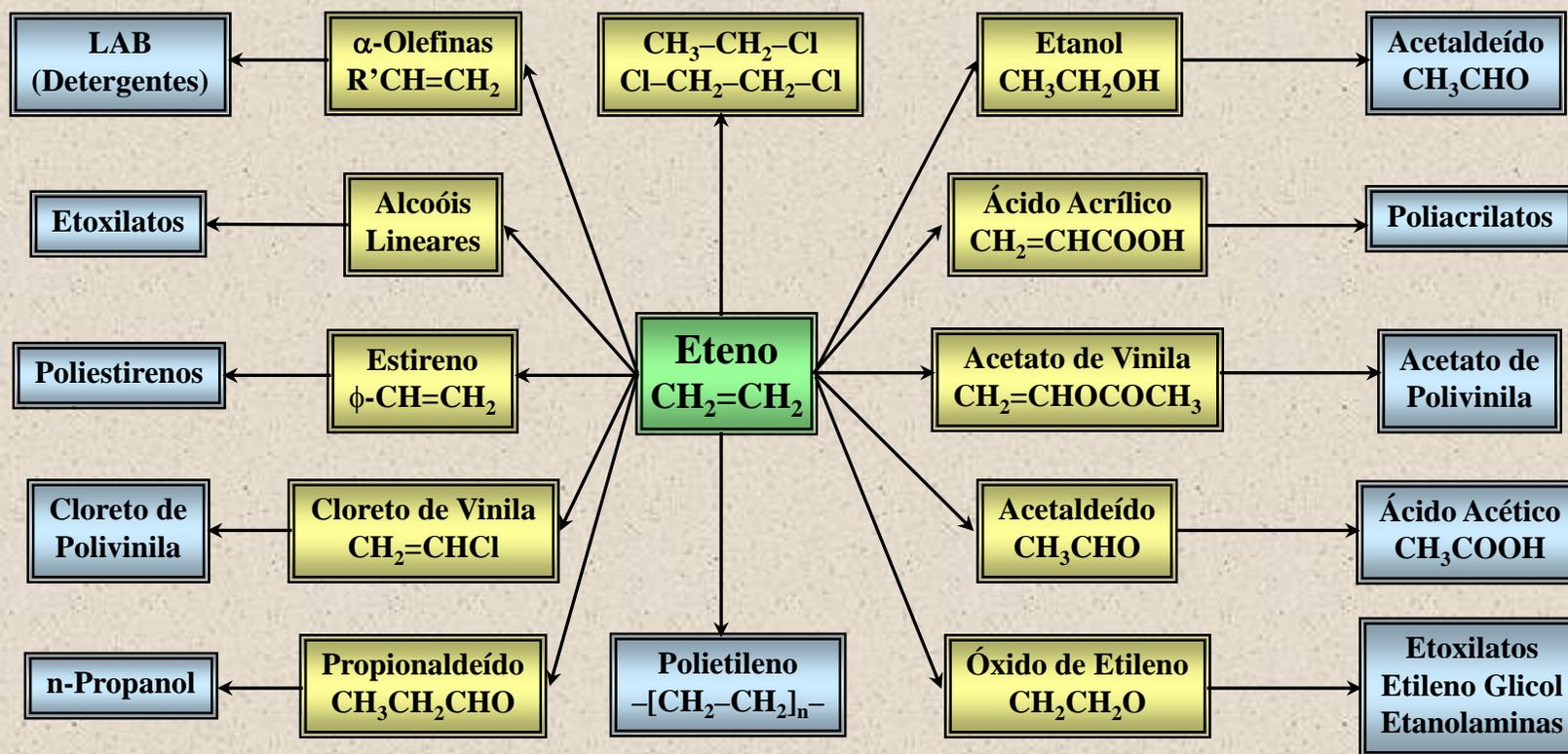
III.1 – ETENO

- ★ Utilização de etanolaminas em diferentes atividades industriais, como na recuperação de CO_2 e H_2S de gases, como inibidor de corrosão e na produção de detergentes. Em particular, as monoetanolaminas ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) são usados na fabricação de detergentes em pó, enquanto que dietanolaminas e trietanolaminas [$\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ e $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$] são empregadas como precursores de sabões para formulações de cosméticos;
- ★ Uso de etilbenzeno, produzido através da reação do eteno com o benzeno, como matéria-prima para síntese de estireno, o qual é usado para no preparo de poliestireno;
- ★ Através da reação do eteno com o ácido acético, ocorre a produção de acetato de vinila, que é utilizado para produzir acetato de polivinila e álcool polivinílico;
- ★ A reação com gás de síntese (CO e H_2) resulta no aldeído propiônico, que reage como oxigênio e fornece o ácido propiônico, utilizado como preservativo de cereais.



III.1 – ETENO

➤ O diagrama abaixo mostra a diversidade de aplicações dos produtos sintetizados através de reações com eteno.





III.2 – PROPENO

- Também conhecido como propileno, é a matéria-prima de maior importância na indústria petroquímica após o eteno, sendo por esse motivo denominado informalmente de “Príncipe dos Petroquímicos”.
- Trata-se de um subproduto, nunca o produto principal. Cerca de dois terços são obtidos nas refinarias e um terço no craqueamento da nafta e do etano.
- Suas reações são também muito diversificadas, incluindo:
 - ★ Oxidação, Cloração, Hidratação e Alquilação;
 - ★ Adição de ácidos orgânicos;
 - ★ Oxiacilação: Reação com ácido acético e oxigênio;
 - ★ Hidroformilação: Reação com CO e hidrogênio;
 - ★ Metátese ou Desproporcionamento Catalítica: Conversão do propeno a outras olefinas, de menor e maior peso molecular.



III.2 – PROPENO

- Exemplos de aplicações dos compostos oriundos das reações do propeno incluem:
- ★ Fabricação de plásticos e resinas a partir da acrilonitrila, obtida da reação do propeno com amônia e oxigênio;
 - ★ Tratamento de água com acrilamida, obtida da conversão do propeno;
 - ★ Produção de proteína concentrada de peixe, remoção de gelo, preparo de cosméticos, solventes para resinas, vernizes, gomas e óleos, a partir do isopropanol, obtido da hidratação do propeno;
 - ★ Produção de glicerol e propileno glicol, que gera espumas de poliuretano, resinas de poliéster, cosméticos, fluidos de freio, plastificantes, xaropes e detergentes, a partir do óxido de propileno, por sua vez obtido na reação do propeno com ácido hipocloroso e Ca(OH)_2 ou através de epoxidação.



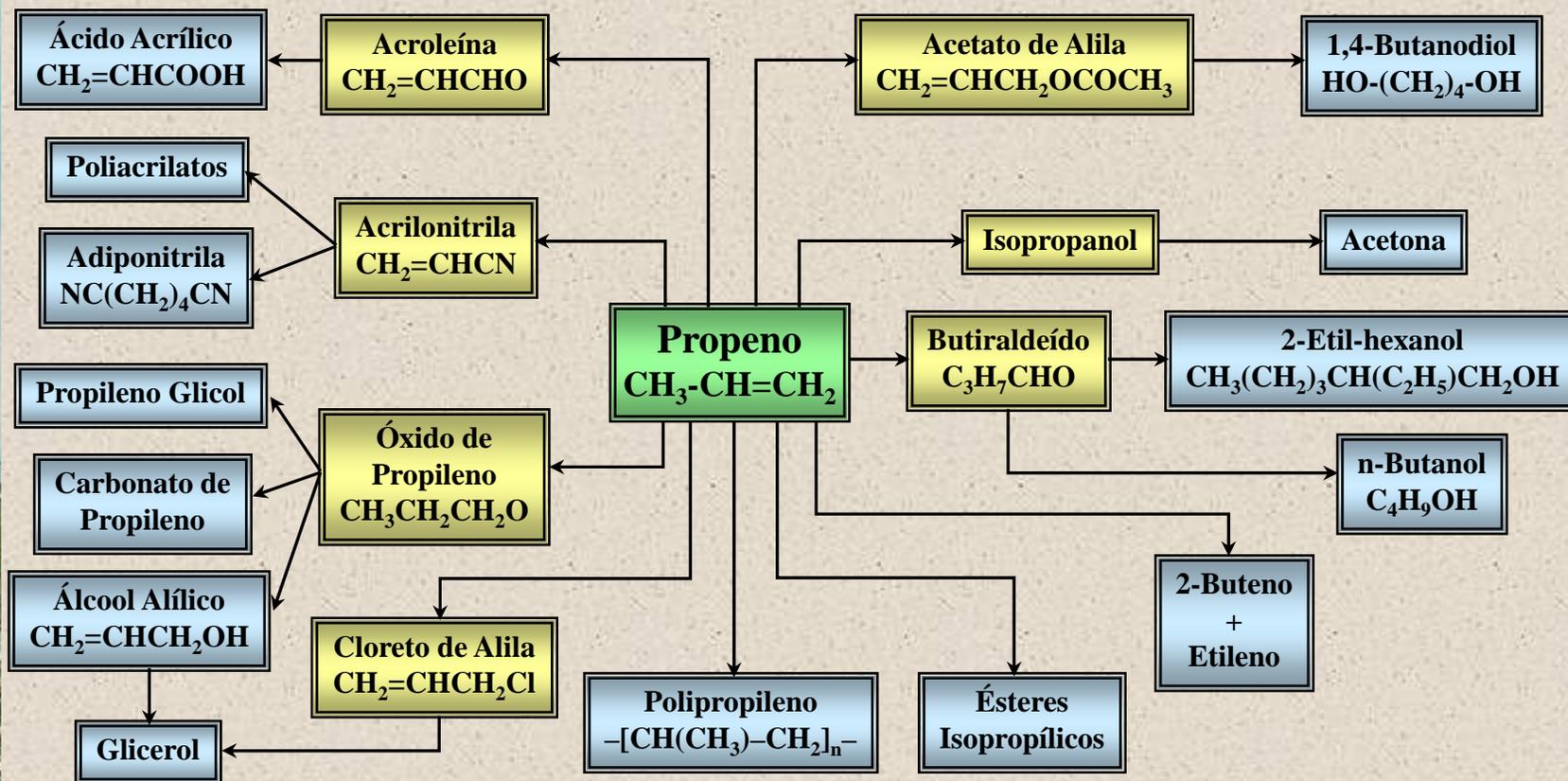
III.2 – PROPENO

- ★ Fabricação de resinas e plastificantes a partir do álcool alílico ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$) obtido da reação de isomerização catalítica do propeno;
- ★ Obtenção de etilacrilato, éster utilizado na produção de tintas de látex e acabamentos têxteis e de couro, a partir da acroleína ($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$), por sua vez obtida da oxidação catalítica do propeno com O_2 ou ar atmosférico;
- ★ Obtenção de solventes e aditivos de óleo lubrificante a partir de aldeídos butíricos e isobutíricos sintetizados pela reação do propeno com H_2 e CO .
- ★ Síntese de oleato de isopropanila, éster utilizado em lubrificantes e na produção de batom.



III.2 – PROPENO

- O diagrama abaixo mostra a diversidade de aplicações dos produtos sintetizados através de reações com propeno.





III.3 – BUTENOS E BUTADIENO

- Os butenos e o butadieno são obtidos como subprodutos dos processos de refino de petróleo e da produção do eteno, através de reações de craqueamento catalítico ou térmico.
- Apesar de servirem como matéria-prima para menos produtos químicos que aqueles gerados a partir do etileno ou propileno, os produtos obtidos dessas olefinas são importantes em volume, e incluem o metil-t-butil-éter, a adiponitrila, o 1,4-butanodiol e o polibutadieno, dentre outros.
- Na indústria, os butenos são mais usados em processos químicos que o butadieno, o qual é mais empregado na síntese de polímeros, especialmente na produção de borracha sintética.
- Dos n-butenos, obtém-se o 2-butanol, do qual se obtém a metiletilcetona, usada como solvente.



III.3 – BUTENOS E BUTADIENO

- Da oxidação dos butenos, obtém-se o anidrido maléico, um modificador das propriedades dos plásticos e de óleos secantes, e também intermediário para a síntese de inseticidas e regulador do crescimento de plantas.
- O óxido de buteno, produzido a partir da reação do buteno com o HOCl, é utilizado nas indústrias farmacêutica e agroquímica. Quando hidrolisado, fornece o butilenoglicol, que é utilizado na produção de plastificantes e na obtenção de produtos farmacêuticos, detergentes e defensivos agrícolas.
- O isobuteno ou isobutileno [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$] reage com o metanol ou etanol, produzindo metil-t-butil-éter (MTBE) ou etil-t-butil-éter (ETBE), compostos usados na gasolina em substituição ao chumbo tetraetila.



III.3 – BUTENOS E BUTADIENO

- O butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) é usado na obtenção do cloropeno [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$], que, quando polimerizado, fornece uma excelente borracha *neoprene* resistente a óleo e solventes.
- A partir do butadieno ou da sua reação com ácido adípico [$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$] e amônia, obtém-se a hexametilenodiamina [$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$], usada na fabricação de *Nylon 6/6*.
- Outras reações incluem a oxidação, hidratação, metátese, isomerização, dimerização, oligomerização, epoxidação e carbonilação das olefinas.

III.4 – AROMÁTICOS

- Os principais compostos aromáticos envolvidos na síntese de produtos petroquímicos são o benzeno, o tolueno e os xilenos (*BTX's*), obtidos principalmente nas unidades de reforma e craqueamento catalítico das refinarias.
- A reatividade dos compostos *BTX's*, que garante sua utilidade na indústria, está relacionada ao anel benzênico. De uma maneira geral, os compostos aromáticos são susceptíveis a reações de substituição eletrofílica.
- As reações possíveis abrangem alquilação ou desalquilação, cloração, nitração, oxidação, hidrogenação, metátese e carbonilação, que geram produtos principais ou intermediários, os quais podem sofrer reações semelhantes para síntese de outros produtos.





III.4 – AROMÁTICOS

- Apresentam-se, a seguir, alguns produtos derivados das reações dos compostos *BTX*'s e suas aplicações.
- ★ Etilbenzeno ($\phi\text{-C}_2\text{H}_5$), utilizado como solvente, em corantes e na produção de estireno ($\phi\text{-CH=CH}_2$), por sua vez matéria-prima para elastômeros, plásticos e resinas;
- ★ Cumeno [$\text{CH}_3\text{-CH}(\phi)\text{-CH}_3$], usado na obtenção do fenol ($\phi\text{-OH}$), por sua vez empregado no preparo de resinas epóxi e policarbonatos, ácido acetilsalicílico, plastificantes, herbicidas e aditivos de óleos lubrificante e gasolina;
- ★ Nitrobenzeno ($\phi\text{-NO}_2$), usado na síntese de anilina ($\phi\text{-NH}_2$), empregada na indústria farmacêutica, na fabricação de borracha e corantes e em materiais fotográficos;
- ★ Clorobenzeno ($\phi\text{-Cl}$), usado na produção de fenol, anilina, DDT e outros produtos agroquímicos;
- ★ Linear-alquíbenzenos, em especial, o dodecilbenzeno ($\phi\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$), matéria-prima na fabricação de detergentes biodegradáveis;



III.4 – AROMÁTICOS

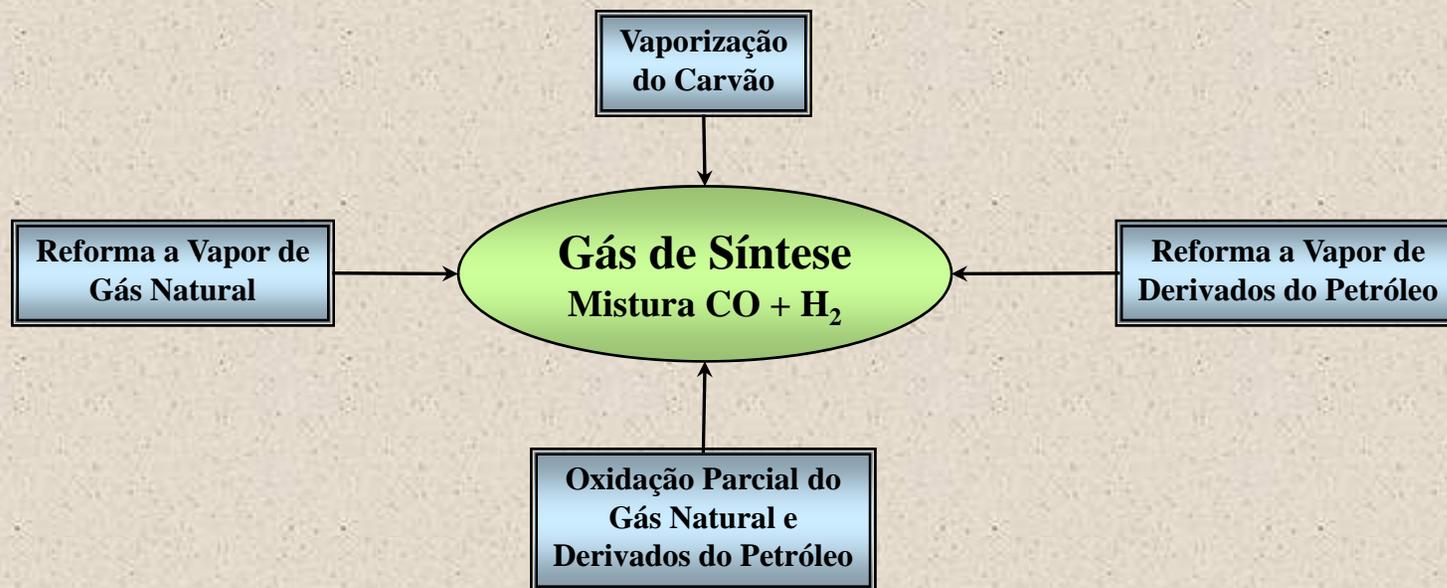
- ★ Ciclohexano, usado na fabricação de resinas e fibras de *Nylon*. Sua oxidação produz ácido adípico, que, juntamente com seus ésteres, é usado no preparo de *Nylon* 6/6;



- ★ Metilbenzenos (tolueno e xilenos): Podem ocorrer naturalmente na nafta e nas frações mais pesadas do petróleo, bem como estar presentes nas correntes dos processos de reforma catalítica e craqueamento da nafta para a produção de eteno.
- ★ Os metilbenzenos são úteis, por exemplo, na síntese de ácido benzóico ($\phi\text{-COOH}$), benzaldeído ($\phi\text{-CHO}$), cloreto de benzila ($\phi\text{-CH}_2\text{Cl}$), cianeto de benzila ($\phi\text{-CH}_2\text{CN}$) e ácido fenilacético ($\phi\text{-CH}_2\text{COOH}$).
- ★ A nitração do tolueno pode gerar dinitrotolueno e ortonitrotolueno, do qual pode-se sintetizar a toluidina. Dos xilenos, podem-se obter o anidrido ftálico, o ácido tereftálico e o dimetiltereftalato.

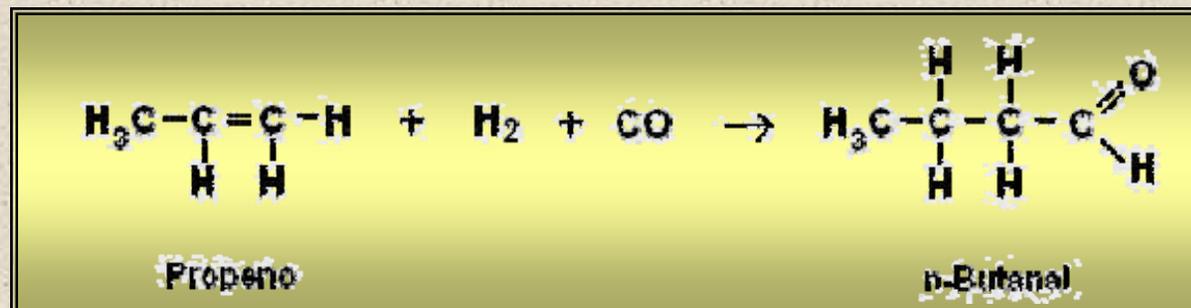
III.5 – GÁS DE SÍNTESE

- Produzido principalmente pela reforma a vapor do gás natural, o gás de síntese é um termo usado para misturas de H_2 e CO . A reforma é o processo de produção mais importante quando o metano é a fonte de carbono e hidrogênio. É obtido também a partir do esterco, do carvão e de resíduos de óleo cru.
- A proporção entre H_2 e CO na mistura é variável e depende do tipo de carga, do método de produção e do destino a ser dado ao gás.



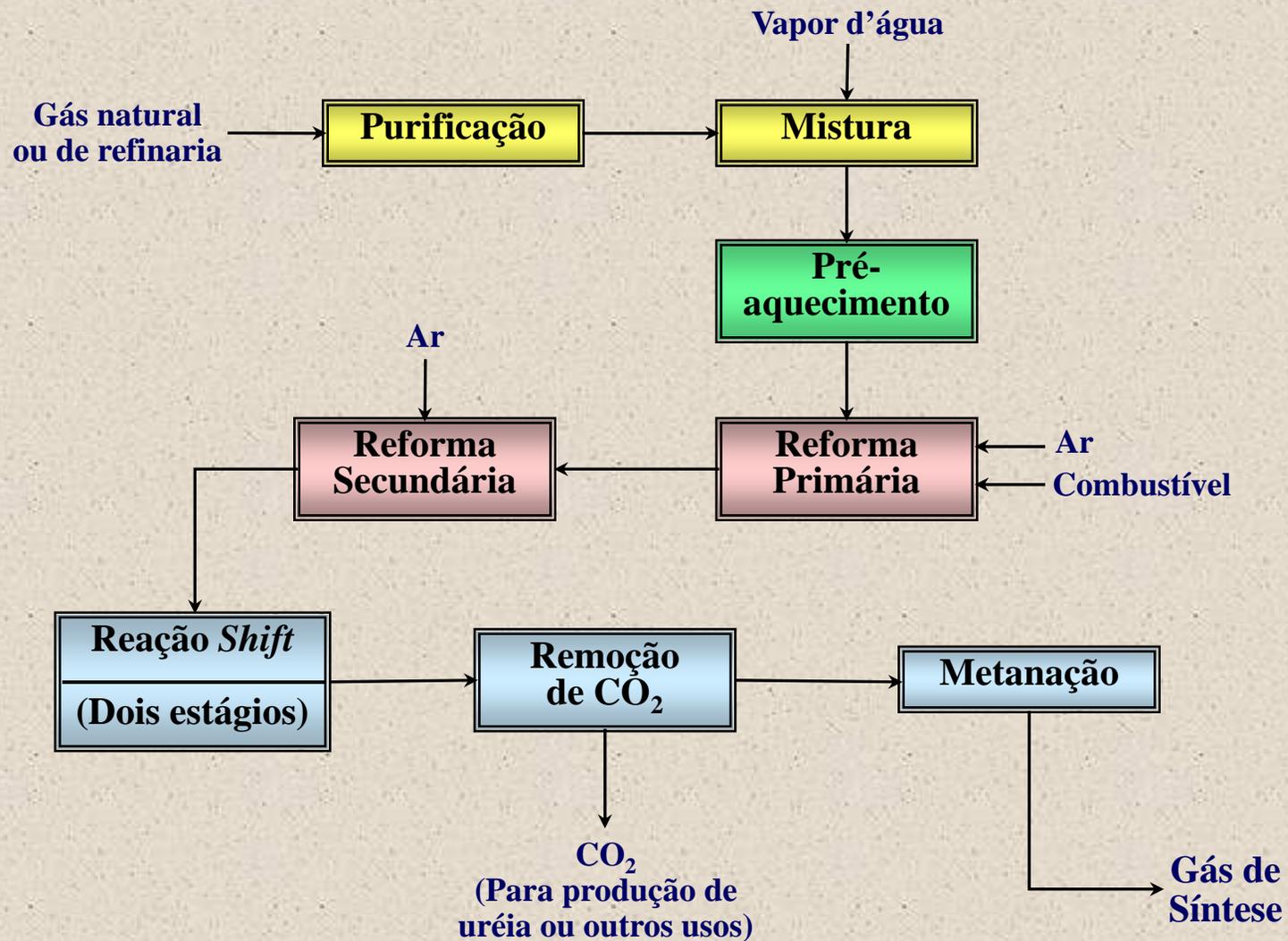
III.5 – GÁS DE SÍNTESE

- Trata-se de um intermediário importante, sendo usado na forma de mistura como fonte de monóxido de carbono e hidrogênio em diversas reações de produção, tais como:
 - ★ Produção de metanol e amônia, as duas substâncias químicas mais importantes baseadas no gás de síntese;
 - ★ Oxidação parcial de óleos pesados e resíduos;
 - ★ Síntese de vários hidrocarbonetos, de gases à nafta e gasóleos.
- A mistura de CO e H₂ é ainda utilizada em reações “oxo”. Essas reações envolvem a adição do monóxido de carbono e hidrogênio à dupla ligação de olefinas para formar aldeídos. Por exemplo:



III.5 – GÁS DE SÍNTESE

➤ Produção do gás de síntese:



III.5 – GÁS DE SÍNTESE

- O metanol é produzido através de uma reação catalítica entre os constituintes reativos do gás de síntese. Geralmente, adiciona-se CO_2 ao processo para consumir o excesso de hidrogênio normalmente presente no gás de síntese, na proporção de 3:1 em relação ao CO . As reações seguintes representam a síntese de metanol :

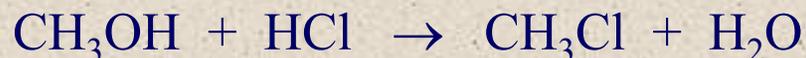


- O metanol pode então ser usado com diversos fins industriais, entre eles:
- ★ Oxidação catalítica para síntese de formaldeído (H-CO-H):



III.5 – GÁS DE SÍNTESE

- ★ Reação com HCl em fase vapor para produção de cloreto de metila (CH_3Cl):



- ★ Reação de carbonilação para produção de ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$):



- ★ Reações de adição com isobuteno ou isoamilenos para produção de éteres:



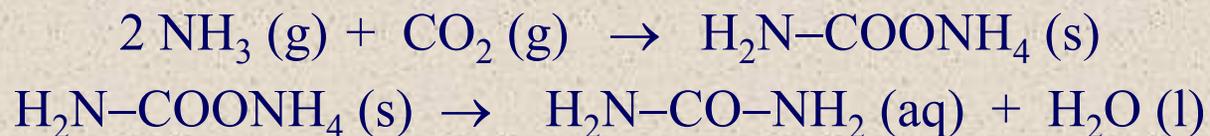
III.5 – GÁS DE SÍNTESE

- A amônia é produzida através da reação do hidrogênio com o nitrogênio atmosférico.

