



PROCESSOS DE REFINO

Sumário

1. ESQUEMAS DE REFINO	7	2.7 Processos de Tratamento de Derivados... ..	42
1.1 Introdução	7	2.7.1 Introdução	42
1.2 Objetivos do Refino.....	7	2.7.2 Tratamento Bender... ..	43
1.3 Tipos de Processos	8	2.7.3 Lavagem Cáustica	44
1.3.1 Processos de Separação.....	8	2.7.4 Tratamento Merox... ..	44
1.3.2 Processos de Conversão... ..	10	2.7.5 Tratamento com Dea	46
1.3.3 Processos de Tratamento	14		
1.3.4 Processos Auxiliares.....	15	3. PROCESSOS DE REFINO PARA PRODUÇÃO	
2. PROCESSOS DE REFINO PARA OBTENÇÃO		DE LUBRIFICANTES	46
DE COMBUSTÍVEIS - UMA ABORDAGEM		3.1 Introdução	47
MAIS DETALHADA	16	3.2 Destilação Atmosférica e a Vácuo	47
2.1 Destilação... ..	16	3.2.1 Introdução	47
2.1.1 Introdução	16	3.2.2 Destilação Atmosférica	48
2.1.2 Pré-Aquecimento e Dessalinização	18	3.2.3 Destilação a Vácuo	48
2.1.3 Destilação Atmosférica	18	3.3 Desasfaltação a Propano... ..	50
2.1.4 Destilação a Vácuo.....	20	3.3.1 Introdução	50
2.1.5 Tipos de Unidades de Destilação	21	3.3.2 Seção de Extração	51
2.2 Craqueamento Catalítico	21	3.3.3 Seção de Recuperação de Solvente	
2.2.1.Introdução	21	do Extrato	52
2.2.2 Seção de Reação ou Conversão		3.3.4 Seção de Recuperação de Solvente	
(Conversor).....	22	do Refinado	52
2.2.3 Seção de Fracionamento	23	3.4 Desaromatização a Furfural... ..	52
2.2.4 Seção de Recuperação de Gases.....	23	3.4.1 Introdução	52
2.2.5 Características da Carga para		3.4.2 Seção de Extração	54
Craqueamento	24	3.4.3 Recuperação de Solvente do Refinado... ..	55
2.2.6 Produtos de Craqueamento Catalítico... ..	24	3.4.4 Recuperação de Solvente do Extrato	55
2.2.7 Características do Catalisador		3.4.5 Seção de Purificação do Furfural	55
de Craqueamento	25	3.5 Desparafinação a MEK-Tolueno... ..	56
2.2.8 Atividade de um Catalisador... ..	25	3.5.1 Introdução	56
2.2.9 Conversão.....	26	3.5.2 Seção de Resfriamento e Filtração	57
2.2.10 Regeneração do Catalisador	26	3.5.3 Recuperação de Solvente do Filtrado... ..	58
2.3 Reformação Catalítica	27	3.5.4 Desoleificação de Parafinas... ..	58
2.3.1 Introdução	27	3.6 Hidrotratamento de Lubrificantes e Parafinas	59
2.3.2 Catalisadores de Reformação	31	3.6.1 Introdução	59
2.4 Alquilação Catalítica	32	3.6.2 Catalisadores Empregados	60
2.4.1 Introdução	32	3.6.3 Reações do Processo	60
2.4.2 Principais Variáveis de Operação	33	3.6.4 Hidrotratamento de Lubrificantes	61
2.4.3 Características da Gasolina de alquilação.....	34	3.7 Geração de Hidrogênio... ..	62
2.5 Processos Térmicos de Conversão	35	3.7.1 Introdução	62
2.5.1 Introdução	35	3.7.2 Seção de Pré-Tratamento	63
2.5.2 Craqueamento Térmico	36	3.7.3 Seção de Reformação.....	64
2.5.3 Viscosredução	37	3.7.4 Seção de Absorção do CO ₂	65
2.5.4 Coqueamento Retardado	38	3.8 Introdução	66
2.6 Hidrocraqueamento.....	39	4. PROCESSOS ESPECIAIS	69
2.6.1 Introdução	39	4.1 Extração e Industrialização do Xisto	
2.6.2 Catalisadores Empregados	40	- tirando óleo de Pedra	69
2.6.3 Reações do Processo	40	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

Esquemas de Refino

O petróleo, no estado em que é extraído do solo, tem pouquíssimas aplicações. É uma complexa mistura de moléculas, compostas principalmente de carbono e hidrogênio - os hidrocarbonetos, além de algumas impurezas. Para que o aproveitamento energético adequado do petróleo, deve-se submetê-lo a processos de separação, conversão e tratamentos.

A presente apostila tem por objetivo fornecer algumas informações básicas sobre o processamento de petróleo de uma refinaria.

1.1 Introdução

O petróleo é uma complexa mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, em que predominam os hidrocarbonetos. Para que ele tenha seu potencial energético plenamente aproveitado, bem como sua utilização como fonte de matérias-primas, é importante que seja realizado seu desmembramento em cortes, com padrões pré-estabelecidos para determinados objetivos, que denominamos frações.

Além da complexidade de sua composição, não existem dois petróleos idênticos. Suas diferenças vão influenciar, de forma decisiva, tanto nos rendimentos quanto na qualidade das frações.

Dessa forma, o petróleo deve ser processado e transformado de maneira conveniente, com o propósito de obter-se a maior quantidade possível de produtos de maior qualidade e valor comercial. Atingir este objetivo, com o menor custo operacional, é a diretriz básica da refinação.

As características dos petróleos têm ponderável influência sobre a técnica adotada para a refinação e, freqüentemente, determinam os produtos que melhor podem ser obtidos. Assim, é óbvio que nem todos os derivados podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de petróleo. Da mesma forma, não existe uma técnica de refino adaptável a todos os tipos de petróleo.

A arte de compatibilizar as características dos vários petróleos que devam ser processados numa dada refinaria, com a necessidade de suprir-se de derivados, em quantidade e qualidade,

que atendam uma certa região de influência dessa indústria, faz com que surjam arranjos de várias unidades de processamento, para que tal objetivo seja alcançado da forma mais racional e econômica possível. O encadeamento das várias unidades de processo dentro de uma refinaria é o que denominamos de Esquema de Refino.

Os esquemas de refino variam de uma refinaria para outra, não só pelos pontos acima expostos, como também pelo fato do mercado de uma dada região modificar-se com o tempo. A constante evolução na tecnologia dos processos faz com que surjam alguns de alta eficiência e rentabilidade, enquanto outros, de menor eficiência ou com maiores custos operacionais, entram em obsolescência. Os processos de refino não são estáticos e definitivos, e sim dinâmicos num horizonte de médio e longo prazo.

1. 2 Objetivos do Refino

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 muito maiores que os combustíveis e conferem alta rentabilidade aos refinadores, embora os investimentos sejam também maiores. No Brasil, não temos 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. Nesta situação, podemos citar as refinarias: Reduc (Refinaria Duque de Caxias - RJ, RLAM (Refinaria Landulpho Alves - BA) e Lubnor (Lubrificantes do Nordeste - CE) onde existem os conjuntos acima citados.

1.3 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.

1.3.1 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 (na forma de modificações 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), Desasfaltação a Propano, Desaromatização a Furfural, Desparafinação/Desoleificação a solvente (MIBC), Extração de Aromáticos e Adsorção de N-parafinas.

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 a vácuo, 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.

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 ultraviscoso.

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.

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. Apesar disto, a RLAM, por ter um conjunto de lubrificantes antigo, possui uma unidade que usa esse solvente.

O investimento inicial para a construção de uma unidade de desaromatização é bastante próximo ao valor estimado para a de desasfaltação, sendo ligeiramente superior devido ao sistema de purificação do solvente.

Desparafinação a MIBC

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.

A remoção das n-parafinas 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, separando-se 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-se parafinas comerciais. Se essa opção não existir, o destino será sua adição ao gasóleo, 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.

Desoleificação a MIBC

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 hidrotratamento 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, situando-se na faixa de US\$ 60-90.000.000,00.

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. O investimento necessário à sua implantação não é dos mais elevados, situando-se entre US\$ 40-55.000.000,00.

Adsorção de n-parafinas

A unidade de adsorção de n-parafinas é própria para a remoção de cadeias parafínicas lineares contidas na fração querosene. Tais hidrocarbonetos, embora confirmem 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.

A adsorção de n-parafinas, em face do grande número de equipamentos e da alta complexidade, é uma unidade de elevado investimento (US\$ 100-150.000.000,00) e longo tempo para retorno, não sendo de grande atratividade econômica. Apenas quando existem fábricas consumidoras das n-parafinas produzidas, colocadas a preços aceitáveis, tal unidade pode ser economicamente viável.

1.3.2 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-se 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.

Cada um dos processos anteriormente citados será abordado a seguir, primeiramente, de forma resumida e, posteriormente, em seção específica, com maior riqueza de detalhes.

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 quando 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 (H_2S). O coque gerado é depositado no catalisador e queimado na regeneração.

A grande necessidade nacional de produção de GLP e, principalmente, de gasolina até o final dos anos setenta, fez com que a PETROBRAS instalasse este processo em todas as suas refinarias.

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.

Hidrocraqueamento Catalítico

O hidrocraqueamento catalítico, também conhecido como HCC (Hydrocatalytic cracking), é um processo que consiste na quebra de moléculas existentes na carga de gasóleo por ação conjugada 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 hidrocraqueamento é sua extrema versatilidade. Pode operar com cargas que variam, desde nafta, até gasóleos pesados ou resíduos leves, maximizando a fração que deseja 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.

Nenhuma refinaria no país dispõe de uma unidade HCC, porém existe a perspectiva de instalação futura de uma unidade desta na Refap, para o ano 2003, de modo a atender o crescente mercado de diesel na região sul.

Hidrocraqueamento Catalítico Brando

O hidrocraqueamento 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 gasóleo 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 volumosos investimentos (US\$ 300-400.000.000,00), o que torna sua implantação pouco viável economicamente na atual conjuntura brasileira de refino. Há, porém, a hipótese de instalação de uma unidade como esta na Replan após o ano 2000, também para o atendimento da demanda de diesel da região sudeste.

Alcoilação Catalítica

A alcoilação catalítica ou alquilação, consiste na junção de duas moléculas leves para a formação de uma terceira de maior peso molecular, reação esta catalisada por um agente de forte caráter ácido. Na indústria do petróleo, esta rota é usada para produção de gasolina de alta octanagem a partir de componentes de gás liquefeito de petróleo, utilizando-se como catalisador HF (ácido fluorídrico) ou H_2SO_4 (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 dodecil-benzeno (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.

No Brasil, apenas uma pequena unidade, localizada na RPBC (Cubatão) e conhecida como

U-GAV, supre as necessidades do país em relação à gasolina de aviação.

O investimento para a implantação de unidades desse tipo situa-se entre US\$ 30.000.000,00 e US\$ 60.000.000,00, em função do porte e da tecnologia utilizada.

Reformação 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 uma 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 H_2 .

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.

Temos cinco unidades de Reforma Catalítica instaladas no Brasil. Duas delas instaladas nos anos sessenta em refinarias da PETROBRAS (Reduc e RPBC). A primeira opera ainda para a produção de gasolina, enquanto, a segunda produz aromáticos.

Além dessas, a Petrobras tem duas unidades de grande porte instaladas em centrais petroquímicas (Petroquímica União e COPENE) que produzem aromáticos. A quinta unidade, de pequeno porte, está na Refinaria de Manguinhos, para a produção de gasolina.

O investimento necessário para a implantação de uma reforma pode oscilar entre US\$ 40.000.000,00 e US\$ 80.000.000,00.

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 freqüentes paradas para descoqueificação, reduzindo em muito o fator operacional.

A PETROBRAS teve uma unidade de craqueamento térmico instalada na RPBC, que craqueava, simultaneamente, resíduo atmosférico e nafta. Sua operação iniciou-se em 1955, sendo paralisada em 1971, quando entrou em operação o craqueamento catalítico. Suas instalações foram aproveitadas, sendo ela transformada em unidade de destilação atmosférica, constituindo-se hoje na U-N.

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 totalmente obsoleto, em face do seu alto custo operacional e de sua baixa rentabilidade.

Não há, no país, nenhuma unidade em operação, embora uma tenha sido instalada nos primórdios da RPBC, sendo transformada e adaptada para operar como destilação atmosférica, constituindo-se hoje na U-V de Cubatão.

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.

O coqueamento é um dos processos com que contamos futuramente para atender a crescente demanda de óleo diesel no país. Existem, atualmente, unidades instaladas na RPBC, uma na Regap, e outra na Replan.

O investimento necessário à implantação de uma unidade de coqueamento não é alto, em comparação com outras unidades de quebra térmica ou catalítica. Conforme o porte da unidade, pode-se ter um investimento entre US\$ 50.000.000,00 e US\$ 100.000.000,00, que, em virtude da alta rentabilidade, pode ser amortizado em pouco tempo.

1.3.3 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

processado que gerou as frações. À medida que 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: Processos Convencionais e Hidroprocessamento. Os primeiros são aplicados às frações leves, enquanto o segundo grupo é usado, principalmente, para frações médias e pesadas.

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 H_2S e mercaptans de baixas massas molares (RSH). 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 cáustica e a geração de grandes volumes de resíduo (soda gasta).

Tratamento Merox de GLP

O tratamento Merox consiste numa lavagem cáustica semelhante à anteriormente citada, mas que tem como vantagem a regeneração da soda cáustica consumida no processo, reduzindo substancialmente o custo operacional. Em função dessa regeneração, produzem-se dissulfetos, que, conforme a opção adotada, podem ou não ser retirados da fração tratada. Afora isso, suas limitações e aplicações são idênticas às aquelas vistas para o tratamento cáustico, e, da mesma maneira, trabalha em baixas condições de temperatura e pressão.

