

# **PROCESSOS QUÍMICOS INDUSTRIAIS III**

## ***Classificação e Qualificação do Petróleo***



***Prof. Marcos Villela Barcza***

## 1. Composição do petróleo e gás natural:

Os principais grupos de componentes dos óleos são os hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, as resinas e os asfaltenos.

Os hidrocarbonetos saturados constituem o maior grupo, formado por alcanos normais (n-parafinas), isoalcanos (isoparafinas) e cicloalcanos (naftenos). No petróleo são encontradas parafinas normais e ramificadas, que vão do metano até 45 átomos de carbono. As parafinas normais usualmente representam cerca de 15 a 20% do petróleo, variando, no entanto, entre limites bastante amplos (3 a 35%).

Os hidrocarbonetos aromáticos compreendem os aromáticos propriamente ditos, os naftenoaromáticos e os benzotiofenos e seus derivados (que contém heterociclos com enxofre). A Tabela 01 apresenta a composição química de um petróleo típico.

**Tabela 01** - Composição de um petróleo típico

<b>Componentes</b>	<b>Teor em massa</b>
Parafinas normais	14,0
Parafinas ramificadas	16,0
Parafinas cíclicas	30,0
Aromáticos	30,0
Resinas e asfaltenos	10,0

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos cuja composição abrange desde metano até o hexano. Encontra-se na forma livre ou associado ao óleo em reservatórios naturais, contendo pequenas quantidades de diluentes e contaminantes.

A Tabela 02 mostra as faixas de composição dos gases extraídos a partir de reservatórios de gás natural e a partir de reservatórios de petróleo.

**Tabela 02** - Componentes do gás natural (% em mol)

<b>Componentes</b>	<b>Reservatórios de gás natural</b>	<b>Gás natural liberado do óleo</b>
Nitrogênio	Traços - 15%	Traços - 10%
Dióxido de carbono	Traços - 5%	Traços - 4%
Gás sulfídrico	Traços - 3%	Traços - 6%
Hélio	Traços - 5%	Não
Metano	70 - 98%	45 - 92%
Etano	1 - 10%	4 - 21%
Propano	Traços - 5%	1 - 15%
Butanos	Traços - 2%	0,5 - 2%
Pentanos	Traços - 1%	Traços - 3%
Hexanos	Traços - 0,5%	Traços - 2%
Heptanos +	Traços - 0,5%	Traços - 1,5%

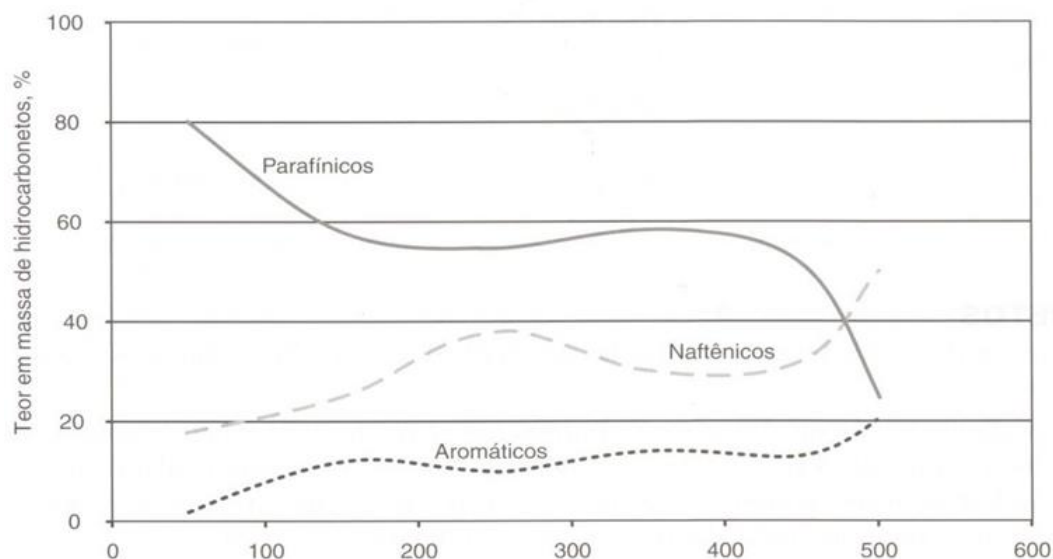
## **2. Classificação do petróleo:**

A classificação do petróleo, de acordo com seus constituintes, interessa desde os geoquímicos até os refinadores. Os primeiros visam caracterizar o óleo para relacioná-lo a rocha-mãe e medir o seu grau de degradação. Os refinadores querem saber a quantidade das diversas frações que podem ser obtidas, assim como sua composição e propriedades físicas.