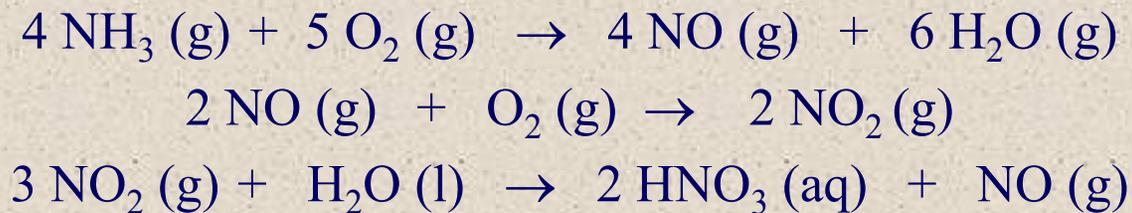


- Dentre as aplicações industriais da amônia, citam-se:

- ★ Reação com CO_2 para produção de uréia:



- ★ Oxidação com ar para produção de ácido nítrico:





III.5 – GÁS DE SÍNTESE

- ★ Oxidação com NaClO (processo *Rashig*) ou H₂O₂ (processo *Puck*) para produção de hidrazina (H₂N–NH₂):

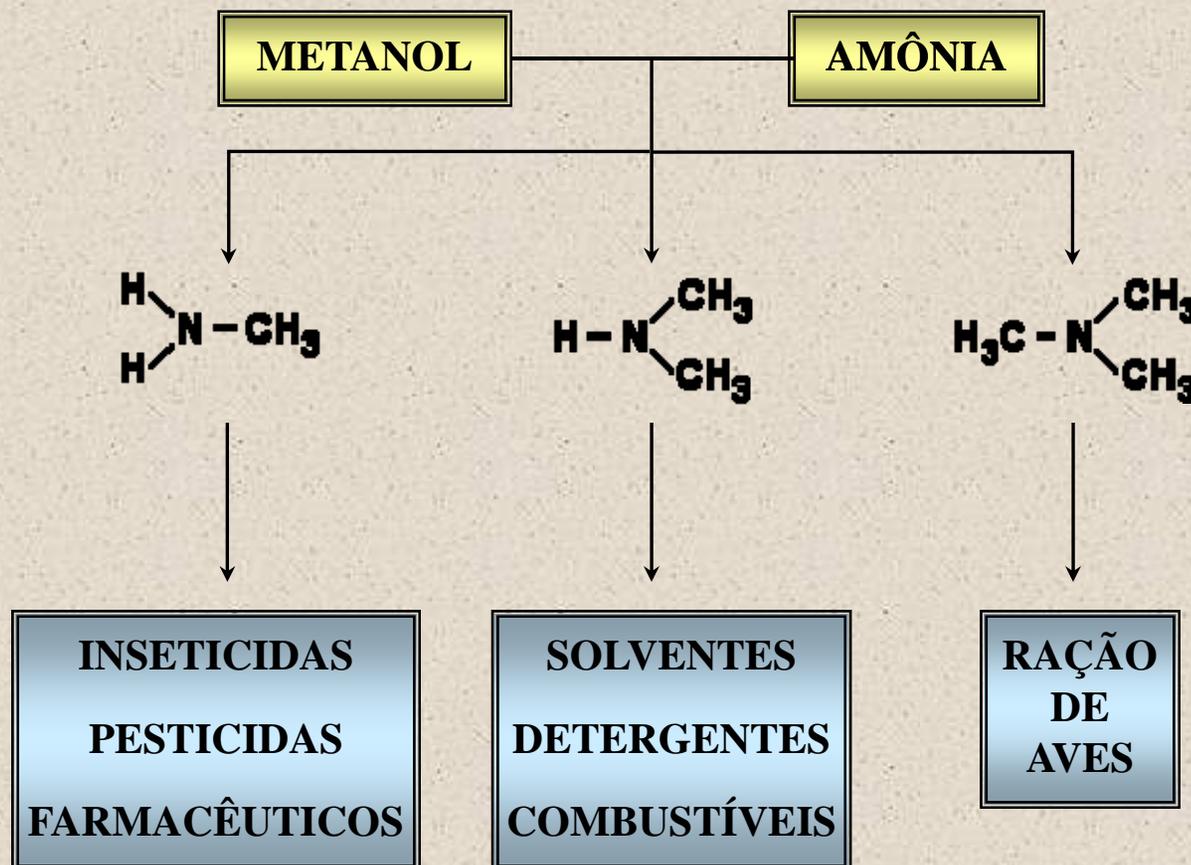


- A amônia pode também ser alquilada com haletos de metila ou metanol para produzir metilaminas. Com metanol, a seguinte seqüência reacional ocorre :



III.5 – GÁS DE SÍNTESE

➤ Produção e aplicação de metilaminas:





OS POLÍMEROS

- ✦ Os polímeros sintéticos contribuem para o conforto e bem-estar da vida
- ✦ Representam o item de maior destinação da indústria petroquímica
- ✦ *São usados em três grandes campos:*
 - Plásticos
 - Fibras
 - Elastômeros



OS POLÍMEROS

- Utilizados em indústrias como: elétrica, automobilística, eletrônica, utensílios domésticos, etc.
- Substituições por materiais naturais e metais em muitas aplicações.
- O polímero é uma macromolécula, apresenta unidades químicas simples repetidas (mero), formado a partir de monômeros

OS POLÍMEROS

✦ Os monômeros podem ser:

- Homopolímeros (apenas um tipo de monômero)
- Copolímeros (mais de um tipo de monômero)

✦ Estrutura dos copolímeros

- Em bloco A-A-A-A-B-B-B
- Alternativo A-B-A-B
- Aleatório A-B-B-A-A-A-B

✦ Os polímeros podem ser descritos como lineares ou ramificados (a ramificação afeta as propriedades físicas do polímero)



OS POLÍMEROS

✦ As ligações cruzadas ocasionam perda de mobilidade e não podem ser moldadas

✦ Classificação dos polímeros:

- Estrutura química - Baseada na composição química do mero
- Método de preparação - Baseado no processo de síntese utilizado (adição ou condensação)
- Pela utilização - Termoestável, termoplástico, fibras, plásticos de engenharia, etc.
- Pelo tipo de processo usado: massa, solução, suspensão, emulsão





USO DOS POLÍMEROS

✦ Os plásticos

- Relativamente rígidos
- Alto peso molecular
- Moldáveis sob pressão
- Podem ser: termoplásticos ou termoestáveis

✦ Fibras

- Baixa elongação
- Alta resistência à deformação
- Baixa absorção de umidade
- Elasticidade < que a dos plásticos e elastômeros

USO DOS POLÍMEROS

✦ Elastômeros

- Hidrocarbonetos não-saturados de alto peso molecular
- Longas cadeias flexíveis que possibilitam uma elasticidade reversível



PROCESSOS DE SÍNTESE

✦ Reações de adição :

- Obtidos na polimerização de monômeros sem eliminação de moléculas pequenas
- É iniciada por um radical livre e terminada por adição de um inibidor

✦ Reações de condensação:

- Ocorre pela reação entre 2 moléculas com eliminação de moléculas pequenas



TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO

- ✦ Solução: consiste em dissolver o monômero num solvente orgânico.
- ✦ Massa: a ausência de um solvente é característica desse tipo de polimerização.
- ✦ Suspensão: o monômero é disperso num líquido, por agitação mecânica. São utilizados iniciadores solúveis no monômero e estabilizadores (evita a aderência da cadeia de polímeros).
- ✦ Emulsão: Usa-se um emulsificante, formador de agregado que absorve as gotas de monômero que vão polimerizar.



OS PLÁSTICOS

- ✦ Podem ser termoplásticos ou termoestáveis.
- ✦ Os polímeros sem aditivos são chamados de resinas, onde ao adicionarmos aditivos, passam a ser denominados plásticos
 - Ex.: O PVC, o polietileno etc. são chamados resinas quando saem dos reatores e, plásticos, quando recebem os produtos que lhes vão melhorar as qualidades.





TERMOPLÁSTICOS

- ✦ Se tornam macios quando aquecidos, e podem ser moldados sob pressão.
- ✦ São polímeros de cadeia linear e ramificada.
- ✦ Causas do crescimento do consumo:
 - Leveza, resistência à corrosão, fácil manuseio
- ✦ Fatores econômicos:
 - Preços competitivos, comparados com fontes naturais
 - A oferta de materiais das fontes naturais é limitada

TERMOPLÁSTICOS

- ✦ São bastantes utilizados em embalagens e no crescente mercado de tubulações.
- ✦ O grande emprego destes na indústria automobilística é explicado pela tentativa de diminuir o peso dos automóveis, para diminuir também o consumo de gasolina.
- ✦ O que fazer com os resíduos?



TERMOPLÁSTICOS

✦ Polietileno

- Matéria prima abundante (eteno)
- Baixo custo, resistência a ataques químicos e flexibilidade
- Polietileno de Alta densidade:
 - Cadeias lineares, radical livre e altas pressões, mais compacto
 - Aplicações: tubos de irrigação e condução de produtos corrosivos, garrafas
- Polietileno de baixa densidade:
 - Baixas pressões e catalisador tipo Ziegler, mais flexível (baixa cristalinidade)
 - Aplicações: folhas e filmes



TERMOPLÁSTICOS

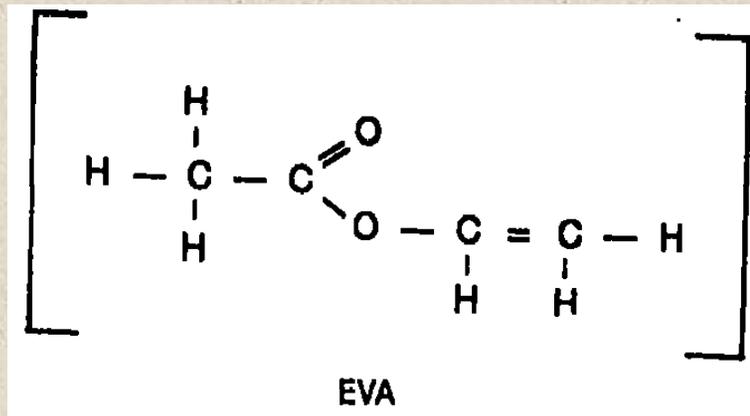
- Grau de cristalinidade:
 - Comportamento mecânico e térmico, amorfo
 - Rigidez necessária das fibras
 - Quanto mais regulares, maior o grau de cristalinidade
- Resinas de polietileno linear:
 - Melhoria nas propriedades de impacto e rompimento
 - Aplicações: Filtros, fios, cabos, folhas e tubos



TERMOPLÁSTICOS

✦ Copolímeros do Eteno (EVA)

- Eteno + Acetato de Vinila
- Alta pressão, mesmo reator do PEBD
- Mais permeável aos gases e vapor d'água (PE), menos estável ao calor e baixa resistência química





TERMOPLÁSTICOS

- Maior mercado: Filmes extrudados.
- Outras aplicações: embalagens, sopa em pó e envoltório para queijo.
- Outros copolímeros importantes do eteno são obtidos com o ácido acrílico e os acrilatos de metila e etila.
- Copolímero eteno e acrilato de metila têm aplicações: filmes, folhas, perfis de extrusão, tubos e moldados a sopro.

TERMOPLÁSTICOS

✦ Polipropileno

- Grupo metila na molécula → isotático, sindiotática e atática.
- Alta cristalinidade → resinas de maior qualidade.
- Boa resistência elétrica e química, baixa absorção de água, resistência ao calor (100 C).
- Aplicações: indústria automobilística e de fibras.



TERMOPLÁSTICOS

✦ Policloreto de vinila (PVC)

- Homopolímeros rígidos e flexíveis
- Excelente ataque químico e à abrasão
- Materiais flexíveis aumentam 4,5x de tamanho
- Produtos feitos de PVC rígido são duros, não podem ser estendidos
- Baixa cristalinidade
- Aplicações do PVC:
 - Toalhas de mesa, móveis, fios e cabos
 - Tubos de irrigação, tubos e conexões e garrafas moldadas a sopro



TERMOPLÁSTICOS

✦ Poliestireno

- Facilidade de fabricação, estabilidade térmica e baixo custo
- Rígido e quebradiço
- Acrilonitrila → resina SAN
- Acrilonitrila + Butadieno → ABS
- Copolímero estireno-butadieno → SBR



TERMOPLÁSTICOS

- Resina clara e transparente
- Boas propriedades de escoamento → moldagem por injeção
- Iniciador de radical livre ou coordenação através do catalisador
- Polímeros atáticos
- Aplicações: embalagens, containers, brinquedos, utensílios domésticos



TERMOPLÁSTICOS

✦ Plástico Acrílico (Acrílico)

- Metacrilato de metila ← Acetona + Ácido Cianídrico
- Método da fabricação de folhas
- Aplicações: coberturas transparentes, paredes divisórias, bacias sanitárias, banheiras e portas de box. Fabricação de pratos, olhos artificiais, lentes de contato e até dentaduras artificiais.





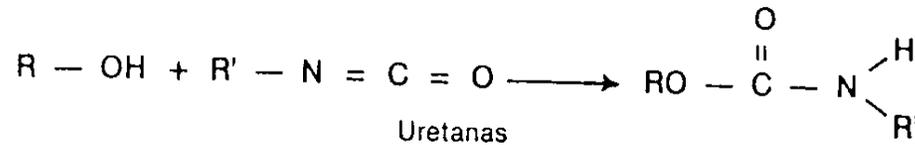
TERMOESTÁVEIS

- Redes de longas cadeias moleculares ligadas de forma cruzada
- Estrutura tridimensional
- Polimerização irreversível → Massas rígidas
- Reaproveitamento de material não é possível
- Consumo inferior aos termoplásticos
- Constante desenvolvimento da tecnologia
- A fibra de vidro é o mais utilizado

TERMOESTÁVEIS

✦ Poliuretanas

- Falsa reação de condensação
- Álcoois + isocianatos → Uretanas



- Poliálcoois + diisocianato → Poliuretanas
- Podem ser rígidos ou flexíveis, dependendo do poliol utilizado





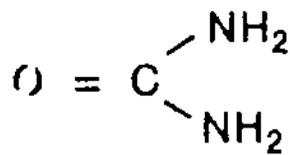
TERMOESTÁVEIS

- O MDI é utilizado para a produção de espumas rígidas
- Reação entre anilina e formol, seguida da reação da diamina formada com fosfogênio para produzir diisocianato
- O TDI é utilizado para espumas flexíveis
- Fosfogênio obtido pela reação entre Cl e CO

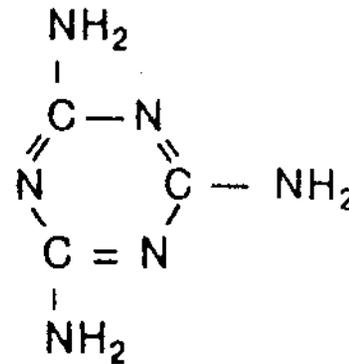
TERMOESTÁVEIS

✦ Resinas de Uréia e Melamina

- Uréia é obtida da reação entre amônia e CO₂
- Fornece uréia-formol a partir da reação com formol
- Melamina é heterocíclico (formol-melamina)



Uréia



Melamina





TERMOESTÁVEIS

✦ Melamina:

- Duros, forte e quebradiços.
- Boas propriedades elétricas.
- Aplicações: adesivos para madeira aglomerada, fabricação de caixas de rádio, placas de fórmica, coberturas de pratos e botões.
- Utilizada para tratamento têxtil para aumentar a resistência ao encolhimento.

TERMOESTÁVEIS

✦ Resinas Fenólicas

- Fenol + Formol → resinas fenólicas
- Mais importante dos termoeestáveis
 - Dureza e rigidez
 - Resistência à ácido e a água
 - Excelentes isolantes e resistem até 150 C
- Aplicações: fabricação de chaves e controles remotos, alças, manivelas, aglutinantes, adesivos e materiais de isolamento e componentes de automóveis



TERMOESTÁVEIS

✦ Resinas Epóxi

- Difenoil + Epicloridrina → Resinas Epóxi
- Os cresóis (metilfenóis constituídos de núcleo benzênico com radicais metila)
- Os cresóis são obtidos do petróleo e do carvão, utilizados como:
 - Desinfetante, na preparação de resinas fenólicas
 - Antioxidante de alimentos, na preparação de herbicidas



TERMOESTÁVEIS

✦ Resinas Epóxi

- São usadas para revestimentos de superfícies, para acabamento em adesivos e de utensílios domésticos, revestimento de enlatados e tambores.
- Tintas de automóveis, plásticos reforçados para construção e laminados.



TERMOESTÁVEIS

✦ Resinas Alquídicas

- Diálcool + Anidrido ftálico → R. Alquídicas
- Tipo de resina de poliéster
- Alta resistência mecânica
- Aplicações: tintas de navios, automóveis e exteriores de casas.





TERMOESTÁVEIS

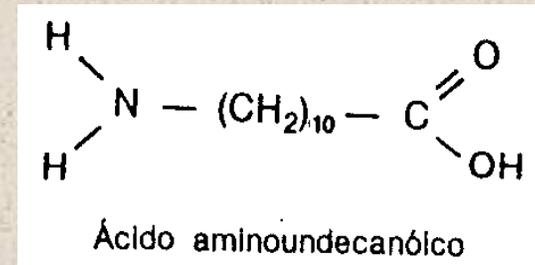
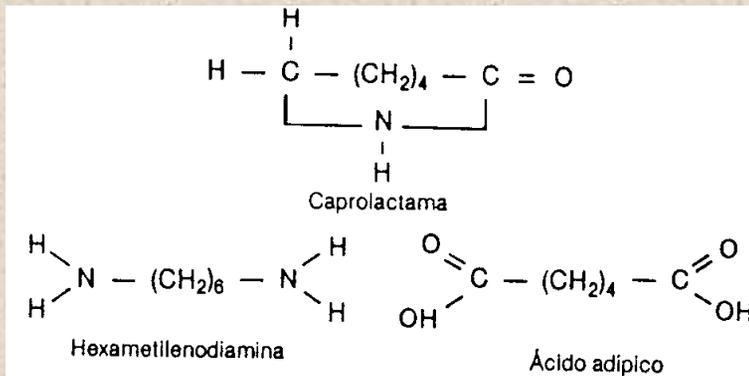
✦ Resinas de Engenharia

- Propriedades especiais:
 - Alta estabilidade térmica,
 - Boa resistência às interpéries e ao ataque químico
 - Boas propriedades elétricas
- Nylon, policarbonatos, poliacetatos de vinila, poliacetais, poliésteres termoplásticos e polietersulfonas.
- Moldagem por injeção utilizando metais

TERMOESTÁVEIS

✦ Resinas de Nylon

- Utilizado mais como fibra que como plástico
- Nylon 6, Nylon 6,6 e Nylon 11





TERMOESTÁVEIS

✦ Resinas de Nylon

- Alta força de impacto, rigidez, fácil processamento.
- Pode ser reforçado por vidro para estabilidade.
- Pode substituir metais em algumas aplicações.
- Outras aplicações são em mancais de direção e partes moldadas dos automóveis.



TERMOESTÁVEIS

✦ Policarbonatos

- Sal de sódio do bisfenol-A + fosfogênio
- Transparentes e resistentes à quebra, ao calor, luz e à oxidação
- Podem ser moldados por injeção e sopro
- Aplicações: Globos de luz de rua, capacetes de segurança, coletores de luz solar e óculos de sol

TERMOESTÁVEIS

✦ Poliacetato de vinila:

- Eteno + ácido acético.
- Obtidos por processos de suspensão e emulsão.
- Altamente ramificado, amorfo e atático.
- É incolor, inodoro e não tóxico.
- Aplicações: Adesivos, revestimentos e em tratamentos têxtil.
- Obs.: Não pode ser usado para plásticos moldados em virtude de sua baixa temperatura de moldagem.



TERMOESTÁVEIS

✦ Polietersulfonas

- Sais de sódio (ou potássio) + diclorodifenilsulfona.
- As sulfonas se caracterizam pelo grupamento SO_2 .
- Classe de termoplásticos de engenharia, geralmente usados para objetos com usos em torno de 200°C .
- Podem ser usados em baixa temperatura sem qualquer mudança em suas propriedades físicas.



TERMOESTÁVEIS

✦ Poliacetais

- Polimerização do formol em condições cuidadosamente controladas.
- Alta cristalinidade, alta resistência ao impacto e alto limite de fadiga.
- Aplicações (são variadas): maçanetas de portas, engrenagens, mancais e recipientes para aerosóis.



ASPECTOS DA FABRICAÇÃO DE PLÁSTICOS

✦ Extrusão

- Método de fabricação de objetos de forma definida.
- Resina → Fundição → Moldagem → Solidificação.
- A extrusora consiste em um parafuso que roda dentro de um cilindro aquecido em relação ao qual mantém uma folga muito pequena.



ASPECTOS DA FABRICAÇÃO DE PLÁSTICOS

✦ Moldagem por injeção:

- Amolecimento do material (cilindro aquecido)
- Injeção em alta pressão (interior do molde)
- Resfriamento (forma final)
- Aplicações: Brinquedos, baldes e peças

✦ Moldagem a sopro:

- Princípio semelhante ao usado na fabricação de garrafas de vidro
- Princípio semelhante ao usado na fabricação de garrafas de vidro
- Ar sob pressão no molde → Resfriamento
- Aplicações: não está limitada à produção de garrafas ou outros recipientes



ASPECTOS DA FABRICAÇÃO DE PLÁSTICOS

✦ Calandragem:

- O plástico passa entre rolos aquecidos
- Produz filmes de melhor qualidade que os obtidos por extrusão

▶▶ Obs.:

- Um dos mais importantes aspectos do domínio da tecnologia de fabricação e da produção qualitativa dos manufaturados de plásticos é a boa qualidade dos moldes





AS FIBRAS

- Polímero que possui um comprimento 100 vezes maior que sua largura
- As fibras naturais (linho, algodão e lã) são compostos de celulose
- As fibras sintéticas são derivadas do petróleo
- As mais importantes fibras sintéticas são: poliésteres, poliamidas (nylon) e os poliácridatos
- A fabricação é, basicamente, a conversão física de um polímero linear, de cadeia relativamente desordenada, num estado de filamentos contínuos.

AS FIBRAS

✦ Processos de produção:

✦ Fiação em fusão:

- Polímeros que podem ser fundidos
- Ele é extrudado através dos orifícios da fiandeira
- Produzindo monofilamentos ou multifilamentos

✦ Fiação em solução

- Utiliza-se um solvente
- Filtrar → Desgaseificar → Evaporar o solvente (fiandeira)



AS FIBRAS

✦ Fibras de poliéster:

- Polímero de condensação
- Etilenoglicol + ácido tereftalático
- Possibilidade de mistura com fibras naturais
- Aplicações: como fibra (vestuário, móveis e cordonéis de pneus) e como plástico (bandejas de fornos, garrafas de bebidas e recipientes para alimentos).



AS FIBRAS

✦ Poliamidas:

- O nylon 6,6 foi a 1ª fibra sintética que apareceu no mercado
- Ácido adípico + Hexametilenodiamina
- A escolha de um nylon é ditada por considerações econômicas, exceto em aplicações especiais
- Aplicações: cordões do pneu, vestuário, pára-quedas, cordas e cintos de segurança.



AS FIBRAS

✦ Acrílico:

- Usam acrilonitrila como um dos monômeros na polimerização
- Possuem propriedades semelhantes a da lã
- Copolimerizado com o cloreto de vinila, o acrílico apresenta propriedades menos inflamáveis que as demais fibras sintéticas
- Aplicações: cobertor, suéter, roupas de proteção, cobertores de hospitais...





OS ELASTÔMEROS

- As borrachas sintéticas são polímeros com propriedades físicas e mecânicas semelhantes às da borracha natural
- O mais importante monômero usado para borracha sintética é o butadieno
 - ▶▶ Polibutadieno:
 - Mais importante polímero para fabricação da borracha
 - Devido a sua disponibilidade, sua facilidade de polimerização com outros monômeros e habilidade de se misturar com SBR e com a borracha natural
 - Aplicações: fabricação de pneus (abrasão)

OS ELASTÔMEROS

▶▶ SBR:

- Mais importante borracha sintética usada em pneus, pelas suas boas propriedades mecânicas e físicas
- Estireno + Butadieno
- Polimerização em emulsão ou em solução

▶▶ NBR:

- Borrachas nitrílicas
- Copolimerização → acrilonitrila + butadieno
- Possui resistência aos óleos aromáticos
- Aplicações: em contato com hidrocarbonetos de petróleo, em graxas e mangueiras



OS ELASTÔMEROS

▶▶ Polisopreno:

- Obtido da recuperação da corrente de C5 das UCC das refinarias
- Pode substituir a borracha natural

▶▶ Borracha butílica:

- Copolimerização → isopreno + isobuteno
- A proporção de isopreno é de 1 a 3%
- A resistência ao calor cresce e a resistência a produtos químicos decresce com o aumento do teor de isopreno
- Aplicações: câmaras de ar para pneus, isolamento de cabos e isolamento para ácidos





III.6.5 – DETERGENTES

- Os detergentes foram inicialmente desenvolvidos como substitutos do sabão e, em função de mudanças nos hábitos de consumo da população, apresentaram acelerado desenvolvimento após a segunda guerra mundial.
- Os detergentes são preparados industrialmente como resultado da pesquisa e desenvolvimento de novas formulações, englobando diversos produtos, caracterizadas pelo melhoramento das propriedades tensoativas do produto final.
- Os tensoativos, principal matéria-prima dos detergentes, são derivados do petróleo que, quando introduzidos em um sistema qualquer, modificam as características físico-químicas de sua superfície ou das interfaces de separação com outros meios. Quando dissolvidos ou dispersos em um líquido, são preferencialmente adsorvidos em uma interface, modificando sua tensão interfacial.

III.6.5 – DETERGENTES

- Os tensoativos são também conhecidos como compostos anfífilos, devido à existência de regiões de polaridades distintas em suas moléculas.



Representação esquemática da estrutura de uma molécula tensoativa

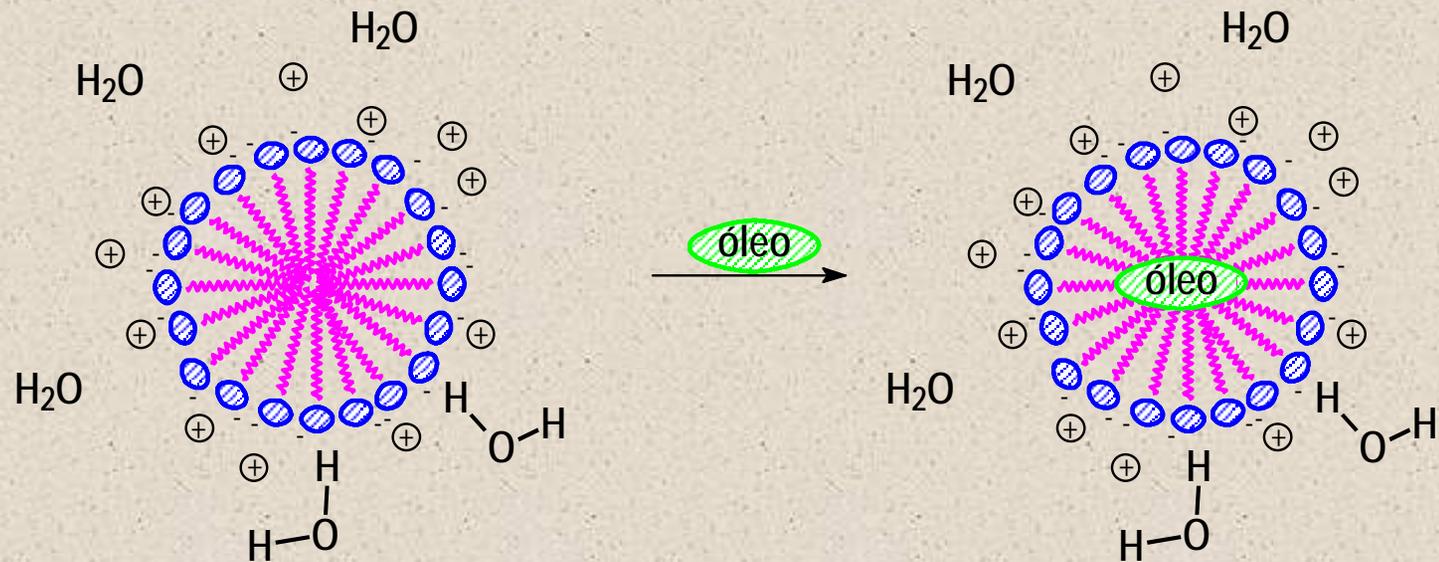
- A capacidade das moléculas tensoativas de modificar acentuadamente suas propriedades ao se adsorverem nas interfaces de sistemas dispersos é utilizada amplamente em muitos processos tecnológicos.
- A influência exercida pelas moléculas tensoativas pode ser muito diferente de acordo com a natureza química e a estrutura das fases em contato, bem como em função das condições impostas ou existentes em suas aplicações.





III.6.5 – DETERGENTES

- Quando o tensoativo é agitado em água, ocorre a produção de uma solução opalescente que contém agregados de moléculas de tensoativo denominadas “micelas”. O fenômeno de micelização é responsável pela ação detergente, que consiste na captação de partículas de óleo pelas micelas formadas.