Tratamento Merox de naftas e querosene

O tratamento Merox é um processo de adocamento (redução de corrosividade), cujo objetivo principal é melhorar a qualidade do querosene de aviação pela transformação de compostos

corrosivos (mercaptans) em compostos não corrosivos (dissulfetos).

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

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 (mercaptans) 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 quando o problema é proveniente dos compostos nitrogenados, como acontece no caso das frações da faixa do querosene provenientes dos petróleos da Bacia de Campos. Nessa situação, o tratamento Bender mostra-se ineficiente, devendo-se optar por outro tipo de processo, 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.

Tratamento DEA

O tratamento DEA (Di-Etanol-Amina) 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 em sua capacidade de regenerar a DEA que removeu o H_2S e/ou o CO_2 , 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 encontramos 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.

1.3.4 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.

Anotações

Processos de Refino para obtenção de combustíveis - uma abordagem mais detalhada

2

2.1 Destilação

2.1.1 Introdução

O petróleo, para que tenha seu potencial energético efetivamente aproveitado, deve ser desdobrado em cortes de faixas de ebulição características, denominados frações. Assim, para que esse objetivo seja alcançado, o óleo bruto é submetido ao processo de destilação.

A destilação é um processo físico de separação, baseado na diferença de temperaturas de ebulição entre compostos coexistentes numa mistura líquida. As temperaturas de ebulição de hidrocarbonetos aumentam com o crescimento de suas massas molares. Desta forma, variando-se as condições de aquecimento de um petróleo, é possível vaporizar os compostos leves, intermediários e pesados, que, ao se condensarem, podem ser fracionados. Paralelamente, ocorre a formação de um resíduo bastante pesado, constituído principalmente de hidrocarbonetos de elevadas massas molares, que, às condições de temperatura e pressão em que a destilação é realizada, não se vaporizam.

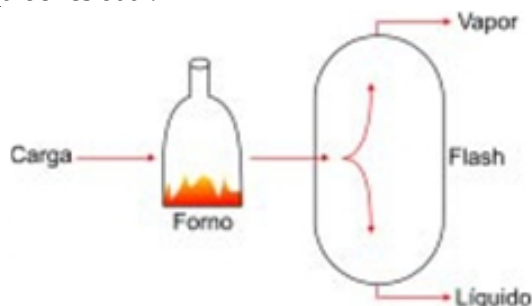
Por ser a destilação um processo físico, as propriedades físicas dos componentes de cada fração não são modificadas.

Os principais tipos de destilação são:

a) Destilação Integral

A mistura líquida é separada em dois produtos: vapor e líquido. É também conhecida como destilação de equilíbrio, auto vaporização ou “flash”.

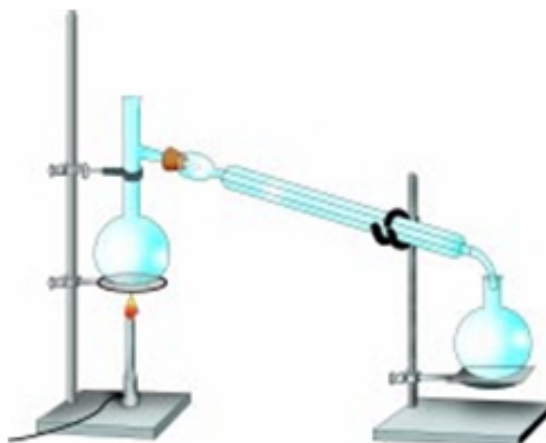
Uma parte do líquido é vaporizada sob condições tais que todo o vapor produzido fica, durante a vaporização, em contato íntimo com o líquido residual.



b) Destilação Diferencial

Dá-se pelo aquecimento de um líquido até a formação da primeira bolha de vapor, retirada do contato com o restante do líquido e condensada. O aquecimento continua, então, retirando-se do restante do líquido e condensando o vapor. A destilação é interminante.

O destilador é carregado com uma mistura líquida cada vez mais rica em componentes pesados. A temperatura do líquido no destilador sobe continuamente durante a destilação, pois o líquido vai tornando-se mais pesado. O destilado (vapor condensado) é coletado em porções separadas chamadas de cortes. É, normalmente utilizada em laboratórios, para controle da qualidade dos produtos de petróleo.



c) Destilação Fracionada

É a separação dos componentes por sucessivas vaporizações e condensações proporcionando produtos com grau de pureza.

A destilação fracionada é uma evolução da destilação integral ou por bateladas. O incremento da destilação fracionada é a utilização de múltiplos estágios de condensação e vaporização simplificada, destilando integralmente várias vezes para a obtenção de cortes intermediários.

Na condensação, para tornar o processo mais compacto (diminuir o número de permutadores de aquecimento) e melhorar o fracionamento,

incorporou-se à destilação de multi-estágios o reflexo resultando em:

- uma temperatura final intermediária entre as temperatura do vapor e do líquido, graças à troca de calor entre eles;
- um vapor e um líquido de composições diferentes dos originais devido à condensação preferencial do produto + pesado presente no vapor e uma vaporização preferencial do produto mais leve presente no líquido.

O vapor proveniente do estágio sai com temperatura menor do que o vapor original e mais enriquecido em produto leve o líquido sai com temperatura maior e mais enriquecido de produto pesado.

Na destilação fracionada, qto. > o nr. de estágios empregados, > será o grau de pureza dos produtos e, quanto mais condensado retorna, o produto melhor será o grau de separação porque maior será o grau de enriquecimento do vapor no componente + volátil o retorno de condensado é chamado de refluxo.

Destilação atmosférica e a vácuo

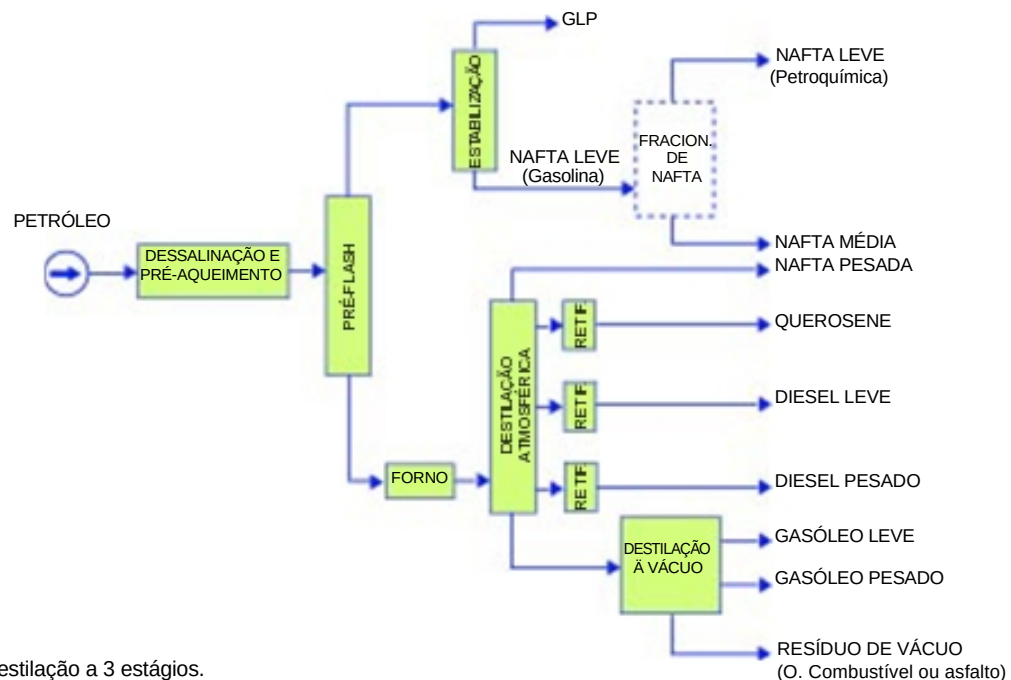
Um outro fator importante no processo de destilação, além da temperatura de aquecimento do óleo, é a pressão a que ele está sendo submetido. Sabe-se que a temperatura de ebulição de um determinado líquido é função da pressão que sobre ele está exercendo o ambiente. Quanto maior for a pressão exercida, maior será a temperatura de ebulição do líquido. Logicamente, baixando-se a pressão, reduz-se também a temperatura de ebulição do líquido em questão.

A conjugação dos parâmetros temperatura e pressão permite que o petróleo seja separado em suas diversas frações.

De um modo geral, todas as unidades de destilação de petróleo possuem os seguintes equipamentos: torres de fracionamento, retificadores ("strippers"), fornos, permutadores de calor, tanques de acúmulo e refluxo, bombas, tubulações e instrumentos de medição e controle.

O arranjo físico desses equipamentos e seus métodos de operação são diferentes de refinaria para refinaria, entretanto os princípios básicos de operação são os mesmos.

Uma unidade de destilação pode ser dividida, para efeito de estudo, em três seções principais, estudadas a seguir.



Esquema de destilação a 3 estágios.

2.1.2 Pré-Aquecimento e Dessalinização

O processo de destilação tem início com o bombeamento contínuo de petróleo frio através de vários trocadores de calor, onde este é progressivamente aquecido, ao mesmo tempo em que resfria os produtos acabados que deixam a unidade. O conjunto dos permutadores de calor dessa seção é conhecido como bateria de pré-aquecimento.

O sistema de pré-aquecimento permite uma economia operacional bastante elevada, pois oferece a vantagem de aquecer a carga com frações que se deseja resfriar, economizando, assim, combustível necessário para o aquecimento total da carga, além de oferecer um menor dimensionamento dos fornos.

Antes do petróleo ser enviado à seção de fracionamento, deverá passar pela **dessalgadora** (ou **dessalinizadora**), para a remoção de sais, água e partículas sólidas suspensas. Esses contaminantes, quando não removidos do cru, causam sérios danos a unidades de destilação, limitando o tempo de campanha, e provocando operação ineficiente da unidade. Os principais problemas resultantes da presença desses contaminantes no petróleo são:

- os sais de cloro (principalmente o $MgCl_2$) geram HCl (ácido clorídrico), o que pode causar corrosão acentuada nas torres de fracionamento e linhas (principalmente na região de topo);
- os sais e sólidos depositam-se em trocadores de calor e tubos de fornos, causando entupimentos, baixa eficiência de troca térmica e “superaquecimentos localizados” em tubos de fornos;
- sais e sedimentos atuam como catalisadores para a formação de coque no interior dos tubos de fornos e linhas de transferências, provocando também entupimentos e diminuição da transferência de calor nos equipamentos.

O processo de dessalinização consiste basicamente na lavagem do petróleo da seguinte maneira: o óleo cru pré-aquecido recebe água de processo para misturar com a água residual, sais e sólidos presentes no cru. Uma válvula misturadora provoca o íntimo contato entre a água injetada, os sais e sedimentos. A seguir, a mistura de petróleo, água e impurezas penetra no vaso de dessalgação, passando através de um campo elétrico de alta voltagem, mantido entre pares de eletrodos metálicos. As forças elétricas do campo provocam a coalescência das gotículas de água, formando gotas maiores, que, por terem uma

maior densidade, caem através do cru para o fundo da dessalgadora, carregando dissolvidos os sais e sedimentos.

O petróleo dessalgado flui pelo topo do tambor e continua seu fluxo dentro da unidade, enquanto que a salmoura (água, sais e sedimentos) é, contínua e automaticamente, descartada do vaso de dessalgação.

É importante o controle do nível da interface petróleo/salmoura, porque, caso haja arraste de água na corrente de petróleo, sua súbita vaporização, que ocorrerá nas torres, poderá provocar variações de pressão, podendo danificar as bandejas de fracionamento.

O petróleo, após ser dessalinizado, passa numa segunda bateria de pré-aquecimento, onde sua temperatura é elevada ao máximo valor possível conseguido por troca térmica com as correntes quentes que deixam o processo. Quanto mais alta for a temperatura atingida no pré-aquecimento, menor será a quantidade de combustível gasta nos fornos para o aquecimento final do óleo.

2.1.3 Destilação Atmosférica

O petróleo, após deixar o último trocador da bateria de pré-aquecimento, está ainda com uma temperatura abaixo da requerida para que ocorra um fracionamento eficaz. Com a finalidade de elevar-se mais a temperatura, possibilitando, desta forma, que as condições ideais de fracionamento sejam atingidas, a carga é introduzida em fornos tubulares, onde recebe energia térmica produzida pela queima de óleo e/ou gás combustível.

Para que se consiga vaporizar todos os produtos que serão retirados na torre de destilação atmosférica, a carga deverá ser aquecida até o valor estipulado, porém não deve ser ultrapassada uma temperatura limite, a partir da qual tem início a decomposição das frações pesadas presentes no óleo bruto. O craqueamento térmico é uma ocorrência altamente indesejável em unidades de destilação, porque provoca a deposição de coque nos tubos dos fornos e nas regiões das torres, causando diversos problemas operacionais. A máxima temperatura a que se pode aquecer o petróleo, em que se inicia a decomposição térmica, corresponde 400°C.

À saída dos fornos, com a temperatura próxima de 400°F, boa parte do petróleo já se encontra vaporizado, e, nessas condições, a carga é introduzida na torre.

O ponto de entrada é conhecido como zona de vaporização ou “zona de flash”, e é o local

onde ocorre a separação do petróleo em duas correntes: uma constituída de frações vaporizadas que sobem em direção ao topo da torre, e outra, líquida, que desce em direção ao fundo.

