

PROCESSOS QUÍMICOS INDUSTRIAIS III

Processamento do Petróleo e do Gás Natural



Prof. Marcos Villela Barcza

PROCESSAMENTO DO PETRÓLEO

1- Introdução

Petróleo, em seu estado natural, somente é aproveitado para fornecimento de energia via combustão. Porém, sua composição química baseada em hidrocarbonetos de grande heterogeneidade molecular abre caminhos para usos industriais especializados e sofisticados como o requerido pelas modernas máquinas de combustão interna.

As propriedades de um petróleo, assim como a composição química por elas refletidas, são parâmetros que variam amplamente com a localização geográfica do campo produtor, ao longo do tempo e às condições circunstanciais dos processos de produção.

Assim, para que se tenha o pleno aproveitamento do potencial de utilização, torna-se mandatário um cuidadoso planejamento das operações industriais requeridas para o fracionamento das moléculas de interesse, ou para transformação daquelas de baixo valor de venda em outras de maior mercado e mais rentável. A capacidade de lidar com variabilidade da matériaprima e, maximizar os rendimentos de derivados de maior valor agregado é determinante no resultado financeiro de uma refinaria.

Uma refinaria de petróleo não é uma unidade independente. Ela está inserida em um contexto industrial e condiciona suas decisões operacionais aos seguintes grupos de restrições:

- Do ponto de vista da matéria-prima, são impostas restrições de disponibilidade e qualidade associadas aos campos produtores, relacionadas à logística de recebimento (oleodutos, transporte marítimo, etc) e às características físico-químicas dos petróleos;

- Do ponto de vista da venda dos produtos do refino, existem restrições de qualidade e quantidade requeridas pelo mercado consumidor, além de questões relacionadas à logística de distribuição.

Tais restrições não são permanentes, mas sujeitas a mudanças ao longo do tempo em função de condicionantes como cotações e disponibilidade dos petróleos, assim como valoração e demanda dos produtos de refino. Isso faz com que as oportunidades de ganhos financeiros estejam indelevelmente associadas à correta configuração de quais processos de refino compõem o parque industrial de uma determinada refinaria. A essa configuração dá-se o nome esquema de refino, cujo estabelecimento é feito a partir de um dado elenco de processos, os quais são arrançados de modo a proporcionar o rendimento desejado de derivados e a flexibilidade operacional adequada às condições previstas ao longo de toda vida da refinaria. Muitas vezes, para se adequar às novas condições de matérias-primas e/ou condições de

mercado para os derivados, alguns processos são substituídos e outros são introduzidos.

Uma refinaria de petróleo, ao ser planejada e construída, pode destinar-se a dois objetivos básicos:

- Produção de combustíveis e matérias-primas petroquímicas;
- Produção de lubrificantes básicos e parafinas.

O primeiro objetivo constitui a maioria dos casos, uma vez que a demanda por combustíveis é muitíssimo maior que a de outros produtos. Aqui, é fundamental a produção em larga escala de frações destinadas à obtenção de GLP, gasolina, diesel, querosene e óleo combustível, dentre outros. Todas as refinarias brasileiras encontram-se neste grupo.

O segundo grupo, de menor expressão, constitui-se num grupo minoritário, cujo objetivo é a maximização de frações básicas lubrificantes e parafinas. Estes produtos têm valores agregados cerca de duas a três vezes maiores que os combustíveis e conferem alta rentabilidade aos refinadores, embora os investimentos sejam também maiores. No Brasil, não há nenhuma refinaria dedicada exclusivamente à produção de lubrificantes e parafinas, existem, no entanto, conjuntos dentro de alguns de nossos parques de refino que têm esse objetivo e funcionam quase como refinarias independentes.

Uma refinaria produz derivados com aplicações energéticas e não energéticas. Os derivados energéticos ou combustíveis são:

- Gás combustível (utilizado na refinaria para aquecer fornos e caldeiras);
- Gás de petróleo liquefeito - GLP (gás engarrafado para uso doméstico, industrial e automotivo, produto intermediário na produção de petroquímicos, aerossóis);
- Gasolina (automotiva e de aviação de pequeno porte) - alternativamente: nafta ou gasolina (nafta leve para petroquímica, nafta média e pesada como combustível automotivo e de aviação de pequeno porte);
- Querosene (de aviação e de iluminação);
- Óleo diesel (para transporte de carga, passageiros e marítimos leves, instalações de aquecimento de pequeno porte);
- Óleo combustível (utilizado nas indústrias, no transporte marítimo pesado e na geração de energia elétrica);

Entre os derivados com aplicações não-energéticas (para uso industrial), destacam-se:

- Naftas e gasóleos petroquímicos;

- Solventes domésticos e industriais;
- Parafinas;
- Lubrificantes básicos;
- Asfalto;
- Coque.

2- **Tipos de processos:**

Os processos em uma refinaria podem ser classificados em quatro grandes grupos:

- Processos de Separação; □ Processos de Conversão; □ Processos de Tratamento; □ Processos Auxiliares.

2.1- **Processos de separação:**

São sempre de natureza física e têm por objetivo desdobrar o petróleo em suas frações básicas, ou processar uma fração previamente produzida, no sentido de retirar dela um grupo específico de compostos. Os agentes responsáveis por estas operações são físicos, por ação de energia (sob a forma de alterações de temperatura e/ou pressão) ou de massa (na forma de relações de solubilidade a solventes) sobre o petróleo ou suas frações. Uma importante característica nos processos de separação é o fato dos produtos obtidos poderem, exceto em situações de eventuais perdas ou contaminações, quando novamente misturados, reconstituir a carga original, uma vez que a natureza das moléculas não é alterada.

Como exemplos deste grupo de processos, podem ser citadas: Destilação (em suas várias formas), Estabilização de naftas, Desasfaltação a Propano, Desaromatização a Furfural, Desparafinação/Desoleificação a solvente (MIBC), Extração de Aromáticos e Adsorção de N-parafinas.

2.1.1- **Destilação:**

É um processo de separação dos componentes de uma mistura de líquidos miscíveis, baseado na diferença das temperaturas de ebulição de seus componentes individuais. Muito importante para uma refinaria, utiliza-se destilação quase que na totalidade dos processos de refino do petróleo e derivados.

As primeiras refinarias eram, na realidade, destilarias, porque as diferentes propriedades do petróleo não eram conhecidas. O processo era descontínuo, feito em bateladas e toda a carga era aquecida, sendo dividida em parte vaporizada (topo) e parte líquida (fundo) independente das composições intermediárias ou absorvidas na separação.