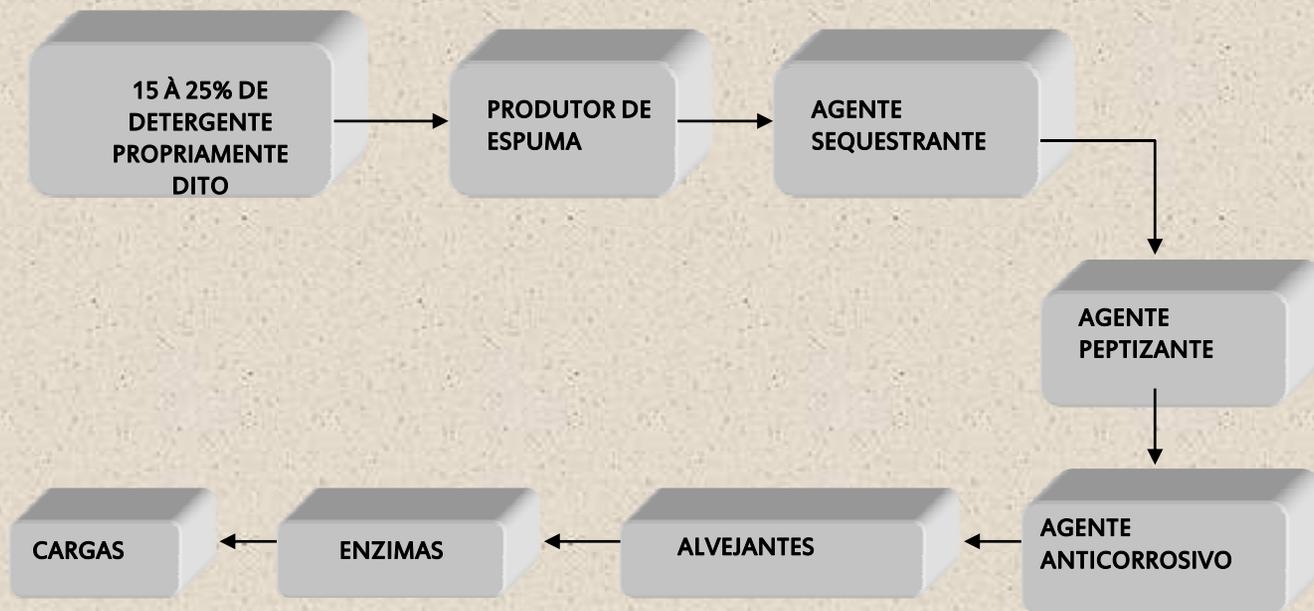


Micelização de gotículas de óleo



III.6.5 – DETERGENTES

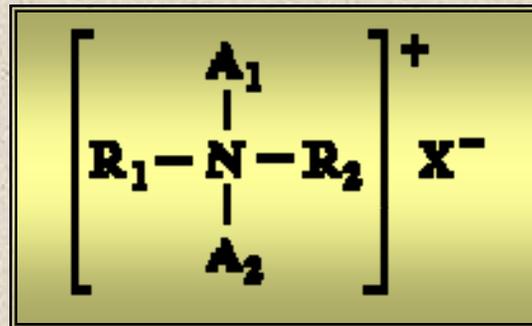
- Na produção industrial de detergentes, algumas propriedades químicas que caracterizam o produto tensoativo são mais importantes, como seu poder detergente, emulsificante ou umectante.
- A composição dos detergentes é bastante complexa, envolvendo diversos produtos químicos, cada um deles com uma ação específica.



III.6.5 – DETERGENTES

➤ Para fins industriais, um tensoativo pode ser classificado em uma de quatro classes, em função da carga apresentada por sua cabeça polar após disposição da molécula neutra em solução aquosa. Assim, podem-se ter:

- ★ Tensoativos Catiônicos: Agentes tensoativos que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizarem em solução, fornecem íons orgânicos carregados positivamente e que são responsáveis pela tensoatividade. Apresentam bom poder emulsificante e possuem propriedades germicidas. Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são os sais quaternários de amônio de cadeia longa.



Estrutura geral de uma molécula tensoativa catiônica



III.6.5 – DETERGENTES

- ★ Tensoativos Aniônicos: Agentes tensoativos que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizar em solução aquosa, fornecem íons orgânicos carregados negativamente e que são responsáveis pela tensoatividade. São os principais componentes dos detergentes domésticos e industriais, utilizados em misturas com outros componentes. Os principais grupos aniônicos são do tipo carboxilato, sulfonato e sulfato. Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são os sais sódicos de ácidos graxos (sabões), os alquilbenzeno-sulfonatos de sódio e os alquil-sulfatos de sódio.



Estearato de sódio



p-Dodecilbenzeno-sulfonato de sódio



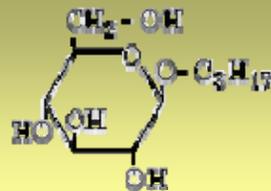
Dodecilsulfato de sódio

Tensoativos aniônicos



III.6.5 – DETERGENTES

- ★ Tensoativos Não-iônicos: Agentes tensoativos que não fornecem íons em solução aquosa e cuja solubilidade em água se deve à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água. Possuem bom poder detergente e emulsificante, com as vantagens de produzirem pouca espuma e apresentarem melhor biodegradabilidade. Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são o nonilfenol etoxilado, os álcoois graxos etoxilados e o propilenoglicol etoxilado.



1-O-octyl- β-D-glucopiranosida



Brij® 99

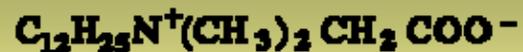


Tensoativos Triton® X

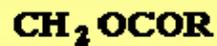
Tensoativos não-iônicos

III.6.5 – DETERGENTES

- ★ Tensoativos Anfóteros: Agentes tensoativos contendo em sua estrutura tanto o radical ácido como o básico. Esses compostos, quando em solução aquosa, exibem características aniônicas ou catiônicas, dependendo das condições de pH da solução. Assim, de uma maneira geral, soluções ácidas os tornam compostos catiônicos e soluções alcalinas os levam a assumir um caráter aniônico. Os exemplos mais importantes deste tipo de tensoativo são os fosfolipídeos e as betaínas, amplamente utilizadas em formulações de cosméticos.



N-dodecil-N,N-dimetilglicina



Fosfolipídeos ou lecitinas

Tensoativos
anfóteros



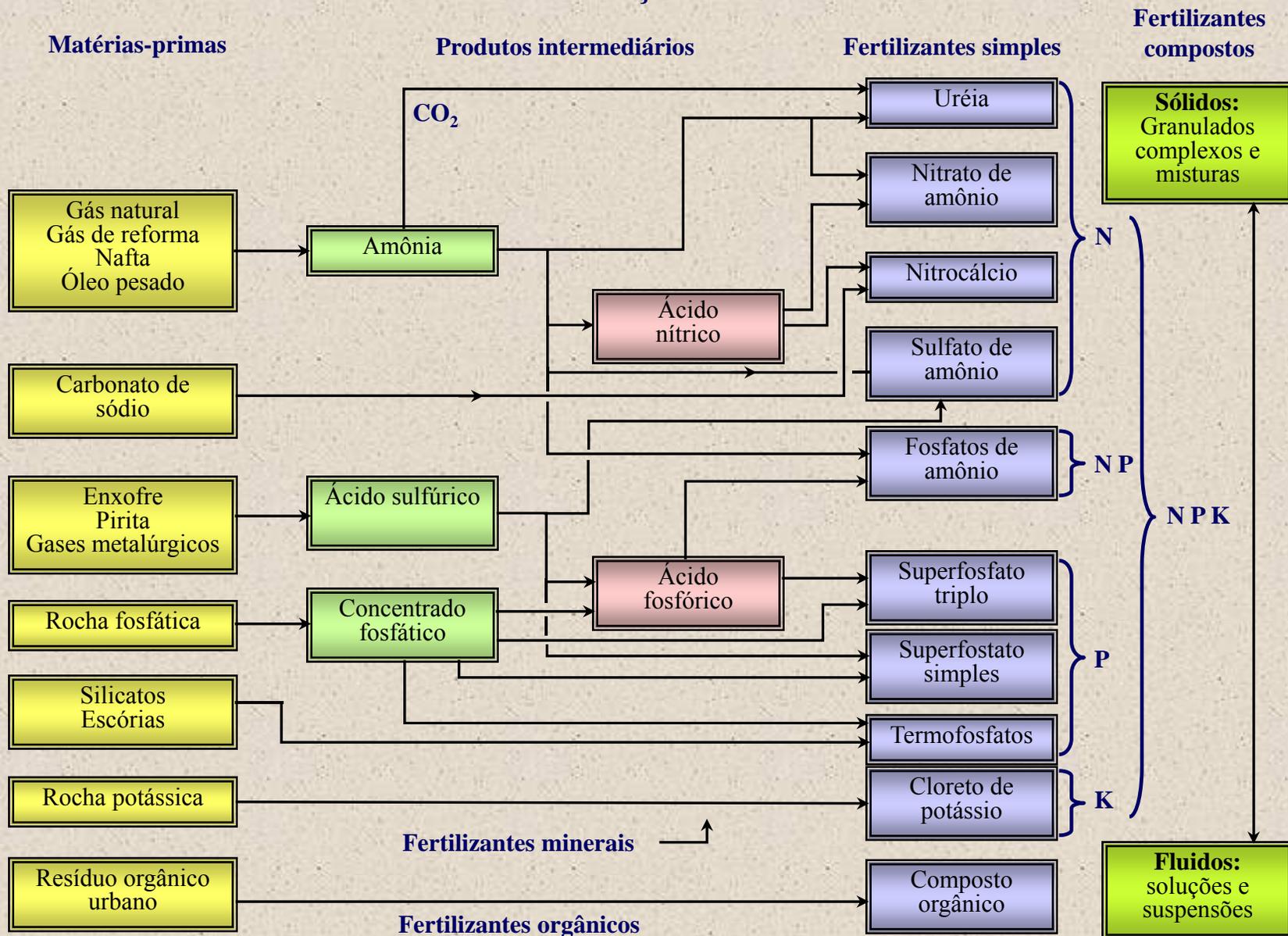
III.6.6 – FERTILIZANTES

- Os fertilizantes são substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, que fornecem um ou mais nutrientes às plantas.
- Os fertilizantes primários produzidos pela indústria de fertilizantes possuem nitrogênio, fósforo e potássio. Cálcio, magnésio e enxofre constituem nutrientes secundários.
- De importador de produtos intermediários, fertilizantes simples e fertilizantes compostos, o Brasil desenvolveu uma indústria que atende ao consumo de complexos granulados, supre parte da demanda de fertilizantes nitrogenados e apresenta auto-suficiência na produção de fertilizantes fosfatados.
- Ocorreu, assim, a implantação de complexos industriais que geram todo o concentrado fosfático, parte do ácido fosfórico e parte da amônia necessários à indústria brasileira.



III.6.6 – FERTILIZANTES

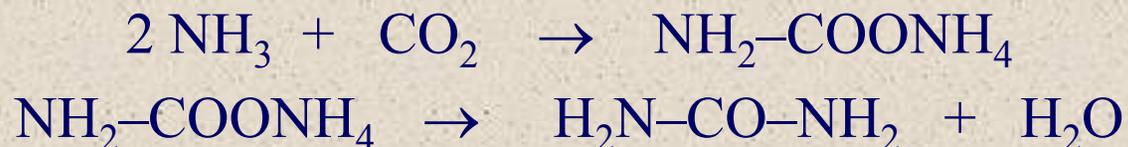
Processos de fabricação de fertilizantes





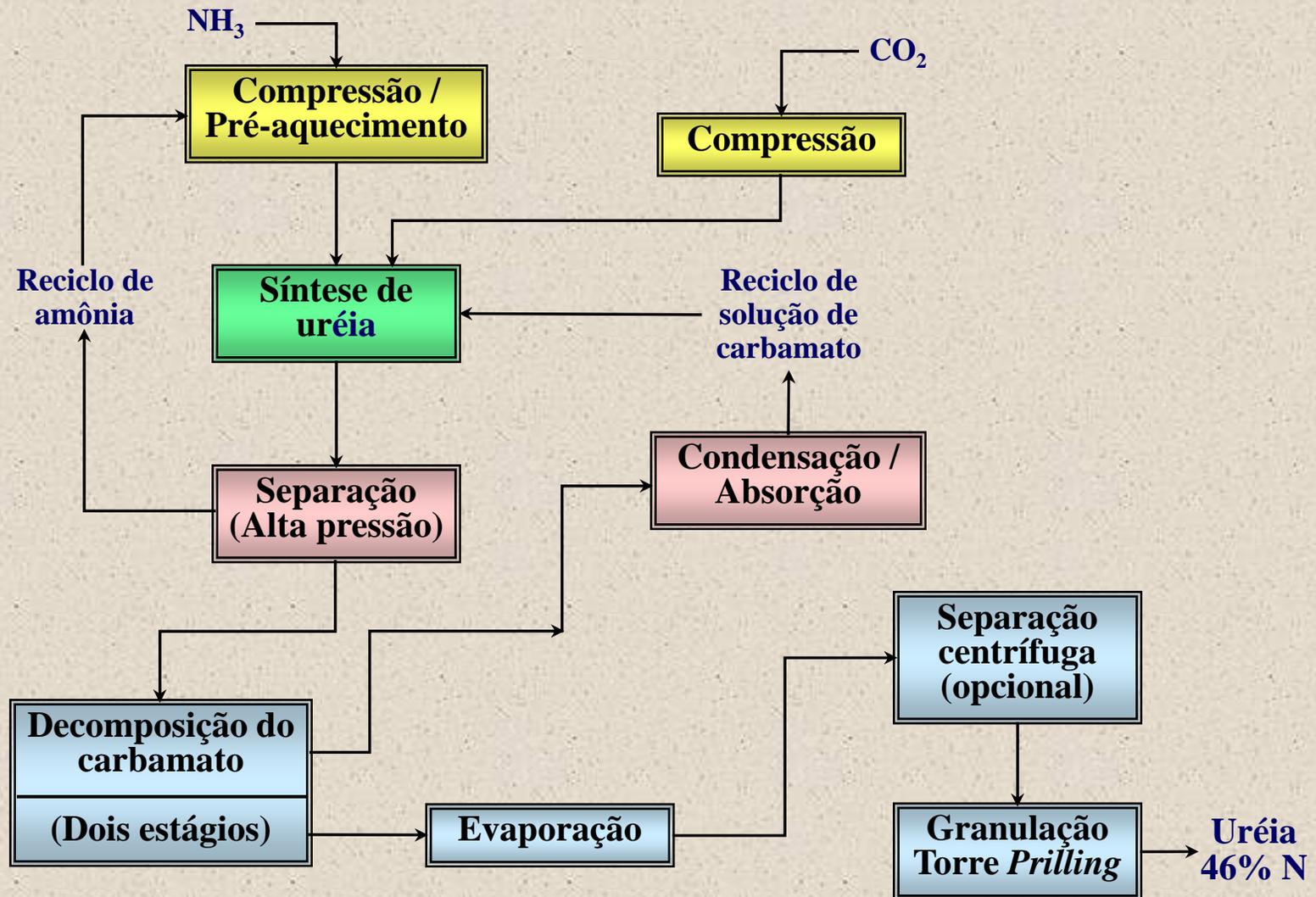
III.6.6 – FERTILIZANTES

- Os fertilizantes nitrogenados incluem a uréia, o nitrato de amônia, o nitrato de cálcio e o sulfato de amônia. Em sua produção, amônia e ácido nítrico são obtidos como produtos intermediários.
- A produção de uréia é feita a partir da reação de amônia e dióxido de carbono. Em complexos integrados, o CO₂ é suprido pela própria unidade de amônia, da qual é extraído como subproduto.
- A uréia é utilizada principalmente como fertilizante, mas pode ser usada também na produção de adesivos e plásticos, bem como em ração animal.
- A formação da uréia é obtida em duas etapas, representadas conforme as seguintes reações:



III.6.6 – FERTILIZANTES

Processo de fabricação de uréia

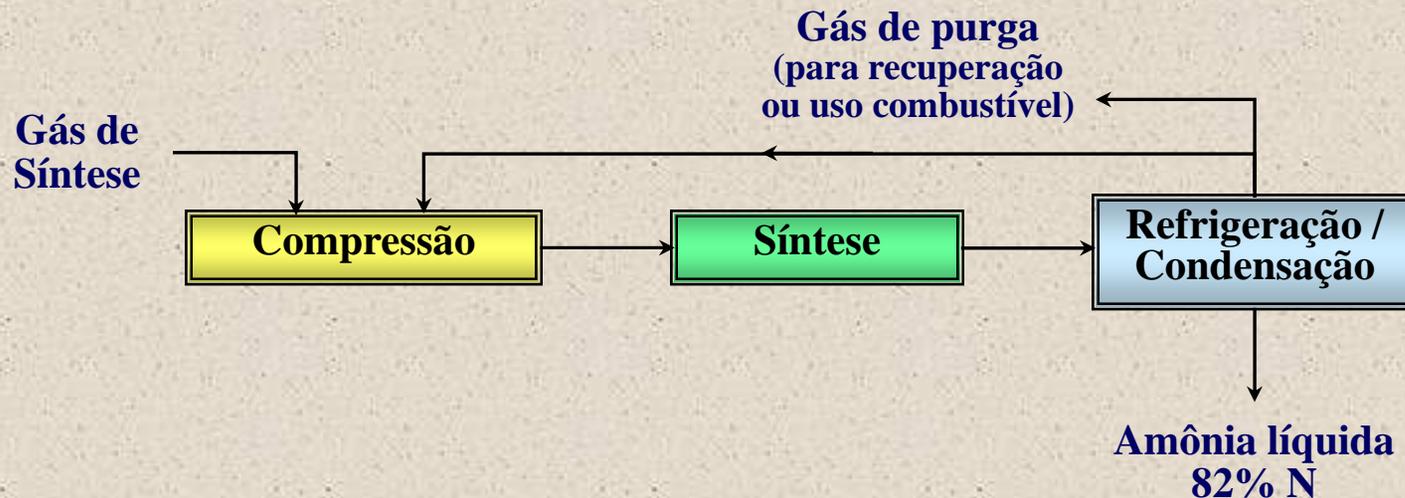


III.6.6 – FERTILIZANTES

- Durante os processos de produção de amônia mais comuns, utilizam-se hidrocarbonetos como fonte de hidrogênio. Este hidrogênio é extraído na forma do gás de síntese e reage com o nitrogênio do ar para formar a amônia, segundo a reação global:

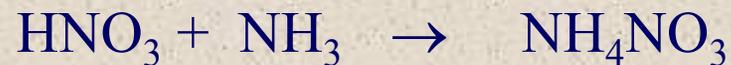


- Produção de amônia:

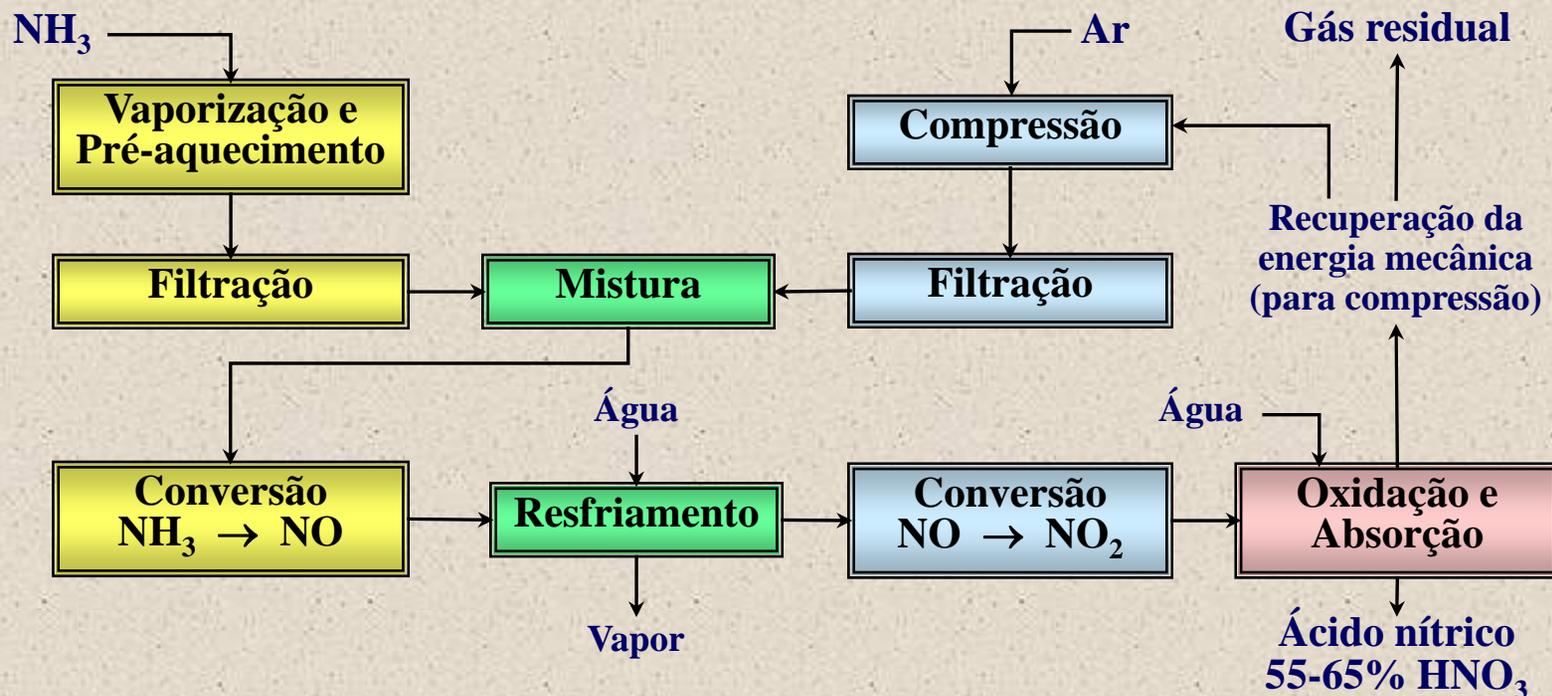


III.6.6 – FERTILIZANTES

- Obtém-se também ácido nítrico pela reação de amônia com o ar atmosférico. O ácido nítrico pode ainda reagir com mais amônia para produção de nitrato de amônio, segundo as equações globais:



- Produção de ácido nítrico :





Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química



REFINO DE PETRÓLEO E PETROQUÍMICA

***PROCESSAMENTO DE
GÁS NATURAL***

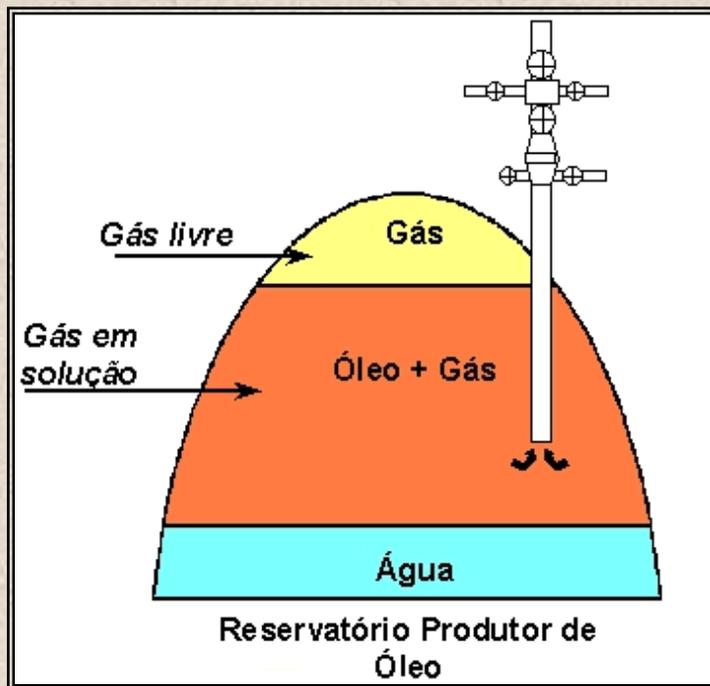
IV.1 – GÁS NATURAL: INTRODUÇÃO

- O gás natural é uma mistura incolor e inodora de hidrocarbonetos leves que, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, permanece no estado gasoso.
- Como resultado da decomposição da matéria orgânica fóssil no interior da Terra, ele é encontrado acumulado em rochas porosas no subsolo, freqüentemente acompanhado por petróleo, constituindo um reservatório.



IV.1 – GÁS NATURAL: INTRODUÇÃO

- Assim como o petróleo, o gás natural é encontrado em reservatórios subterrâneos em muitos lugares do planeta, tanto em terra quanto no mar, sendo considerável o número de reservatórios que contém gás natural associado ao petróleo. Nestes casos, o gás recebe a designação de gás natural associado.



- Então, em reservatórios dessa natureza, o planejamento da produção de gás natural é definido pelas necessidades e condições de produção do petróleo, em função da maior importância energética do óleo em relação ao volume de gás.

IV.1 – GÁS NATURAL: INTRODUÇÃO

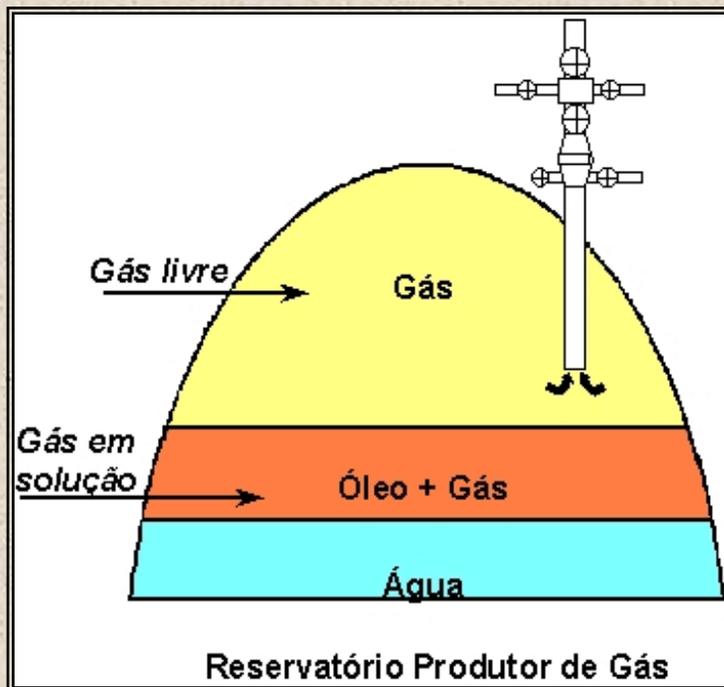
- Assim, a produção de gás associado a partir de reservatórios produtores de óleo é feita com gasto complementar de energia, em função da energia gasta na produção primordial de óleo.
- A participação energética do gás natural em um reservatório produtor de óleo pode também ser caracterizada pelo conceito de razão gás-óleo, denotada por *RGO*.
- A *RGO* é definida então pela razão entre os volumes produzidos de gás natural e óleo, ou seja:

$$RGO = \frac{\text{Volume de Gás Natural}}{\text{Volume de Óleo}}$$



IV.1 – GÁS NATURAL: INTRODUÇÃO

- Quando o reservatório contém pouca ou nenhuma quantidade de petróleo o gás natural é dito não-associado. Predomina, assim, a quantidade energética do gás, sendo ele quem define o programa de produção.



- Geralmente, o gás natural não-associado é produzido a altas pressões de superfície, com o objetivo de melhorar o aproveitamento da energia dos reservatórios.



IV.1 – GÁS NATURAL: INTRODUÇÃO

- Em estado bruto, conforme encontrado na natureza, o gás natural é composto principalmente por metano, mas pode apresentar proporções de etano, propano, butano, hidrocarbonetos mais pesados e também baixos teores de CO_2 , N_2 , H_2S e outros compostos de enxofre, água, ácido clorídrico, metanol e impurezas mecânicas.
- A composição depende de sua origem, grau de associação ao óleo e extensão do tratamento a que ele é posteriormente submetido. Quando de sua combustão, libera de 8.000 a 12.500 kcal/m³. Seu poder calorífico é função de sua composição.
- As especificações do gás para consumo são ditadas pela Portaria N^o 41 de 15 de abril de 1998, emitida pelo Agência Nacional do Petróleo (ANP), a qual agrupou o gás natural em três famílias, segundo a faixa de poder calorífico.



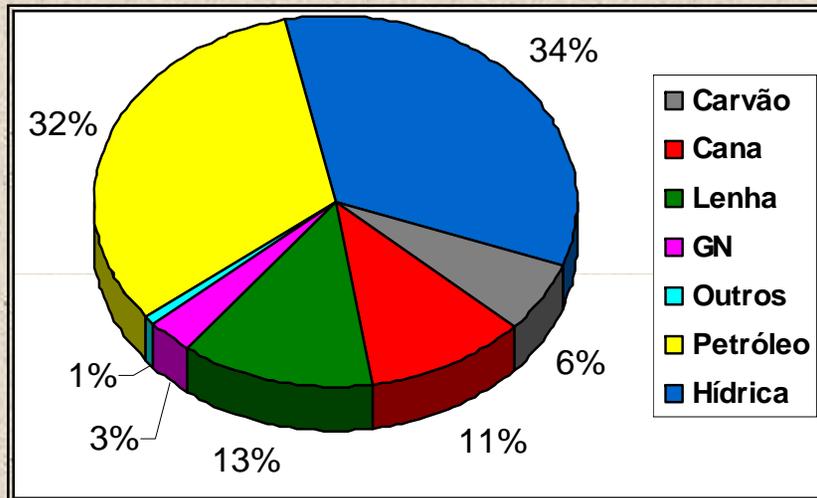
IV.1 – GÁS NATURAL: INTRODUÇÃO

- O gás comercializado no Brasil enquadra-se predominantemente no grupo M (médio), cujas especificações são:
- ★ Poder calorífico superior (PCS) a 20 °C e 1 atm: 8.800 a 10.200 kcal/m³;
 - ★ Densidade relativa ao ar a 20 °C: 0,55 a 0,69;
 - ★ Enxofre total: 80 mg/m³ máximo;
 - ★ H₂S: 20 mg/m³ máximo;
 - ★ CO₂: 2 % em volume máximo;
 - ★ Inertes: 4 % em volume máximo;
 - ★ O₂: 0,5 % em volume máximo;
 - ★ Ponto de orvalho da água a 1 atm: -45 °C máximo;
 - ★ Isento de poeira, água condensada, odores objetáveis, gomas, elementos formadores de goma, hidrocarbonetos condensáveis, compostos aromáticos, metanol ou outros elementos sólidos ou líquidos.