Os diferentes tipos de hidrocarbonetos ocorrem em quase toda a faixa de pontos de ebulição do petróleo, sendo observada a seguinte tendência: os teores de hidrocarbonetos parafínicos diminuem das frações leves para as mais pesadas, enquanto os teores de naftênicos e aromáticos tendem a aumentar, conforme Figura 01.

Assim, os óleos parafínicos são excelentes para a produção de querosene de aviação (QAV), diesel, lubrificantes e parafinas. Os óleos naftênicos produzem frações significativas de gasolina, nafta petroquímica, QAV e lubrificantes, enquanto os óleos aromáticos são mais indicados para a produção de gasolina, solventes e asfalto.

**Figura 01** – Ocorrência dos hidrocarbonetos em petróleo



### **A- Classe parafínica (75% ou mais de parafinas)**

Nesta classe estão os óleos leves, fluidos ou de alto ponto de fluidez, com densidade inferior a 0,85, teor de resinas e asfaltenos menor que 10% e viscosidade baixa, exceto nos casos de elevado teor de n-parafinas com alto peso molecular (alto ponto de fluidez). Os aromáticos presentes são anéis simples ou duplos e o teor de enxofre é baixo. A maior parte dos petróleos produzidos no Nordeste brasileiro é classificada como parafínica.

### **B- Classe parafínico-naftênica (50 - 70% parafinas, >20% de naftênicos)**

Os óleos desta classe são os que apresentam um teor de resinas e asfaltenos entre 5 e 15%, baixo teor de enxofre (>1%), teor de naftênicos entre 25 e 40%. A densidade e viscosidade apresentam valores maiores que os parafínicos, mas ainda são moderados. A maioria dos petróleos produzidos na bacia de Campos, RJ, é deste tipo.

### **C- Classe naftênica (>70% de naftênicos)**

Nesta classe enquadra-se um número muito pequeno de óleos. Apresentam baixo teor de enxofre e se originam da alteração bioquímica de óleos parafínicos e parafínico-naftênicos. Alguns óleos da América do Sul, da Rússia e do Mar do Norte pertencem a esta classe.

#### **D- Classe aromática intermediária (>50% de hidrocarbonetos aromáticos)**

Compreende óleos frequentemente pesados, contendo de 10 a 30% de asfaltenos e resinas e teor de enxofre acima de 1%. O teor de monoaromáticos é baixo e, em contrapartida, o teor de tiofenos e de dibenzotiofenos é elevado. A densidade é usualmente superior a 0,85.

#### **E- Classe aromático-naftênica (>35% de naftênicos)**

Óleos deste grupo sofreram processo inicial de biodegradação, no qual foram removidas as parafinas. Eles são derivados dos óleos parafínicos e parafínico-naftênicos, podendo conter mais de 25% de resinas e asfaltenos, e teor de enxofre entre 0,4 e 1.

#### **F- Classe aromático-asfáltica (>35% de asfaltenos e resinas)**

Estes óleos são oriundos de um processo de biodegradação avançada em que ocorreria a união de monocicloalcenos e oxidação. Entretanto, ela compreende principalmente óleos pesados e viscosos, resultantes da alteração dos óleos aromáticos intermediários. Desta forma, teor de asfaltenos e resinas é elevado, havendo equilíbrio entre ambos. O teor de enxofre varia de 1 a 9% em casos extremos.