Extremamente versátil, é usada em larga escala no refino. Outros processos de separação, conversão e tratamento utilizam-na como etapa intermediária ou final de suas operações.

A destilação pode ser feita em várias etapas e em diferentes níveis de pressão, conforme o objetivo que se deseje. Assim, quando se trata de uma unidade de destilação de petróleo bruto, pode-se ter a destilação sub atmosférica, o pré-fracionamento e a debutanização. Nesse caso, o objetivo é o seu desmembramento nas frações básicas do refino, a saber: 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.

A unidade de destilação de petróleo existe sempre, independente de qual seja o esquema de refino. É o principal processo, a partir do qual os demais são alimentados.

2.1.2- **Desasfaltação a propano:**

Este processo tem por objetivo extrair, por ação de um solvente (propano líquido em alta pressão), um gasóleo, que seria impossível obter por meio da destilação.

Como subproduto de extração, obtém-se o resíduo asfáltico, que, conforme o tipo de resíduo de vácuo processado e a severidade operacional, pode ser enquadrado como asfalto ou como óleo combustível ultra viscoso.

O óleo desasfaltado, principal produto do processo, pode ter dois destinos, de acordo com o objetivo do esquema de refino. Caso este seja a obtenção de combustíveis, o óleo desasfaltado deverá incorporar-se ao gasóleo pesado (GOP) e ambos seguirão para a unidade de craqueamento catalítico, para sua conversão em nafta e GLP.

Se o objetivo for a produção de lubrificantes, então o óleo desasfaltado irá gerar, em função de sua viscosidade, o óleo básico "*Brightstock*" ou o óleo de cilindro. Em ambos os casos, estes lubrificantes inacabados irão passar por outros processos para melhoria de qualidade.

2.1.3- **Desaromatização a furfural:**

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

Um óleo lubrificante pode trabalhar em condições de alta e baixa temperatura, esperando se dele um comportamento o mais uniforme possível em relação à viscosidade. Sabe-se que os compostos causadores das maiores flutuações de viscosidade são justamente os aromáticos.

Assim sendo, quando os aromáticos são retirados de um corte lubrificante, assegura-se uma menor variação da viscosidade com a temperatura. A propriedade que mede o inverso da variação da viscosidade com a variação da temperatura é chamada de índice de viscosidade (IV). Quanto maior o IV, menor a variação da viscosidade com a temperatura.

A desaromatização a furfural tem, então, por objetivo aumentar o índice de viscosidade de óleos lubrificantes. O subproduto desse processo é o extrato aromático, um óleo pesado e viscoso, que pode ser utilizado como óleo extensor de borracha sintética, ou pode ser adicionado ao "pool" de óleo combustível da refinaria. O produto principal, o óleo desaromatizado, é estocado para seu posterior processamento, na unidade de desparafinação a Metil-Isobutil-Cetona (MIBC).

A desaromatização de lubrificantes era realizada, no passado, usando-se o fenol como solvente. Com o advento da utilização do furfural, o processo que usava fenol entrou em obsolescência.

2.1.4- **Desparafinação a MIBC (Metil-Isobutil-Cetona):**

Um lubrificante colocado num equipamento, inicialmente opera em condições ambientais de temperatura, ou em alguns casos em baixas temperaturas, uma vez que a máquina, em geral, não é aquecida. O óleo deve ter, então, em tais condições, possibilidades de escoamento adequado para que a lubrificação não fique comprometida, necessitando, em função disto, apresentar baixo ponto de fluidez. Para que esta característica seja alcançada, deve-se remover as cadeias parafínicas lineares, uma vez que estas são responsáveis pela baixa fluidez do óleo.

É feita com o auxílio de um solvente que, em baixas temperaturas, solubiliza toda a fração oleosa, exceto as parafinas, que permanecem em fase sólida. Em face da baixa viscosidade reinante no meio, em função da grande quantidade de solvente presente, é possível fazer-se uma filtração, separandose as n-parafinas.

O óleo desparafinado é enviado à estocagem intermediária, de onde seguirá para o processo de hidroacabamento, enquanto a parafina oleosa será também estocada, podendo ter dois destinos. Caso exista no conjunto de lubrificantes uma unidade de desoleificação de parafinas, ela deve ser aí processada, com o propósito de produzir parafinas comerciais. Se essa opção não existir, o destino será sua adição ao gásóleo, que será processado no craqueamento catalítico.

O solvente utilizado, atualmente, é a Metil-Isobutil-Cetona (MIBC). Já foram usados, no passado, a mistura de Metil-Etil-Cetona (MEC) e tolueno, e, mais remotamente, o propano líquido. A MIBC apresenta vantagens significativas em relação aos demais solventes, sendo por isso empregada atualmente.

A desparafinação é, certamente, a mais cara das unidades de conjunto de lubrificantes, em função, principalmente, do grande número de equipamentos existentes no processo.

2.1.5- **Desoleificação a MIBC (Metil-Isobutil-Cetona):**

A desoleificação a MIBC é um processo idêntico à desparafinação, apenas realizada em condições mais severas, visando remover o óleo contido na parafina, de forma a enquadrá-la como produto comercial, o que seria impossível sem essa unidade.

A parafina oleosa, carga do processo, é desmembrada em duas correntes. A fração oleosa, removida pela ação do solvente e da filtração, é denominada parafina mole, e, por tratar-se de um gasóleo, normalmente é enviada ao craqueamento, depois de ter a MIBC removida. A parafina mole pode ser também aproveitada para a produção de geléias, óleos, vaselinas e outros produtos farmacêuticos, embora seu mercado seja bem restrito.

O produto comercial, conhecido como parafina dura, depois desta operação, é estocado para posterior processamento na unidade de hidrotreatamento onde finalmente é especificada.

Devido à desoleificação ser quase sempre integrada à desparafinação e também por ter um porte menor, o capital investido nessa unidade é bem menor. 2.1.6- **Extração de aromáticos:**

A extração de aromáticos, também conhecida como recuperação de aromáticos (URA), é uma unidade que tem um objetivo semelhante à desaromatização a furfural, embora carga, solvente, produtos e condições operacionais sejam bem distintas. Em ambas as unidades, o objetivo é extrair os aromáticos da carga por meio de um solvente.

A carga é uma nafta proveniente de uma unidade de reforma catalítica, bastante rica em aromáticos leves, como benzeno, tolueno e xilenos (BTXs). Estes hidrocarbonetos têm um alto valor no mercado, uma vez que são importantes matérias-primas para a indústria petroquímica, podendo atingir preços duas a três vezes superiores à nafta.