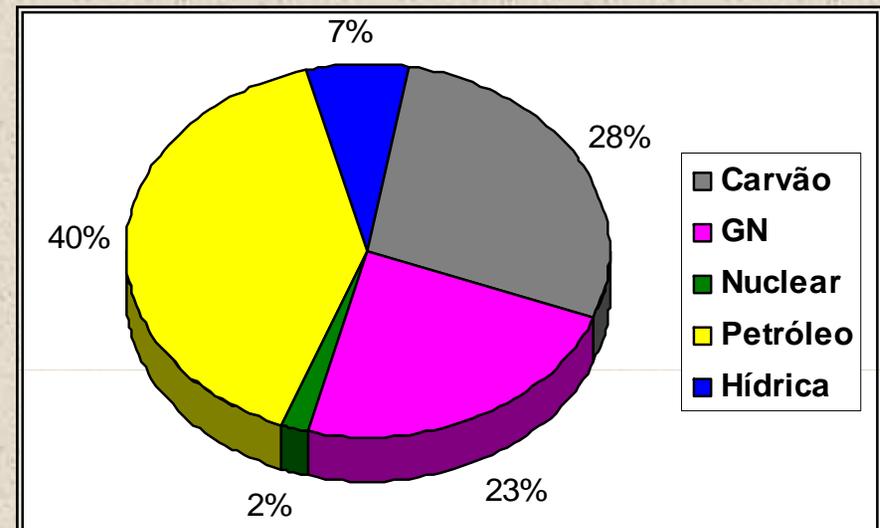
IV.1 – GÁS NATURAL: INTRODUÇÃO

- A importância do gás natural nas matrizes energéticas nacional e mundial é demonstrada nos diagramas abaixo.



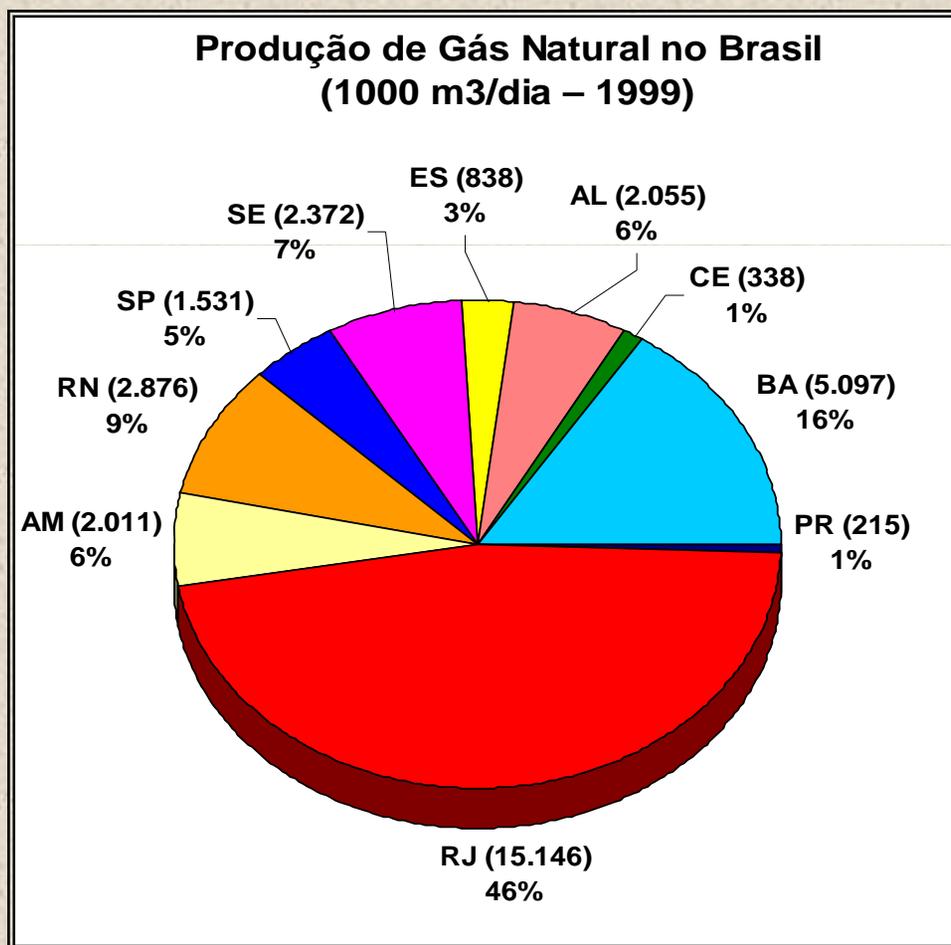
Matriz energética brasileira

Matriz energética mundial



IV.1 – GÁS NATURAL: INTRODUÇÃO

- A produção de gás natural no Brasil está distribuída por Estados nas seguintes proporções:

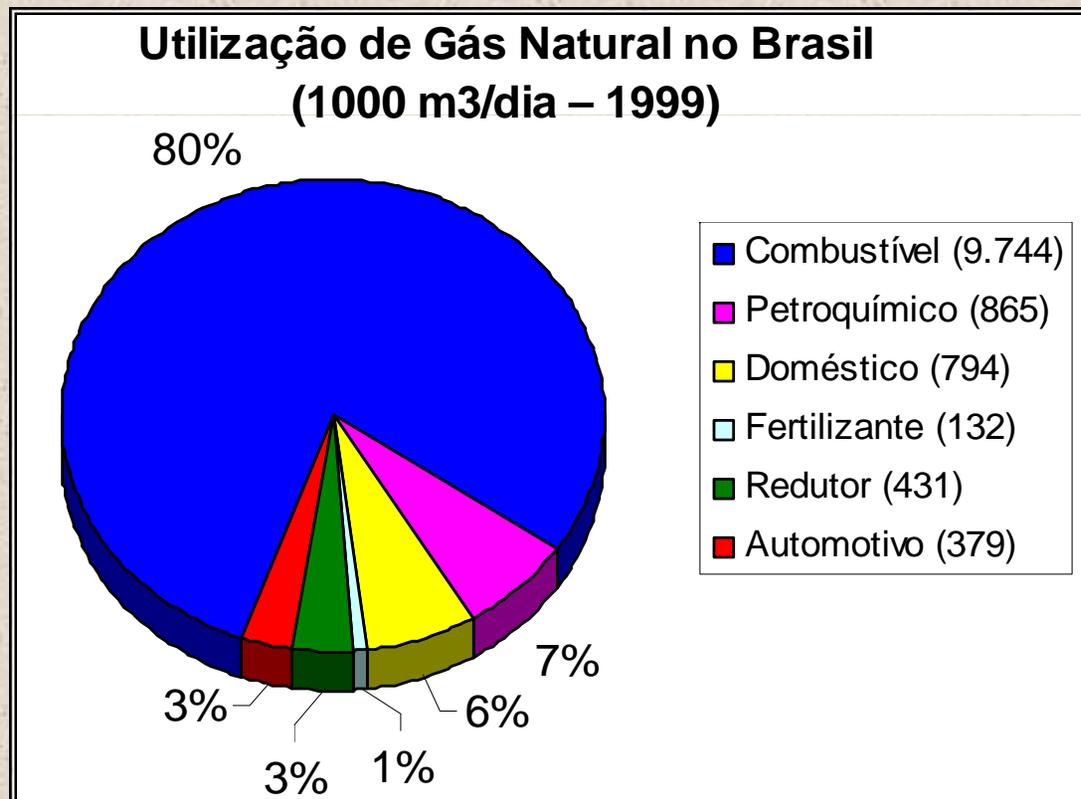


Total: 32.479.000 m³/dia



IV.1 – GÁS NATURAL: INTRODUÇÃO

- O diagrama abaixo ilustra a participação dos diversos setores na utilização do gás natural, no Brasil. Não está incluído o gás consumido internamente na Petrobrás para produção e refino de petróleo.



Total: 12.345.000 m³/dia





IV.1 – GÁS NATURAL: INTRODUÇÃO

- Ao ser produzido, o gás natural passa inicialmente por vasos separadores, que são equipamentos projetados para retirar a água, os hidrocarbonetos que estiverem em estado líquido e as partículas sólidas (pó, produtos de corrosão, etc.).
- Em seguida, se houver contaminação por compostos de enxofre, o gás é enviado às unidades de dessulfurização, onde esses contaminantes serão retirados.
- Após a dessulfurização, uma parte do gás (cerca de 18%) é utilizada no próprio sistema de produção, em processos conhecidos como reinjeção e *gas lift*, com a finalidade de aumentar a recuperação de petróleo do reservatório.
- Finalmente, o restante do gás é enviado para processamento, que é a separação de seus componentes em produtos especificados e prontos para utilização.

IV.2 – UTILIZAÇÃO DE GÁS NATURAL

Gás Natural Domiciliar

- 
- Várias condições devem ser satisfeitas para a utilização doméstica do gás natural, entre elas:
 - ★ Haver disponibilidade de gás natural;
 - ★ Haver a possibilidade de alterar sua emissão de modo a adaptar seu uso às grandes variações de demanda impostas pelo mercado domiciliar;
 - ★ Haver canalizações adequadas nas ruas;
 - ★ Haver um sistema seguro de recepção do gás nos prédios e residências;
 - ★ Haver compatibilidade entre o uso do gás e os aparelhos domésticos, com soluções técnicas satisfatórias para sua conversão à tecnologia do gás.

IV.2 – UTILIZAÇÃO DE GÁS NATURAL

Gás Natural Veicular

- O gás natural veicular é inodoro, e sua detecção é possível em função de sua odorização por um produto composto de uma mistura de mercaptanas.
- Sua composição é predominantemente metano (~ 90%).
- Alguns aspectos benéficos deste combustível são aproveitados com vantagem em motores de combustão interna. Entre eles, citam-se:
 - ★ O metano possui a maior relação H/C (4:1) entre os hidrocarbonetos, permitindo uma combustão mais completa e gerando emissões a níveis relativamente menores nas condições de operação dos motores.





IV.2 – UTILIZAÇÃO DE GÁS NATURAL

Gás Natural Veicular

- ★ O metano possui excelente capacidade antidetonante, permitindo o emprego de altas taxas de compressão sem danos aos motores.
- ★ Sendo gasoso nas condições normais de temperatura e pressão, sua utilização em motores requer uma carburação bem mais simples.
- ★ Trata-se de um produto de interesse e origem nacionais, com grande potencial de reservas e boas perspectivas de produção.
- ★ Tecnicamente, permite maior vida útil do motor, menor formação de depósitos, maior duração do óleo lubrificante, filtros e velas, menor carbonização do motor, maiores taxas de compressão e maior rendimento térmico.



IV.2 – UTILIZAÇÃO DE GÁS NATURAL

Gás Natural Veicular

- ★ Além disso, o gás natural é mais seguro que o combustível líquido, dispersando-se rapidamente em caso de vazamento por ser mais leve que o ar. Ademais, suas condições especiais para combustão, com temperatura de ignição maior que 670°C e abastecimento sem qualquer contato com o ar, conferem-lhe um aspecto adicional de segurança.
- ★ A redução sensível da emissão de poluentes, sobretudo de monóxido de carbono, o torna bastante atraente em termos de requisitos ambientais.
- ★ Finalmente, o gás natural permite maior autonomia aos veículos que outros combustíveis.
- Suas principais desvantagens são o nível de investimento inicial, a redução do volume útil dos porta-malas dos veículos e, em alguns casos, a perda de potência do motor, em torno de 10%.

IV.3 – COGERAÇÃO

- Sistemas de cogeração são aqueles que empregam gás natural para produção simultânea e seqüenciada de energias elétrica e térmica.
- Os sistemas podem envolver a produção de energia elétrica ou mecânica em turbinas ou motores a gás, permitindo a recuperação de calor no sistema térmico. Dessa forma, produz-se vapor, que pode ser empregado em sistemas de turbinas a vapor e ciclos combinados.
- Os sistemas de cogeração podem ser amplamente aproveitados nos setores industrial e terciário da economia. Usuários que operam em regime integral (24 horas) e que apresentam elevado consumo de eletricidade e calor, são os maiores beneficiários desses sistemas.





IV.3 – COGERAÇÃO

- Industrialmente, os seguintes usos podem ser mencionados:
 - ★ Geração de vapor de baixa, média e alta pressão;
 - ★ Transporte de calor diretamente de turbinas para seções de alimentação de fornos;
 - ★ Secagem de grãos e produtos diversos;
 - ★ Aquecimento de óleos e fluidos industriais.
- No setor terciário, é possível implementar o uso de sistemas de cogeração em hotéis, hospitais, centros de processamento de dados, centros de compras, edifícios comerciais, dentre outros.
- Em muitas situações práticas, pode-se utilizar o calor de descarga para gerar vapor e/ou água quente para aquecimento. Sistemas de condicionamento de ar também podem ser desenvolvidos, através de unidades de absorção que empreguem o vapor gerado.



IV.4 – PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL

- A etapa básica do processamento do gás natural consiste em uma seqüência de operações realizadas com o objetivo de separar suas frações mais pesadas, de maior valor econômico. Desse modo, gera-se outro gás, de menor valor energético, denominado gás residual. Esta seqüência operacional é denominada de Processamento Primário.
- O gás residual é composto basicamente de metano e etano, que juntos correspondem a 75% em peso do gás natural. As frações pesadas, obtidas em estado líquido, são compostas por hidrocarbonetos de maior peso molecular.
- Quando de seu processamento, o gás é submetido também a um conjunto de operações de condicionamento ou tratamento, com o intuito de reduzir ou remover os contaminantes, segundo as especificações estabelecidas.

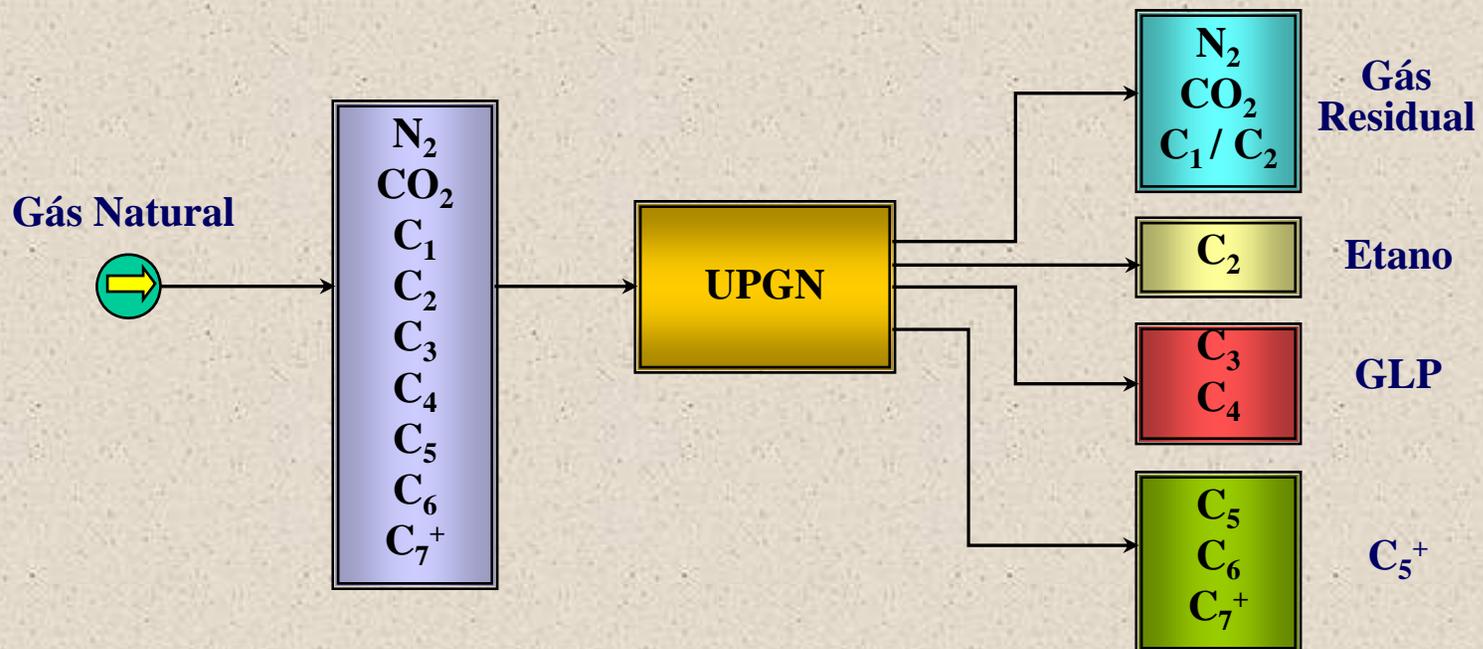


IV.4 – PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL

- Durante o processamento, o gás segue para unidades industriais, conhecidas como UPGN (Unidades de Processamento de Gás Natural), onde ocorrerá sua desidratação e fracionamento, gerando as seguintes correntes:
 - ★ Metano e etano, que formam o gás processado ou residual;
 - ★ Propano e butano, que formam o GLP – gás liquefeito de petróleo ou gás de cozinha;
 - ★ Um produto na faixa da gasolina (pentano e hidrocarbonetos superiores), denominado C_5^+ ou gasolina natural.
- Na UPGN, vários são os produtos que podem ser obtidos em estado líquido. A alternativa mais simples consiste na produção do líquido do gás natural (LGN), formado por propano e hidrocarbonetos superiores.

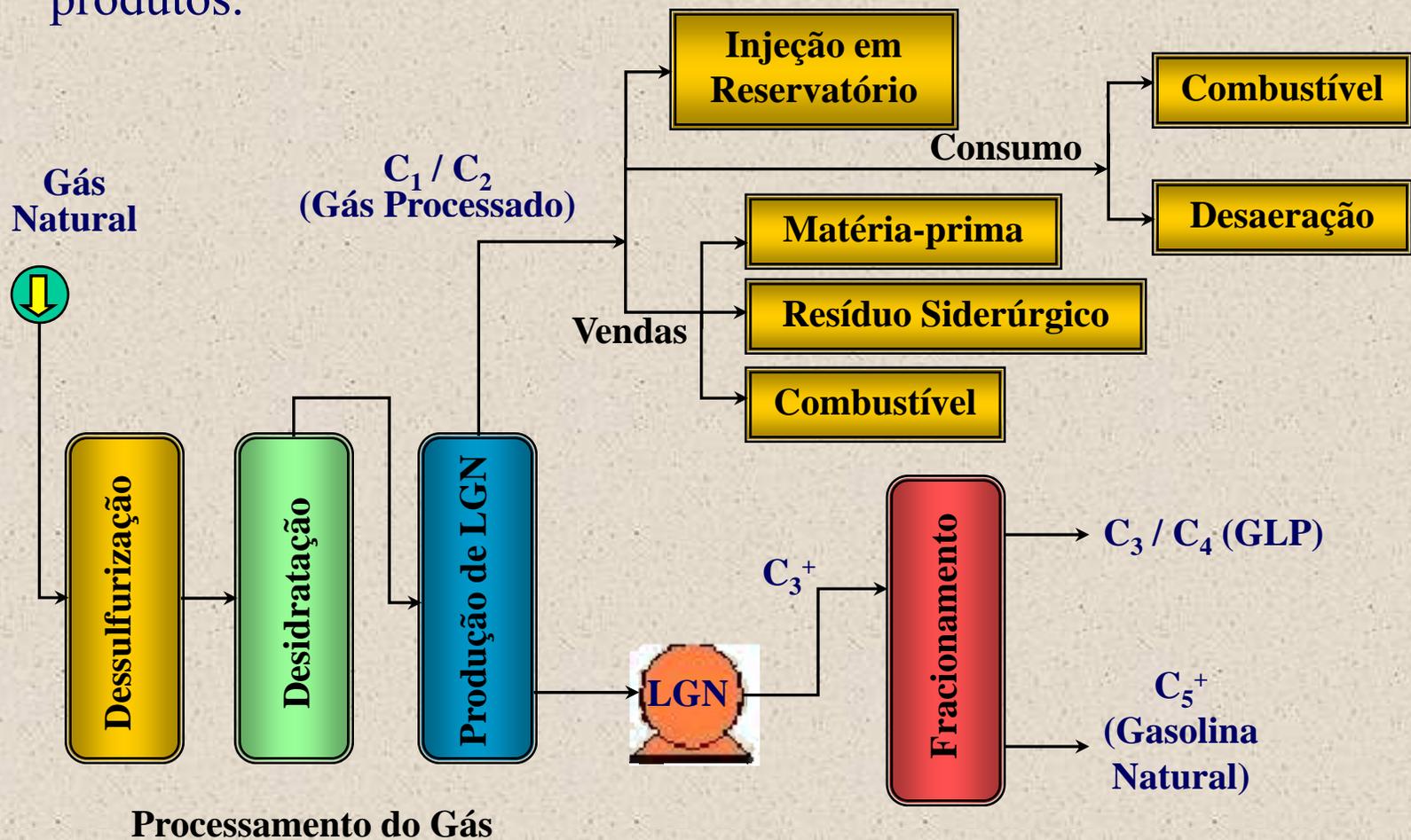
IV.4 – PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL

- Algumas UPGN's, no entanto, podem produzir etano líquido, além do LGN, e outras podem incluir em seu processamento a separação do LGN em GLP e C_5^+ .
- Finalmente, pode ser interessante a incorporação de parte do etano ao GLP, segundo teores que não afetem a especificação de pressão de vapor do produto final.



IV.4 – PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL

- A figura abaixo apresenta um esquema simplificado de uma UPGN, com representação de suas principais correntes e produtos.





IV.4 – PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL

- A escolha do melhor processo a ser empregado em uma UPGN depende, em termos econômicos, de três fatores principais:
 - ★ Composição do gás;
 - ★ Pressão disponível;
 - ★ Recuperações almejadas.

- Cada tipo de processo requer a realização de estudos de viabilidade técnica e análise econômica, considerando-se fatores complementares como instrumentação e quantidade, tipo, origem e custo de equipamentos, além de custos operacionais, como no consumo de utilidades.

- De uma maneira geral, o processamento do gás natural envolve três conjuntos básicos de processos: a **recuperação de hidrocarbonetos líquidos**, a **desidratação** e a **remoção de gases ácidos**.



IV.4 – PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL

Na recuperação de hidrocarbonetos líquidos, são empregados os seguintes processos:

- Processos de Condensação de HC's**
 - Refrigeração Simples
 - Absorção Refrigerada
 - Turbo-Expansão
 - Expansão Joule-Thomson (J-T)
- Processos Auxiliares**
 - Estabilização de Condensado
 - Acerto do Ponto de Orvalho (*Dew Point*)

A desidratação, por sua vez, pode ser realizada através de:

- Desidratação por Absorção
- Desidratação por Adsorção

IV.4 – PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL

Para a remoção de gases ácidos, podem ser utilizados os seguintes processos :

- Processos com Soluções de Aminas
- Processo Carbonato de Potássio a Quente
- Processo Sulfinol[®]
- Processo Ferro-Esponja
- Tratamento com Peneiras Moleculares
- Processo Ryan-Holmes
- Permeação por Membranas





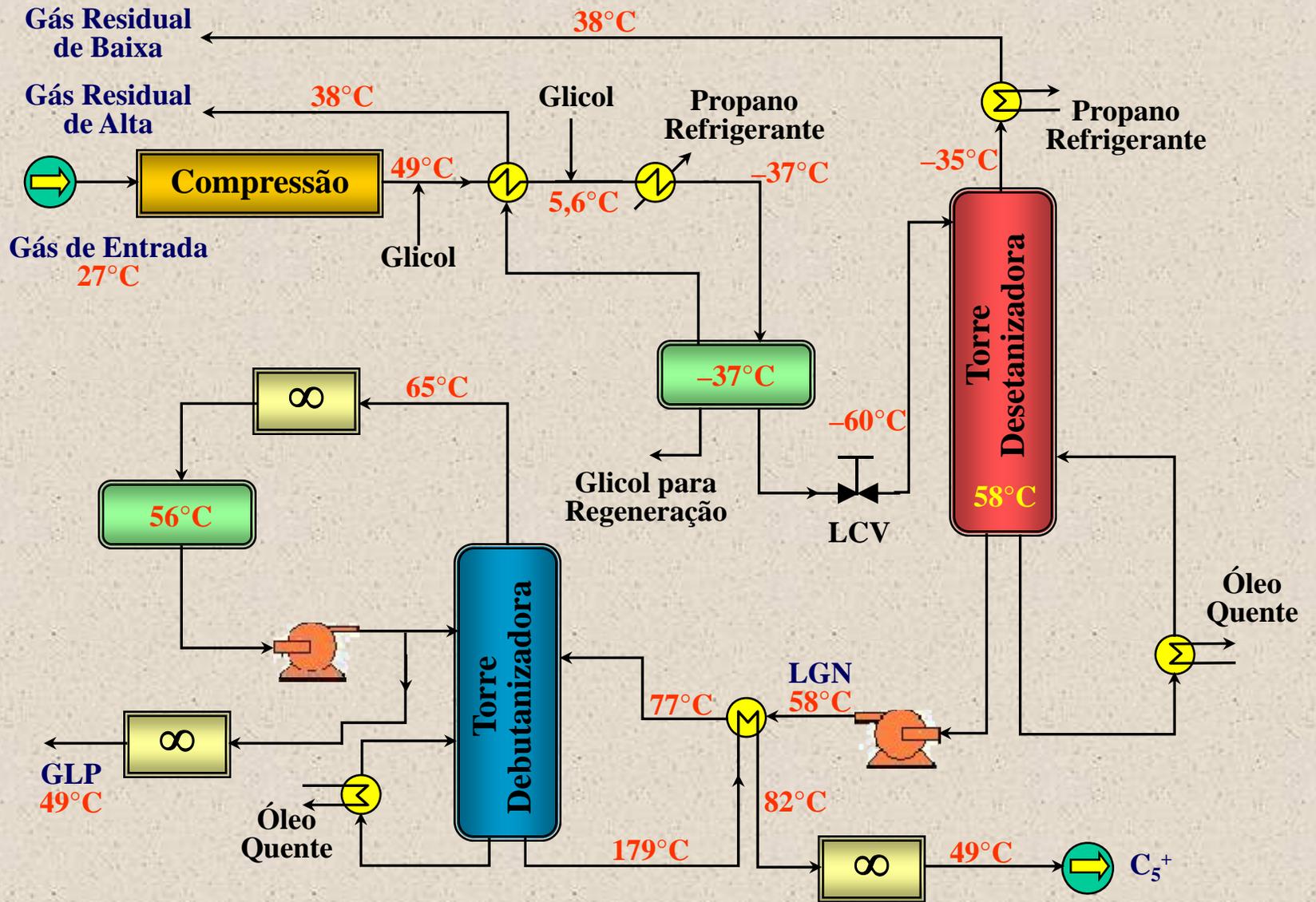
IV.5 – RECUPERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS

IV.5.1 – REFRIGERAÇÃO SIMPLES

- No processo de recuperação de hidrocarbonetos líquidos por refrigeração simples, o gás é resfriado a fim de promover a condensação de propano e hidrocarbonetos superiores.
- Por ser relativamente simples, este processo é empregado quando não se requer um nível de recuperação muito elevado.
- O próprio propano é o fluido de refrigeração mais comumente usado, permitindo atingirem-se temperaturas de até -40°C , formando GLP e C_5^+ .