As torres possuem em seu interior bandejas e/ou pratos e recheios, que permitem a separação do cru em cortes pelos seus pontos de ebulição, porque, à medida que os pratos estão mais próximos ao topo, suas temperaturas vão decrescendo. Assim, o vapor ascendente, ao entrar em contato com cada bandeja, tem uma parte de seus componentes condensada. À medida que os vapores seguem em direção ao topo, trocam calor e massa com o líquido existente em cada prato. Os hidrocarbonetos cujos pontos de ebulição são maiores ou iguais à temperatura de uma determinada bandeja, aí ficam retidos, enquanto a parte restante do vapor prossegue em direção ao topo até encontrar outra bandeja, mais fria, onde o fenômeno repete-se.

Como o líquido existente em cada prato está em seu ponto de ebulição e existe sempre uma diferença de temperatura entre dois pratos vizinhos, sua composição varia de prato a prato, o que torna o líquido mais pesado à medida que se aproxima do fundo da torre, e o vapor mais leve à medida que se aproxima do topo.

À proporção que as frações condensam-se, o nível em cada bandeja vai aumentando, e o excesso é derramado ao prato inferior. Ao atingir este prato, que se encontra a uma temperatura mais alta, as frações leves, pertencentes ao prato superior são revaporizadas. O líquido que transborda prato a prato é conhecido como refluxo interno, sendo essencial a um bom fracionamento.

Em determinados pontos da coluna, os produtos são retirados da torre, segundo as temperaturas limites de destilação das frações desejadas.

Os componentes mais leves da carga, que não se condensaram em nenhum prato, saem pelo topo, sendo condensados em trocadores de calor fora da torre. O líquido, depois de resfriado, é recolhido em um tambor de acúmulo. Deste, uma parte retoma a torre como refluxo de topo e a outra parte é enviada para armazenamento ou alimentação de outro sistema. As finalidades principais do refluxo de topo são o controle da temperatura de saída de vapor da torre e a geração do refluxo interno, que, como já comentado, é fundamental a um perfeito fracionamento.

Como complemento ao refluxo de topo, pode existir um refluxo de produto lateral circulante. O refluxo circulante ou intermediário é uma corrente que deixa a torre como líquido, é resfriada e devolvida à coluna alguns pratos acima

da retirada. Sua função principal é retirar calor da torre, gerando mais refluxo interno, porém esta corrente não interfere diretamente no fracionamento, uma vez que o mesmo produto que é coletado num determinado prato é devolvido inalterado em sua composição à coluna.

As frações intermediárias, que saem lateralmente na torre, possuem componentes mais leves que são retidos no líquido, quando o vapor atravessa o prato de retirada. Esses compostos baixam o ponto inicial de ebulição e o ponto de fulgor dos cortes, sendo necessária a sua eliminação. Isto é feito em pequenas torres conhecidas como retificadoras laterais ou “strippers”.

Nesses equipamentos, injeta-se vapor d’água, que baixa a pressão parcial dos hidrocarbonetos. Embora a pressão total mantenha-se constante, o abaixamento da pressão parcial dos hidrocarbonetos equivale a uma diminuição da pressão total, e, dessa maneira, sem que haja variação na temperatura, as frações mais leves são vaporizadas e levadas juntamente com o vapor d’água de volta à torre principal.

Na torre de destilação, usa-se o vapor d’água para retificar o produto de fundo, recuperando frações arrastadas que pertencem à retirada imediatamente superior à “zona de flash”. As correntes de vapor d’água que entram na coluna, saem pelo topo juntamente com os hidrocarbonetos leves, sendo condensados ambos em conjunto.

Devido à diferença de densidade entre a água e os hidrocarbonetos líquidos condensados, a primeira é facilmente eliminada no tambor de acúmulo do produto de topo.

Uma torre de destilação de petróleo que trabalhe em condições próximas da atmosférica tem como produtos laterais o óleo diesel, o querosene, e a nafta pesada.

Pelo topo saem vapores de nafta leve e GLP, que são condensados fora da torre, para, posteriormente, serem separados. O resíduo da destilação atmosférica que deixa o fundo da coluna é conhecido como resíduo atmosférico (RAT). Dele ainda podem ser retiradas frações importantes, através da destilação a vácuo, que será estudada mais tarde.

Quando há a necessidade de se projetar unidades de grande capacidade de carga, ou de se ampliar a carga de uma unidade de destilação já existente, utiliza-se uma torre de pré-fracionamento (pré-flash).

Essa torre retira do petróleo os cortes mais leves (GLP e nafta leve), permitindo, desta forma ampliar a carga total da unidade ou dimensionar os fornos e o sistema de destilação atmosférica para um menor tamanho.

O petróleo pré-vaporizado que deixa a torre de pré-flash é encaminhado aos fornos e daí à torre atmosférica, onde são retirados a nafta pesada, o querosene e o diesel, tendo como produto de fundo o resíduo atmosférico.

2.1.4 Destilação a Vácuo

O resíduo atmosférico, subproduto da destilação atmosférica do petróleo, é um corte de alta massa molar e de baixo valor comercial. Sua única utilização prática é como óleo combustível. Contudo, nele estão contidas frações de elevado potencial econômico, tais como os gasóleos, que não podem ser separados por meio da destilação usual, pois, devido a suas altas temperaturas de ebulição à pressão atmosférica, é impossível vaporizá-los, em face do limite de 400°C, imposto pela decomposição térmica dos hidrocarbonetos pesados.

Sabemos que a temperatura de ebulição varia diretamente com a pressão. Logo, se baixarmos a pressão, as temperaturas de ebulição das frações também cairão, ou seja, elas serão vaporizadas a uma temperatura menor que a necessária à sua vaporização quando se trabalha sob pressão atmosférica. Assim, trabalhando-se a pressões sub-atmosféricas, é possível retirar-se do cru reduzido os gasóleos, por meio da destilação a vácuo.

A destilação a vácuo é empregada usualmente em dois casos: produção de óleos lubrificantes ou produção de gasóleos para carga da unidade de craqueamento catalítico. O primeiro caso será discutido quando forem estudados os processos de refino para obtenção de lubrificantes e parafinas. Por ora, será dada uma ênfase maior ao segundo caso.

O resíduo atmosférico que deixa o fundo da torre principal é bombeado e enviado aos fornos da seção de vácuo, para que sua temperatura seja aumentada. Da mesma forma que na destilação atmosférica, a temperatura de saída dos fornos não deve ultrapassar a temperatura inicial de craqueamento térmico. A decomposição dos hidrocarbonetos, além da formação de depósitos de coque nas tubulações e na região abaixo da “zona de flash”, provoca a geração de gases leves, fazendo com que a pressão aumente, devido à sobrecarga no sistema de produção de vácuo.

A carga aquecida, após deixar os fornos, entra na “zona de flash” da torre de vácuo. A pressão nessa região da torre é em torno de 100 mmHg (2 psi), o que provoca a vaporização de boa parte da carga. É importante salientar que quanto mais baixas forem as pressões atingidas, melhores serão as condições de fracionamento.

As torres de vácuo possuem normalmente um grande diâmetro, pois o volume ocupado por uma determinada quantidade de vapor bem maior em pressões reduzidas que em pressões atmosféricas.

Os hidrocarbonetos vaporizados na “zona de flash”, como na destilação convencional, atravessam bandejas e/ou recheios de fracionamento e são coletados em duas retiradas laterais: gasóleo leve (GOL) e gasóleo pesado (GOP).

O gasóleo leve é um produto ligeiramente mais pesado que o óleo diesel e pode, em certas ocasiões, ser a ele misturado, desde que seu ponto final de ebulição não seja muito elevado.

O gasóleo pesado é um produto bastante importante devido à sua utilização (em conjunto com o gasóleo leve) como carga para unidades de craqueamento catalítico ou pirólise.

Não existe retirada de produto de topo, saindo somente vapor d’água, hidrocarbonetos leves e uma pequena quantidade de ar. Esses gases são continuamente succionados da torre pelo sistema de produção de vácuo.

O abaixamento de pressão é feito por intermédio de uma série de condensadores e ejetores, que, por intermédio da condensação do vapor d’água e de algum hidrocarboneto, produzem o vácuo. Após o último estágio de ejetores e condensadores, os gases incondensáveis (ar e hidrocarbonetos leves) podem ser queimados em fornos ou em tocha química.

Quando os cortes laterais são destinados ao craqueamento catalítico, deve-se controlar, principalmente, o ponto final de ebulição, o resíduo de carbono e o teor de metais do GOP. Isto é feito variando-se a vazão de retirada desse produto da torre.

Entre a “zona de flash” e a retirada de gasóleo pesado existe um conjunto de telas de aço superpostas, conhecido como “Demister pad”. Esse equipamento tem por finalidade evitar o arraste pelo vapor de partículas pesadas do produto de fundo, que iria contaminar os cortes laterais, aumentando o resíduo de carbono e o teor de metais da carga para craqueamento.

O produto residual da destilação é conhecido como resíduo de vácuo. É constituído de hidrocarbonetos de elevadíssimas massas molares, além de contar com uma razoável concentração de impurezas. Conforme as suas especificações, pode ser vendido como óleo combustível ou asfalto.

Tal como na destilação atmosférica, também pode ser injetado vapor d’água no fundo da torre, visando a retificar-se o resíduo de vácuo (pv), vaporizando as frações mais leves arrastadas.

2.1.5 Tipos de Unidades de Destilação

Conforme o número de estágios de destilação a que o petróleo é submetido, é possível ter unidades de um, dois, ou três estágios.

Unidades de um estágio

Consistem em uma torre de destilação única, que trabalha a pressões próximas da atmosférica.

A torre de destilação atmosférica produz destilados desde gases até óleo diesel, além do produto residual (resíduo atmosférico), que é vendido como óleo combustível.

Normalmente, são encontradas quando a capacidade de refino é bastante pequena e não há unidades adicionais de craqueamento.

Unidades de dois estágios

Podem ser de dois subtipos:

1. Torres de “Pré-Flash” e Destilação Atmosférica

As torres de “pré-flash” são utilizadas para retirar do petróleo as frações mais leves (GLP e nafta leve), permitindo, desta forma, que o sistema de destilação atmosférica não seja de grande porte.

O petróleo pré-vaporizado tem retirados, na destilação atmosférica, a nafta pesada, o querosene e o óleo diesel, tendo como produto de fundo o resíduo atmosférico.

2. Destilação Atmosférica e Destilação a Vácuo

A torre de destilação atmosférica produz destilados desde gases até óleo diesel, e, como produto de fundo, tem-se o resíduo atmosférico.

A torre de vácuo retira do resíduo atmosférico o gasóleo leve e o gasóleo pesado, tendo como produto de fundo o resíduo de vácuo, vendido como óleo combustível ou asfalto, conforme sua especificação.

Unidades de três estágios

Este tipo possui torre de “pré-flash”, torre de destilação atmosférica e torre de vácuo.

Além destas torres, é encontrada também nas unidades de destilação de petróleo, a torre estabilizadora de nafta leve. Nesta torre, a carga (nafta leve não estabilizada) é separada em duas correntes: GLP (mistura de C_3 e C_4) e nafta leve estabilizada. Este produto sai pelo fundo da torre com sua Pressão de Vapor Reid (PVR) especificada, podendo ser adicionado ao “pool” de gasolina da refinaria.

De modo a permitir que os gases de topo sejam liquefeitos após a condensação, a estabilizadora opera a pressões elevadas (em torno de 10 kg/cm^2). Este método é empregado quando se trabalha com hidrocarbonetos leves, de alta volatilidade, que devido à alta pressão se liquefazem, sendo possível seu fracionamento. Quanto mais leves forem os hidrocarbonetos a serem fracionados, maior deverá ser a pressão de trabalho da torre.

Pode-se também encontrar em unidades de destilação, uma torre de fracionamento de nafta, cuja finalidade é produzir outra nafta mais leve para ser vendida como solvente ou como carga para unidades petroquímicas.

2.2 Craqueamento Catalítico

2.2.1. Introdução

No processo de craqueamento catalítico, conhecido também como FCC (“Fluid catalytic cracking”), a carga, (gasóleo proveniente da destilação a vácuo, e que seria utilizado como óleo combustível) entra em contato com um catalisador a uma temperatura elevada, ocorrendo a ruptura (“cracking”) das cadeias moleculares, dando origem a uma mistura de hidrocarbonetos que são posteriormente fracionados.

Este processo tem como finalidade principal a produção de GLP e/ou nafta. Paralelamente, são formados produtos mais pesados que a nafta, além de um resíduo de alto teor de carbono, chamado coque, que se deposita na superfície do catalisador.

Para que a ação catalítica não seja prejudicada, torna-se necessária a remoção do coque formado, o que é feito por combustão, retirando-se o catalisador do vaso onde ocorrem as reações (Reator) e enviando-o a outro vaso (Regenerador), onde se processa a queima. O catalisador regenerado retorna, então, ao reator, ficando assim estabelecida uma contínua circulação, que se torna possível devido à diferença de pressão entre o regenerador e o reator. A queima do coque fornece a energia para o processo de craqueamento.

O FCC surgiu na década de 40 e baseia-se na fluidização de sólidos.

O catalisador, na forma de um pó muito fino, é levado ao reator pela carga, que imediatamente vaporiza em contato com o catalisador quente vindo do regenerador. Nas zonas de reação e regeneração, o catalisador é mantido em suspensão pela passagem de gases através da massa de catalisador.

Existem diversos tipos de unidades de craqueamento catalítico fluido, diferindo uma das outras pelo arranjo relativo entre o reator e o regenerador.