A extração é feita com um solvente, podendo ser o Tetra-Etileno-Glicol (TEG), a N-Metil- Pirrolidona (NMP) associada ao Mono-Etileno- Glicol (MEG), ou o Sulfolane. O uso de um deles é feito em função das condições do processo escolhido.

Os aromáticos extraídos, depois da remoção do solvente, são fracionados e destinados à estocagem para futura comercialização, os não aromáticos, depois também da remoção do solvente, são enviados ao "pool" de gasolina.

A URA é uma unidade que confere boa lucratividade ao parque de refino, devido à grande distância entre o preço de carga e dos aromáticos.

2.1.7- **Adsorção de parafinas:**

A unidade de adsorção de n-parafinas é própria para a remoção de cadeias parafínicas lineares contidas na fração querosene. Tais hidrocarbonetos, embora confirmam excelente qualidade ao querosene de iluminação, são extremamente prejudiciais em se tratando do querosene de aviação, por elevarem seu ponto de congelamento quando presentes em concentrações razoáveis.

As n-parafinas removidas, por outro lado, são valiosas matérias-primas para a indústria petroquímica, especificamente para a produção de detergentes sintéticos biodegradáveis. Assim sendo, a adsorção de n-parafinas do querosene é um processo bastante interessante, porque, não só consegue especificar adequadamente o querosene de aviação (QAV), como também produz n-parafinas. Isto é conseguido por meio de uma adsorção das cadeias lineares presentes no querosene, através de sua passagem em fase gasosa num leito de peneiras moleculares. O leito captura as n-parafinas, permitindo a passagem dos demais compostos presentes no querosene. Mais tarde, numa outra etapa, os hidrocarbonetos absorvidos são removidos do leito com auxílio de um diluente, separados deste, fracionados e estocados para o futuro envio à indústria petroquímica.

2.2- **Processos de conversão:**

Os processos de conversão são sempre de natureza química e visam transformar uma fração em outra(s), ou alterar profundamente a constituição molecular de uma dada fração, de forma a melhorar sua qualidade, valorizando-

a. Isto pode ser conseguido através de reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular.

As reações específicas de cada processo são conseguidas por ação conjugada de temperatura e pressão sobre os cortes, sendo bastante frequente também a presença de um agente promotor de reação, denominado catalisador. Conforme a presença ou ausência deste agente, pode classificar os processos de conversão em dois subgrupos: catalíticos ou não catalíticos.

É importante ressaltar que, devido às alterações químicas processadas, os produtos que saem desses processos, se misturados, não reconstituem a carga original. Processos de conversão são, em geral, de elevada rentabilidade, principalmente quando transformam frações de baixo valor comercial (gasóleos, resíduos) em outras de maiores valores (GLP, naftas, querosenes e diesel).

De forma similar aos processos de separação, os de conversão apresentam, também como característica, elevado investimento para suas implantações, no entanto principalmente os processos de craqueamento térmico ou catalítico apresentam curto tempo de retorno do capital investido. Em alguns casos, o retorno do capital pode ocorrer em cerca de

um ano apenas. Como exemplo destes processos, podem ser citados o craqueamento catalítico, o hidrocraqueamento (catalítico e catalítico brando), a alcoilação, a reformação e a isomerização, todos catalíticos. Dentre os não catalíticos, podemos citar processos térmicos tais como: o craqueamento térmico, a viscorredução, o

coqueamento retardado ou fluido. Cabe ressaltar que a alcoilação e a reformação são processos de síntese e rearranjo molecular, respectivamente, enquanto os outros exemplos aqui abordados são de craqueamento.

2.2.1- **Craqueamento térmico:**

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

Tem por finalidade quebrar moléculas presentes no gasóleo de vácuo ou no resíduo atmosférico, por meio de elevadas temperaturas e pressões, visando obter-se principalmente gasolina e GLP. Gera também, como subprodutos, gás combustível, óleo leve (diesel de craqueamento) e óleo residual, além da formação de coque.

Este, por sinal é o principal problema do processo, porque, como o coque não é removido continuamente dos equipamentos, acaba sendo acumulado, o que provoca entupimentos obrigando assim a frequentes paradas para descoqueificação, reduzindo em muito o fator operacional.

2.2.2- **Viscorredução:**

A viscorredução é um processo desenvolvido por volta dos anos trinta, seguindo a linha do craqueamento térmico. O objetivo é a redução da viscosidade de um resíduo, que será usado como óleo combustível, por meio da quebra de suas moléculas mais pesadas, através da ação térmica.

Para que isso ocorra sem que haja uma excessiva formação de coque, uma vez que a carga é um resíduo, as condições operacionais são sensivelmente mais brandas que as existentes no craqueamento térmico convencional.

Em função da quebra de algumas moléculas, ocorre a formação de uma apreciável quantidade de hidrocarbonetos na faixa do diesel e do gasóleo que, não sendo removidos, entrariam como diluentes do resíduo processado, reduzindo sua viscosidade. Também há, de forma semelhante ao craqueamento térmico, formação de gás combustível, GLP e nafta, porém em menor escala, em função da pouca severidade.

A viscorredução teve sua fase de importância entre os anos trinta e cinquenta, quando também foi atingida pelo advento do craqueamento catalítico e da destilação a vácuo. Atualmente, é um processo considerado obsoleto, em face do seu alto custo operacional e de sua baixa rentabilidade.

2.2.3- **Coqueamento retardado:**

O coqueamento retardado é também um processo de craqueamento térmico. Sua carga é resíduo de vácuo que, submetido a condições bastante severas, craqueia moléculas de cadeia aberta e moléculas aromáticas polinucleadas, resinas e asfaltenos, produzindo gases, nafta, diesel, gasóleo e, principalmente, coque de petróleo.

É um processo que surgiu logo após a segunda guerra mundial, e tinha inicialmente por objetivo craquear resíduos para produzir uma quantidade maior de gasóleo para craqueamento. O coque gerado era considerado como subproduto, sendo vendido a preço de carvão mineral.

Com a evolução da indústria do alumínio, o coque de petróleo mostrou-se um excelente material para a produção dos eletrodos necessários para obtenção daquele metal, bem como para uso na siderurgia, na obtenção de aços especiais. Isto fez com que o coque passasse a ter uma maior importância e, por consequência, maior preço.

A crise do petróleo trouxe consigo uma crescente importância para o coqueamento, um processo que transforma uma fração bastante depreciada, o resíduo de vácuo, em outras de muito maior valor comercial, como o GLP, a nafta, o diesel e o gasóleo, a possibilidade de executar a transformação de frações residuais em leves e médias, conferiu ao processo um outro "status", que, até então, não era reconhecido, em face principalmente de sua grande rentabilidade e flexibilidade operacional. Isto fez com o coqueamento, que caminhava para a inexorável obsolescência tivesse sua importância revigorada, sendo hoje um processo sempre cogitado em qualquer estudo relativo a ampliações, modernizações ou implantações de novas refinarias.