IV.5.1 – REFRIGERAÇÃO SIMPLES





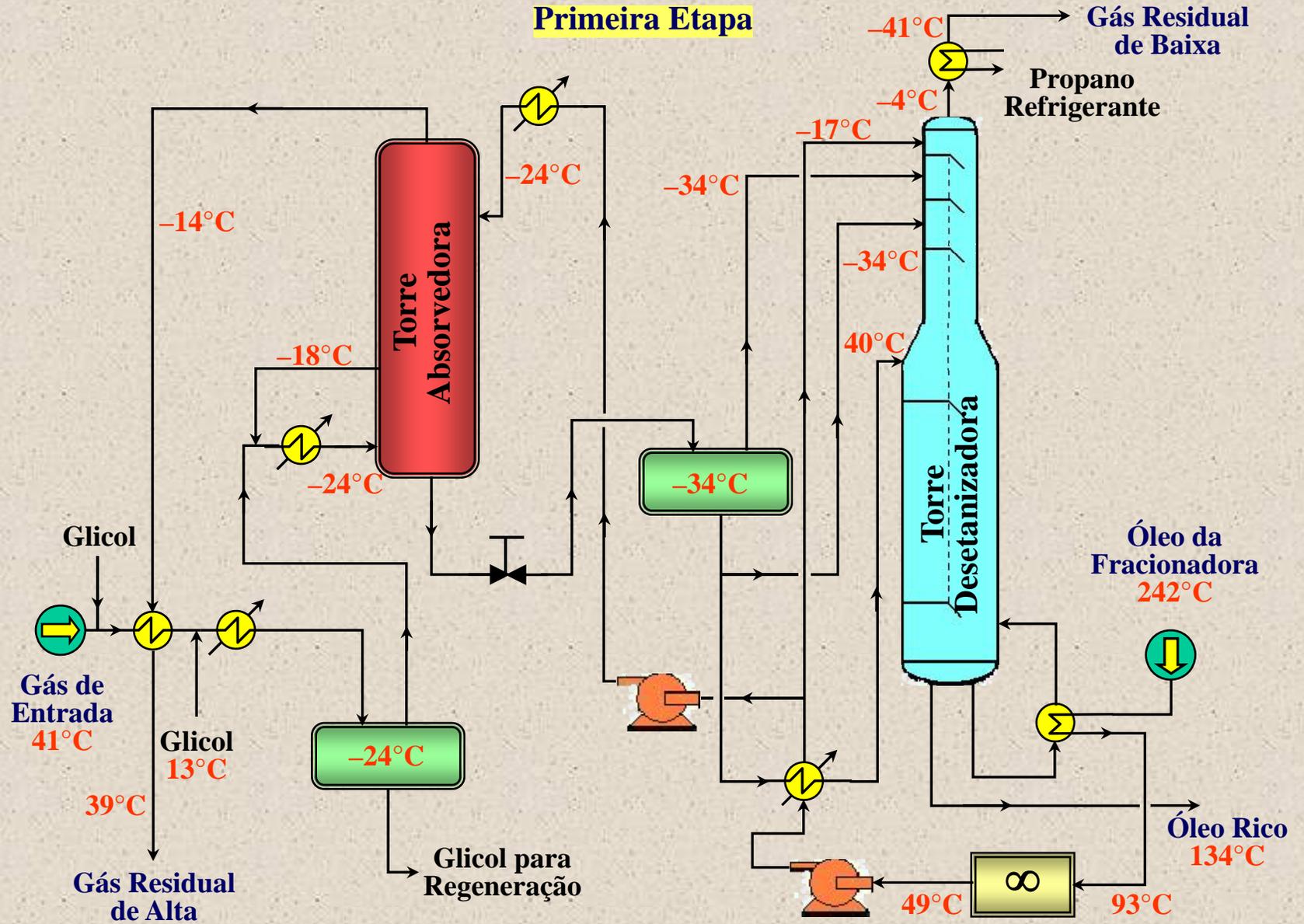
IV.5.2 – ABSORÇÃO REFRIGERADA

- No processo de recuperação de hidrocarbonetos líquidos por absorção refrigerada, realizado em duas etapas, o gás entra em contato com um óleo de absorção.
- O mecanismo de separação dos componentes em questão, aplicável a todos os hidrocarbonetos, se dá através da diferença entre sua pressão de vapor no óleo ($P_{\text{óleo}}$) e sua pressão parcial (P_i) no gás original. Como $P_{\text{óleo}} < P_i$, ocorre transferência de massa do gás para o óleo, com liberação de energia e aumento de temperatura.
- A eficiência do processo depende principalmente da pressão e temperatura operacionais, das quantidades relativas de gás e óleo e da qualidade do contato promovido entre as fases.
- Os componentes mais leves são liberados na segunda fase do processo, com a redução da pressão de operação.



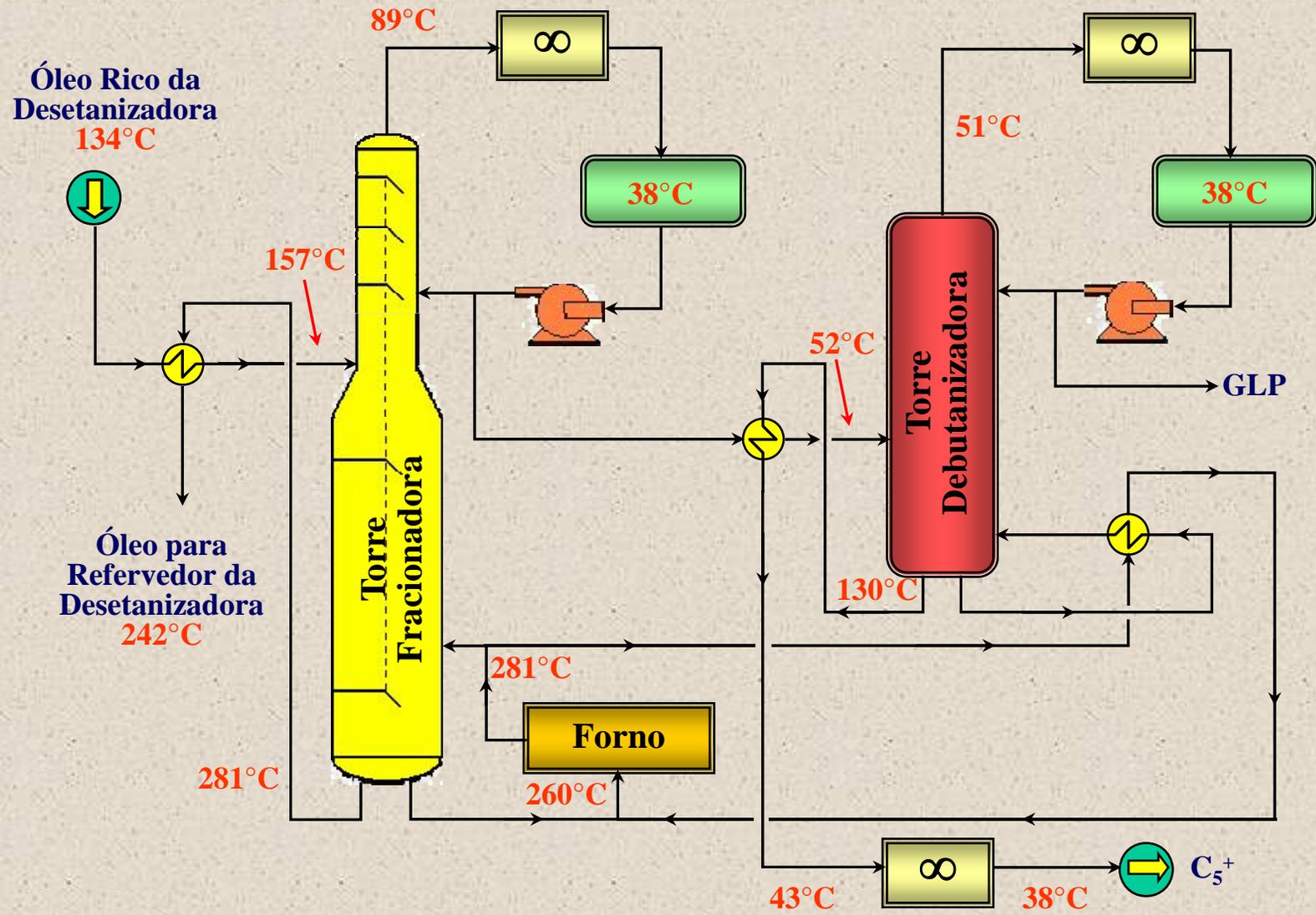
IV.5.2 – ABSORÇÃO REFRIGERADA

Primeira Etapa



IV.5.2 – ABSORÇÃO REFRIGERADA

Segunda Etapa





IV.5.3 – PROCESSOS DE EXPANSÃO

- Os processos de expansão causam o resfriamento do gás devido a redução de pressão. Podem ser de turbo-expansão ou expansão Joule-Thomson (J-T).
- Em função do teor de líquido que pode ser extraído de um gás através de processamento primário e da recuperação desejada, pode-se efetuar a escolha entre um e outro tipo de processo de expansão.

Processo de Turbo-Expansão

- O processo de turbo-expansão é adotado quando se desejam recuperar etano e componentes mais pesados. É indicado para gases disponíveis a alta pressão, mas é um processo também viável sob pressões menores.

IV.5.3 – PROCESSOS DE EXPANSÃO

Processo de Turbo-Expansão

- O processo consiste de resfriamento do gás por correntes frias da própria unidade, seguido de expansão no turbo-expansor. A expansão repentina do gás reduz sua temperatura, com conseqüente condensação dos hidrocarbonetos. Refrigeração complementar pode ainda ser promovida utilizando-se propano como fluido refrigerante.
- Em processos de fluxo, a variação de entalpia (ΔH) é dada pela diferença entre o calor (Q) trocado com o ambiente e o trabalho realizado pelo fluido (W_f), ou seja, $\Delta H = Q - W_f$. A expansão em uma turbina é um fenômeno adiabático ($Q = 0$), mas a realização de trabalho é possível, de forma que $\Delta H \neq 0$.



IV.5.3 – PROCESSOS DE EXPANSÃO

Processo de Turbo-Expansão

- Na prática, considera-se o processo de turbo-expansão como sendo isentrópico ($\Delta S = 0$), com a aplicação de um fator de eficiência entre 60% e 85% para responder pelo efeito da irreversibilidade do processo.
- A eficiência do processo afeta a temperatura e a produção de líquido obtidas, e é estabelecida pela razão entre o trabalho realmente recuperado no turbo-expansor e aquele que seria obtido caso o processo fosse efetivamente reversível.





IV.5.3 – PROCESSOS DE EXPANSÃO

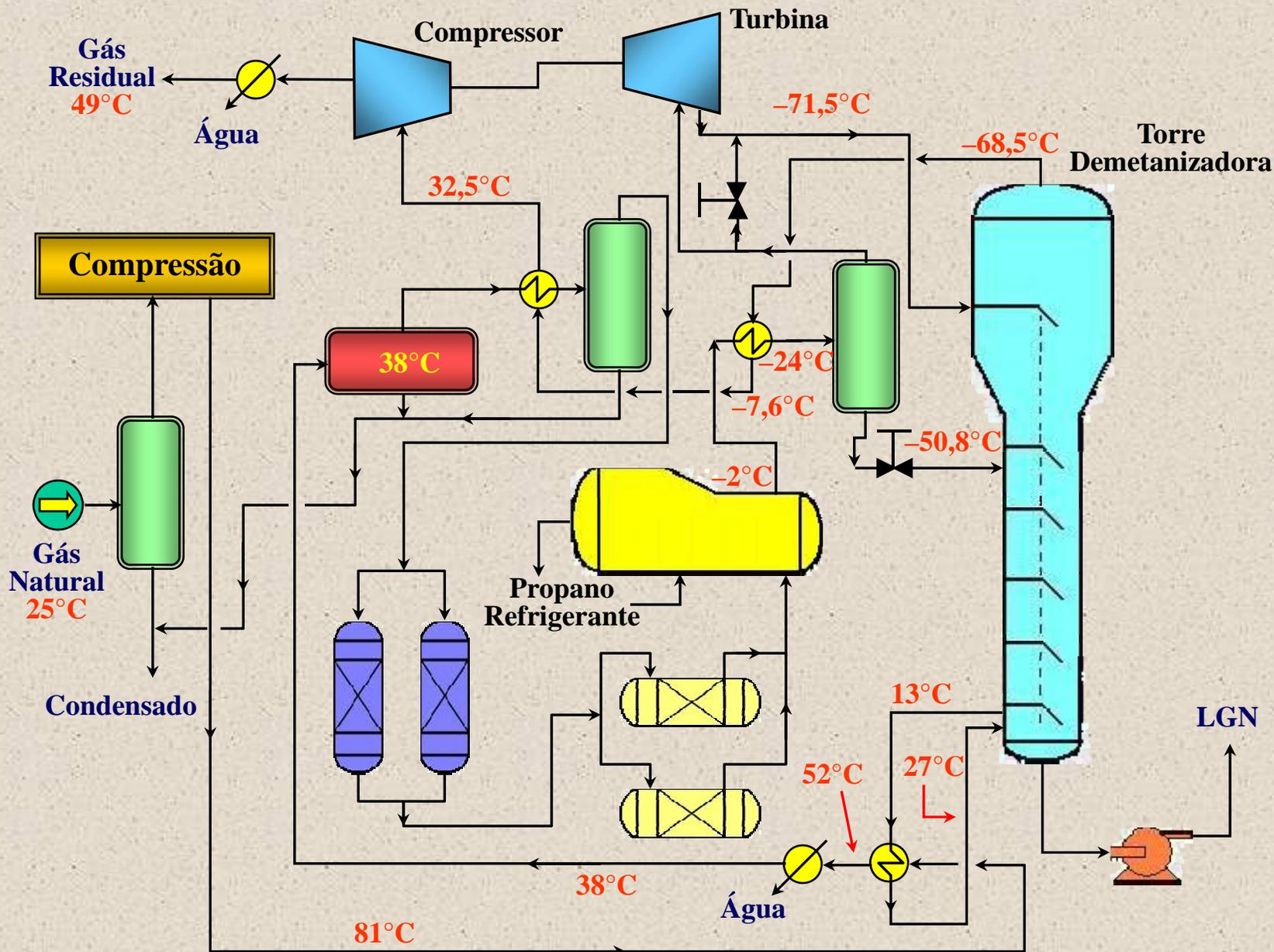
Processo de Expansão Joule-Thomson (J-T)

- A expansão Joule-Thomson ocorre em uma válvula e pode ser considerado como um processo adiabático ($Q = 0$). Além disso, não há realização de trabalho pelo fluido durante a expansão ($W_f = 0$), de forma que o processo é isentálpico ($\Delta H = 0$).
- Neste processo, o gás deve estar a uma pressão suficientemente elevada e temperatura suficientemente baixa para que a condensação seja possível.



Processo de Turbo-Expansão

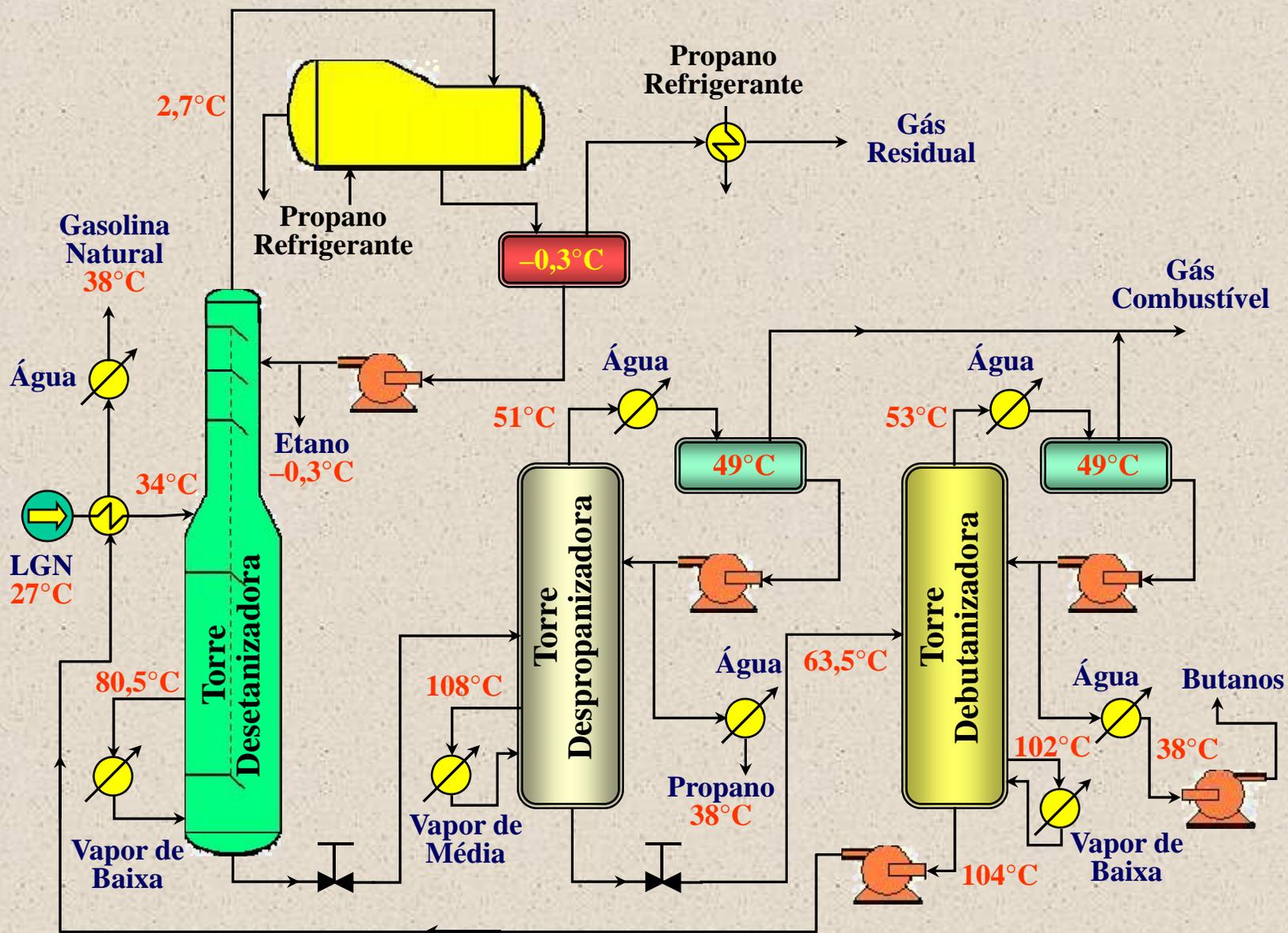
Primeira Etapa





Processo de Turbo-Expansão

Segunda Etapa

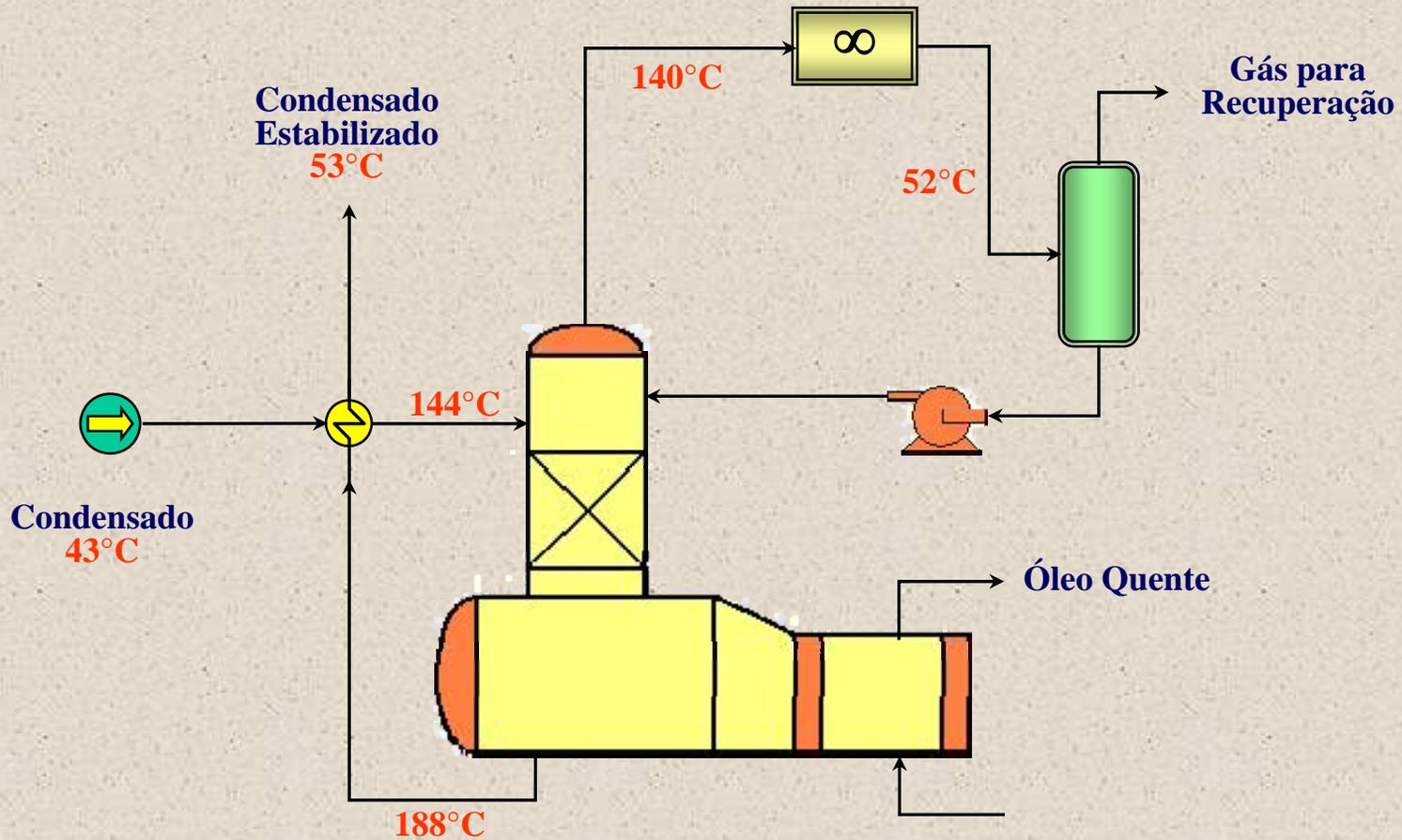




IV.5.4 – ESTABILIZAÇÃO DE CONDENSADO

- Este é um tipo de processamento auxiliar que não visa à obtenção de hidrocarbonetos condensados a partir do gás natural.
- Seu princípio é justamente o oposto: utiliza-se o condensado já formado. Este condensado contém frações leves e, caso fosse armazenado, elas se vaporizariam e seriam perdidas.
- Procede-se, assim, à estabilização do condensado, que consiste na recuperação desses hidrocarbonetos, tornando-o estável para armazenamento e posterior utilização.
- O condensado, normalmente a temperaturas próximas à do ambiente, é parcialmente vaporizado por aquecimento, e então introduzido em uma torre onde ocorre o fracionamento.

IV.5.4 – ESTABILIZAÇÃO DE CONDENSADO





IV.5.5 – ACERTO DO PONTO DE ORVALHO (DEW POINT)

- Este é outro tipo de processamento auxiliar que não tem por objetivo a recuperação das frações pesadas do gás.
- Em algumas situações práticas, não há interesse em se processar o gás no local de sua produção, como em plataformas marítimas., As unidades de processamento encontram-se geralmente em terra e processam gás proveniente de diversas plataformas.
- Devido à queda de pressão e temperatura ao longo do transporte em gasodutos, é necessário controlar o ponto de orvalho dos hidrocarbonetos do gás que será enviado para processamento.
- Assim, procura-se apenas evitar a condensação das frações pesadas nos dutos de transporte.



IV.5.5 – ACERTO DO PONTO DE ORVALHO (*DEW POINT*)

- A refrigeração é o processo mais utilizado com esta finalidade, porém a absorção com ou sem refrigeração pode também ser usada.
- O processo por refrigeração consiste simplesmente no resfriamento do gás com formação de condensado, que será estabilizado.
- A temperatura final de resfriamento deve ser tal que a curva de pontos de orvalho do gás resultante não atinja, em toda a faixa de pressões de escoamento, a menor temperatura a que o gás será submetido a uma dada pressão.
- Dessa forma, o gás resultante ainda será suficientemente rico para ser processado normalmente em uma UPGN.



IV.6 – DESIDRATAÇÃO

Água no Gás Natural

- Normalmente, quando produzido, o gás natural está saturado com vapor d'água, cujo teor é função da pressão e temperatura a que o gás é submetido e da presença de contaminantes.
- A capacidade do gás de reter vapor d'água será maior com a diminuição de pressão e/ou elevação de temperatura. Na prática, utilizam-se gráficos para a determinação do teor de água no gás de acordo com as condições de pressão e temperatura.
- O gás desidratado, então, poderá ser especificado segundo seu teor de água, seu ponto de orvalho ou a depressão de seu ponto de orvalho. Comumente, o ponto de orvalho é estabelecido em 5°C abaixo da temperatura mínima a que o gás será submetido, na pressão operacional.



IV.6 – DESIDRATAÇÃO

- Deve-se promover a remoção da água contida no gás, uma vez que:
 - ★ Ocorre prejuízo à eficiência dos dutos de transporte, pois água condensada nos tubos aumenta a perda de carga e reduz a vazão de gás;
 - ★ Pode ocorrer a formação de um meio ácido corrosivo através da interação química com gases ácidos que podem estar contidos na gás natural;
 - ★ Pode ocorrer a formação de hidratos.
- Os hidratos são compostos sólidos formados através da interação física entre moléculas de água e algumas moléculas do gás, na presença de água livre. De estrutura cristalina, tais compostos causam obstrução parcial ou total em linhas, válvulas e equipamentos.



IV.6 – DESIDRATAÇÃO

- Dos constituintes do gás natural, metano, etano e H_2S têm maior potencial de gerar hidratos. O propano e o butano geram hidratos instáveis e componentes do tipo C_5^+ têm ação inibidora na formação de hidratos.
- Quando condensados, porém, os hidrocarbonetos tendem a inibir o acúmulo de hidratos devido ao efeito de lavagem promovido.
- Frequentemente, pode-se proceder a uma operação de injeção de inibidores de formação de hidratos no gás natural quando a realização de etapas de desidratação não for viável ou interessante.
- O mecanismo de ação desses inibidores se dá através de sua combinação com a água livre no gás, ocasionando uma diminuição da temperatura de formação do hidrato.