### **3. Qualificação do petróleo:**

Frente a diversos tipos de petróleos, é necessário avaliar economicamente o seu processamento em um dado esquema de refino para atendimento a um mercado consumidor. Para efetuar a escolha do elenco mais adequado, é necessário avaliar a facilidade de movimentação e processamento, assim como o potencial produtivo dos petróleos disponíveis, qualificando-os e acordo com determinados critérios:

#### **• Intrínsecos ao petróleo:**

- *quanto ao seu tempo de transporte e armazenamento* - avaliando as características de escoamento, acidez e estabilidade à estocagem;
- *quanto ao seu processamento* - avaliando-os quanto aos contaminantes que interferem negativamente nos processos de refino;

- **Qualitativos:**

- indicam a adequação do petróleo à produção dos diversos derivados, com base na sua composição em termos de hidrocarbonetos (p.ex.: um alto teor de saturados indica adequação à produção de óleo diesel e querosene de aviação;

- **Quantitativos:**

- de acordo com os rendimentos dos derivados a serem produzidos, e considerando-se as unidades disponíveis no esquema de refino.

Para qualificar um petróleo utiliza-se um procedimento analítico denominado "Avaliação do Petróleo", que se inicia pela determinação das suas características físicas, indicativas do potencial de produção dos derivados pretendidos e das possíveis dificuldades de transporte, armazenamento e refino. Essa avaliação prossegue com a determinação da composição do petróleo, em termos de hidrocarbonetos, teores de heteroátomos e contaminantes inorgânicos.

Em seguida, faz-se a destilação do petróleo em laboratório para a sua separação em frações, de acordo com os seus pontos de ebulição, buscando-se compor as chamadas frações básicas de refino (p.ex.: nafta, querosene, gasóleos e resíduos), de forma a:

- quantificar a produção dos derivados, de acordo com a sua faixa de ebulição;
- caracterizar as frações básicas pela determinação de suas propriedades físicas e químicas.

### **3.1. Propriedades Físicas:**

As propriedades físicas mais importantes são:

- **densidade:** propriedade de fácil determinação, que se constitui no primeiro indicativo do potencial de produção de frações de alto valor agregado; e
- **pressão de vapor, ponto de fluidez e viscosidade:** importantes para previsão de dificuldades ligadas ao armazenamento, transporte e processamento do petróleo.

## Densidade

A densidade é definida como a relação entre a massa específica a uma dada temperatura e a massa específica de um padrão a uma temperatura de referência, por exemplo, a água a 4°C ou a 15,6°C (60°F). Existem diversos métodos utilizados na indústria do petróleo para determinação da densidade, entre os quais destaca-se, por sua utilização, o densímetro API. Este, alternativa para representação da densidade numa faixa ampliada de valores. O resultado da determinação é o grau API, definido pela equação abaixo:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,5$$

na qual:

$d_{15,6/15,6}$  – densidade relativa do petróleo a 15,6°C referido à água a 15,6°C.

A densidade é um excelente indicador do teor de leves do petróleo, mas não existe uma classificação geral adotada. A Tabela 03 foi proposta a partir da comparação de propriedades de um conjunto de cerca de 500 petróleos de todos os tipos.

**Tabela 03** Classificação de petróleos segundo a densidade

Densidade ( $^{\circ}$ API)	Classificação
API > 40	Extraleve
40 > API . 33	Leve
33 >API > 27	Médio
27 > API > 19	Pesado
19 > API > 15	Extrapesado
API < 15	Asfáltico

## Pressão de vapor Reid (PVR)

Representa a pressão resultante da formação de duas fases, vapor e líquido em equilíbrio, pelo aquecimento da substância à temperatura de 37,8°C. A PVR indica a presença relativa de frações leves, que refletem questões relacionadas à evaporação (emissões de hidrocarbonetos para a atmosfera) e à segurança no manuseio e estocagem do produto.

## **Ponto de fluidez**

Definido como a menor temperatura na qual uma substância ainda flui, e se constitui em um indicativo da parafinicidade do petróleo ou fração, pois maiores teores de hidrocarbonetos parafínicos conduzem a maiores valores de ponto de fluidez. O conhecimento do ponto de fluidez é importante, porque a partir dele são definidas as condições de temperatura necessários para a transferência em oleodutos e a estocagem do petróleo. Pode-se classificar, a partir do ponto de fluidez, em dois tipos:

- **APF (alto ponto de fluidez)**: petróleos com ponto de fluidez superior à temperatura ambiente;
- **BPF (baixo ponto de fluidez)**: petróleos com ponto de fluidez inferior à temperatura ambiente.