As grandes firmas projetistas de FCC são:

KELLOGG

Orthoflow modelo B - Rlam

Orthoflow modelo C - RPBC, Replan,

Orthoflow modelo F - Repar, Revap e Replan (II)

UOP

Side by side - Reduc

Stacked - Regap, Refap e Remam

Side by side HTR - Regap (II)

ESSO - Modelos I, II, III e IV (não há no Brasil)

Uma unidade de FCC é composta das seguintes seções:

- seção de reação ou conversão: local onde se passam as reações do processo, sendo composta de equipamentos de reação e regeneração do catalisador;
- seção de fracionamento: recebe o efluente do reator, fracionando-o em vários produtos. Recupera também uma parte dos gasóleos não convertidos, reciclando-os ao conversor;
- seção de recuperação de gases: recebe as frações leves convertidas, fracionando-as em nafta de craqueamento (gasolina), GLP e gás combustível; possui também uma torre que possibilita o desmembramento do GLP em duas correntes, C₃ (propano e propeno) e C₄ (butanos e butenos);
- seção de tratamentos: trata nafta, GLP e gás combustível de modo a torná-los produtos comercializáveis ou aptos para sofrer, em etapas posteriores, transformação em outros produtos. Nela, o teor de enxofre dos produtos acima citados é sensivelmente reduzido.

De todas as seções mencionadas acima, a de maior importância é a de reação ou conversão, sendo, por isso, examinada a seguir, mais detalhadamente em relação às outras.

2.2.2 Seção de Reação ou Conversão (Conversor)

O gasóleo proveniente da destilação a vácuo e desasfaltação, após penetrar na unidade, é aquecido com os produtos quentes que saem e encaminhado à base do “RISER”, uma tubulação vertical de grande diâmetro, por onde sobe a mistura de catalisador e vapores de hidrocarbonetos e ocorre a maior parte das reações de craqueamento. Neste ponto, o gasóleo é misturado a uma grande quantidade de catalisador à alta temperatura ($\approx 700^{\circ}\text{C}$), o que provoca sua instantânea vaporização, fluidizando o catalisador.

No REATOR, colocado imediatamente após o “RISER”, completam-se as reações do craqueamento. Por diminuir a velocidade dos vapores, o REATOR propicia a separação inicial do catalisador.

Partículas finas de catalisador que sobem junto com a corrente gasosa (vapores de hidrocarbonetos, gases inertes e vapor d’água) são retidas pelos CICLONES no topo do reator e devolvidas ao leito de catalisador.

O efluente gasoso do reator, constituído de hidrocarbonetos craqueados e não craqueados, gases inertes e vapor d’água, é enviado então à seção de fracionamento.

Os vapores de óleo tendem a saturar os poros do catalisador e, portanto, ele deve ser retificado com vapor d’água antes de ir ao regenerador. Esta operação ocorre no “STRIPPER” ou “RETIFICADOR”.

No “REGENERADOR”, o coque que se depositou na superfície do catalisador é queimado com ar, gerando uma grande quantidade de calor que, devido à circulação do catalisador, é a maior fonte de calor para a carga, suprimindo não só a energia necessária às reações do craqueamento, como também o calor necessário para o aquecimento e vaporização da carga.

O ar para a combustão do coque é fornecido por um soprador de ar (“BLOWER”) e injetado no regenerador através de um distribuidor (“PIPE-GRID”), localizado na base do regenerador.

O catalisador é fluidizado, no regenerador, pela corrente de ar e gases de combustão.

Estes gases passam pelo leito de catalisador fluidizado (fase dens), e atingem uma zona onde ocorre a separação sólido-gás (fase diluída).

Partículas finas de catalisador, arrastadas pela corrente gasosa, são recuperadas pelo conjunto de ciclones de dois estágios. Os gases de combustão, inertes e finos de catalisador não recuperados deixam o segundo estágio dos ciclones e alcançam a câmara plena do topo do regenerador, que também serve como ponto de sustentação dos ciclones.

A composição volumétrica destes gases corresponde aproximadamente a 80% de N_2 ; 10% de CO_2 e 10% de CO . É possível transformar o CO em CO_2 , liberando-se mais energia, que é aproveitada para a geração de vapor d'água de alta pressão. Este processo é realizado na caldeira de CO .

Os gases de combustão provenientes do regenerador caminham para a câmara de orifício (ou câmara de expansão), onde a pressão é reduzida ao nível necessário à operação da caldeira de CO . Antes de chegar à câmara de expansão, os gases passam por duas "SLIDE VALVES", que se abrem ou fecham sob a ação do controlador do diferencial de pressão entre o reator e o regenerador.

Um aquecedor de ar, que é parte integrante da linha de injeção de ar para o distribuidor, é usado durante a partida para aquecer o conversor, e fornecer o calor necessário para elevar a temperatura do leito do regenerador ao ponto em que possa iniciar a combustão do coque.

2.2.3 Seção de Fracionamento

Os gases de craqueamento, efluentes do reator, são enviados à seção de fracionamento, onde os produtos são separados pelas suas faixas de ebulição, em uma torre de destilação.

O produto de topo contém as frações mais leves produzidas (nafta de craqueamento, GLP e gás combustível), que após serem resfriadas, são coletadas no tambor de acúmulo. Nesse tambor, coexistem 3 fases: uma gasosa, constituída de hidrocarbonetos de 1, 2, 3 e 4 átomos de carbono e impurezas gasosas (H_2S , CH_3SH , etc); uma líquida, composta de nafta contendo uma razoável quantidade de GLP dissolvido, sendo conhecida como gasolina não estabilizada; e a terceira fase constituída de água, proveniente das injeções de vapor feitas no reator. As duas correntes de hidrocarbonetos são encaminhadas à seção de recuperação de gases para uma posterior separação.

Os óleos de reciclo (leve e pesado) são os produtos laterais da fracionadora. Esses dois cortes são constituídos de moléculas médias e pesadas que foram parcialmente craqueadas. Parte dessas correntes eram retiradas da unidade e o restante era reciclado ao encontro da carga, para que houvesse uma nova oportunidade das moléculas serem craqueadas. Atualmente, por razões econômicas, todo o óleo pesado é reciclado, enquanto que para o óleo leve isto só é feito eventualmente.

O produto de fundo da fracionadora é constituído de frações pesadas residuais de craqueamento e de partículas de catalisador que foram arrastadas pela corrente gasosa que deixou o reator. Este resíduo é enviado a um vaso de decantação, onde pelo topo sai o óleo decantado ou clarificado, isento de partículas sólidas.

No vaso decantador, além do óleo clarificado, obtém-se uma lama de óleo e catalisador, que é totalmente reciclada ao reator. Este reciclo oleoso, que contém os finos de catalisador que não foram retidos pelos ciclones, é conhecido como Borra.

A mistura de gaóleo de vácuo (carga fresca) e reciclos (LCO, HCO e Borra), que é a carga que efetivamente penetra no riser, é conhecida como carga combinada. A relação entre a carga combinada e a carga fresca é conhecida como Razão de Carga Combinada (RCC).

2.2.4 Seção de Recuperação de Gases

O gás proveniente do tambor de acúmulo da fracionadora, é succionado por um compressor, e tem sua pressão bastante elevada. Em seguida, passa por resfriadores e vai a um tambor de acúmulo de alta pressão. Devido à compressão e ao resfriamento, os hidrocarbonetos mais pesados da corrente gasosa (C_3 e C_4) se liqüefazem, e os mais leves, (C_1 e C_2), permanecem gasosos. Essa corrente vai ter ao fundo da torre absorvedora primária, onde, pelo topo, é injetada nafta não estabilizada. Caso haja na corrente gasosa algum C_3 ou C_4 , estes serão absorvidos pela nafta.

O gás combustível do topo da absorvedora primária pode arrastar consigo um pouco de nafta de absorção. Com o intuito de se recuperar algum hidrocarboneto arrastado (C_3 , ou mais pesados), o gás combustível vai à absorvedora secundária. Nessa torre, o fluido absorvedor é o refluxo circulante frio de óleo leve de reciclo, que, após a absorção, retoma à torre fracionadora. O gás combustível, depois desta operação, vai à seção de tratamento (DEA), onde o H_2S é retirado da mistura.

A nafta não estabilizada que deixou o fundo da absorvedora primária, junta-se com a descarga do compressor, é resfriada e vai ao tambor de acúmulo de alta pressão. É possível que, no contato com os gases do compressor, algum hidrocarboneto leve (C_1 e C_2) seja também absorvido. Para que estes compostos sejam eliminados, a nafta que deixa o fundo do tambor de alta pressão, vai à torre retificadora, onde recebe um ligeiro aquecimento. Os gases leves (C_1 e C_2) são vaporizados, e, pelo fundo desta torre sai nafta em condições de ser enviada à debutanização.

A operação de debutanização é semelhante à estabilização, porém em condições mais severas. A finalidade do processo é, não só especificar a pressão de vapor da nafta, como também enquadrar o intemperismo do GLP. Pelo fundo da debutanizadora sai nafta estabilizada, pronta para ser submetida aos tratamentos de redução do enxofre. No topo, saem vapores de GLP, que após o resfriamento, são liqüefeitos.

O GLP contém uma razoável concentração de compostos de enxofre, sendo, por isso, enviado à seção de tratamento, para eliminação dessas moléculas.

Após o tratamento, dependendo do interesse da refinaria e do mercado local, o GLP pode ser decomposto, numa torre separadora, em duas correntes: C_3 (propano e propeno), como produto de topo e C_4 (butanos e butenos) como produto de fundo. Normalmente, esta operação é feita quando há petroquímicas próximas interessadas em um das duas correntes.

A seção de tratamento da unidade de craqueamento catalítico será abordada, quando forem comentados os processos de tratamento de derivados.

2.2.5 Características da Carga para Craqueamento

A carga normalmente usada em FCC é um gasóleo obtido por destilação a vácuo, e o óleo desasfáltico, com faixa de destilação intermediária entre o óleo diesel e o resíduo de vácuo.

Embora as unidades de craqueamento sejam bastante flexíveis para processarem grandes variedades de cargas, existem algumas limitações.

As propriedades da carga que podem exercer maior influência no processo são:

- **faixa de destilação**- o limite inferior situa-se em torno de 320°C. Os compostos presentes na carga de ponto de ebulição menor que este valor, são refratários ao craqueamento, obrigando para a sua decomposição, condições mais severas. Por outro lado, frações muito pesadas não craqueiam bem, produzindo tão somente coque e gás combustível. A faixa de destilação usualmente empregada varia de 340°C a 570°C;
- **resíduo de carbono**- está relacionado com a formação de coque, embora o rendimento deste produto seja função de outros parâmetros. O resíduo de carbono deve ser baixo, para minimizar-se a formação de coque. De um modo geral o resíduo de carbono deve ser menor que 1,5% em massa;

- **fator de caracterização (K_{UOP})** - quanto mais parafínica for a carga, mais facilmente será craqueada. Assim, quanto maior for o fator de caracterização, menos severas serão as condições de craqueamento.

As firmas projetistas recomendam que o K_{UOP} da carga não seja menor que 11,5, uma vez que os anéis aromáticos não são rompidos pelo catalisador;

- **teor de metais**- os metais presentes na carga afetam a atividade e a seletividade do catalisador, desativando-o rapidamente. Para que o conteúdo de metais presente na carga não provoque o envenenamento do catalisador, a seguinte condição deve ser obedecida:

$$Fe + V + 10 (Ni + Cu) < 5 \text{ ppm.}$$

2.2.6 Produtos de Craqueamento Catalítico

Gás combustível

É composto de hidrogênio, metano, etano e eteno. Antes de sair da unidade, esta mistura gasosa é tratada com DEA (Di-Etanol-Amina), que remove o H_2S , utilizado como matéria-prima na fabricação de enxofre.

O FCC é o principal produtor de gás combustível em uma refinaria, gás este normalmente consumido em fornos e caldeiras das diversas unidades.

GLP e Correntes propano e butano

A unidade de craqueamento catalítico também é a principal responsável pela geração de GLP.

O gás liqüefeito pode ser decomposto em duas correntes (C_3 e C_4), para utilização específica nas indústrias petroquímicas.

Na Reduc, a corrente de C_4 é enviada à PETROFLEX para a produção de butadieno, matéria-prima para a obtenção de borracha sintética SBR. Na RLAM, o propeno $C_3=$ da corrente de C_3 , é utilizado para a produção de fibras acrílicas e polipropileno.

Nos EUA, a corrente de gás liqüefeito é utilizada no processo de alcoilação, para produção de nafta de alta octanagem (I.O. ~ 100).

Nafta

Possui um alto teor de olefinas, isoparafinas e aromáticos que lhes conferem um alto índice de octana (I.O. ~ 80).

Gasóleos

São oriundos das moléculas não convertidas da carga original da unidade (gasóleo de vácuo).

Possuem um teor razoável de cadeias aromáticas de alta massa molar, devido à impossibilidade do catalisador em romper os anéis benzênicos.

São separados em três frações, conforme suas faixas de destilação.

A fração mais leve é conhecida como Óleo Leve de Reciclo ou “Light Cycle Oil” (LCO).

Sua faixa de destilação é compatível com a do óleo diesel e a ele é adicionado, desde que seu teor de enxofre o permita. Quando isto não ocorre, o LCO é utilizado para o acerto da viscosidade de óleos combustíveis.

Nos primórdios das unidades de FCC, esta fração, bem como a seguinte, eram recicladas, em parte, para o reator, a fim de aumentar o rendimento dos produtos nobres. Atualmente, por razões econômicas, o LCO raramente é reciclado.

A fração intermediária é conhecida como Óleo Pesado de Reciclo ou “Heavy Cycle Oil” (HCO).

Sua faixa de destilação enquadra-se como um óleo combustível de baixa viscosidade, e parte dele era antigamente adicionada a esse óleo.

Em unidades modernas, o HCO não mais é retirado da unidade, sendo toda sua vazão reciclada ao conversor. Assim, uma nova oportunidade é fornecida às suas moléculas, de craquearem.

Finalmente, a fração mais pesada, residual, é conhecida como “Óleo Clarificado ou Óleo Decantado” (CLO). Seu nome provém de modo que dele são eliminadas as partículas de catalisador que, sendo arrastadas pelos gases efluentes do reator, alojam-se, preferencialmente, nas frações mais pesadas.