IV.6 – DESIDRATAÇÃO

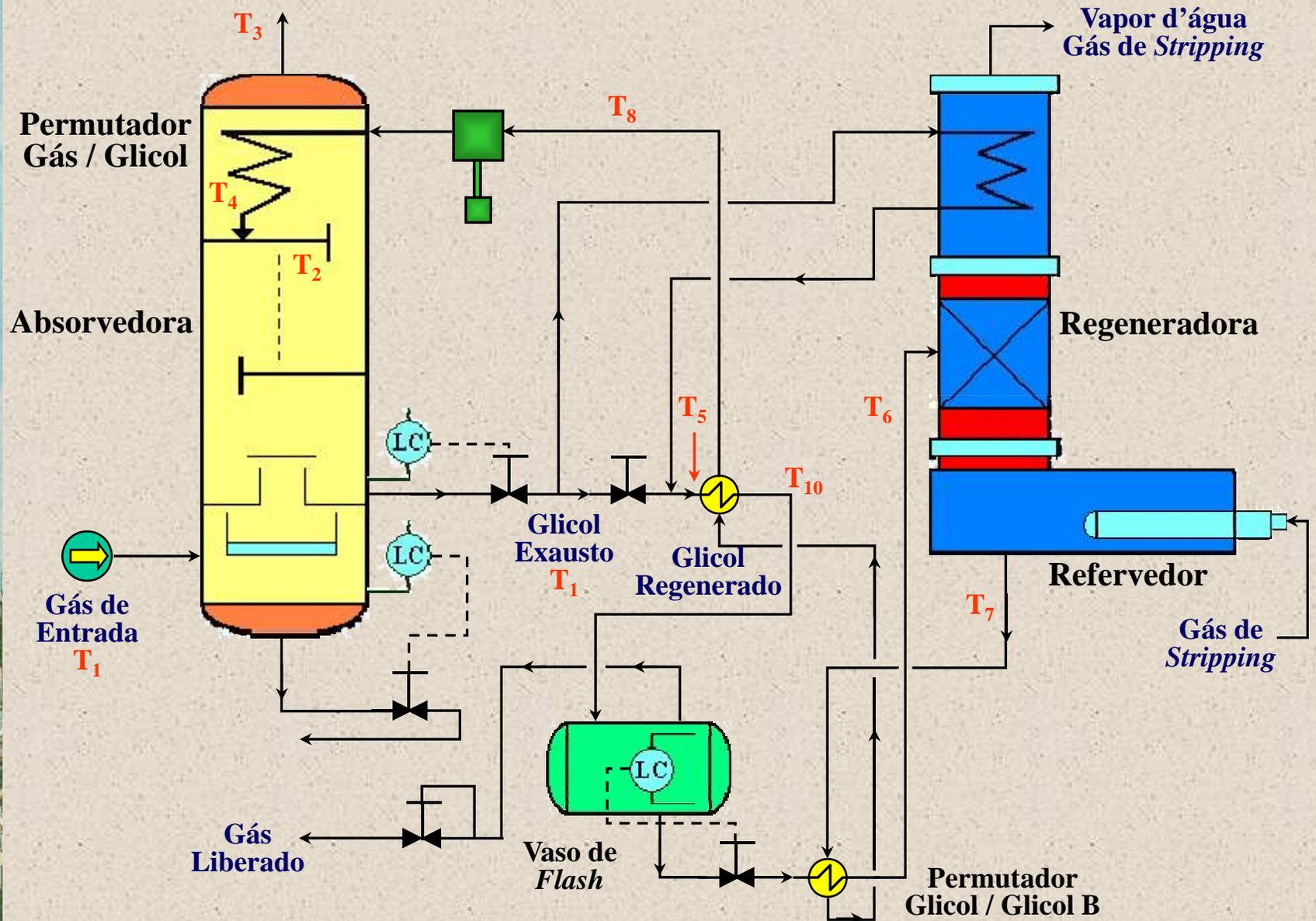
- Os poços produtores, as linhas de transporte e as correntes que serão submetidas a refrigeração são os pontos onde mais comumente se adicionam inibidores de formação de hidratos.
- Sua injeção deve ser feita antes que sua temperatura de formação seja atingida, e bicos injetores são usados para promover a máxima dispersão do composto no gás.
- Metanol, etanol, monoetilenoglicol e dietilenoglicol são os inibidores mais usados, dependendo da faixa de temperatura, e podem ser regenerados e reciclados segundo a conveniência econômica.
- Ao se utilizarem glicóis, no entanto, deve-se ter o cuidado de inibir a formação de espumas evitando-se a condensação de hidrocarbonetos ou separando-os dos glicóis, e mantendo-se o pH entre 7,0 e 8,5. Dessa forma, previne-se também a corrosão dos dutos e equipamentos.



IV.6.1 – DESIDRATAÇÃO POR ABSORÇÃO

- A desidratação por absorção ocorre com o contato entre o gás e uma solução absorvedora, seja através de injeção de inibidores em linha, seja em um torre absorvedora recheada ou de pratos.
- Geralmente, utilizam-se glicóis como absorventes, cujo poder higroscópico é diretamente afetado por sua concentração.
- Quanto maior o teor de glicol na solução, maior a depressão no ponto de orvalho da corrente gasosa. O glicol mais empregado na desidratação de gás natural é o trietilenoglicol.
- O processo é feito em duas etapas:
 - ★ Operação de contato entre gás e glicol a alta pressão;
 - ★ Regeneração da solução de glicol, com remoção da água, à pressão atmosférica.

IV.6.1 – DESIDRATAÇÃO POR ABSORÇÃO





IV.6.2 – DESIDRATAÇÃO POR ADSORÇÃO

- Na desidratação por adsorção, os constituintes de uma corrente gasosa são condensados e as moléculas de interesse são retiradas da mistura através de forças de atração que atuam em uma superfície sólida.
- Apesar de ser este processo um fenômeno físico, e de ser também aplicável a correntes originalmente líquidas, a adsorção pode ser química, com a reação entre o adsorvente e os compostos adsorvidos.
- Na desidratação de gás natural, a adsorção física empregada permite a formação de correntes efluentes cujo teor de água é inferior a 1 ppm.



IV.6.2 – DESIDRATAÇÃO POR ADSORÇÃO

- As características mais importantes de um bom material adsorvente são as seguintes:
 - ★ Grande área superficial, na faixa de 500 a 800 m²/g;
 - ★ Hidrofilia, ou seja, afinidade pela água;
 - ★ Seletividade;
 - ★ Elevada resistência mecânica e reduzida resistência ao fluxo de gás;
 - ★ Facilidade de reativação ou regeneração;
 - ★ Manutenção dessas características com o tempo.

- Observe-se a elevada razão entre área superficial e massa de adsorvente, decorrente de sua estrutura cristalina.

- Adsorventes comerciais apresentam seletividade pela água, mas podem também adsorver hidrocarbonetos. Quando saturado, sua regeneração é promovida por aquecimento, que causa a liberação dos líquidos adsorvidos.



IV.6.2 – DESIDRATAÇÃO POR ADSORÇÃO

- Os materiais que apresentam as características requeridas para um bom adsorvente, e que encontram aplicações práticas na desidratação do gás natural são os seguintes:
 - ★ Sílica-Gel: Sendo essencialmente inerte, não é afetada por gases ácidos que estejam presentes no gás natural. Contudo, sua tendência de adsorver hidrocarbonetos reduz sua seletividade pela água. Sua regeneração se dá a uma temperatura entre 220°C e 260°C, tanto com a corrente de gás úmido quanto desidratado.
 - ★ Alumina: É mais utilizada no tratamento de correntes puras e de baixo peso molecular (etileno, propileno, etc.), pois tem tendência a adsorver hidrocarbonetos pesados, dificultando sua regeneração posterior. No entanto, em relação à sílica-gel, apresenta menor custo e maior resistência mecânica, com regeneração entre 176°C e 204°C com gás úmido ou desidratado.

IV.6.2 – DESIDRATAÇÃO POR ADSORÇÃO

★ Peneira Molecular: Tem estrutura cristalina do tipo alumino-silicato, com poros de 3 a 10 Å de diâmetro, dependendo do tipo de metal constituinte. Para aplicações com gás natural, esse metal é comumente o sódio. Por sua geometria controlada, a peneira molecular não tem tendência de adsorver hidrocarbonetos, mas requer maiores temperaturas de regeneração (entre 260°C e 316°C). Sua eficiência é elevada, permitindo a obtenção de correntes efluentes com teor de água inferior a 1 ppm.

➤ Com relação a vantagens e desvantagens, os sistemas de adsorção são comparados aos processos de desidratação por absorção com glicol.





IV.6.2 – DESIDRATAÇÃO POR ADSORÇÃO

- Como vantagens da utilização de sistemas de adsorção , podem-se citar:
 - ★ Com o tratamento do gás, atingem-se pontos de orvalhos muito baixos;
 - ★ O gás tratado está isento de líquidos, o que ajuda a manter ou aumentar a eficiência dos dutos;
 - ★ Por estar isento de líquidos, o gás tratado é mais adequado ao uso em instalações criogênicas, evitando-se, assim, a formação de hidratos.

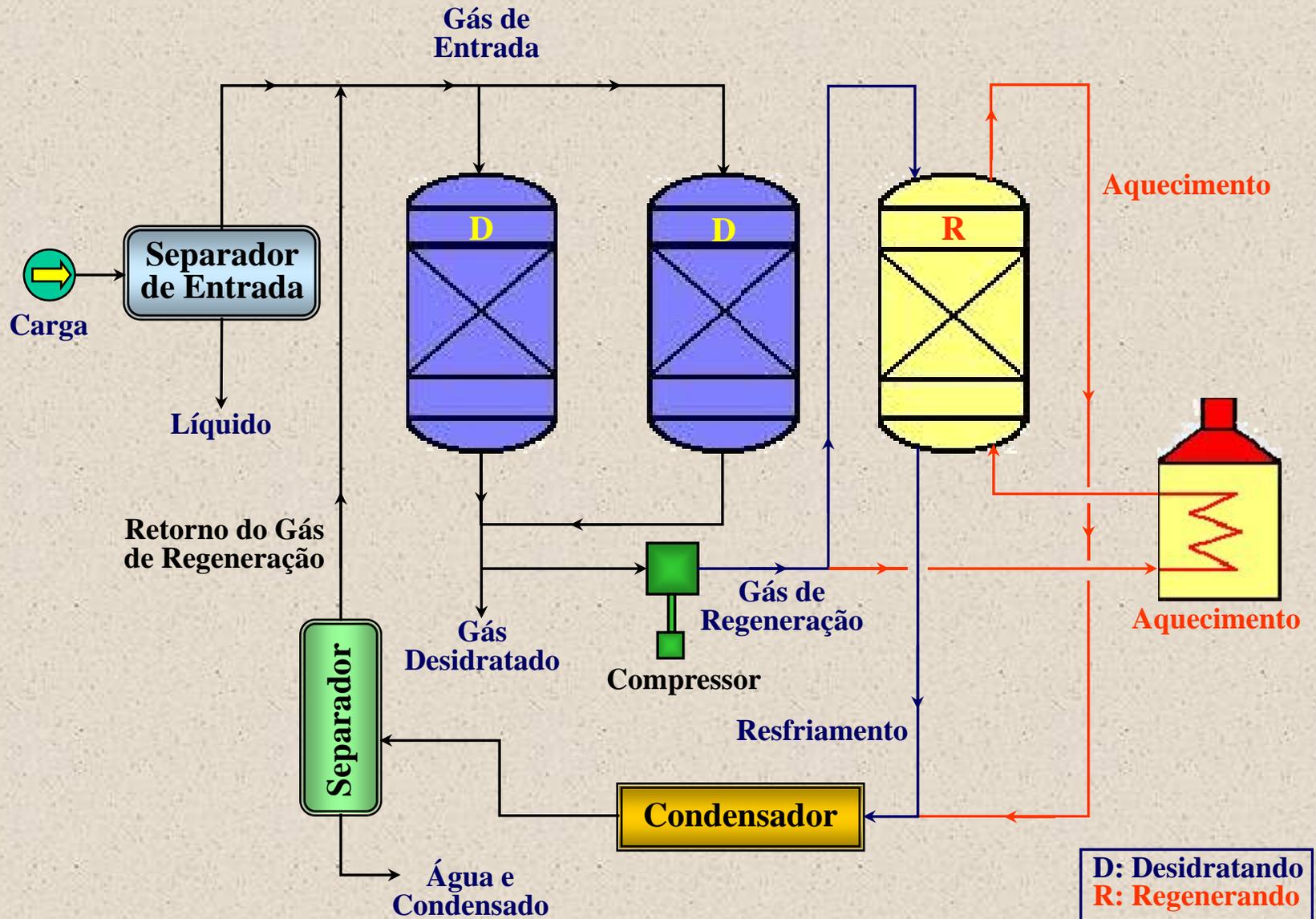
- A limitação do uso de sistemas de adsorção está relacionada às seguintes desvantagens:
 - ★ Em termos de transporte, o custo dos equipamentos é de 2 a 4 vezes maior que o de um sistema de absorção, uma vez que são projetados com base na pressão do projeto do gasoduto, geralmente elevada. Em um sistema de absorção a glicol, apenas a torre absorvedora opera a altas pressões.



IV.6.2 – DESIDRATAÇÃO POR ADSORÇÃO

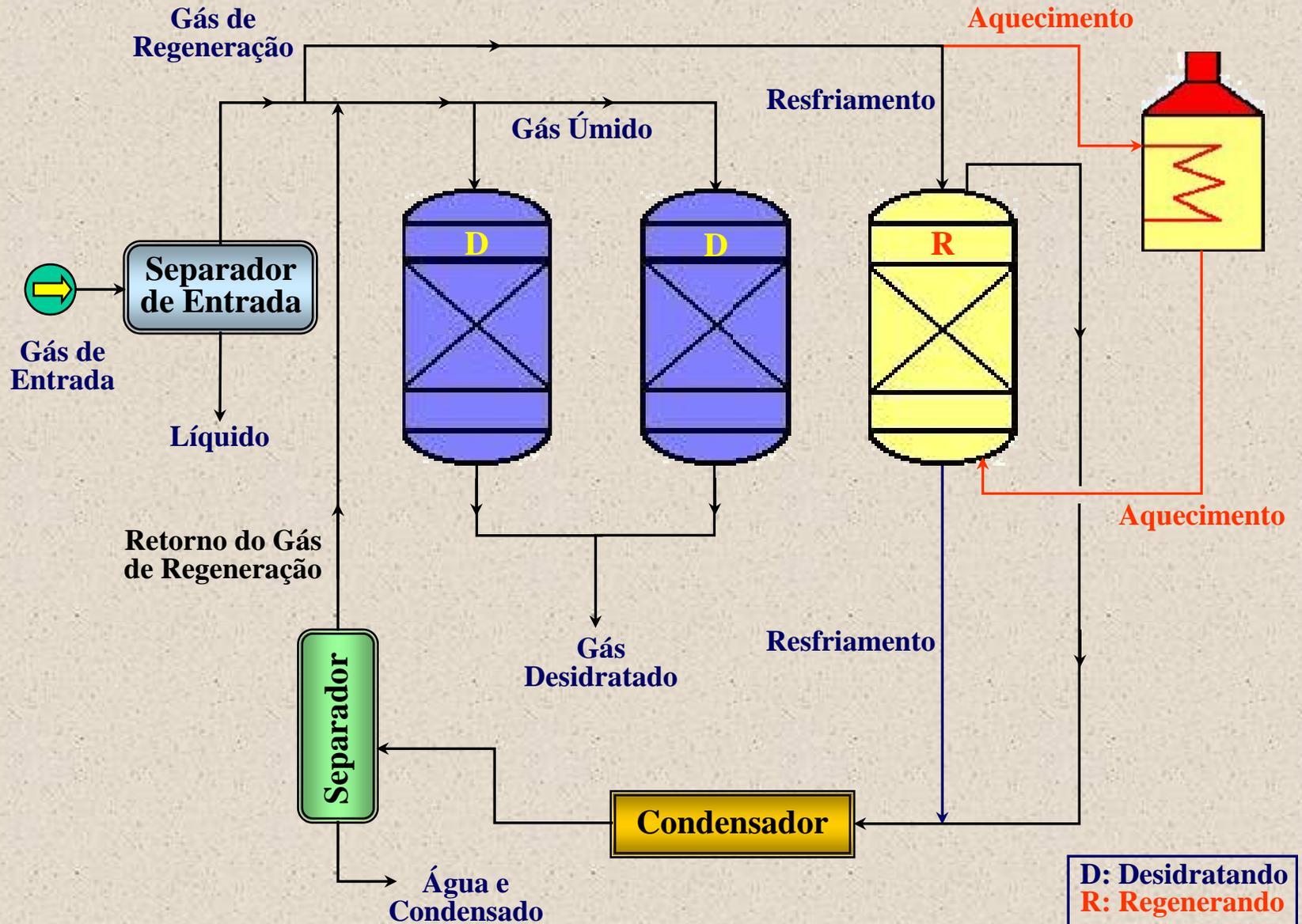
- ★ Ainda em termos da especificação do gás para transporte, o custo operacional de um sistema de absorção é maior, pois sua etapa de regeneração requer temperaturas mais elevadas que as de um sistema de absorção.
 - ★ A perda de carga varia entre 100 e 520 kPa, enquanto que a queda de pressão em um sistema de absorção é de, no máximo, 35 kPa.
 - ★ O projeto da tubulação de um sistema de adsorção dever ser realizado com bem mais cuidado, em função das condições cíclicas de temperatura, peculiares a tal sistema.
-
- Assim, uma opção adequada para promover a remoção de água durante o tratamento do gás natural é a combinação de uma unidade de absorção a glicol com o uso de peneiras moleculares.
 - Sendo o sistema de absorção mais eficiente em termos de transporte de gás, pode-se implementar uma etapa posterior de adsorção com peneiras moleculares a fim de se promover menor perda de carga total e menor consumo de energia.

IV.6.2 – DESIDRATAÇÃO POR ADSORÇÃO





IV.6.2 – DESIDRATAÇÃO POR ADSORÇÃO



IV.7 – REMOÇÃO DE GASES ÁCIDOS

- Os principais gases ácidos encontrados no gás natural são derivados de enxofre, porém o gás carbônico (CO_2) pode também estar presente.
- Dentre os compostos de enxofre, o gás sulfídrico (H_2S) está presente em maior quantidade, mas mercaptanas (RSH), sulfeto de carbonila (COS) e dissulfeto de carbono (CS_2) também são relevantes.
- A remoção ou recuperação desses constituintes tem como propósito principal permitir a especificação do gás para consumo e venda, envolvendo aspectos de segurança e requisitos operacionais.



IV.7 – REMOÇÃO DE GASES ÁCIDOS

- 
- Os objetivos específicos da remoção de CO_2 do gás natural são os seguintes:
 - ★ Aumentar o poder calorífico e reduzir o custo de transporte do gás natural;
 - ★ Evitar a formação de gelo seco em correntes que serão submetidas a processos criogênicos;
 - ★ Inibir a corrosão de dutos de transferência e equipamentos de processo;
 - ★ Permitir a recuperação do próprio CO_2 para compor carga de injeção durante a recuperação terciária de reservatórios de petróleo. Nesse caso, vale ressaltar que o gás natural associado ao óleo de tais reservatórios contém elevados teores de CO_2 em decorrência de sua crescente utilização em injeção.

IV.7 – REMOÇÃO DE GASES ÁCIDOS

- Por sua vez, os objetivos específicos da remoção de derivados do enxofre do gás natural são os seguintes:
- ★ Remover o H_2S , gás de alta toxidez, quase tão tóxico quanto o ácido cianídrico (HCN) e cerca de duas vezes mais tóxico que o monóxido de carbono (CO);
 - ★ Evitar corrosão de aço proporcionada pelo H_2S quando dissolvido em água. Nesse aspecto, o CO_2 também exerce ação corrosiva, pois sua dissolução em água gera ácido carbônico (H_2CO_3), que ainda acelera a ação corrosiva do próprio H_2S .
 - ★ Implementar a recuperação simultânea de enxofre molecular (S). Assim, reduz-se a necessidade de importação deste insumo, pois o país ainda não é auto-suficiente em sua produção, importando cerca de 85% do que consome.



IV.7 – REMOÇÃO DE GASES ÁCIDOS

➤ Para a escolha de um processo de remoção de gases ácidos do gás natural, podem-se empregar técnicas que envolvam:

- ★ Absorção física
 - ★ Absorção química
- } Processos com soluções de aminas
Processo Carbonato de Potássio a Quente
Processo Sulfinol®
- ★ Adsorção → Processo Ferro-Esponja
Tratamento com Peneiras Moleculares
 - ★ Destilação → Processo Ryan-Holmes
 - ★ Permeabilidade seletiva → Permeação por Membranas



IV.7 – REMOÇÃO DE GASES ÁCIDOS

- Nos processos que empregam solventes absorvedores, promove-se a remoção dos gases ácidos através de fenômenos físicos ou reações químicas.
- Na absorção química, as reações podem ser reversíveis ou irreversíveis. No caso de reações irreversíveis, o solvente não pode ser reciclado. Assim, deve-se inibir ou evitar processos que envolvam tais reações, a fim de reduzir o custo do processo.
- Na absorção física, um dos parâmetros mais importantes é a pressão parcial dos gases ácidos na corrente gasosa de entrada. Se este valor for muito baixo, a absorção física poderá não ser o processo de tratamento mais adequado.



IV.7 – REMOÇÃO DE GASES ÁCIDOS

- Além disso, os solventes normalmente empregados, geralmente caros, têm grande afinidade por hidrocarbonetos pesados, que não devem ser eliminados da corrente de entrada.
- No entanto, os processos de absorção física são operados a baixas taxas de circulação de solvente e reduzido consumo de utilidades. Particularmente durante a regeneração do solvente, ocorre consumo relativamente baixo de energia. Esses fatores tornam os processos de absorção vantajosos em relação aos demais.
- A escolha correta do solvente afeta a eficiência do processo, o tamanho dos equipamentos e o custo total da unidade, e deve ser feita considerando-se variáveis como temperatura, pressão e composição do gás, bem como a especificação do produto final.





IV.7.1 – PROCESSOS COM SOLUÇÕES DE AMINAS

- Soluções de aminas são amplamente utilizadas como solventes em processos de absorção de CO_2 e H_2S do gás natural.
- Monoetanolamina (MEA) e dietanolamina (DEA) podem ser usadas, e a escolha entre um e outro solvente é de natureza econômica. Geralmente, a MEA é mais utilizada.
- As aminas interagem com os gases ácidos através de reações químicas reversíveis, cujo equilíbrio, de um modo geral, é deslocado no sentido dos reagentes com o aumento da temperatura. As ligações químicas estabelecidas no processo são tão fracas quanto as de um processo de adsorção física.



IV.7.1 – PROCESSOS COM SOLUÇÕES DE AMINAS

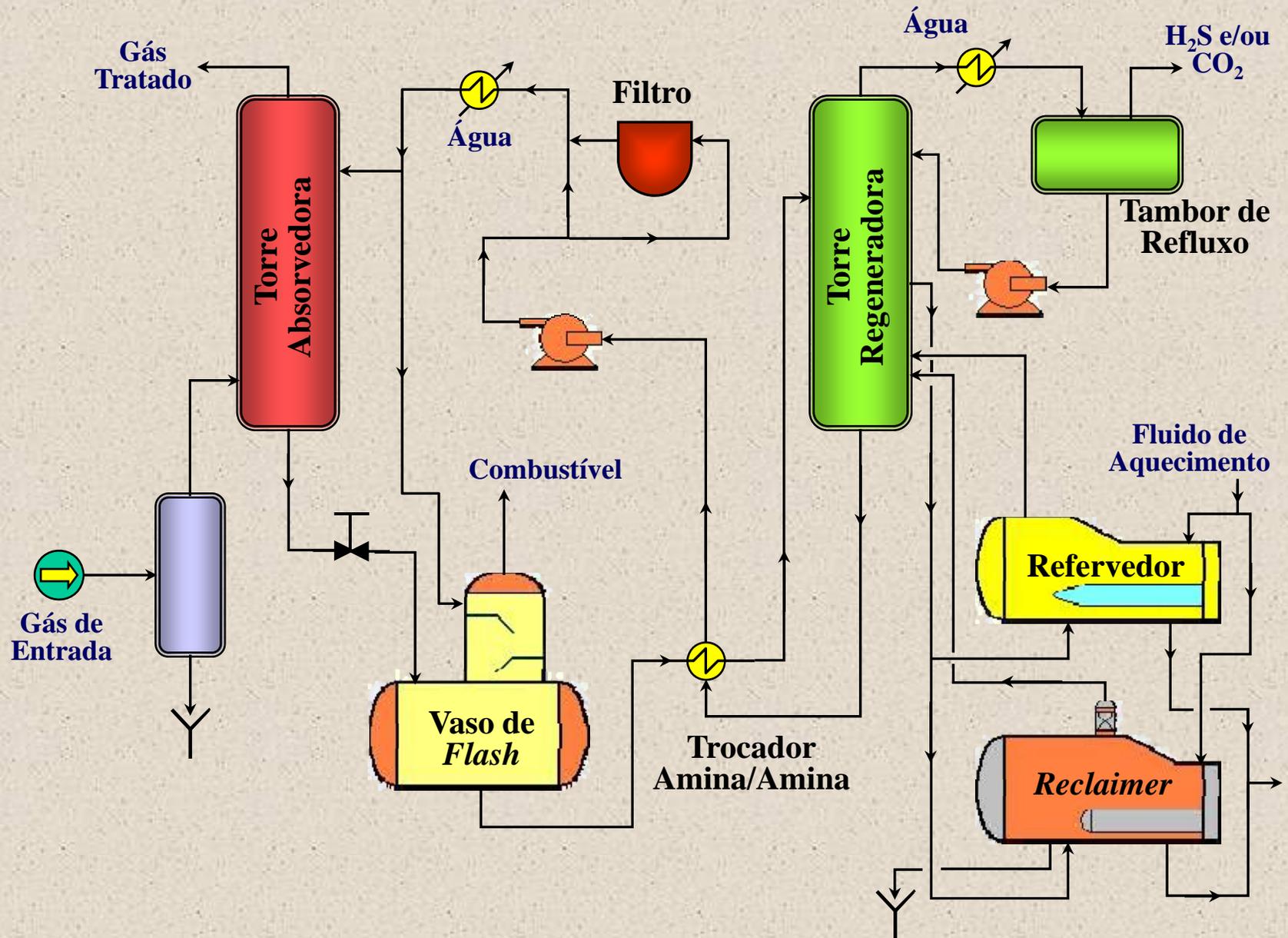
- Outros fatores devem ser considerados quando da escolha entre MEA e DEA, entre eles:
 - ★ A presença de CO_2 no gás natural estimula a ocorrência de reações de degradação tanto da MEA quanto da DEA, sob a influência da pressão, temperatura e concentração da solução.
 - ★ Caso o gás contenha mercaptanas, não se recomenda o uso de MEA em função de sua incapacidade de absorvê-las da corrente gasosa.
 - ★ Caso os teores de COS e CS_2 no gás de entrada sejam relativamente altos, deve-se evitar o uso de MEA, devido à ocorrência de uma reação irreversível entre este solvente e o substrato, formado produtos indesejáveis e requerendo substituição freqüente do solvente.



IV.7.1 – PROCESSOS COM SOLUÇÕES DE AMINAS

- ★ A MEA tem a vantagem de ser mais reativa, permitindo o estabelecimento de uma especificação satisfatória de gás tratado em termos do teor final de H_2S , de 4 ppm, enquanto que o teor proporcionado pelo uso de DEA não é inferior a 8 ppm em condições normais.
- ★ No entanto, a DEA, sendo uma base mais fraca que a MEA, tem a vantagem de requerer menor quantidade de energia para liberar os gases ácidos na etapa de regeneração.

IV.7.1 – PROCESSOS COM SOLUÇÕES DE AMINAS





IV.7.2 – PROCESSO CARBONATO DE POTÁSSIO A QUENTE

- Quando o teor de gases ácidos no gás natural for superior a 8%, com pressão parcial de no mínimo 147 kPa, pode-se utilizar o processo de tratamento com carbonato de potássio a quente.
- A remoção de H_2S , no entanto, só é eficiente se o gás também contiver uma quantidade proporcionalmente grande de CO_2 .
- Este processo, contudo, economicamente não garante a obtenção da especificação para transporte do gás natural em termos da quantidade residual máxima de H_2S , ou seja, 4 ppm em volume.
- Por outro lado, trata-se de um processo de circulação contínua que emprega um produto químico de baixo custo (K_2CO_3).



IV.7.2 – PROCESSO CARBONATO DE POTÁSSIO A QUENTE

- A absorção ocorre a pressão e temperatura altas e a etapa de regeneração ocorre a baixa pressão e alta temperatura.
- A economia de energia é maior, pois não há necessidade de trocadores de calor. O processo é isotérmico e totalmente realizado a quente para evitar a precipitação do carbonato.
- Analogamente ao processo de absorção com soluções de aminas, deve-se atentar a problemas como corrosão, formação de espuma e sólidos em suspensão.

IV.7.3 – PROCESSO SULFINOL

- O processo Sulfinol[®], desenvolvido e licenciado pela Shell na década de 1940, combina absorção física com absorção química para remoção de H₂S, COS, SO₂ e CO₂ do gás natural.
- Sulfinol[®] é a denominação do solvente utilizado, uma mistura cuja composição mássica é a seguinte:
 - ★ DIPA (di-isopropilamina): de 40 a 50%
 - ★ Sulfolane (2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido): de 30 a 40%
 - ★ Água: de 15 a 20%.