2.2.4- **Craqueamento catalítico:**

O craqueamento catalítico é um processo de quebra molecular. Sua carga é uma mistura de gasóleo de vácuo e óleo desasfaltado, que, submetida a condições bastante severas em presença do catalisador, é transformada em várias outras frações mais leves, produzindo gás combustível, gás liquefeito, nafta, gasóleo leve (diesel de craqueamento) e gasóleo pesado de craqueamento (óleo combustível). As reações produzem também coque, que se deposita no catalisador e é queimado na regeneração desse último, gerando gás de combustão, de alto conteúdo energético, usado na geração de vapor d'água de alta pressão. O processo surgiu um pouco antes da segunda guerra mundial, tomando um notável impulso com este conflito, em face à grande necessidade dos aliados em relação a suprimentos de gasolina e material petroquímico para suas tropas. Com o

fim da guerra, o craqueamento catalítico firmou-se, devido, principalmente, à produção de nafta, em maior quantidade, de melhor qualidade e com custos de produção bem inferiores aos outros processos existentes na época.

É um processo destinado, por excelência, à produção de nafta de alta octanagem, o derivado que aparece em maior quantidade, de 50 a 65% do volume em relação à carga processada. O segundo derivado em maior proporção é o GLP, de 25 a 40 % do volume em relação à carga. Em menores rendimentos, temos também o óleo diesel de craqueamento (LCO), o óleo combustível de craqueamento (óleo decantado/ clarificado), o gás combustível e o gás ácido (H₂S). O coque gerado é depositado no catalisador e queimado na regeneração.

O craqueamento catalítico, também conhecido como FCC ("Fluid Catalytic Cracking"), é um processo de grande versatilidade e de elevada rentabilidade no quadro atual do refino, embora seja também uma unidade de alto investimento para sua implantação.

2.2.5- **Hidro craqueamento catalítico:**

O hidro craqueamento catalítico, também conhecido como HCC (Hydrocatalytic Cracking), é um processo que consiste na quebra de moléculas existentes na carga de gasóleo por ação conjugada do catalisador, altas temperaturas e pressões, e presença de grandes volumes de hidrogênio. Ao mesmo tempo em que ocorrem as quebras, simultaneamente acontecem reações de hidrogenação do material produzido. É um processo que concorre, portanto, com o craqueamento catalítico fluido.

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

A grande vantagem do hidro craqueamento é sua extrema versatilidade. Pode operar com cargas que variam, desde nafta, até gasóleos pesados ou resíduos leves, maximizando a fração que desejar o refinador – desde gasolina, até gasóleo para craqueamento – obviamente em função da carga.

Outra grande vantagem constatada é a qualidade das frações no que diz respeito a contaminantes. Diante das severíssimas condições em que ocorrem as reações, praticamente todas as impurezas, como compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, são radicalmente reduzidas ou eliminadas dos produtos.

A desvantagem do processo consiste nas drásticas condições operacionais. Elevadas pressões e temperaturas são usadas, o que obriga a utilização de equipamentos caros e de grande porte, com elevado investimento, não só pelo que já foi exposto, mas também pela necessidade de implantação de uma grande unidade de geração de hidrogênio, cujo consumo no processo é extremamente alto.

2.2.6- **Hidro craqueamento catalítico brando:**

O hidro craqueamento catalítico brando, também conhecido como MHC ("Mild Hydrocracking"), desenvolvido durante a década de oitenta na França e nos Estados Unidos, é uma variante do HCC, operando, porém, em condições bem mais brandas que o anterior, principalmente em termos de pressão. Sua grande vantagem é que, a partir de uma carga de gás óleo convencional, é possível produzir grandes volumes de óleos diesel de excelente qualidade, sem gerar grandes quantidades de gasolina. Devido ao elevado consumo de diesel no Brasil e à perspectiva de um aumento em sua demanda no final do século e anos seguintes, esta pode ser uma alternativa interessante para o refino no país.

Embora seja um processo pouco mais barato que o HCC convencional, ainda assim sua construção requer alto investimento.

2.2.7- **Alquilação catalítica:**

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

Além da gasolina de alquilação, seu principal produto, a unidade gera em menor quantidade nafta pesada, propano e n-butano de alta pureza. A primeira é endereçada ao "pool" de gasolina comum, enquanto os gases podem ser vendidos separadamente para usos especiais, ou ser incorporados ao "pool" de GLP da refinaria. O produto alquilado vai para a produção de gasolina automotiva de alta octanagem ou para a geração de gasolina de aviação.

Em petroquímica, a alquilação é largamente utilizada para a geração de intermediários de grande importância, tais como o etil-benzeno (produção de estireno), o isopropil-benzeno (produção de fenol e acetona) e o dodecilbenzeno (produção de detergente).

No que se refere à produção de gasolina de alta octanagem, este é um processo largamente utilizado em países onde a demanda por gasolina é elevada e, é claro, haja disponibilidade do GLP, matéria-prima essencial ao processo. Nessa situação, são destacados os Estados Unidos, o Canadá

e o México. Há também unidades dessas construídas na Europa Ocidental e no Japão, embora em muito menor proporção.

2.2.8- **Reforma catalítica:**

A reformação catalítica ou reforma, como é mais conhecida, tem por objetivo principal transformar uma nafta de destilação direta, rica em hidrocarbonetos parafínicos, em outra, rica em hidrocarbonetos aromáticos. É um processo de aromatização de compostos parafínicos e naftênicos, visando a produção de gasolina de alta octanagem ou a produção de aromáticos leves (benzeno, tolueno e xilenos) para posterior geração de compostos petroquímicos.

O catalisador utilizado é constituído de um suporte de alumina, impregnado do elemento ativo de natureza metálica, geralmente Platina associada a um ou dois outros elementos de transição, Rênio, Ródio ou Germânio. Embora a quantidade dos elementos citados na composição do catalisador seja bem baixa (1,0% em massa no máximo), devido ao preço desses metais, o custo do catalisador é extremamente alto.

O principal produto do processo é a nafta de reforma, porém, outras frações são geradas em menores quantidades, tais como gás liquefeito, gás combustível, gás ácido e uma corrente rica em hidrogênio. Esta última pode ser usada em unidades de hidrotreatamento que não necessitem de grandes vazões e de elevadas purezas de hidrogênio.