O óleo clarificado, devido à sua alta concentração de núcleos aromáticos policondensados, pode ser utilizado como matéria-prima para obtenção de negro de fumo (carga para borracha) ou coque de petróleo (produção de eletrodos de grafite). Quando o CLO não é usado para as finalidades anteriormente descritas, é adicionado à corrente de óleo combustível.

Coque

São cadeias poliméricas de altas massas molares e elevadas percentagens de carbono, que se depositam na superfície do catalisador, reduzindo sua eficiência.

Para que a atividade do mesmo seja restabelecida, o coque é queimado no regenerador, e desta combustão, é gerado todo o calor necessário ao processo.

2.2.7 Características do Catalisador de Craqueamento

O catalisador empregado nas reações de “cracking” é um pó granular, finíssimo, de alta área superficial, à base de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). Este pó, quando atravessado por uma corrente gasosa, comporta-se de modo semelhante a um fluido. A esse fenômeno denominamos fluidização quanto à composição:

Existem três formas diferentes de catalisador: baixa alumina (11-13% Al_2O_3), alta alumina (25% Al_2O_3) e do tipo zeolítico (cristalino).

O catalisador de craqueamento tem as seguintes funções:

- promover as reações do craqueamento em condições de pressão e temperatura muito mais baixas do que as requeridas no craqueamento térmico;
- transportar o coque depositado na sua superfície para o regenerador, onde será queimado, gerando calor;
- atuar como agente de transferência de calor, retirando-o da zona de combustão e utilizando-o para aquecer e vaporizar a carga, elevando sua temperatura para possibilitar e manter as reações de craqueamento.

A preferência que o processo de craqueamento apresenta pela produção de nafta e GLP, em relação à formação de coque, é traduzida em termos de seletividade, decorrente basicamente das propriedades de catalisador, que podem ser visualizadas no quadro abaixo:*

Tipo de Catalisador	Baixa	Alta	Zeolítico
	Alumina	Alumina	
Rendimento de gasol. (%)	53	60	64
Rendimento de coque (%)	11	8	6

* feito para um mesmo nível de conversão (75%).

A seletividade, no entanto, para um mesmo tipo de catalisador, pode ser alterada pela ocorrência de reações secundárias de craqueamento, como consequência dos contaminantes metálicos depositados na superfície das partículas do catalisador.

2.2.8 Atividade de um Catalisador

A atividade de um catalisador é uma medida direta da capacidade do catalisador em promover as reações de craqueamento. É caracterizada por um maior rendimento de produtos comerciais em relação à quantidade de catalisador utilizado, sendo função de sua composição química e de sua área superficial.

Com o uso, o catalisador vai perdendo sua atividade (mais fortemente no início, regredindo progressivamente com o tempo) devido às contaminações que vai sofrendo com o processo (coque e metais), portanto, periodicamente, é feita a adição de catalisador virgem para manter a sua atividade, bem como repor o inventário, para compensar as perdas pela chaminé.

A desativação pode ser notada por um aumento anormal das quantidades de hidrogênio e metano produzidas.

Um catalisador de craqueamento pode apresentar-se de três formas distintas quanto ao uso:

- **catalisador virgem** - é aquele que ainda não tomou parte nas reações de craqueamento. Ele é branco e com a atividade máxima especificada;
- **catalisador gasto** - é aquele que tomou parte nas reações de craqueamento, estando impregnado de coque. Seu teor de carbono é de 1,0 a 1,2% massa e sua coloração preta;
- **catalisador regenerado** - é aquele que tomou parte nas reações de craqueamento, porém já foi queimado parte do coque a ele agregado, estando apto a promover novas reações. Seu teor de coque é de 0,1 a 0,5% massa e sua cor cinza clara.

2.2.9 Conversão

Porcentagem de carga fresca que é convertida em produtos mais leves, podendo ser calculada do seguinte modo:

$$\text{conversão (\%)} = \frac{\text{carga fresca - gasóleos}}{\text{carga fresca}} \times 100$$

Neste caso, engloba além do gás combustível, GLP e nafta, o coque formado durante o processo de craqueamento.

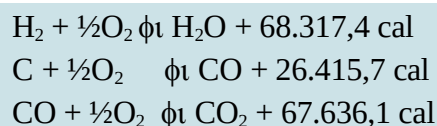
Em unidades operando normalmente, os níveis de conversão variam de 70 a 85%.

2.2.10 Regeneração do Catalisador

O controle de maior importância na unidade de FCC é a regeneração do catalisador gasto, sendo considerado como o coração do processo.

Em condições normais de operação, uma certa quantidade de coque (0,2 a 0,3% massa) fica retida no catalisador, após a regeneração. Quando a taxa de queima do coque é igual à produzida no reator, a percentagem em massa de carbono, no catalisador regenerado, torna-se constante. Diz-se, então, que o conversor está em balanço de carbono.

As reações que se desenvolvem durante a combustão do coque são as seguintes:



Durante o processo de queima do coque, dois problemas importantes podem acontecer:

After-Burning (Avanço de queima)

Ocorre quando a taxa de queima do coque é superior ao coque formado durante as reações de craqueamento. A 3.^a reação tem lugar, normalmente, um pouco acima do leito regenerador, ou seja, na região conhecida como fase diluída. Aí, uma quantidade considerável de catalisador presente absorve o calor e limita a elevação de temperatura; por outro lado, quando devido a um excesso de ar, a combustão prossegue no segundo estágio dos ciclones e na linha de gás de combustão, a mesma quantidade de catalisador não está presente para absorver o calor, e um aumento acentuado na temperatura pode ser observado. Diz-se, então, que o conversor está operando em after-burning (avanço de queima).

Elevadas temperaturas acarretam:

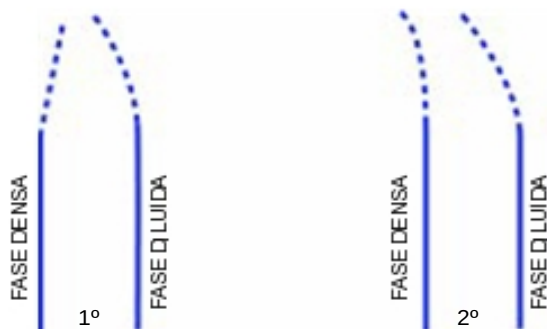
1. maior erosão do material do regenerador;
2. redução da vida útil dos equipamentos;
3. sinterização do catalisador;
4. turbilhonamento dos gases e conseqüente arraste demasiado de catalisador pela chaminé.

A temperatura máxima permissível no regenerador é determinada por sua construção dos equipamentos (ciclones, refratários, etc.), devendo ser no máximo de 730°C.

Behind (Atraso)

Quando a taxa de formação do coque é superior ao coque queimado no regenerador, há um aumento progressivo da percentagem de carbono no catalisador. Coque catalisa coque. Assim sendo, caso não se tomem providências imediatas, em pouco tempo, tem-se uma percentagem elevadíssima de coque no catalisador. Há uma redução bem acentuada de atividade, com praticamente toda a carga sendo convertida em gás combustível e coque. Devido ao acúmulo de coque, toda a queima realiza-se, principalmente, no leito de catalisador, onde temperaturas elevadíssimas são observadas.

BEHIND



- 1.º caso - aumento instantâneo do rendimento do coque.
2.º caso - queda na vazão do ar.

AFTER-BURNING



2.3 Reformação Catalítica

2.3.1 Introdução

A reformação catalítica é um processo que consiste no rearranjo da estrutura molecular dos hidrocarbonetos contidos em certas frações de petróleo, com a finalidade de valorizá-las. Pode ser orientado para que um dos objetivos seguintes seja alcançado:

- obter um produto de elevado índice de octanagem, próprio para motores de alta taxa de compressão;
- formar um produto rico em hidrocarbonetos aromáticos nobres (Benzeno, Tolueno e Xilenos), que serão posteriormente recuperados e fracionados, obtendo-se, isoladamente, cada componente com elevado grau de pureza.

Tais sentidos de orientação dependem, de forma primordial, das frações selecionadas de nafta, dentre as quais a faixa de destilação é a característica principal. Além desta, a origem do petróleo e o processo anterior a que a nafta foi submetida, são outras características importantes.

O processo de reformação consiste em passar sobre um catalisador, geralmente de platina e mais modernamente de platina associada a outro metal nobre, uma mistura de hidrocarbonetos e hidrogênio mantida à temperatura compreendida entre 470°C - 530°C e à pressão entre 10 - 40 kg/cm². Produz-se, então, um conjunto complexo de reações que conduzem à formação de um reformado rico em hidrocarbonetos aromáticos e isoparafínicos, produtos leves (GLP), hidrogênio e coque.

A faixa de destilação da nafta, quando se deseja produzir um reformado para nafta com elevado I.O. situa-se entre 60° e 200°C.

Para a obtenção de aromáticos, conforme os hidrocarbonetos desejados, temos uma faixa especial de destilação da nafta, como é mostrado a seguir:

a) Benzeno	65°C — 8°C
b) Benzeno - Tolueno	65°C — 110°C
c) Benzeno - Tolueno - Xilenos	65°C — 150°C

Uma Unidade de Reformação Catalítica (URC) é constituída de três seções fundamentais:

- seção de pré-tratamento;
- seção de reformação;
- seção de estabilização.

A seguir, encontra-se descrito resumidamente o fluxo do processamento em cada uma destas seções.

Seção de Pré-Tratamento

A finalidade da seção de pré-tratamento é a de proteger o catalisador da seção de reforma de impurezas presentes na carga da unidade tais como enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e olefinas.

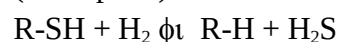
Estas impurezas contaminam o catalisador de reforma, reduzindo sua atividade e, em consequência, diminuindo o rendimento do reformado final.

O catalisador de pré-tratamento (óxidos de cobalto e molibdênio em suporte de γ - Al_2O_3) é muito mais barato que o catalisador de reformação.

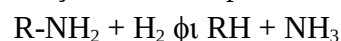
A carga selecionada, ao entrar na unidade, recebe um reciclo de gás rico em hidrogênio, é aquecida em trocadores de calor e em uma fornalha e, então, introduzida no reator de pré-tratamento, numa faixa de temperatura de 260 a 340°C e pressão de 300 a 500 psi.

Nestas condições, ocorrem as reações que seguem:

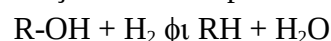
- a) Reações com compostos sulfurados (mercaptans)



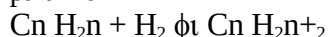
- b) Reações com compostos nitrogenados



- c) Reações com compostos oxigenados



d) Se, devido ao craqueamento, a nafta contiver alguma olefina será hidrogenada à parafina

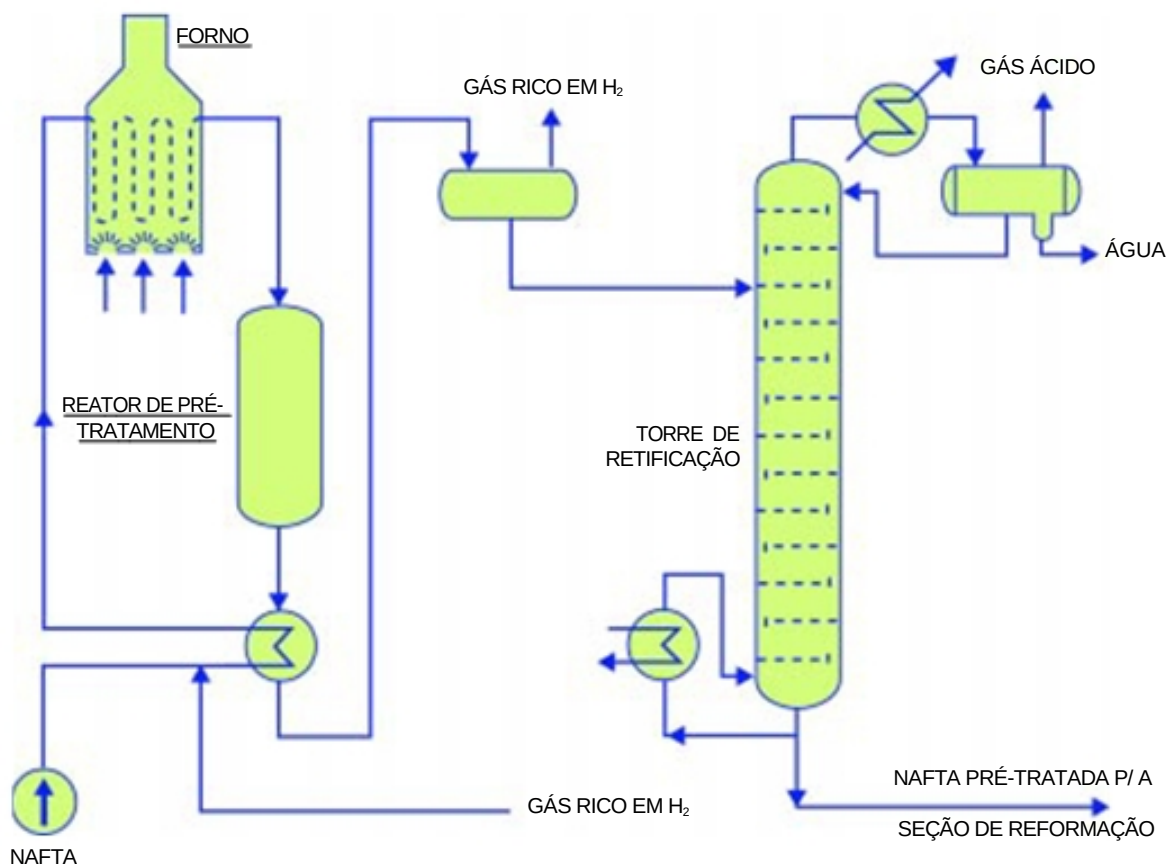


e) metais - os metais contidos na carga (As, Pb, Cu, Ni e Fe) ficam retidos na superfície do catalisador.