## **Viscosidade**

Define a resistência ao escoamento de uma substância, e, portanto, é uma propriedade que influencia no transporte do petróleo, além de ser muito utilizada na estimativa de propriedades e em cálculos de engenharia.

### **3.2. Caracterização química:**

A caracterização química do petróleo consiste na determinação da composição (hidrocarbonetos saturados e aromáticos, resinas e asfaltenos), dos heteroátomos presentes (enxofre, nitrogênio e metais) e dos teores de água e sais.

#### **Hidrocarbonetos, resinas e asfaltenos**

Nesta fase da avaliação do petróleo é feita a determinação dos teores de compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) com uma técnica cromatográfica simples. O resultado dessa análise é importante para se definir a adequação de um petróleo à produção de combustíveis líquidos de acordo com a demanda de mercado e ao esquema de refino disponível que define as unidades que processam frações residuais.

#### **Teores de enxofre e de nitrogênio**

Os teores de enxofre e nitrogênio determinados são excelentes indicativos do grau de refino necessário para o processamento do petróleo. Para



classificação alto teor de enxofre (ATE) e baixo teor de enxofre (BTE) é usado o valor limite de 1,0%. Para o nitrogênio, não existe tal classificação, mas consideram-se altos os teores acima de 0,25%.

### **Índice de acidez total**

Embora sejam encontrados no petróleo diversos tipos de compostos oxigenados, as famílias mais importantes são as que conferem acidez ao derivado, destacam-se as diversas formas ácidas como ácidos carboxílicos, em especial os ácidos naftênicos e, os fenóis e derivados . Por isso, em vez da determinação do teor de oxigênio no petróleo, faz-se a determinação direta da acidez.

O índice de acidez total (IAT), também chamado de número de acidez total (NAT), é definido como a quantidade de hidróxido de potássio (KOH) necessário para se neutralizarem os compostos ácidos presentes e expresso em miligramas de KOH por 0,001 kg de petróleo. Este teste indica a possibilidade de ocorrer corrosão em equipamentos e tubulações de unidades de destilação de petróleo que estejam em temperaturas entre 220°C e 440°C.

### **Teor de água e sais**

O teor de água emulsionada no petróleo é determinado pelo método conhecido pelo termo em inglês *Basic Sediments and Water (BS&W)*, expresso em percentagem em volume. O valor de 1% é usado como limite máximo para o petróleo a ser enviado para as refinarias. No entanto, valores menores são desejáveis, já que os sais, que são os principais contaminantes, estão presentes na água emulsionada.

Os sais presentes na água são principalmente carbonatos, sulfatos e cloretos de sódio, potássio, cálcio e magnésio, e são os principais responsáveis por problemas de corrosão (cloretos) e incrustação (sulfatos e carbonatos) durante o refino do petróleo.

Além do teor de água, a concentração de sais no petróleo depende da concentração de sais dissolvidos na água emulsionada (sua salinidade), que pode variar bastante em função da rocha reservatório.

### 3.3. A qualificação do petróleo pela Volatilidade – a curva PEV:

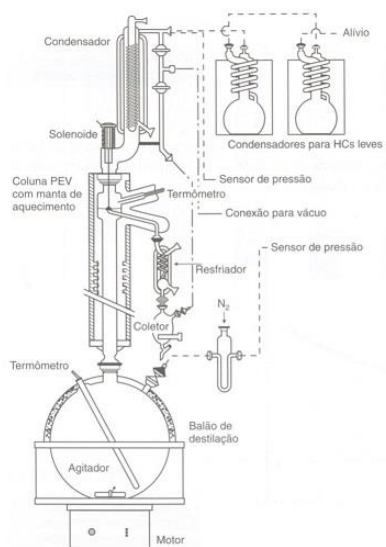
O petróleo, embora fluido à temperatura ambiente, na maior parte dos casos, apresenta constituintes que, nas condições ambientes de temperatura e pressão, seriam gases, líquidos ou sólidos, se estivessem isolados. Os gases estão solubilizados no meio líquido e os constituintes sólidos se mantêm estáveis, na forma de uma dispersão, de forma que a misturas tenha aparência homogênea (emulsão). Essa mistura pode ser desestabilizada por aquecimento, levando à vaporização das frações mais leves e/ou à precipitação das frações mais pesadas (asfaltenos).