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

Tal raciocínio não vale, porém, se o objetivo final é a produção de aromáticos puros (BTXs). Os preços destes no mercado mundial são em média o dobro do preço da nafta petroquímica, o que torna a reforma catalítica extremamente rentável nessa situação.

Este processo é largamente empregado nos Estados Unidos, Canadá e Europa Ocidental, constituiu-se nesta última durante muito tempo como a principal rota para a produção de gasolina de alta octanagem, superando até mesmo o craqueamento catalítico. Hoje, com o progressivo aumento do uso do gás natural na Europa e com o conseqüente deslocamento do óleo combustível, implementa-se o uso do FCC. Boa parte das unidades de reforma opera atualmente na produção de aromáticos e muito menos à produção de gasolina.

A restrição ambiental que limita o teor máximo de aromáticos presente na gasolina poderá fazer com que a nafta reformada seja banida aos poucos da constituição do "pool" daquele produto, ficando sua operação destinada quase que exclusivamente à produção de aromáticos. Isto já ocorre em muitas refinarias norte-americanas.

2.3- **Processos de tratamento:**

Os processos de tratamento têm por finalidade principal eliminar as impurezas que, estando presentes nas frações, possam comprometer suas qualidades finais; garantindo, assim, estabilidade química ao produto acabado. Dentre as impurezas, os compostos de enxofre e nitrogênio, por exemplo, conferem às frações propriedades indesejáveis, tais como, corrosividade, acidez, odor desagradável, formação de compostos poluentes, alteração de cor, etc.

As quantidades e os tipos de impurezas presentes nos produtos são extremamente variados, diferindo também conforme o tipo de petróleo os cortes vão ficando mais pesados, a quantidade de impurezas cresce proporcionalmente, o que dificulta a remoção.

Os processos de tratamento podem ser classificados em duas categorias: convencionais e hidroprocessamento. Os primeiros são aplicados às frações leves, enquanto o segundo grupo é usado, principalmente, para frações médias e pesadas.

2.3.1- **Tratamento cáustico:**

O tratamento cáustico consiste numa lavagem da fração de petróleo por uma solução aquosa de NaOH (soda cáustica) ou de KOH (potassa cáustica). O objetivo deste tratamento é a eliminação de compostos ácidos de enxofre, tais como o H₂S e mercaptanas de baixas massas molares (R-SH). Compostos sulfurados diferentes dos mencionados anteriormente não podem ser removidos por este tratamento. O processo consegue remover também, porém em menor escala, cianetos e fenóis, compostos que normalmente estão presentes na nafta de craqueamento.

Em função das limitações do tratamento cáustico, é utilizado somente para frações muito leves, tais como o gás combustível, o GLP e naftas. Em casos excepcionais, pode ser empregado para o tratamento de querosene, porém com baixa eficiência na remoção de impurezas.

Pode ser encontrado em seções de tratamento em unidades de destilação, craqueamento e alquilação. Uma das desvantagens do processo é o elevado consumo de soda ou potassa cáustica e a geração de grandes volumes de resíduo (soda ou potassa gasta).

2.3.2- **Tratamento Merox:**

O tratamento Merox consiste numa lavagem cáustica semelhante à anterior, mas com a vantagem da regeneração da soda cáustica consumida no processo, reduzindo substancialmente o custo operacional.

Em função dessa regeneração, produzem-se dissulfetos, que, conforme a opção adotada possa, ou não, ser retirados da fração tratada. Afora isso, suas limitações e aplicações são idênticas àquelas vistas para o tratamento cáustico, e, da mesma maneira, trabalha em baixas condições de temperatura e pressão.

O tratamento Merox também é utilizado no processo de adoçamento (redução de corrosividade) de nafta de craqueamento, cujo objetivo principal é melhorar a qualidade do querosene de aviação pela transformação de compostos corrosivos (mercaptanas) em compostos não corrosivos (dissulfetos).

Neste tratamento, é feita a lavagem cáustica do querosene, adoçamento, transformação dos mercaptanas em dissulfetos nos reatores Merox e, após, polimento.

2.3.3- **Tratamento Bender:**

O tratamento Bender é um processo de adoçamento, desenvolvido com o objetivo de melhorar a qualidade do querosene de aviação. Não tem por objetivo a redução do teor de enxofre, e sim transformar compostos sulfurados corrosivos (mercaptanas) em outras formas pouco agressivas (dissulfetos). É um processo em que se conjugam lavagens cáusticas e reações com enxofre com ações de campos elétricos de alta voltagem.

Não é um processo eficiente na eliminação dos compostos nitrogenados, como acontece no caso das frações da faixa do querosene provenientes de alguns tipos de petróleos. Nessa situação opta-se por outro tipo de processo, o

hidrotratamento.

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

2.3.4- **Tratamento DEA:**

O tratamento DEA (dietanoamina) é um processo específico para remoção do H_2S de frações gasosas do petróleo, ou seja, do gás natural, do gás combustível e do gás liquefeito. Remove também o dióxido de carbono (CO_2), que eventualmente possa estar presente na corrente gasosa.

A grande vantagem deste tratamento consiste na capacidade de regenerar a DEA que removeu o H₂S e/ou o CO₂, produzindo uma corrente de gás ácido, bastante rica em enxofre. A recuperação de enxofre é feita por meio de uma unidade denominada URE (Unidade de Recuperação de Enxofre).

Da mesma maneira que os processos anteriores, o tratamento DEA opera também em condições brandas de pressões e temperaturas. No ponto de maior temperatura, esta não ultrapassa 135°C. É um tratamento obrigatório em unidades de craqueamento catalítico, onde são encontradas correntes gasosas cujas concentrações de H₂S são extremamente altas. Em correntes gasosas, desprovidas de sulfeto de carbolina (SCO), a DEA pode ser substituída com vantagens pela MEA (Mono-Etanol-Amina), entretanto este não é o caso de correntes provenientes do craqueamento.

2.3.5- **Hidrotratamento:**

O hidrotratamento é um processo de refino utilizando processo de hidrogenação catalítica cuja finalidade é estabilizar um determinado corte de petróleo ou eliminar compostos indesejáveis dos mesmos. A estabilização de frações de petróleo é conseguida por meio da hidrogenação de compostos reativos presentes, como por exemplo, olefinas. Os elementos indesejáveis removidos por hidrogenação incluem: enxofre, nitrogênio, oxigênio, halogênios e metais.

O hidrotratamento pode ser empregado a todos os cortes de petróleo, tais como gases, naftas, querosene, diesel, gasóleos para craqueamento, lubrificantes, parafinas, resíduos atmosféricos e de vácuo, etc.