O efluente do reator de pré-tratamento pré-aquece a carga e o reciclo de gás rico em H_2 . Posteriormente, é introduzido num tambor separador, onde se obtém, na fase gasosa, um

gás combustível bastante rico em H_2 , utilizado na própria refinaria como fonte de H_2 , ou ainda, como matéria-prima para se fabricar amônia. Poderá este gás também ser aproveitado para queima nas fornalhas, como última e menos econômica alternativa.

A fase líquida proveniente do tambor separador segue para um “stripper”, que consiste torre de remoção do H_2S , NH_3 , H_2O e das impurezas voláteis, juntamente com alguns hidrocarbonetos leves e o hidrogênio restante.



Seção de pré-tratamento

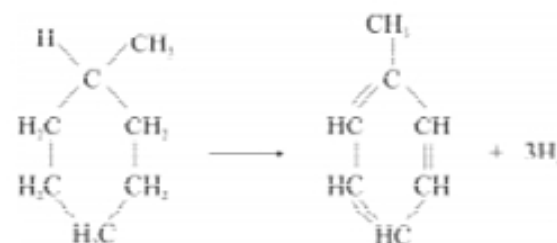
Seção de Reformação

A nafta pré-tratada, proveniente do fundo do “stripper”, recebe uma nova adição de gás rico em hidrogênio e segue uma rota de aquecimento em fornos e passagens através dos leitos catalíticos dos reatores, onde se desenvolvem as reações características do processo.

Estas reações, algumas endotérmicas e outras exotérmicas, ocorrem em velocidades diferentes. Paralelamente, temos outras reações que levam à formação de coque. Este, por sua vez, deposita-se sobre o catalisador, desativando-o. Com o objetivo de evitar-se este fato, as reações passam-se sob altas pressões parciais de hidrogênio.

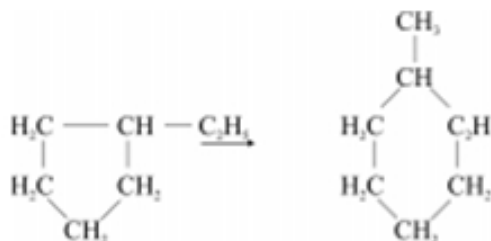
As principais reações na seção de reforma estão abaixo exemplificadas:

Desidrogenação de Hidrocarbonetos Naftênicos



São reações fortemente endotérmicas e muito rápidas. Ocorrem, predominantemente, no 1.º reator e são responsáveis pela rápida queda de temperatura no leito.

Isomerização de Hidrocarbonetos Naftênicos



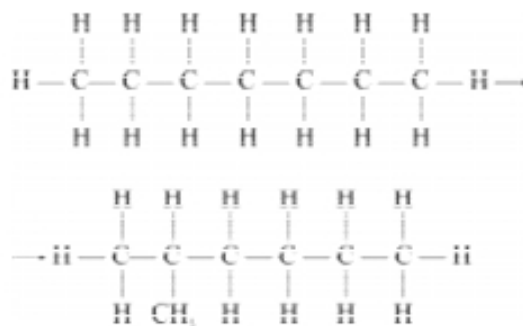
São reações menos rápidas e ligeiramente exotérmicas. Ocorrem principalmente no 2.º reator, podendo, porém, também ser efetuadas no 1.º.

Desidrociclicização de Hidrocarbonetos Para-fínicos



São reações lentas, fortemente endotérmicas. Ocorrem predominantemente no 2.º reator, no entanto são também observadas no último.

Isomerização de Hidrocarbonetos Para-fínicos



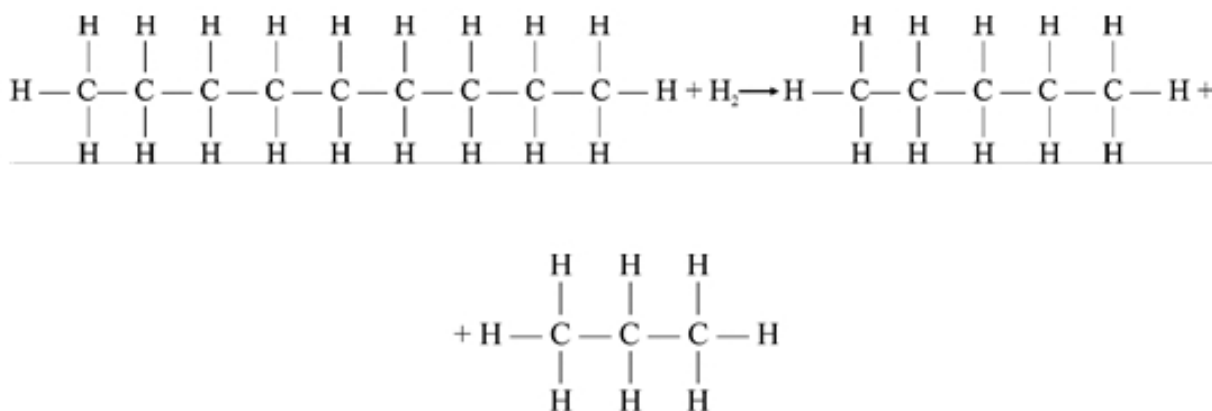
São reações levemente exotérmicas, rápidas, que ocorrem quase sempre nos dois primeiros reatores.

Hidrocraqueamento de Naftênicos



São reações muito lentas, fortemente exotérmicas, ocorrendo principalmente no 3.º reator.

Hidrocraqueamento de Parafinas



Também são reações lentas e altamente exotérmicas. Juntamente com o hidrocraqueamento de naftênicos, as reações de hidrocraqueamento de parafinas são prejudiciais ao processo.

Reações que levam à formação do coque

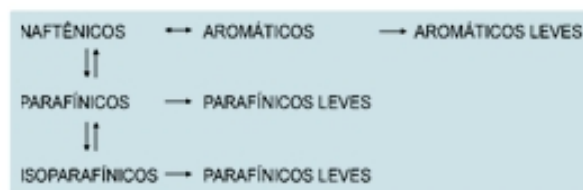
São as reações de coqueamento, originando a presença de carbono na forma elementar, que se deposita sobre o catalisador.

Pouco se sabe sobre seu mecanismo, porém são favorecidas pela presença de olefinas e policíclicos na carga e a pela diminuição da presença parcial de H₂.

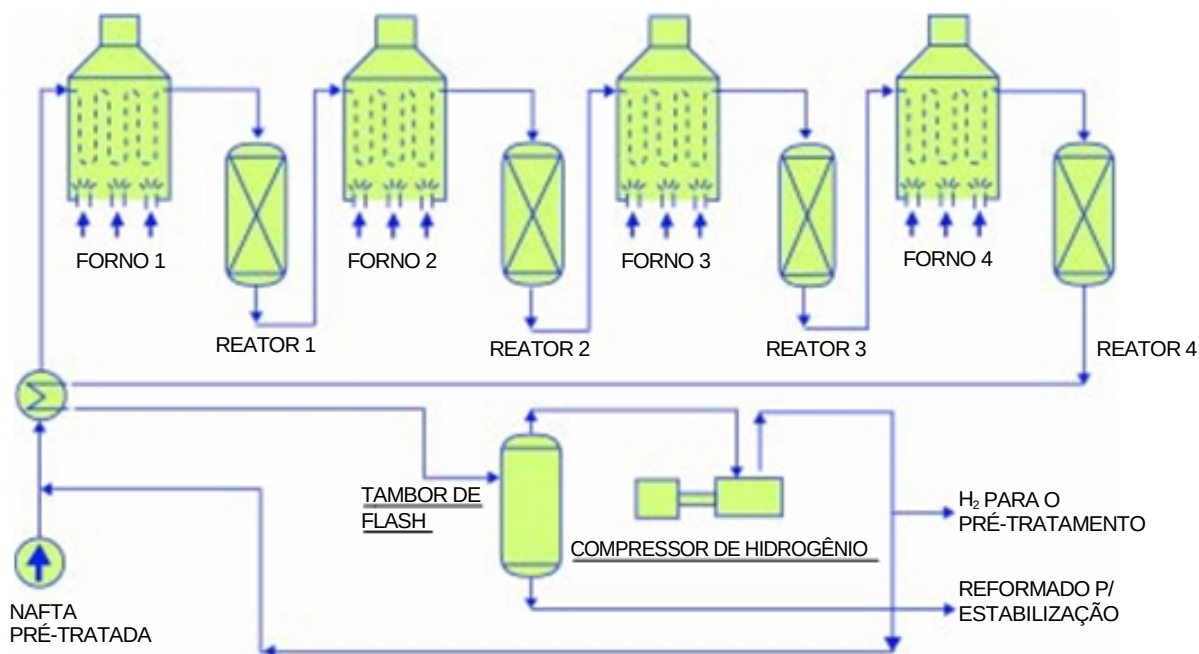
A deposição de coque sobre o catalisador provoca a desativação deste, que poderá ser temporária, desde que haja uma posterior regenera-

ção do catalisador no próprio local, com injeção de gás inerte, queima do coque com ar e depois com O₂ puro + gás inerte (N₂), reativação com H₂ do gás de reciclo e/ou com hidrogênio puro.

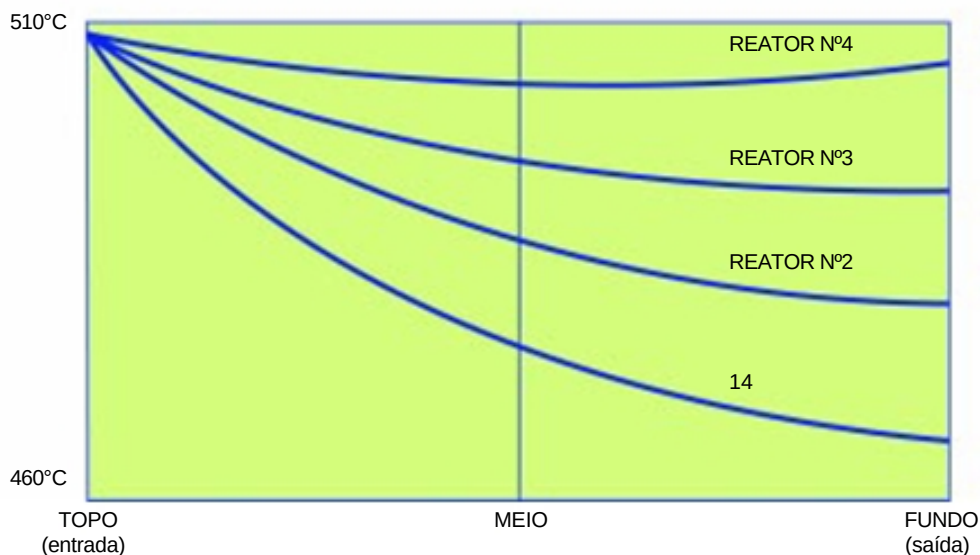
Diagrama da ARCO: Reações principais na reforma catalítica



A presença de fornos intercalados entre os reatores prende-se à necessidade de reposição dos níveis de temperaturas indispensáveis às reações.



SEÇÃO DE REFORMAÇÃO

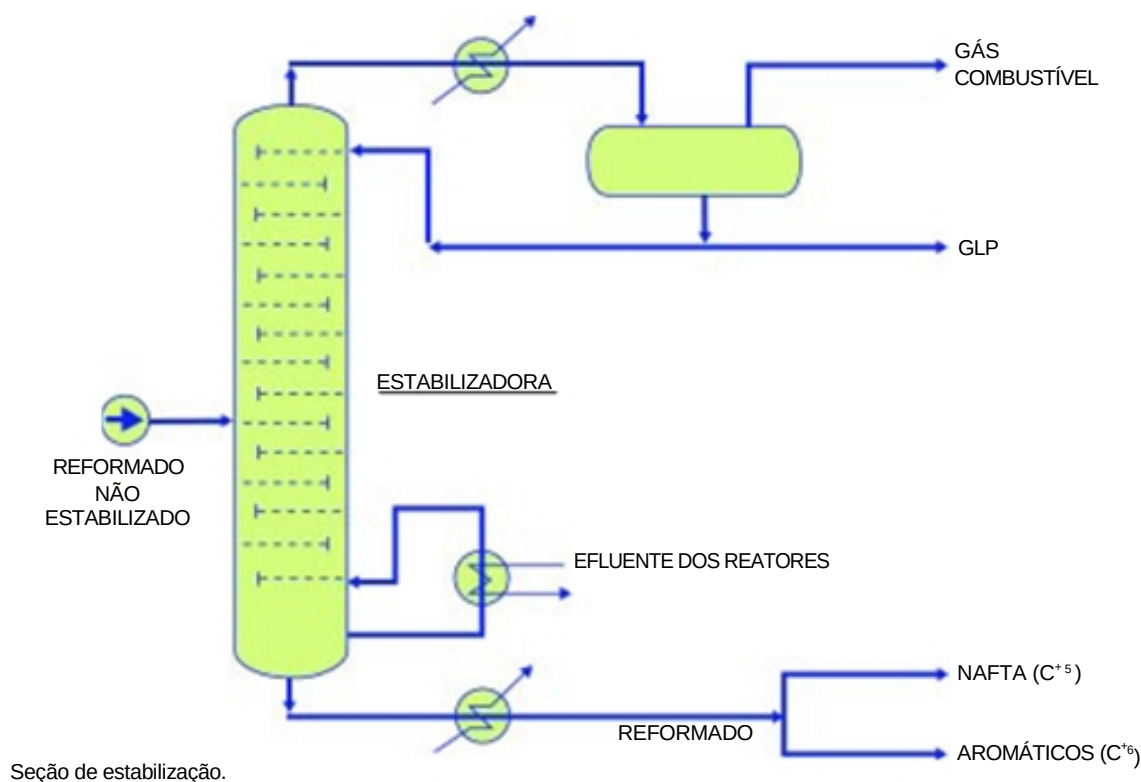


Perfis de temperatura nos reatores de reforma.