Sulfolane





IV.7.3 – PROCESSO SULFINOL

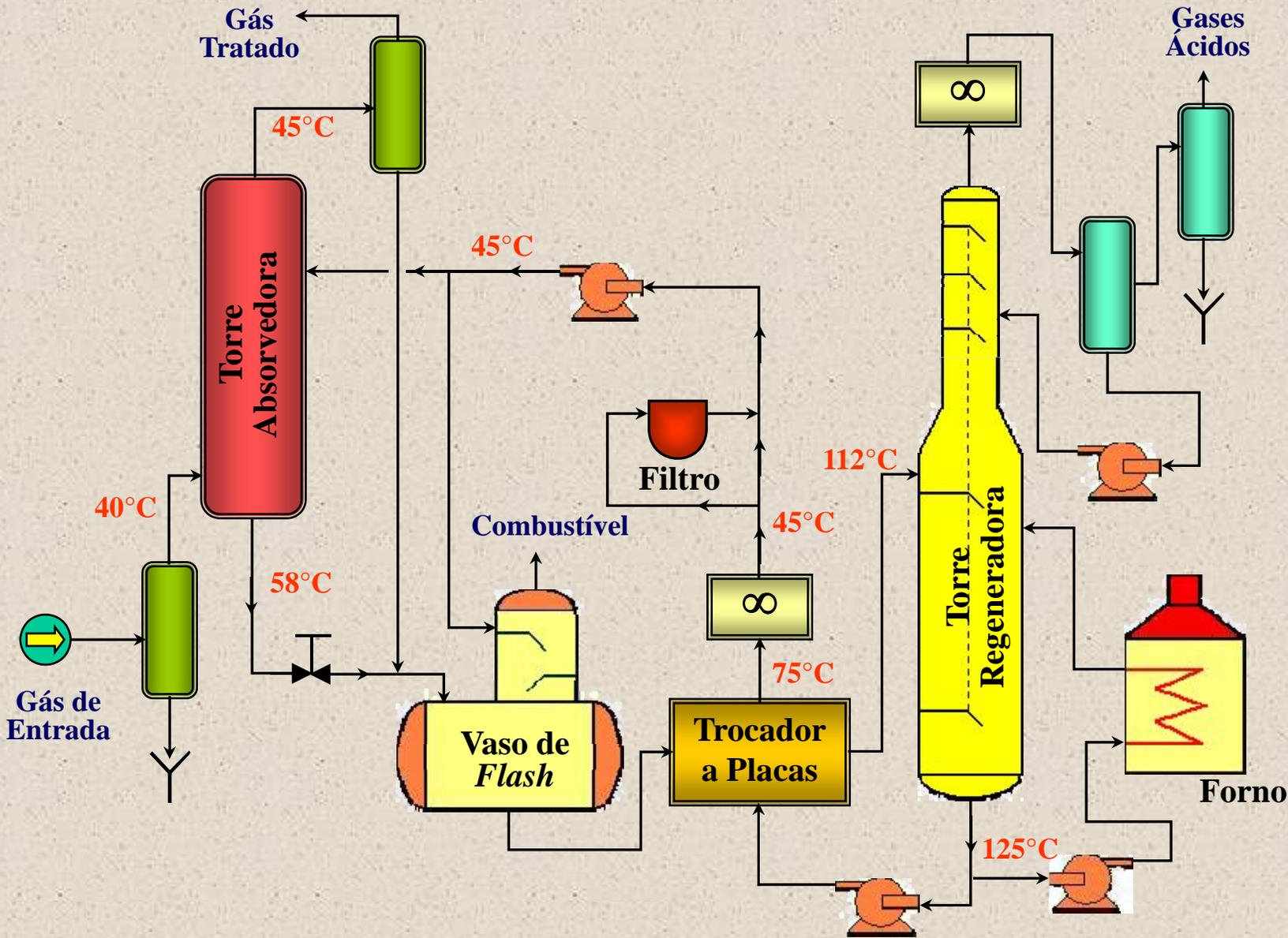
- A DIPA atua como agente de remoção química dos gases ácidos, que são em seguida fisicamente eliminados por absorção pelo sulfolane, um solvente bastante polar, química e termicamente estável e reciclável.
- A atuação do sulfolane como solvente de absorção física é favorecida pelas condições de operação da torre absorvedora, sob altas pressões e baixas temperaturas.
- Apesar de o processo ser regenerativo, ocorre formação de produtos de degradação não-recicláveis em função da ação química da DIPA. Estes produtos devem ser removidos da solução quando sua concentração atingir 10% em peso.



IV.7.3 – PROCESSO SULFINOL

- Os compostos de degradação são formados pela interação com o CO_2 , sob temperatura elevada, como ocorre na etapa de regeneração. Caso ácido cianídrico (HCN) também esteja presente no gás natural, haverá formação de outros compostos indesejáveis.
- No entanto, o processo Sulfinol[®] pode ser implementado com grandes vantagens, entre elas:
 - ★ Reduzida circulação de solvente;
 - ★ Remoção completa dos gases ácidos;
 - ★ Remoção seletiva do H_2S , quando requerida;
 - ★ Baixos índices de corrosão;
 - ★ Baixa tendência de formação de espuma;
 - ★ Reciclagem do solvente.

IV.7.3 – PROCESSO SULFINOL



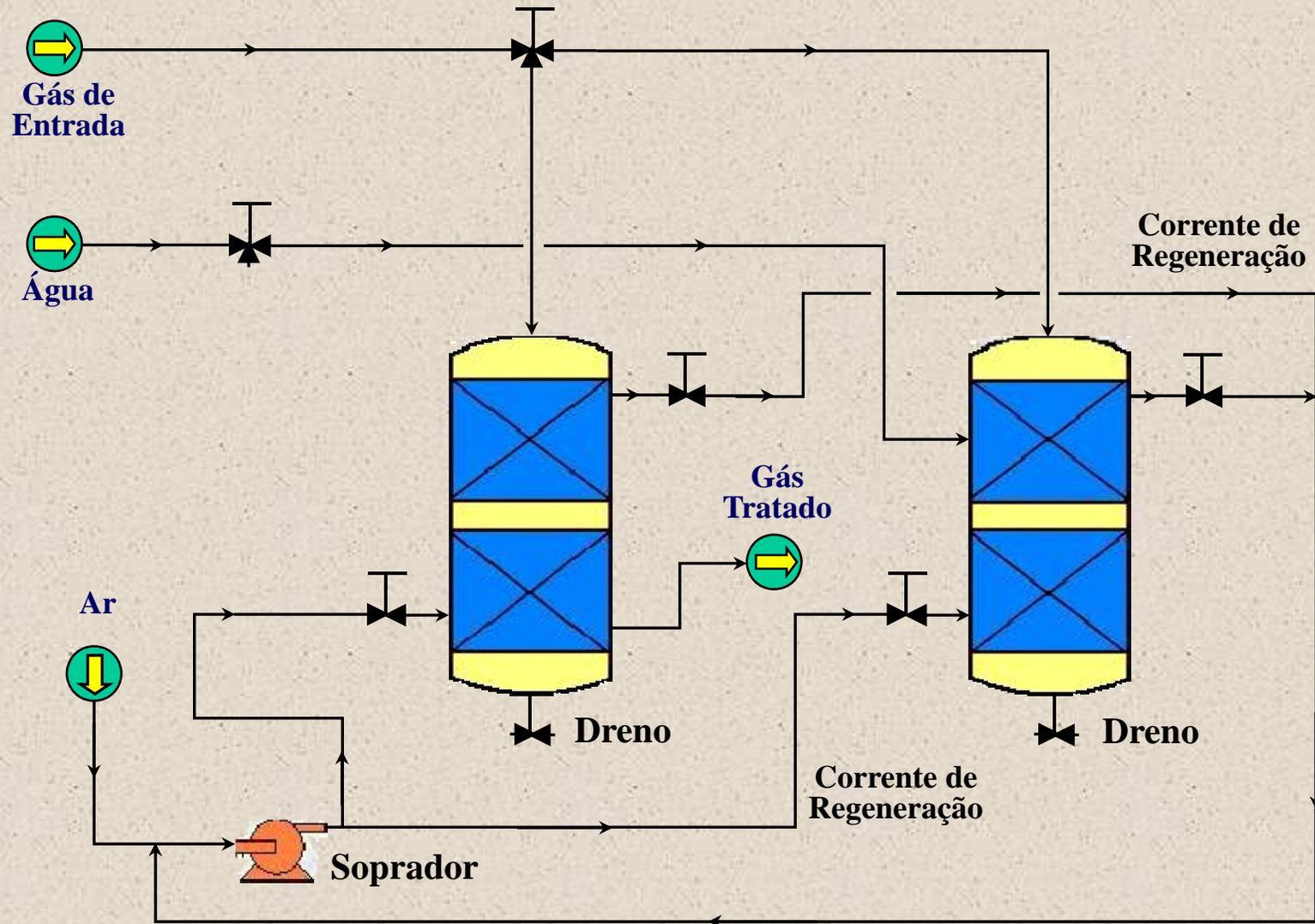


IV.7.4 – PROCESSO FERRO-ESPONJA

- Dentro os processos de tratamento de gás, o processo ferro-esponja é um dos mais simples e antigos.
- Sua aplicação é limitada a gases com menos de 350 ppm de H_2S , mas pode ser implementado tanto sob baixa quanto alta pressão. No entanto, é mais eficiente a alta pressão.
- A ação de tratamento se dá por via química, através da reação de óxido férrico com o H_2S contido no gás, gerando sulfeto férrico.
- O ferro-esponja assim formado pode ser regenerado com ar, através da oxidação do sulfeto a enxofre elementar, com recuperação do óxido de ferro.
- É possível, em alguns casos, que não seja econômico efetuar esta etapa de regeneração, e sim, trocar o material quando ele estiver gasto ou saturado.



IV.7.4 – PROCESSO FERRO-ESPONJA





IV.7.5 – TRATAMENTO COM PENEIRAS MOLECULARES

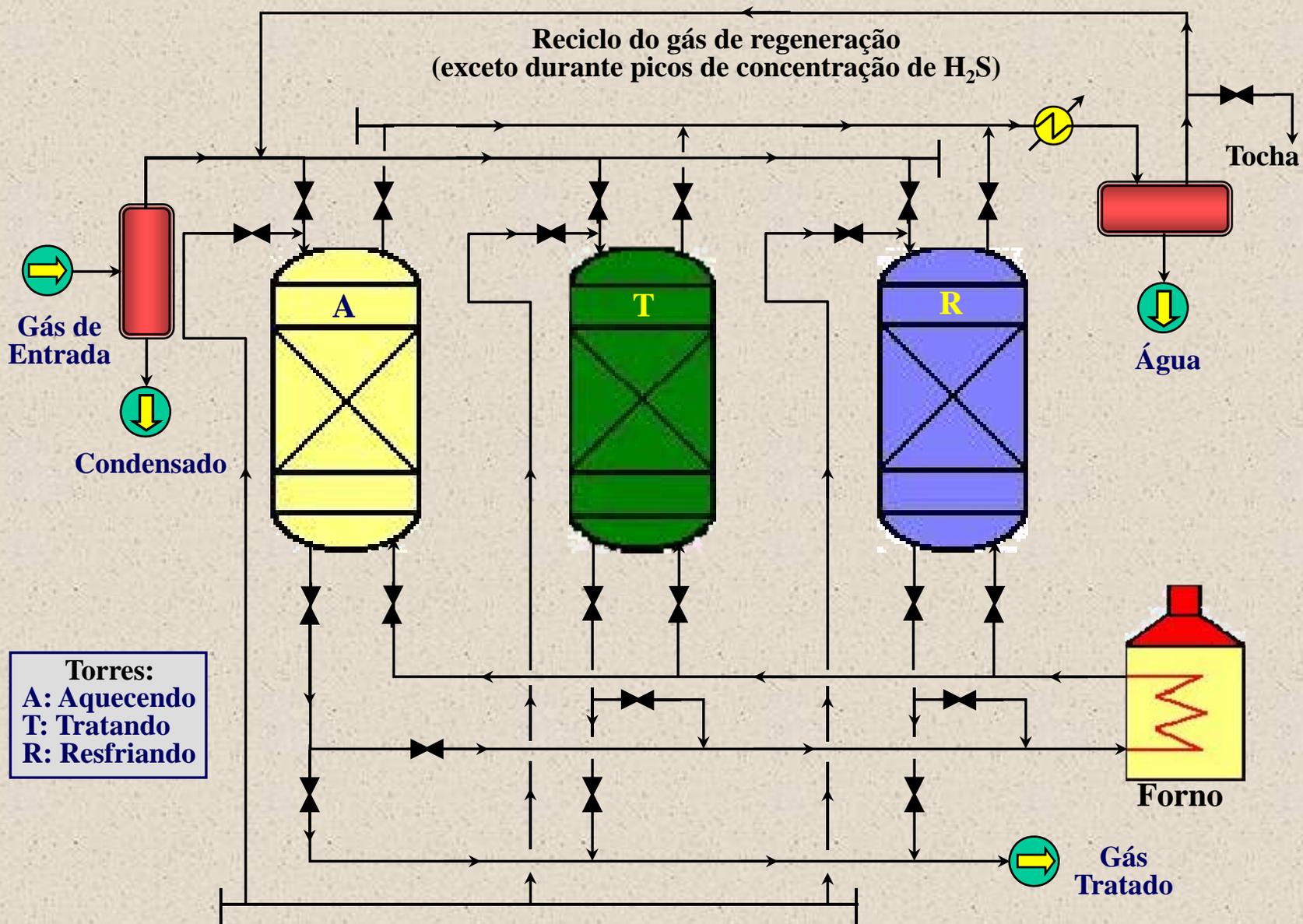
- O processo de tratamento com peneiras moleculares permite a dessulfurização seletiva (H_2S) do gás natural quando na presença de CO_2 .
- O tamanho do leito de peneiras é afetado diretamente pelo teor de CO_2 no gás de entrada.
- Sua principal vantagem relaciona-se ao menor consumo de energia e/ou custos operacionais menores que outros processos, caso a remoção do CO_2 da corrente gasosa não seja necessária. Nesse caso, a remoção adicional de mercaptanas é outra vantagem.



IV.7.5 – TRATAMENTO COM PENEIRAS MOLECULARES

- Ademais, o gás é simultaneamente desidratado quando tratado dessa forma, sendo a água mais fortemente adsorvida que os compostos de enxofre.
- Assim, um leito de peneiras moleculares sempre permitirá a desidratação do gás natural antes da remoção dos gases ácidos.
- Sua principal desvantagem é a etapa de regeneração, em função da concentração de H_2S pelas peneiras moleculares em uma corrente menor, ou seja, a corrente de regeneração.
- A economia do processo será definida pelo destino que se pretende dar a esta corrente.

IV.7.5 – TRATAMENTO COM PENEIRAS MOLECULARES



IV.7.6 – PROCESSO RYAN-HOLMES



- O processo Ryan-Holmes foi desenvolvido na década de 1980 e foi pioneiro no uso de colunas de destilação para remover gases ácidos de hidrocarbonetos de maneira econômica.
- A tecnologia do processo Ryan-Holmes pode ser utilizada em situações particulares, por exemplo:
 - ★ Os gases ácidos (CO_2 e H_2S) estão presentes em altas concentrações na corrente de entrada (até 95%);
 - ★ Os gases ácidos, quando removidos, devem ser reinjetados em poços, de forma a permitir sua produção a altas pressões (de 1000 a 2000 psig);
 - ★ O gás de entrada é rico em componentes C_4^+ .



IV.7.6 – PROCESSO RYAN-HOLMES

- A configuração do processo pode variar entre uma torre simples e até quatro torres, dependendo do grau de separação requerido.
- Em todos os casos, utiliza-se líquido do gás natural (LGN) como uma corrente aditiva para melhorar a volatilidade relativa dos componentes-chaves na coluna de destilação, minimizando-se assim o consumo de utilidades.
- Outros aditivos podem ser usados (por exemplo, aguarrás), mas o uso de LGN é vantajoso por ser prontamente disponível e compatível com o gás natural.

IV.7.6 – PROCESSO RYAN-HOLMES

- 
- Cada tipo de destilação afeta a função do aditivo de modo distinto, por exemplo:
 - ★ Na separação entre C_1 e CO_2 , o aditivo evita o congelamento do CO_2 dentro da torre demetanizadora devido às baixas temperaturas de operação;
 - ★ Na separação entre CO_2 e C_2 e hidrocarbonetos pesados, o aditivo atua na quebra do azeótropo formado entre C_2 e CO_2 ;
 - ★ A difícil separação de CO_2 do H_2S é facilitada pelo aditivo, permitindo especificar o CO_2 produzido em termos do teor de H_2S .

IV.7.6 – PROCESSO RYAN-HOLMES

➤ As vantagens econômicas da instalação de uma unidade de processamento Ryan-Holmes são visíveis por permitirem:

- ★ A recuperação de correntes C_2^+ e C_3^+ para venda;
- ★ A produção de CO_2 e H_2S a alta pressão, em fase líquida ou vapor, para reinjeção no campo produtor de óleo;
- ★ A separação de uma corrente de gás combustível para fornecer energia a sistemas de compressão e aquecimento;
- ★ O melhoramento da recuperação de óleo pelo ajuste da miscibilidade do gás ácido reinjetado;
- ★ A minimização do consumo total de energia para toda a unidade, este por si só o aspecto mais importante do processo de melhoramento da recuperação de óleo.

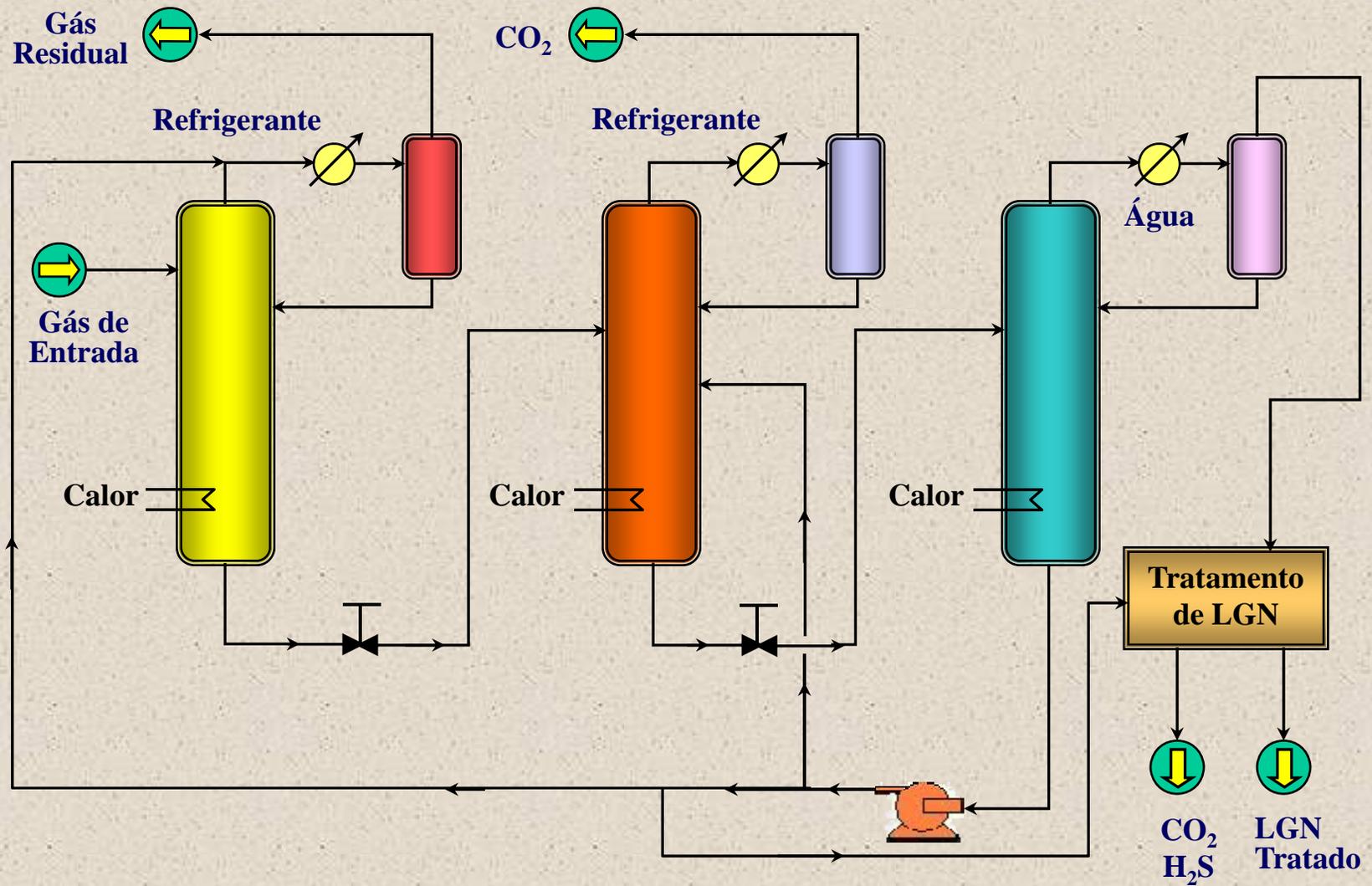


IV.7.6 – PROCESSO RYAN-HOLMES

- Outras aplicações típicas do processo Ryan-Holmes envolvem:
 - ★ Melhoramento da qualidade e poder calorífico de correntes de gás natural com elevados teores de gases ácidos;
 - ★ Tratamento de gases ricos mas contaminados, visando a elevada recuperação de LGN;
 - ★ Processamento de outros gases relacionados em locais onde a recuperação terciária provoca o aumento progressivo da concentração de contaminantes no gás produzido, seja por injeção de CO_2 ou de gás inerte, seja por combustão *in situ*.



IV.7.6 – PROCESSO RYAN-HOLMES



IV.7.7 – PERMEAÇÃO POR MEMBRANAS

- De desenvolvimento relativamente recente, o tratamento do gás natural através de membranas está baseado no princípio da permeabilidade seletiva.
- Uma mesma membrana semipermeável é atravessada pelos diferentes componentes de uma corrente gasosa a velocidades distintas, permitindo a separação entre os mais lentos e os mais velozes.
- Cita-se, por exemplo, a separação de CO_2 do metano, em que o CO_2 atravessa a membrana cerca de 25 vezes mais rápido que o metano.



IV.7.7 – PERMEAÇÃO POR MEMBRANAS

- Dessa forma, a taxa de permeabilidade depende da habilidade do componente em se dissolver e difundir através da membrana.
- Considerando-se uma membrana comercial, a permeabilidade relativa para alguns gases pode ser estabelecida da seguinte forma:



- Assim, pode-se observar que membranas comerciais dessa natureza podem ser usadas para remover CO_2 de correntes de gás natural em operações de recuperação terciária.

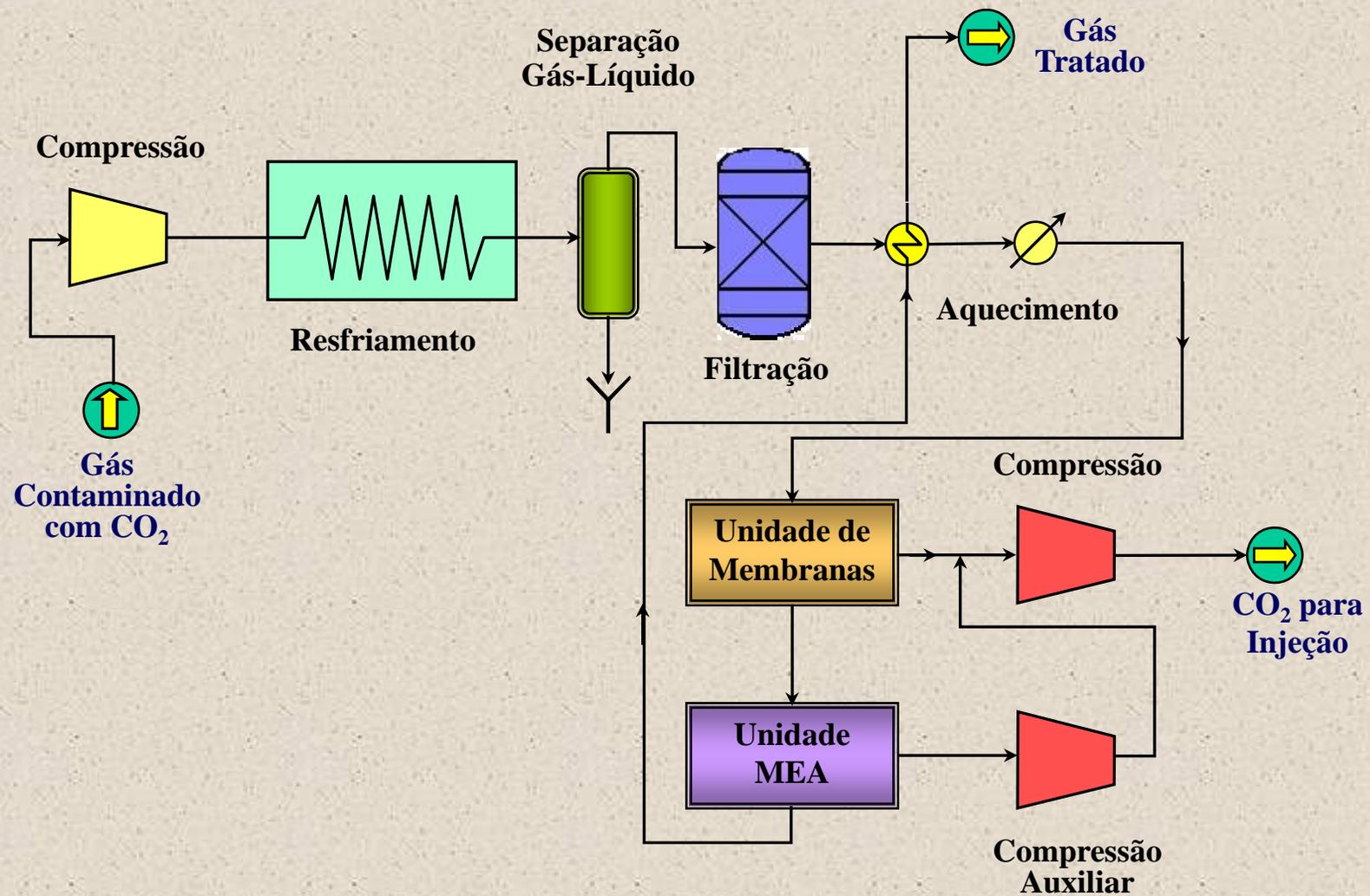


IV.7.7 – PERMEAÇÃO POR MEMBRANAS



- O material que compõe a membrana semipermeável é de natureza polimérica, sendo as de acetato de celulose as mais antigas. Membranas atuais são compostas, por exemplo, por polímeros polissulfônicos.
- A estrutura física mais comum das membranas é a de finos tubos capilares. Em uma unidade de separação, podem-se encontrar feixes formados por milhares desses capilares dispostos no interior de um casco, analogamente à estrutura de um trocador de calor de casco e tubos. O tratamento se dá com a admissão da mistura gasosa ao casco.

IV.7.7 – PERMEAÇÃO POR MEMBRANAS





Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química



REFINO DE PETRÓLEO E PETROQUÍMICA

*TECNOLOGIA DO
BIODIESEL*



V.1 – BIODIESEL: INTRODUÇÃO

- Dá-se o nome de biodiesel à mistura composta por óleos vegetais modificados, destinados à geração de eletricidade, que podem substituir parcial ou totalmente o diesel derivado de petróleo usado em motores ciclo-diesel, sem requerer adaptações.
- Definição do Biodiesel – B100: “Combustível composto de alquil estéres de ácidos graxos oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais, designado por B100, observando-se atendimento ao Regulamento Técnico ANP n° 4/2004.”
- Atualmente no Brasil, grande incentivo tem sido dado a iniciativas envolvendo pesquisas e produção de biodiesel, motivadas por diversos fatores.