Atualmente, o processamento com hidrogênio é intensamente aplicado em refinarias modernas, devido principalmente a dois fatores:

- Necessidade de reduzir cada vez mais os teores de enxofre e nitrogênio nos derivados, uma vez que os gases de queima destes elementos (SO_x e NO_x) são altamente poluentes;
- Novas tecnologias permitiram a produção de hidrogênio a preços razoavelmente baixos, tornando os processos de hidrogenação econômicos (o hidrogênio pode ser obtido de uma corrente gasosa

de unidades de reforma catalítica ou por intermédio de unidades de geração próprias).

As condições de operação dependem bastante do tipo de derivado que desejamos tratar. Assim, quanto mais pesada for a fração a ser tratada e maior o teor de impurezas, mais altas deverão ser as condições de temperatura e pressão.

Os catalisadores mais empregados são à base de óxidos ou sulfetos de metais de transição, tais como níquel, cobalto, molibdênio, tungstênio e ferro, geralmente suportados em alumina (Al_2O_3). O suporte não deve ter características ácidas, para que não ocorram reações de craqueamento, o que seria indesejável.

A atividade dos catalisadores acima mencionados é bastante alta, e sua vida útil é também bastante longa.

Quando se deseja fazer a dessulfurização de uma determinada fração, catalisadores de cobalto-molibdênio sobre suporte de alumina são amplamente utilizados por sua alta seletividade, facilidade de regeneração e grande resistência a envenenamentos. Caso, contudo, deseje-se fazer também a remoção de nitrogênio, catalisadores à base de níquel-molibdênio suportados em alumina são mais eficientes. A remoção de nitrogênio normalmente é mais difícil de ser realizada que a remoção de enxofre, obrigando o uso de catalisadores mais ativos.

2.4- **Processos auxiliares:**

São aqueles que se destinam a fornecer insumos à operação dos outros anteriormente citados, ou a tratar rejeitos desses mesmos processos. Incluem-se, neste grupo, a geração de hidrogênio (fornecimento deste gás às unidades de hidroprocessamento), a recuperação de enxofre (produção desse elemento a partir da queima do gás ácido rico em H_2S) e as utilidades (vapor, água, energia elétrica, ar comprimido, distribuição de gás e óleo combustível, tratamento de efluentes e tocha), que, embora não sejam de fato unidades de processo, são imprescindíveis a eles.

2.4.1- **Geração de hidrogênio:**

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

Esta quantidade suplementar de hidrogênio requerido pode ser obtida através de dois processos: oxidação parcial de frações pesadas, como óleo combustível, ou, reforma com vapor de frações leves (gás natural, gás combustível, gás liquefeitos e nafta).

2.4.2- Recuperação de enxofre:

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

A produção de enxofre é conseguida por meio da oxidação parcial do H₂S contido no gás ácido, através do *Processo Clauss*.

3- Tipos de refinaria:

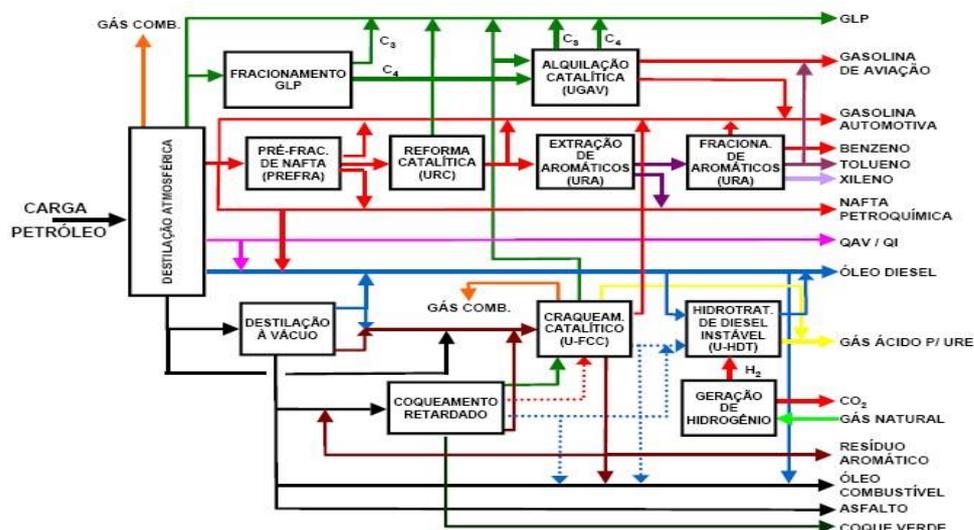
Com a evolução do processo de refino no mundo e a entrada de cargas mais pesadas, deixou de utilizar exclusivamente torres de destilação atmosférica, em favor de tecnologias que agregassem maior valor ao petróleo e atendessem demandas por combustíveis específicos.

Entretanto, segundo localizações dos centros refinadores (próximos aos núcleos consumidores), eventuais possibilidades de compra de cargas pelo menor custo de transporte e perfis de consumo dos derivados, observa-se a improbabilidade de haver refinarias iguais no mundo.

3.1- Refinaria orientada para produção de combustíveis e aromáticos:

Trata-se de uma refinaria bastante flexível porque possui vários processos "fundo de barril" além de processos que a capacitam produzir produtos petroquímicos, benzeno, tolueno e xileno (BTX) e gasolina de alta octanagem graças ao processo de alquilação catalítica. (Figura 1).