Seção de Estabilização

O efluente do último reator, geralmente troca calor com a carga que entra na seção e vai para o tambor separador, de onde saem duas correntes: uma gasosa, rica em hidrogênio (cerca de 80-90% vol, H₂), que vai para o compressor e será o gás de reciclo do processo, e outra, uma corrente líquida que vai para a torre estabilizadora.

Nesta torre, é separada a corrente gasosa de baixa massa molar pelo topo do tambor de acúmulo desta torre, é obtida a corrente de gás combustível, de baixa massa molar; e pelo fundo do tambor, uma corrente líquida (C₃, C₄) especificada como GLP. Uma outra corrente líquida, que sai pelo fundo da torre, é chamada de reformado catalítico.



2.3.2 Catalisadores de Reforma

É interessante ao processo favorecer a formação de hidrocarbonetos aromáticos e diminuir a possibilidade de reações e depósito de coque, sendo necessária a utilização de um catalisador.

As reações de desidrogenação (formação de aromáticos), são favorecidas pela presença de platina, que possui uma alta resistência a temperaturas elevadas. Inicialmente, este metal era usado em presença de um suporte de alumina (Al_2O_3). Devido ao alto custo da platina, o catalisador utilizado era caríssimo. Ao mesmo tempo, devido à alta eficiência deste catalisador, ocorriam freqüentes depósitos de coque, diminuindo os tempos de campanhas e rapidamente inativando o catalisador. Atualmente, utiliza-se um outro tipo de catalisador, em que as percentagens de platina são menores, boa parte dela tendo sido substituída por outro metal, mais barato e de boa eficiência.

Os catalisadores bimetálicos (Platina/Rênio ou Platina/Germânio, em suporte de alumina) proporcionam uma melhor estabilidade, para um mesmo nível de atividade catalítica. Permitem assim, maiores tempos de campanhas, além de ter seu preço muito mais baixo que os catalisadores inicialmente usados.

Os catalisadores de reforma estão sujeitos a diferentes tipos de perda de atividade:

- perda temporária, que pode ser restaurada sem regeneração, causada por nitrogênio, pequenas quantidades de enxofre e água;
- perda temporária, que pode ser restaurada por regeneração, causada pela deposição de coque sobre o catalisador. A regeneração é feita pela queima do coque com ar dentro do próprio reator;
- perda permanente, que não pode ser restaurada por nenhum processo conhecido, causada por alta concentração de enxofre e metais como Arsênio (As), Chumbo (Pb) e Cobre (Cu).

Periodicamente, a URC é parada, e faz-se a regeneração do catalisador, para que os níveis de atividade retornem aos valores desejados.

Após algumas regenerações, estes valores não são mais alcançados, devido ao alto teor de metais presentes, e todo o inventário de catalisador é descartado e substituído por um catalisador novo. Os modernos catalisadores, se bem operados e regenerados, podem ter vida útil superior a 12 anos.

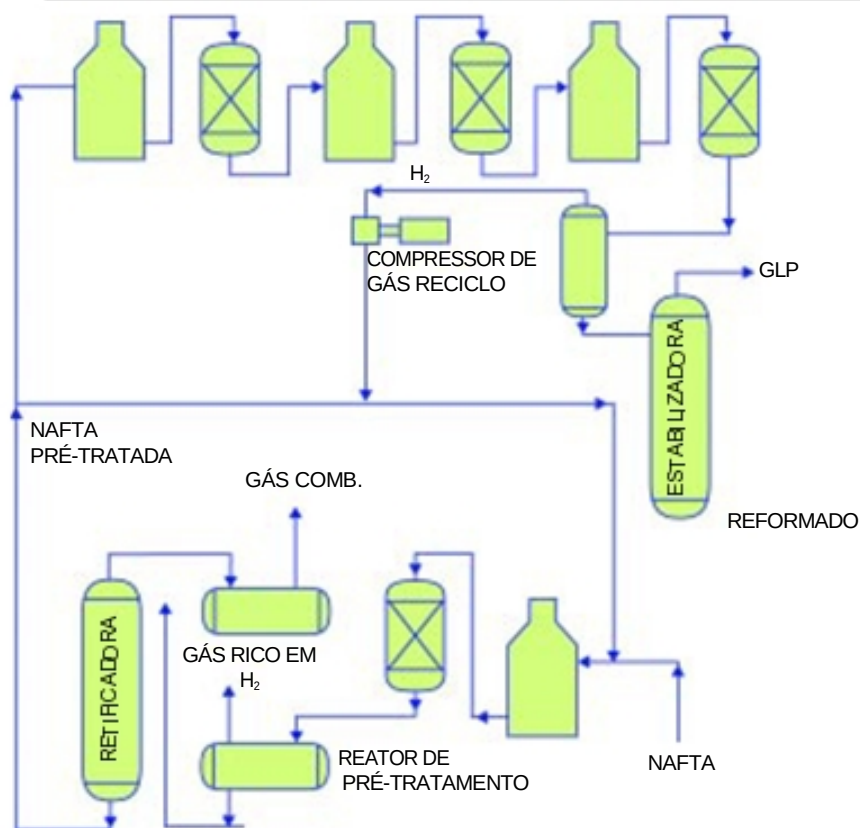


Diagrama esquemático de reforma catalítica.

2.4 Alquilação Catalítica

2.4.1 Introdução

A alquilação (ou alcoilação) é um processo caracterizado pela reunião de duas moléculas, originando uma terceira, de massa molar mais elevada. Esta síntese pode ser feita por energia térmica, ou por intermédio de catalisadores.

No primeiro caso, para que as condições de reação possam ser atingidas, são necessárias pressões da ordem de 200 a 500 kg/cm² e temperaturas em torno de 500°C. Com o auxílio de catalisadores apropriados, as condições de reação podem ser reduzidas a pressões de 1 a 14 kg/cm² e temperaturas de 0° a 50°C. Os catalisadores empregados devem possuir caráter ácido, dentre os quais os mais usados são o HF, H₂SO₄ e o AlCl₃.

A petroquímica lança mão de processos de alquilação principalmente na obtenção de núcleos aromáticos ramificados de interesse comercial. Desses processos, os exemplos mais comuns são: produção de etil-benzeno (plásticos); produção de cumeno (fenol e acetona) e produção de dodecil-benzeno (detergentes).

Na indústria de refino, a alquilação tem um lugar de destaque, devido a sua utilização na produção de naftas de alto índice de octanagem. Este processo, desenvolvido durante a 2.ª Guerra Mundial, envolve a combinação de uma isoparafina,

geralmente o isobutano, com olefinas, tais como o propeno, os butenos e os pentenos. As naftas sintéticas resultantes, constituídas principalmente de isoparafinas, devido ao alto índice de octanas de que são dotadas, constituem excelente componente das gasolinas de aviação. Com o desenvolvimento dos aviões a jato e o gradual declínio no consumo da gasolina de aviação, a produção de alquilado está dirigindo-se para a fabricação de gasolina automotiva de alta octanagem (premium).

A alquilação é um processo largamente empregado nos EUA; graças à grande disponibilidade de GLP. No Brasil, devido à escassez desse derivado (todo o GLP produzido é consumido como combustível doméstico e industrial), há apenas uma unidade de alquilação, que entrou em operação, na RPBC (Cubatão), em 1986.

Os catalisadores empregados na alquilação alifática são o H₂SO₄ (Kellogg, Stratford) e o HF (UOP, Phillips Petroleum), sendo este último um processo mais utilizado atualmente que o primeiro, devido à uma série de vantagens.

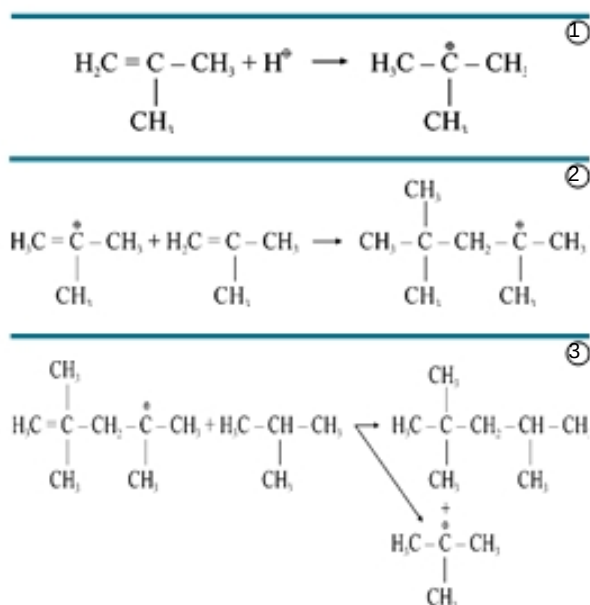
Serão tomados como base para estudo, os processos cujo catalisador é o HF.

Uma unidade de alquilação é constituída de duas seções principais descritas a seguir: seção de reação e seção de recuperação dos reagentes/purificação do catalisador.

Seção de Reação

O processo tem início com o tratamento da carga destinada ao reator. As correntes de olefinas e de isobutano que penetram na unidade são enviadas a vasos que contêm substâncias dessecadoras (sílica-gel e alumina ativada). É necessária a desidratação da carga, ou seja, o ácido fluorídrico deve ser totalmente anidro, devido ao alto grau de corrosividade da solução HF-água.

Após a passagem pelos desidratadores, a proporção isobutano/olefina é ajustada, e a corrente vai ter ao reator, penetrando próximo ao fundo do vaso. Na parte inferior, é introduzido o HF, que imediatamente entra em contato com a carga, ocorrendo as reações abaixo:



O reator dispõe de um sistema de agitação, de modo a otimizar o contato reagentes/catalisador, criando uma emulsão. Com a finalidade de controlar a temperatura do meio reacional, uma vez que as reações que ocorrem são razoavelmente exotérmicas, existe um sistema de água de refrigeração instalado no topo. O controle da temperatura é feito por agitação e resfriamento com água.

Pelo topo do reator sai a emulsão hidrocarbonetos/catalisador, que passa ao tambor de decantação, onde o ácido é separado dos hidrocarbonetos.

A fase ácido é recirculada ao reator, enquanto a fase de hidrocarbonetos é enviada à seção de recuperação de reagentes. Parte do catalisador vai à seção de purificação, onde os resíduos ácidos formados durante as reações (fluoretos de alquila) são eliminados do HF. A concentração do ácido no reator varia de 80 a 90%, quando se deseja produzir um produto final com um alto índice de octanagem.

Seção de Recuperação dos Reagentes e Purificação do Catalisador

É importante que, no interior do reator, ocorram apenas as reações de síntese de duas moléculas (dimerização), e não a síntese de mais de duas moléculas de hidrocarbonetos (polimerização). A formação de polímeros é indesejável, pois reduz a qualidade do alquilado e consome reagentes.

Para que a polimerização seja evitada, é indispensável manter-se um excesso de isobutano em relação às olefinas. Este excesso sai em conjunto com o efluente do reator e vai ao tambor de decantação, onde fica dissolvido na fase de hidrocarbonetos.

Os hidrocarbonetos que deixam o tambor, são aquecidos e enviados à torre de isobutanizadora, onde o isobutano e mais leves são removidos dos hidrocarbonetos alquilados. Esta corrente sai pelo fundo da torre, pronta para estocagem (nafta).

O isobutano, depois de condensado, é dividido em duas correntes. Uma delas vai ao encontro da carga fresca, incorporando-se como reciclo, e a outra vai a uma torre depropanizadora, onde o propano é eliminado da presença do iC. O produto de fundo dessa torre junta-se ao reciclo, enquanto pelo topo sai o C₃, que é enviado à estocagem para a venda como GLP.

É preciso que a concentração de HF no reator seja bastante alta para que a qualidade do alquilado não seja comprometida. A concentração é controlada, desviando-se parte do catalisador a uma torre de purificação do ácido, onde os fluoretos de alquila formados, solúveis em HF, são eliminados por destilação. Pelo topo da torre, saem vapores de ácido puro, que, após serem condensados, juntam-se à corrente de catalisador para o reator. Os fluoretos ácidos, de pontos de ebulição mais elevados, são eliminados pelo fundo da torre de purificação, neutralizados e queimados nos fornos.

2.4.2 Principais Variáveis de Operação

As propriedades finais do alquilado são influenciadas principalmente pelas seguintes variáveis:

a) relação isobutano/olefinas

Deve ser mantida num valor alto, de modo a limitar as reações de polimerização. Isto é obtido reciclando para o reator o excesso de isobutano que é recuperado do efluente, reintroduzindo-o junto com a carga fresca.

Um reciclo muito baixo provoca uma diminuição de índice de octanagem do alquilado.

Para a produção de nafta, a relação isobutano/olefinas varia, conforme o processo, entre 5 e 25;

b) temperatura de reação

Existe uma temperatura ótima de reação, em que deve ser conduzido o processo. Esta temperatura dependerá essencialmente do catalisador utilizado. Assim, quando o catalisador é o H_2SO_4 , a temperatura ideal situa-se entre 5 e 10°C . Para o HF, a temperatura é controlada entre 27 e 38°C .

Uma temperatura muito baixa diminui o rendimento do alquilado, enquanto uma temperatura muito alta diminui a qualidade do produto final.

Para uma carga de butenos, por exemplo, uma variação de 10°C fora da faixa ideal de trabalho ocasiona um abaixamento de um ponto no índice de octanagem do produto;

c) tempo de reação

O tempo de reação vai depender do tempo de residência da mistura catalisador/hidrocarbonetos no interior do reator, da relação catalisador/hidrocarbonetos e da eficiência da mistura.