A separação ou fracionamento do petróleo é feita por destilação, pelo procedimento conhecido como Pontos de Ebulição Verdadeiros – PEV, que constitui no ponto de partida para a determinação do rendimento dos derivados do petróleo.

#### Princípio e características do procedimento de destilação PEV

O ensaio de destilação PEV utiliza a aparelhagem mostrada na Figura 02. O Procedimento consiste no aquecimento progressivo do petróleo, de forma que, a cada instante estejam vaporizados no topo da coluna os componentes que possuam pontos de ebulição iguais ou menores do que a temperatura neste ponto. Assim, cada temperatura do topo em que se retira uma fração correspondente, teoricamente, ao ponto de ebulição do componente mais pesado presente na fase vapor.

Figura 02 Aparelhagem PEV



O procedimento de destilação PEV segue as seguintes etapas:

- desbutanização do petróleo – separação dos hidrocarbonetos leves, metano a butano;
- aquecimento progressivo do balão e da coluna com recolhimento das frações destiladas em volumes definidos de acordo com o tipo de petróleo avaliado.

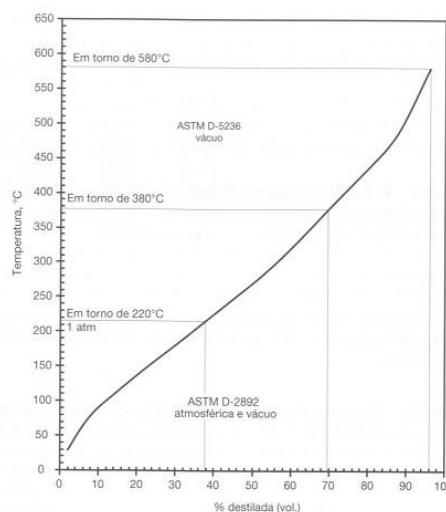
Quanto à pressão empregada, a destilação pode ser subdividida em duas ou três etapas:

- na primeira etapa, emprega-se pressão atmosférica e faz-se o aquecimento do petróleo até a temperatura de 220°C;
- na(s) etapa(s) subsequente(s), o procedimento é repetido a pressões subatmosféricas, sendo o resíduo da etapa anterior novamente aquecido até 220°C.

O limite de temperatura de 220°C evita a ocorrência de craqueamento térmico do petróleo, e o emprego de pressões subatmosféricas permite vaporizar a máxima quantidade possível do mesmo e otimizar o seu fracionamento.

Ao final de todo o processo, as temperaturas subatmosféricas são convertidas em temperaturas equivalentes à pressão atmosféricas por meio de cálculos. O resultado é a geração de uma curva de destilação PEV, no eixo x, volumes de destilados, e as temperaturas no topo da coluna de destilação, no eixo y (Figura 03).

**Figura 02** Curva de destilação PEV do petróleo



A curva PEV é utilizada para se determinar os rendimentos das frações básicas de refino, que vão constituir os derivados do petróleo ou as cargas de outros processos que produzirão outras frações a serem incorporadas aos derivados. Para se determinar esses rendimentos, é necessário se definirem as chamadas temperaturas de corte de cada fração, o que é feito de forma a atender ao perfil desejado de produção de derivados, levando em conta a demanda e as especificações (qualidade).

Vale ressaltar que as especificações dos derivados são tais que as suas faixas de ebulição podem se sobrepôr, como mostra a Figura 04, o que permite considerar a demanda como parâmetro delimitador das temperaturas de corte de cada uma das frações básicas.

**Figura 04** Faixas de temperatura de ebulição das principais frações