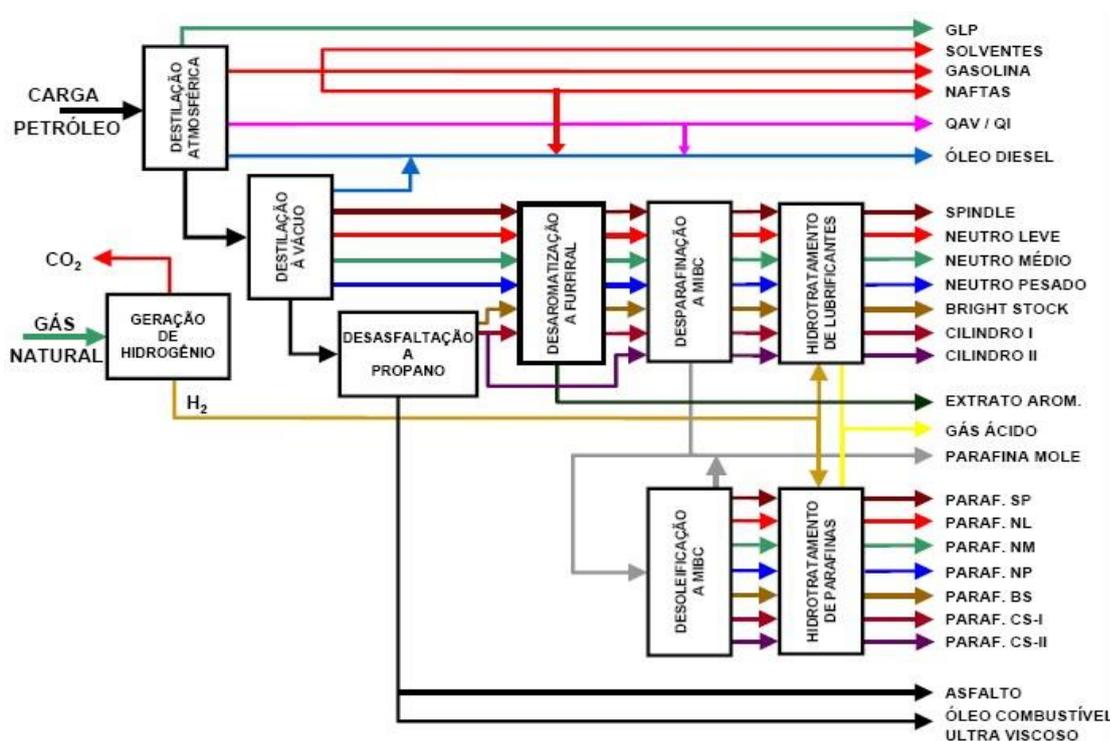
Figura 1 Esquema de refino orientado para produção de combustíveis e aromáticos.



3.2- Refinaria orientada para produção de lubrificantes e parafinas:

A Figura 2 mostra um esquema de refino voltado para produção de óleos básicos para lubrificantes e parafinas. Observa-se que neste esquema encontram-se apenas processos físicos (exceto o hidrotreatamento), ou seja, não há uma mudança significativa nas substâncias químicas presentes na carga de petróleo. Isso leva a refinaria a ter que operar com uma faixa estreita de tipos de petróleos para produzir lubrificantes de qualidade. Os lubrificantes possuem um valor agregado bem maior se comparado com o valor dos combustíveis, mas por outro lado, o mercado é pequeno, cerca de 1%.

Figura 2 Esquema de refino orientado para produção de lubrificantes e parafinas.



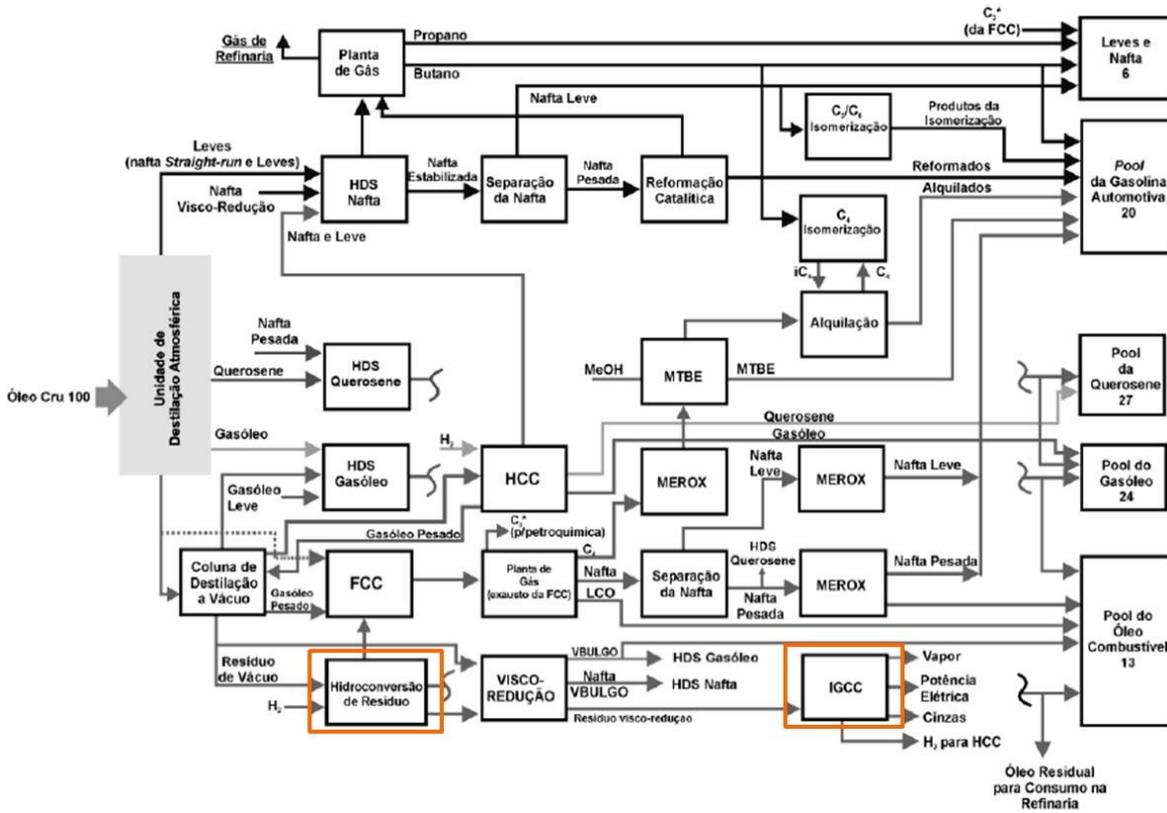
3.3- Refinaria Hycon-IGCC:

Esta refinaria representa o estado-da-arte do refino mundial. Basicamente, trata-se do esquema craqueamento adicionado a uma unidade de hidroconversão de resíduos (*Hycon*) e/ou uma unidade de gaseificação para geração de hidrogênio e/ou eletricidade em ciclo combinado (IGCC - Integrated Gasefication Combined Cycle). A presença destas unidades pode, a princípio, reduzir significativamente a proporção de resíduos pesados no produto final, uma vez que o *hycon* converte resíduo de vácuo em gasolina, querosene e diesel, com alta flexibilidade, em detrimento do óleo combustível (Figura 3).

O IGCC, é responsável pela conversão do resíduo da unidade viscoredutora em eletricidade, calor e hidrogênio, por meio da cogeração, aproveitando o gás de síntese obtido. A principal vantagem deste arranjo é

a produção de hidrogênio a partir do uso de resíduos de baixo valor agregado, ao invés de hidrocarbonetos leves como a nafta e o metano. Assim, o Hidrogênio é passível de ser utilizado no HCC ou no *Hycon* da refinaria, enquanto o gás de síntese restante pode ser queimado em uma turbina a gás, combinada com uma turbina a vapor, ambas gerando energia elétrica.