V.1 – BIODIESEL: INTRODUÇÃO

- Entre os fatores de motivação à produção de biodiesel, citam-se:
 - ★ Perspectiva de escassez dos recursos fósseis, como o gás natural e o petróleo;
 - ★ Agravamento dos problemas ambientais a níveis regional e global (efeito estufa, chuva ácida, contaminação de ecossistemas, poluição urbana);
 - ★ Redução dos níveis de importação do diesel pelo Brasil, (aproximadamente de 7%, em 2004);
 - ★ Grande potencial em terras cultiváveis e clima favorável;
 - ★ Potencial para aproveitar diferentes matérias-primas, tais como mamona, dendê, soja, óleos e gorduras residuais, gordura animal e etanol;

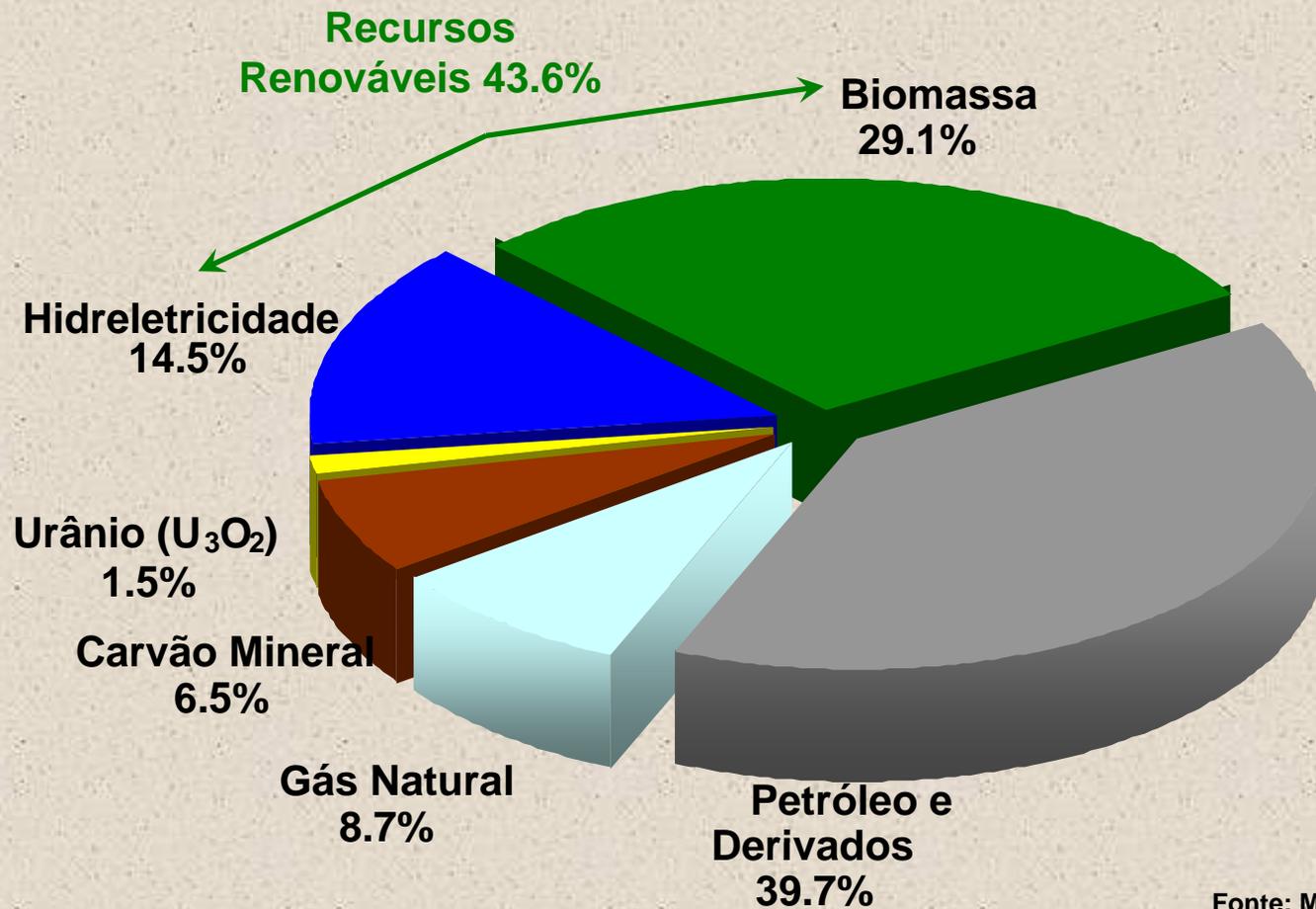


V.1 – BIODIESEL: INTRODUÇÃO

- ★ Alternativa estratégica na área de combustíveis, em função de suas características como fonte de energia renovável, biodegradável e ambientalmente correta;
- ★ Promoção de inclusão social através de incentivo à agricultura familiar e à diversificação de culturas, com geração de emprego e renda.
- ★ Com uma bolsa diversificada de combustíveis, garante-se o suprimento e permitem-se opções de escolha para o consumidor

V.1 – BIODIESEL: INTRODUÇÃO

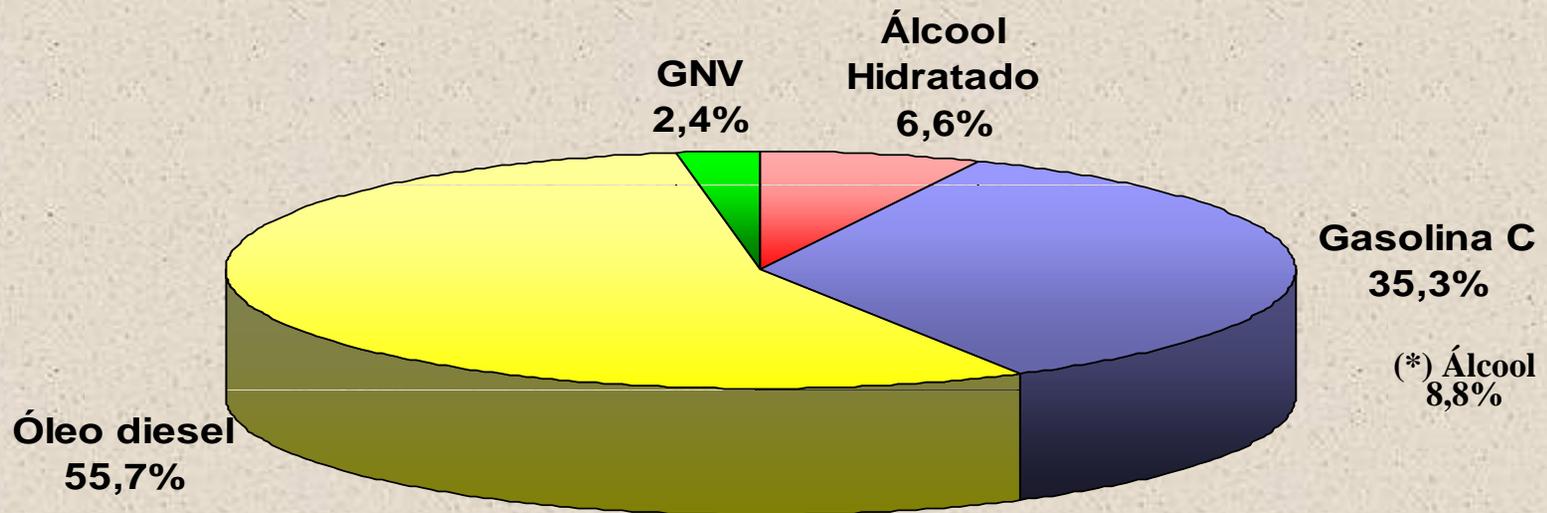
Matriz Energética Brasileira



Fonte: MME / BEN
2005

V.1 – BIODIESEL: INTRODUÇÃO

Matriz de Combustíveis Veiculares



SUBSTITUIÇÃO POR BIODIESEL

2 a 5% \Rightarrow 1,1 a 2,8%

(*) Toda gasolina comercializada no Brasil tem 25% de álcool.



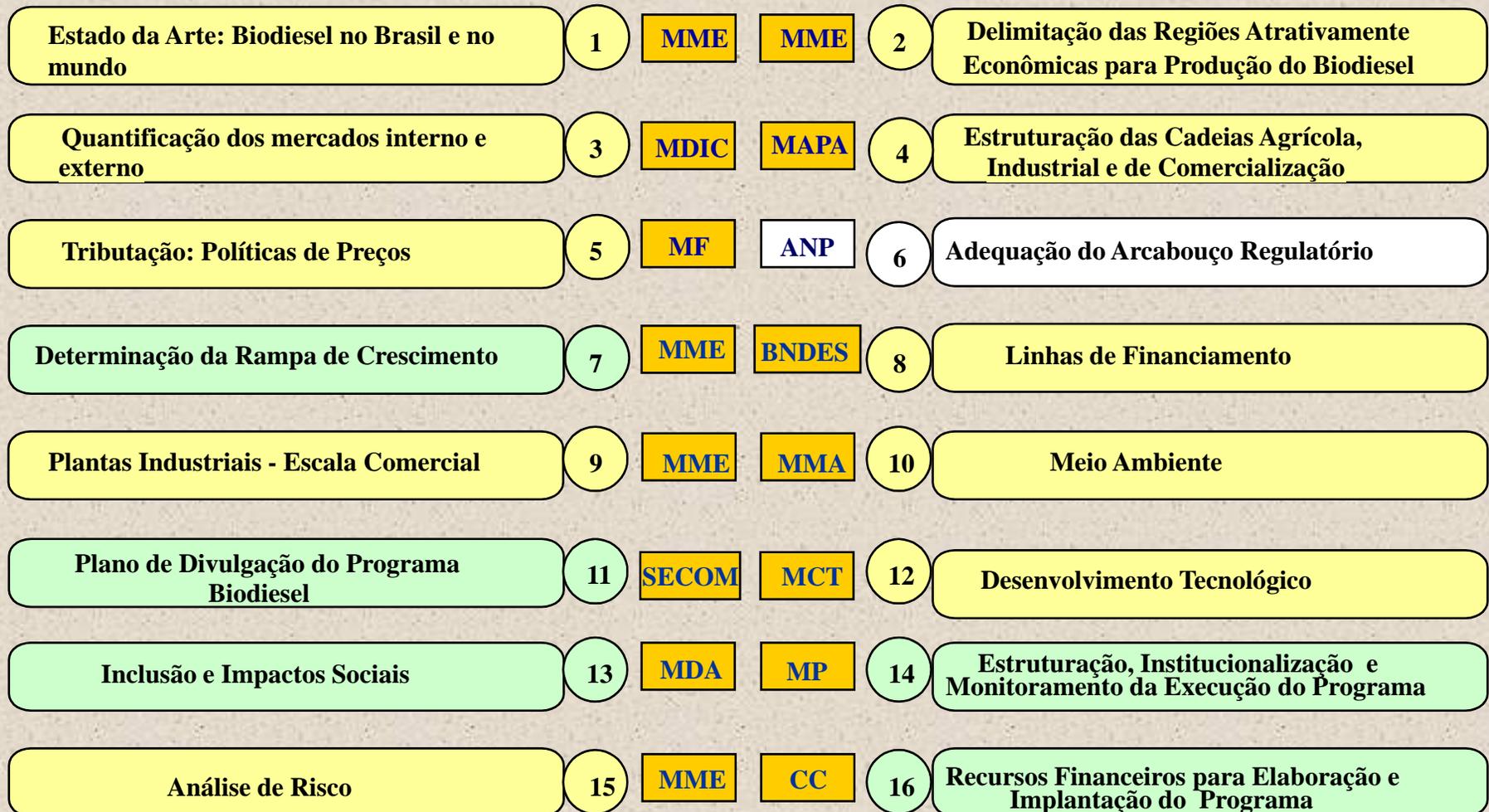
V.1 – BIODIESEL: INTRODUÇÃO

Histórico de Desenvolvimento do Programa do Biodiesel

- ✓ 1960/70: Registros de estudos sobre produção de biodiesel no mundo (BR)
 - ✓ 1970/80: Lançamento do PRO-ÁLCOOL
 - ✓ 1980: Depositada 1ª Patente Biodiesel no Brasil - Dr Expedito Parente
 - ✓ 1988: Início da produção de biodiesel Austria e França
 - ✓ 1997: EUA - Congresso aprova biodiesel como combustível alternativo
 - ✓ 1998: Setores de P&D no Brasil retomam os projetos para uso do Biodiesel
 - ✓ 2002: Alemanha ultrapassa a marca de 1 milhão ton/ano de produção
-
- ✓ 12/2003: DECRETO do Governo Federal Institui a Comissão Executiva Interministerial (CEI) e o Grupo Gestor (GG) encarregados da implantação das ações para produção e uso de BIODIESEL
 - ✓ 06/12/2004: Lançamento do Programa de Produção e Uso do Biodiesel:
 - Marco Regulatório e
 - Metas Físicas

V.1 – BIODIESEL: INTRODUÇÃO

Plano de Trabalho do Programa do Biodiesel



 ANP - Participação

 ANP - Coordenação



V.1 – BIODIESEL: INTRODUÇÃO

➤ Atributos da matéria-prima:

- ★ Teor de óleo e qualidade do farelo e torta
- ★ Produção por unidade de área
- ★ Atendimento a diferentes sistemas produtivos
- ★ Ciclo da planta (sazonalidade)
- ★ Condições climáticas favoráveis
- ★ Ocupação do solo (hectares por família)
- ★ Equilíbrio agronômico

Aspectos
Agronômicos

- ★ Teor de ácidos graxos poliinsaturados
- ★ Tipo e teor de ácidos graxos saturados
- ★ Complexidade do processo de extração
- ★ Presença de outros componentes no óleo
- ★ Valor agregado de co-produtos

Aspectos
Tecnológicos

V.1 – BIODIESEL: INTRODUÇÃO

➤ As seguintes matérias-primas podem ser usadas na produção de biodiesel:

- ★ Soja
- ★ Mamona
- ★ Dendê
- ★ Girassol
- ★ Canola
- ★ Palmiste
- ★ Babaçu
- ★ Amendoim
- ★ Tucumã
- ★ Caroço de Algodão
- ★ Pequi
- ★ Sementes de Gergelim
- ★ Pinhão-manso
- ★ Buriti
- ★ Nabo Forrageiro
- ★ Jojoba
- ★ Linhaça
- ★ Sebo ou Gordura Animal
- ★ Óleos de Fritura
- ★ Resíduo da Indústria de Refino de Óleo





V.1 – BIODIESEL: INTRODUÇÃO

- Algumas características são desejáveis ao combustível. Entre elas, citam-se:
 - ★ Ótima qualidade de ignição;
 - ★ Vaporização completa no interior da câmara de combustão para que possa ser corretamente misturado ao ar e ser queimado de forma limpa e completa;
 - ★ Não deve ser corrosivo nem conter água.
- Os óleos vegetais podem ser utilizados como combustível do tipo diesel das seguintes formas:
 - ★ Uso direto ou na forma de misturas;
 - ★ Microemulsões;
 - ★ Como produto de craqueamento térmico (bioóleo);
 - ★ Como produto de transesterificação (biodiesel).

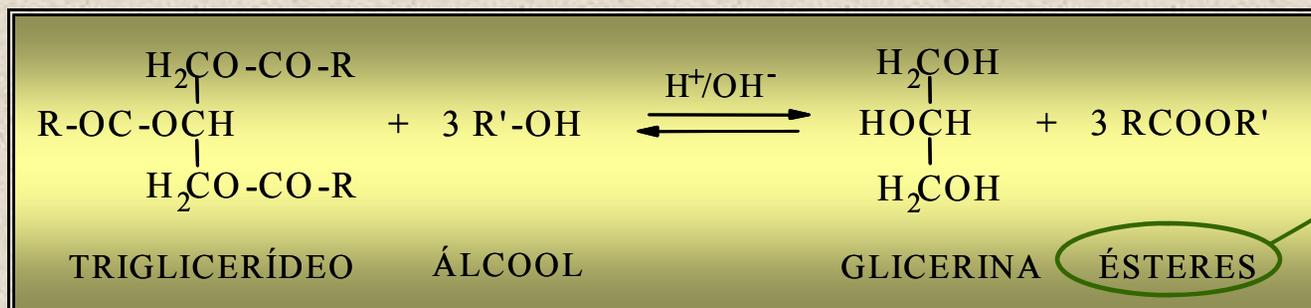


V.2 – BIODIESEL: PRODUÇÃO

- Na produção de biodiesel pela tecnologia da reação de transesterificação, óleos vegetais e/ou gorduras animais são inicialmente convertidos a ácidos graxos, na presença de um álcool (metanol ou etanol) e de um catalisador alcalino (NaOH ou KOH), e finalmente transformados em outros ésteres, tendo como sub-produto o glicerol (glicerina), segundo os esquemas reacionais abaixo.



Biodiesel





V.1 – BIODIESEL: INTRODUÇÃO





V.2 – BIODIESEL: PRODUÇÃO

- Durante a reação de transesterificação e suas etapas de separação e purificação, os seguintes pontos críticos de controle de qualidade devem ser observados:
 - ★ A reação deve prosseguir até mono-alkilação completa do éster, com formação de glicerina total (livre ou ligada);
 - ★ A glicerina livre deve ser efetivamente removida;
 - ★ O catalisador residual deve ser eliminado, e seu teor pode ser determinado através de testes de cinzas sulfatadas e de teores de sódio e potássio;
 - ★ O excesso de álcool deve também ser removido, e seu teor pode ser avaliado através de ensaios de ponto de fulgor e teor de álcool;
 - ★ Ácidos graxos livres devem estar ausentes no produto final. Sua presença é indicada por testes de índice de acidez e corrosividade ao cobre.



V.2 – BIODIESEL: PRODUÇÃO

- Algumas considerações sobre aspectos de qualidade devem ser feitas:
 - ★ O teor de glicerina livre ou ligada estimula a ocorrência de reações de desidratação durante a combustão, gerando acroleína, que, através de reações de condensação, proporciona aumento de depósitos de carbono no motor;
 - ★ Sabões e ácidos graxos livres acarretam a degradação de componentes do motor;
 - ★ A umidade interfere na acidez do éster e provoca sua hidrólise sob condições inadequadas de estocagem;
 - ★ Resíduos de carbono aumentam a tendência do combustível em formar depósitos e relacionam-se à presença de ácidos graxos livres, glicerídeos, sabões, polímeros, ácidos graxos altamente insaturados e impurezas inorgânicas.



V.2 – BIODIESEL: PRODUÇÃO

- ★ A qualidade de ignição do biodiesel é semelhante à do óleo diesel, pois apresenta altos valores de número de cetano, devido a sua composição de substâncias com longas cadeias lineares e saturadas, provenientes das moléculas de ácidos graxos;
- ★ O alto teor de ácidos graxos saturados afeta a tendência do biodiesel em solidificar-se (definindo o ponto de entupimento de filtro a frio). A temperatura de utilização deve ser a mais alta possível, sem afetar sua qualidade, a fim de evitar aumento da viscosidade e cristalização dos ésteres;
- ★ O alto teor de ácidos graxos insaturados pode resultar na formação de depósitos pela degradação oxidativa do biodiesel, resultando menor desempenho, aumento da susceptibilidade à corrosão e diminuição da vida útil dos motores.
- ★ A otimização da produção depende de fatores como a razão molar álcool:óleo, a concentração e o tipo do catalisador, a acidez da matéria-prima e a temperatura e agitação do meio reacional.



V.2 – BIODIESEL: PRODUÇÃO

- Os principais efeitos das impurezas relacionadas à produção de biodiesel são listados a seguir:
 - ★ Íons alcalinos e alcalino-terrosos são responsáveis pela formação de sabão na presença de ácidos graxos livres. Como resultado, ocorrem o entupimento de filtros com consequentes danos ao avanço da injeção, o desvio do início da injeção ou da quantidade injetada e a formação de depósitos em bicos e peças fixas;
 - ★ A glicerina provoca inchamento de filtros de combustível com conseqüências similares ao entupimento por formação de sabão, bem como corrosão de metais não-ferrosos;
 - ★ Os glicerídeos causam coqueamento;
 - ★ A água estimula a corrosão e crescimentos biológicos, com formação de impurezas sólidas;
 - ★ O metanol causa inchamento de elastômeros e corrosão de alumínio.



V.2 – BIODIESEL: PRODUÇÃO

- Assim, os pontos críticos durante a produção de biodiesel podem ser minimizados pela implementação de ações preventivas, tais como:
- ★ Pré-tratamento do óleo vegetal (filtração, degomagem e refino);
 - ★ Seleção da matéria-prima e uso de antioxidantes naturais;
 - ★ Seleção da matéria-prima e uso de inibidores de cristalização;
 - ★ Condução da reação em duas etapas sequenciais;
 - ★ Aumento na eficiência da purificação;
 - ★ Secagem do produto de forma eficiente e controlada;
 - ★ Estocagem apropriada e controle biológico.

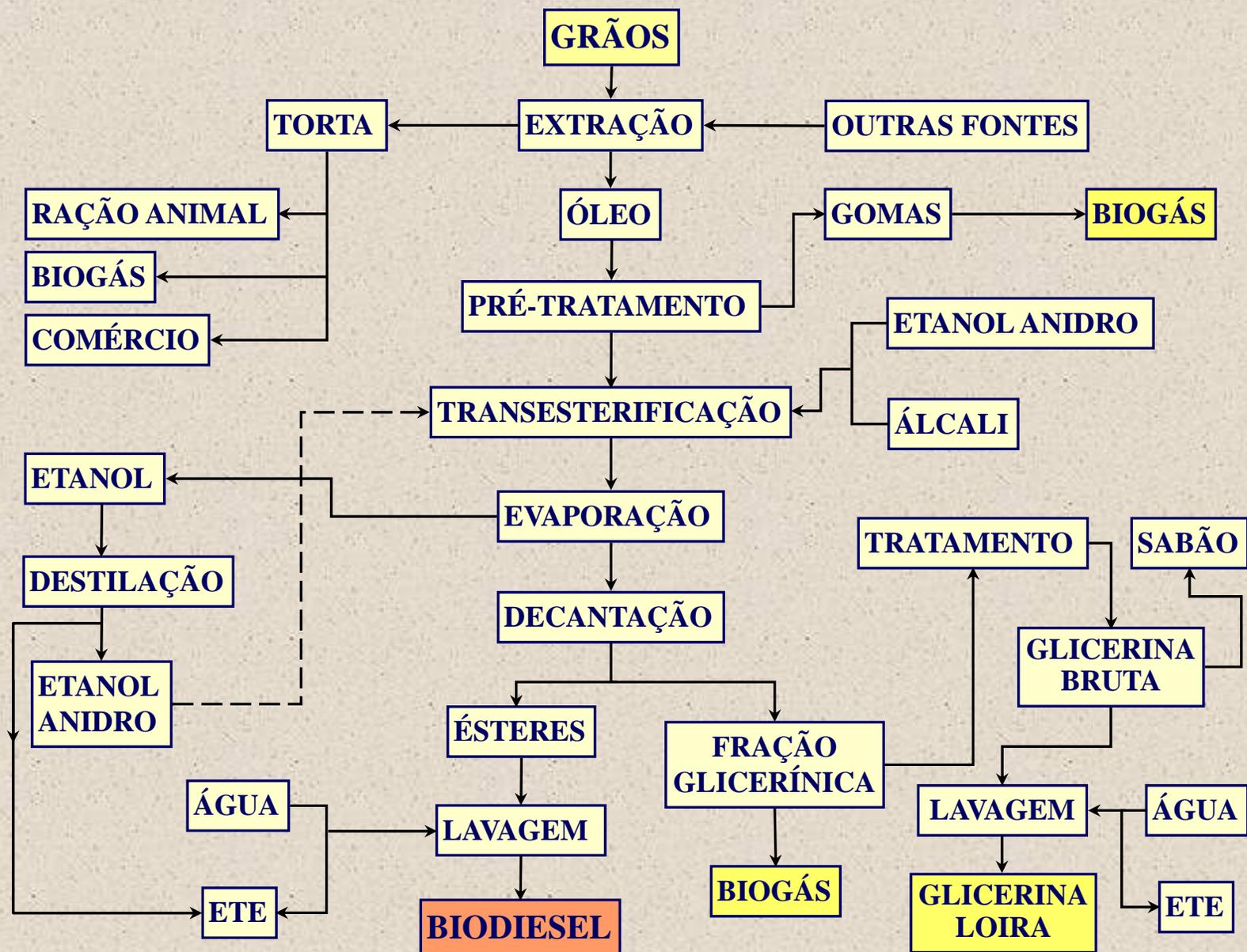


V.2 – BIODIESEL: PRODUÇÃO

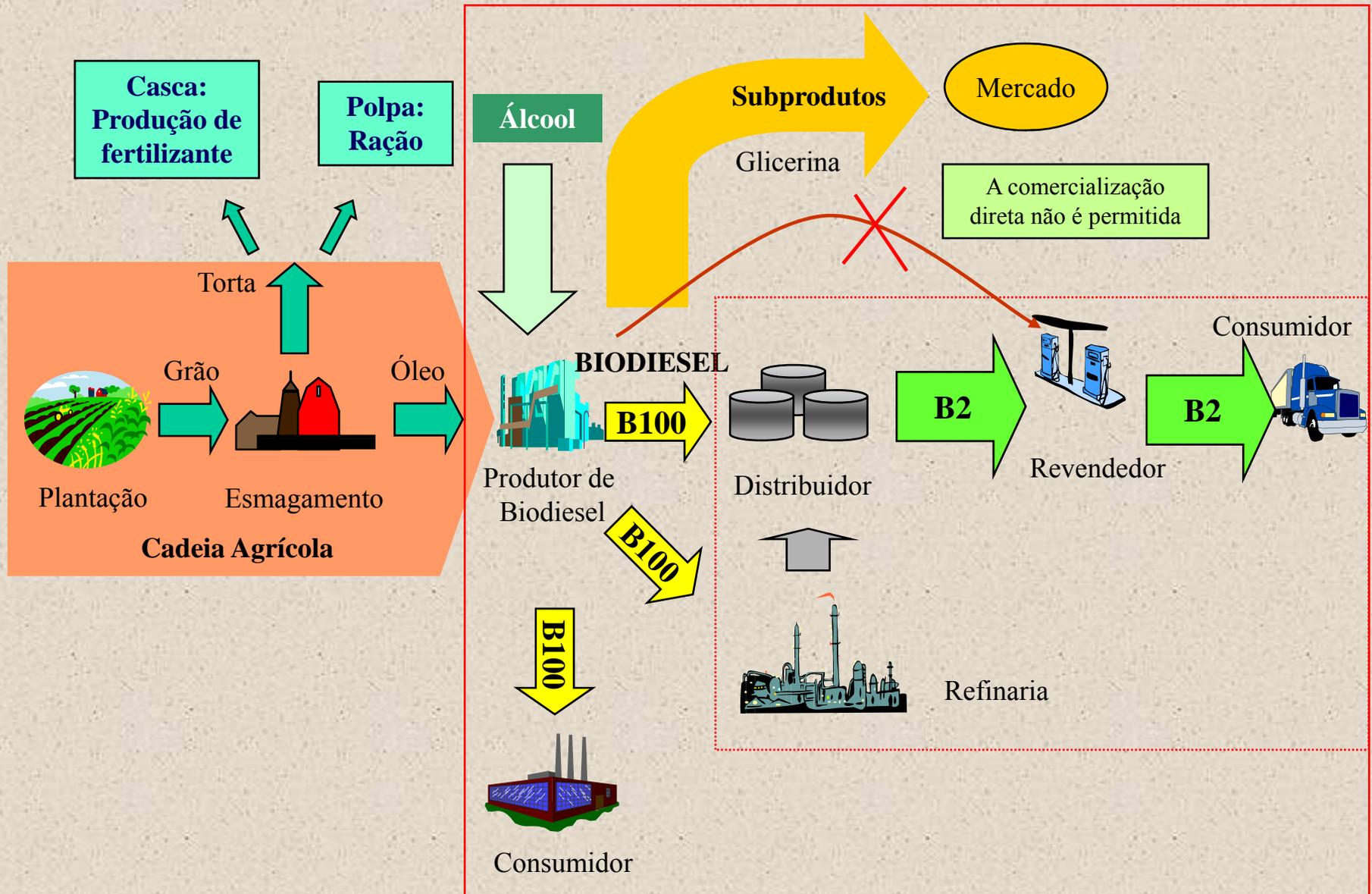
➤ Em resumo, a boa especificação do biodiesel envolve:



V.2 – BIODIESEL: PRODUÇÃO



V.2 – BIODIESEL: PRODUÇÃO





V.2 – BIODIESEL: PRODUÇÃO

- Algumas tecnologias alternativas de produção de biodiesel em desenvolvimento envolvem:
 - ★ Transesterificação Direta: Em desenvolvimento pela PETROBRÁS, este processo permite a transformação química direta do óleo contido nas sementes ou grãos, condensando as etapas de extração, refino e transesterificação do óleo vegetal em um único processo;
 - ★ Craqueamento Térmico: Em desenvolvimento pela Universidade de Brasília (UnB) em parceria com a EMBRAPA, este processo realiza a conversão de óleos vegetais ou de gorduras animais em biodiesel através de craqueamento.
 - ★ Biocatálise: Possibilidade de produção a partir de mamona por via biocatalítica, empregando a enzima lipase.
 - ★ Rota Supercrítica: Possibilidade de produção a partir de mamona por via supercrítica, empregando gás carbônico em estado supercrítico sem o uso de catalisadores.



V.2 – BIODIESEL: PRODUÇÃO

- A especificação brasileira deve ser atendida e aliada a procedimentos para garantia da qualidade do produto, em termos de armazenagem, amostragem, certificação, mistura, distribuição e práticas de garantia da qualidade.
- A inclusão social proporcionada pelo programa garante que pequenas unidades, associadas a um sistema cooperativo, dêem sustentação à produção, uso e comercialização, além de estabelecer o destino de co-produtos e efluentes.
- Nesse aspecto, a produção em pequena escala de um produto de qualidade, com tecnologia simples, de fácil transferência e que não requer mão-de-obra muito especializada é um diferencial importante.
- Deve-se apenas atentar para variações na qualidade da matéria-prima e parâmetros de controle do processo.