Figura 3 Esquema de refino Hycon-IGCC



PROCESSAMENTO DO GÁS NATURAL

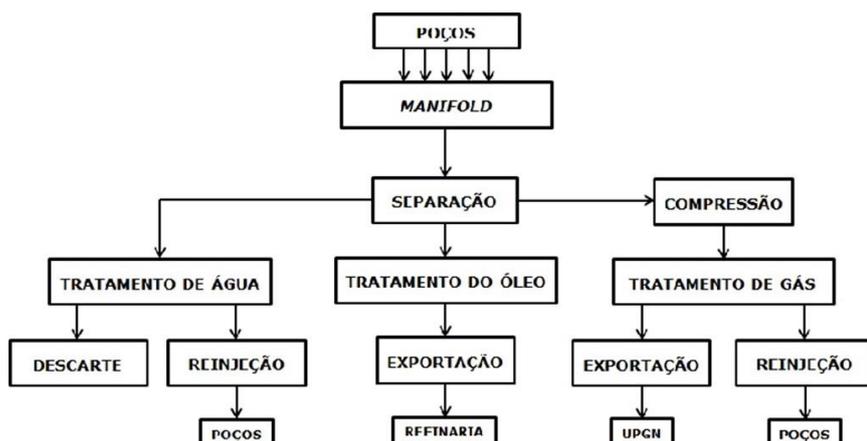
1 Introdução

Gás natural (GN) é uma mistura de hidrocarbonetos que existe na forma gasosa ou em solução no óleo, nas condições de reservatório, e que permanece no estado gasoso nas condições atmosféricas de pressão e temperatura. Há duas designações do gás natural segundo o tipo de plano de exploração:

- **Gás associado (GA):** gás natural existente nos reservatórios, em que o plano de exploração prevê a produção de óleo como principal energético.



- **Gás não associado (GNA):** gás natural existente nos reservatórios, em que o plano de exploração prevê a produção de gás como principal energético.



Para a caracterização do gás natural, torna-se necessário expressar a participação individual dos seus componentes, isto é feito pela definição de sua composição, que é a descrição dos componentes com as suas respectivas quantidades relativas. Esta composição pode ser definida em diferentes modos, frações, concentração, teores expressos em ppm, ppb, entre outras. A mais comum é na forma de porcentagem volumétrica.

A composição do gás natural é apresentada na tabela abaixo. A primeira coluna mostra a composição típica e as colunas subsequentes, composições médias do gás natural produzido nas principais regiões produtoras do país:

COMPONENTES	COMPOSIÇÃO (% vol.)							
	TÍPICA	CEARÁ R G NORTE	SERGIPE ALAGOAS	BAHIA	ESPÍRITO SANTO	RIO DE JANEIRO	SÃO PAULO	AMAZONAS
C1	80,0	74,53	81,32	81,14	88,16	79,69	87,98	68,88
C2	9,0	10,4	0,94	11,15	4,80	9,89	6,27	12,20
C3	4,0	5,43	3,26	3,06	2,75	5,90	2,86	5,19
C4	2,0	2,81	1,84	1,39	1,55	2,13	1,16	1,80
C5	1,0	1,30	0,74	0,72	0,44	0,77	0,27	0,43
C6⁺	1,0	1,40	0,42	0,30	0,44	0,44	0,07	0,18
N₂	1,0	1,39	1,51	1,43	1,62	0,80	1,16	11,12
CO₂	1,0	2,74	1,97	0,81	0,24	0,50	0,23	0,20
H₂S (mg/m ³)	VARIÁVEL	1,50	7,50	7,60	7,50	6,70	TRAÇOS	TRAÇOS

Os hidrocarbonetos mais pesados do gás natural constituem sua parcela de maior valor comercial. A partir de análise é quantificada as respectivas frações molares (volumétricas) dos componentes e define-se o conceito de *riqueza do gás natural*. A soma das porcentagens volumétricas de todos os componentes, a partir do propano, inclusive. Dependendo do resultado obtido, tem-se:

- **Gás rico:** composição $C_3^+ \geq 7\%$ vol.
- **Gás pobre:** composição $C_3^+ < 7\%$ vol.

Uma unidade de processamento de gás natural é composta basicamente por duas áreas distintas e sistemas auxiliares e de tratamento de produto:



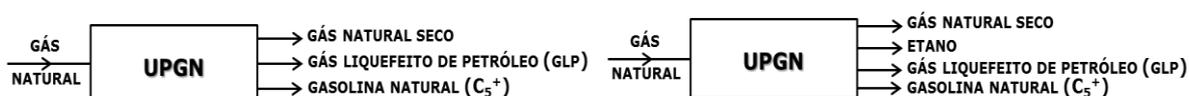
A *área fria* é responsável pela liquefação dos componentes mais pesados do gás natural, gerando uma fração líquida de alto valor agregado. Opera com baixa temperatura e alta pressão, condições que favorecem a condensação da riqueza do gás natural.

Área quente é responsável pelo fracionamento do líquido de gás natural em produtos finais com especificação bem definida. Opera com alta temperatura e baixa pressão facilitando a separação das frações de hidrocarbonetos constituintes do líquido de gás natural (C_5^+) obtido.

O sistema de tratamento de produtos é responsável pela garantia da qualidade dos produtos obtidos e também pela especificação requerida para as correntes de produtos.

Os sistemas auxiliares são responsáveis pela geração das facilidades necessárias para a perfeita operação nas áreas fria e quente e pelo sistema de tratamento dos produtos gerados, tais como: sistema de aquecimento de óleo térmico, sistema de compressão de propano, sistema de desidratação de gás natural, entre outros.

As configurações de uma unidade de processamento natural são mostradas abaixo. A primeira diz respeito simples e simplificado; a segunda, para atender o mercado petroquímico, produz uma corrente rica em etano como carga para a produção de eteno:



Os principais produtos obtidos são:

- **Gás Industrial [GI (C₃ e C₄)]** - caldeira industrial;
- **Gás Residencial [GR (C₃ e C₄)]** - aquecimento de chuveiros, gás de cocção, sauna, lavadoras, secadoras, etc;
- **Gás Liquefeito de Petróleo [GLP (C₃ e C₄)]** – gás de cocção;
- **Gás Natural Veicular [GNV (C₁)]** - combustível veicular;
- **Gasolina Natural ou Nafta Leve [GN (C₅⁺)]** - petroquímica.