A relação catalisador/hidrocarbonetos é mantida constante em unidades industriais. Seu valor oscila entre 1 e 2.

O tempo de reação é controlado, na prática,

através da velocidade espacial de alimentação, definida como volume de carga que passa por hora e por unidade de volume do reator. Um aumento da velocidade espacial provoca a diminuição da octanagem do alquilado.

Usando-se o H_2SO_4 como catalisador, o tempo de reação deve ser maior do que quando o HF é utilizado;

d) pressão de trabalho

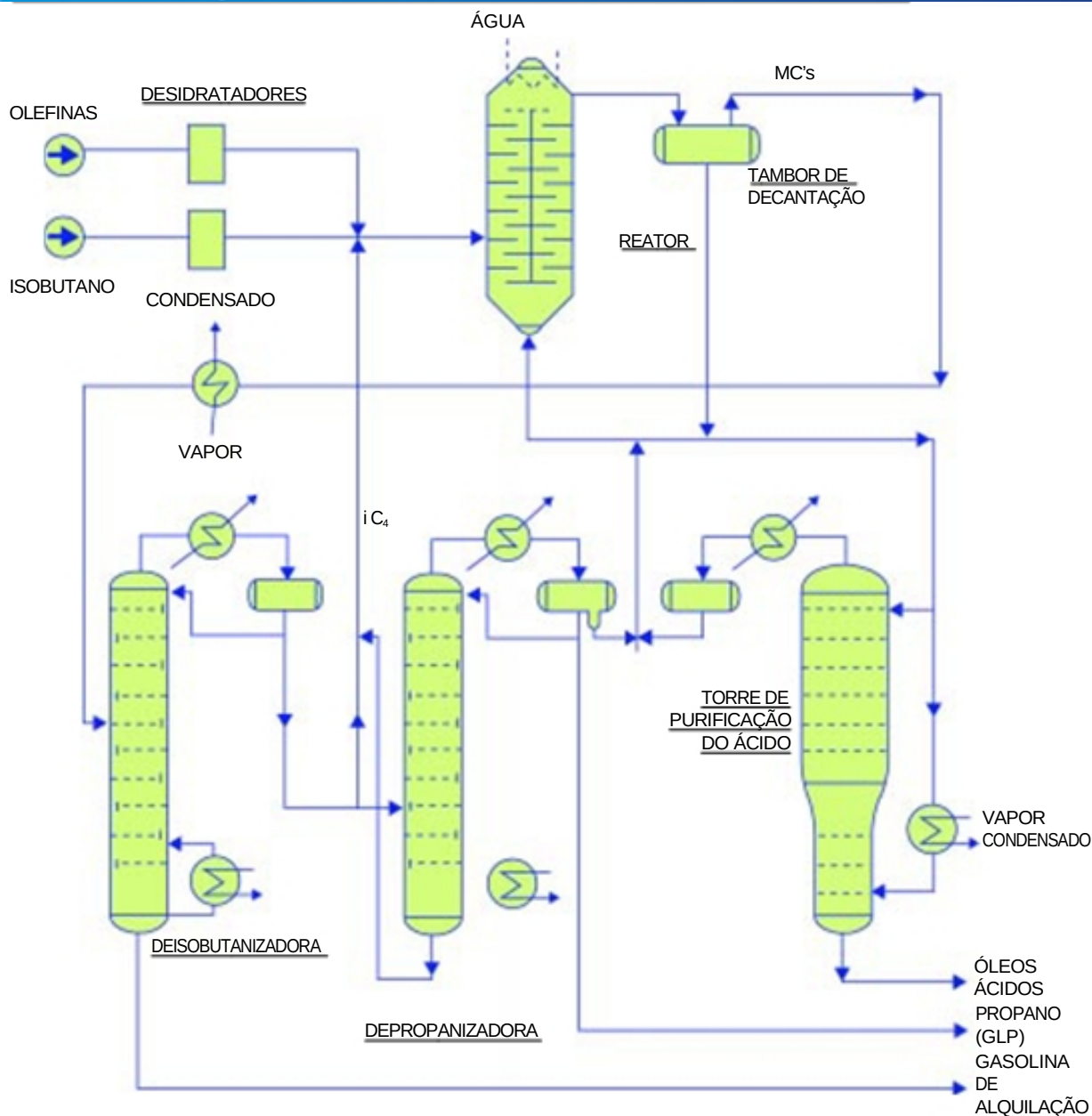
Embora não seja na realidade uma variável do processo, a pressão tem influência na utilização dos catalisadores.

Para o H_2SO_4 , a pressão pode ser baixa, 1 a 3 kg/cm^2 , devido a este não ser volátil. Por outro lado, quando o HF é utilizado, a pressão de trabalho situa-se em torno de 14 kg/cm^2 , de modo a impedir a vaporização do ácido fluorídrico, e, assim, evitar a redução da concentração de catalisador no reator.

2.4.3 Características da Gasolina de alquilação

As características do produto final dependerão bastante da carga de olefinas introduzida. Uma carga rica em butenos produzirá um alquilado com octanagem mais alta que uma carga de propeno. O I.O. pode variar de 92 a 100, conforme as condições do processo.

COMPONENTES	% VOLUME
Pentano e mais leves	8,9
2-3, Di-Metil-butano	4,7
2, Metil-pentano	1,1
2-2, Di-Metil-pentano	2,2
2-3, Di-Metil-pentano	2,3
2-3-3, Tri-Metil-pentano	13,3
2-3-4, Tri-Metil-pentano	14,0
2-2-4, Tri-Metil-pentano	25,8
2-2, 2-4, 2-5, Di-Metil-Hexanos	11,4
Tri-Metil-hexanos	8,8
Isoparafinas mais pesadas (C^+_{10})	7,5



Unidade de alquilação catalítica com HF.

2.5 Processos Térmicos de Conversão

2.5.1 Introdução

Processos térmicos de conversão podem ser definidos como aqueles em que frações pesadas do petróleo são convertidas em produtos mais leves, por ação conjugada de temperatura e pressão. Dentre estes, enquadram-se o Craqueamento Térmico, a Viscorredução e o Coqueamento Retardado.

Todos são baseados na quebra de cadeias pesadas de hidrocarbonetos, quando sujeitas a condições severas de aquecimento, gerando moléculas mais leves. Paralelamente, uma parte da carga é convertida em coque. Esses três processos diferem fundamentalmente no interesse do produto final.

O Craqueamento Térmico foi o primeiro processo desenvolvido (1912), e sua principal finalidade é a produção de nafta e gases, a partir de uma carga de gasóleos ou resíduos atmosféricos.

A Viscorredução foi desenvolvida um pouco mais tarde, com a finalidade, como o próprio nome sugere, de redução da viscosidade de óleos residuais, de modo que sejam eles aproveitados como óleos combustíveis. A carga para esta unidade pode ser resíduo de vácuo ou resíduo atmosférico.

Tanto o Craqueamento Térmico, quanto a Viscorredução atualmente são considerados como processos obsoletos, suplantados pelo Craqueamento Catalítico, sem dúvida um processo muito mais econômico e de mais fácil operação que os dois primeiros.

O Coqueamento Retardado, um processo mais moderno que os anteriores, tem como principal finalidade a produção de gasóleos para carga de FCC. O coque, formado nas reações de decomposição, é recuperado, um dos principais fatores que torna o processo econômico.

Existe um quarto processo, conhecido como Coqueamento Fluido, desenvolvido pela Exxon, que compete com o Coqueamento Retardado atualmente.

2.5.2 Craqueamento Térmico

A carga para o craqueamento térmico é normalmente resíduo atmosférico ou gasóleo. Não é comum utilizar-se resíduo de vácuo como carga, devido à baixa taxa de conversão em produtos comerciais.

O processo inicia com a entrada da carga aquecida na coluna de fracionamento. No interior desta, o resíduo atmosférico (ou gasóleo) é diluído pelo refluxo interior, e a corrente resultante sai pelo fundo da torre, em direção aos fornos de craqueamento. Dentro dos fornos, a carga é aquecida rapidamente, podendo a temperatura de saída ser superior a 550°C , conforme a carga.

À saída dos fornos, os produtos craqueados entram em um vaso de grande capacidade, conhecido como câmara de reação, onde permanecem de um a dois minutos, para que as reações se completem. Caso algum coque tenha se formado, ficará retido no interior deste vaso.

Os produtos efluentes da câmara de reação vão em seguida para um tambor de flash conhecido como câmara de expansão, onde os gases do craqueamento separam-se dos óleos residuais. Esses gases retornam à torre de fracionamento, para serem separados conforme suas temperaturas de ebulição.

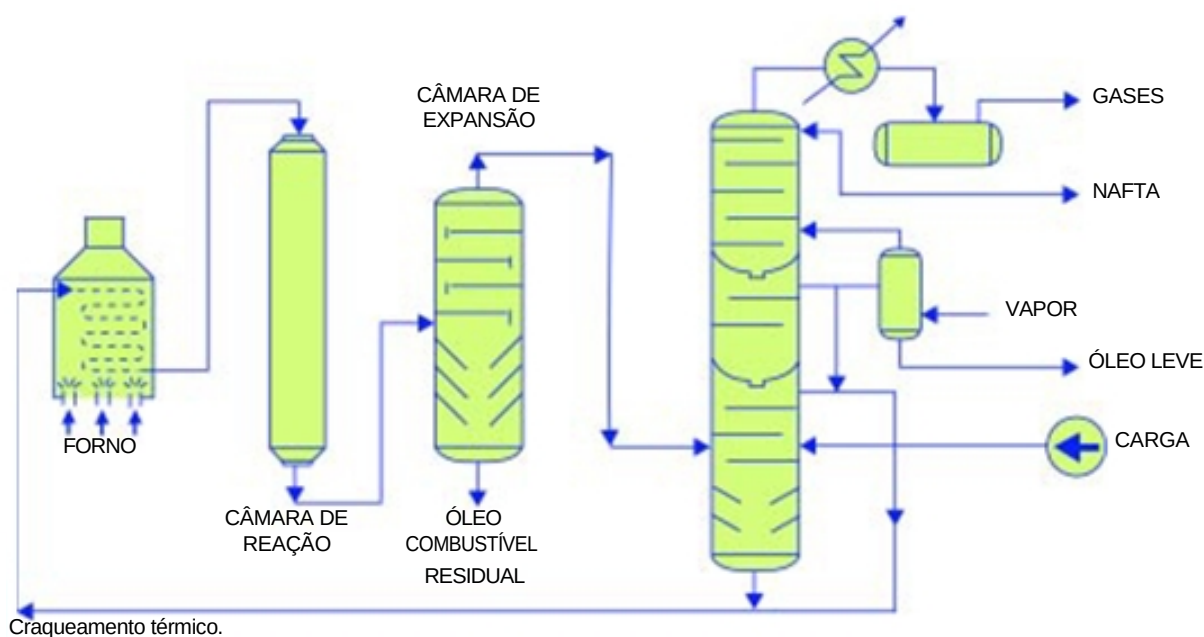
Pelo topo, saem vapores de nafta e gases leves, que, após serem resfriados, são separados em um tambor de acúmulo. Como retiradas laterais, pode-se ter os gasóleos leve e pesado, reciclados ou não aos fornos.

Devido ao acúmulo de coque na câmara de reação, periodicamente a operação é suspensa para a descoqueificação de vaso e tubulações dos fornos.

Comparado com o craqueamento catalítico, que ocorre sob pressões baixas (1 a 3 kg/cm^2), o térmico tem a desvantagem de trabalhar sob pressões elevadas, em torno de 25 a 70 kg/cm^2 .

Uma outra desvantagem refere-se ao rendimento dos produtos. O craqueamento térmico fornece um rendimento maior em coque e gás combustível, em detrimento da produção de nafta e GLP, do que o craqueamento catalítico. Além disso, a nafta apresenta uma alta taxa de insaturados (olefinas e diolefinas), o que favorece a formação de gomas.

Todos estes fatores, aliados aos problemas operacionais e econômicos, tornaram o craqueamento térmico obsoleto, cedendo lugar ao catalítico.



Craqueamento térmico.

2.5.3 Viscorredução

A Viscorredução é uma operação semelhante ao craqueamento térmico, porém realizada sob condições mais brandas. A finalidade principal não é produzir frações leves, mas sim diminuir a viscosidade do óleo residual e, dessa maneira, evitar que frações intermediárias sejam a ele adicionadas para o acerto desta propriedade.

Dependendo da natureza da carga (cru reduzido ou resíduo de vácuo), tem-se a formação de gases leves, nafta e gasóleos. O produto residual da viscorredução, com uma alta porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos polinucleados, é conhecido como alcatrão de petróleo. Devido às condições de operação não serem por demais severas, a formação de coque não é tão substancial quanto no craqueamento térmico.

O processo tem início com o aquecimento gradual da carga, aproveitando as correntes quentes que deixam a unidade. A seguir, o fluxo penetra no forno de viscorredução, onde sua temperatura pode atingir 480°C. A pressão de trabalho oscila entre 13 e 35 kg/cm². A passagem na fornalha é rápida, em escoamento turbulento, de modo a reduzir a formação de coque.

O produto efluente, após deixar os fornos, recebe uma corrente de gasóleo pesado, para que sua temperatura seja reduzida (“quench”). A mistura resultante, com uma temperatura mais baixa, penetra na torre de fracionamento.

Na região de entrada de carga, ocorre um

“flash”, e as frações leves e intermediárias são vaporizadas. O produto residual, com sua viscosidade diminuída, acumula-se no fundo da torre e é continuamente retirado (alcatrão de viscorredução). Essa corrente é incorporada à produção de óleo combustível da refinaria.

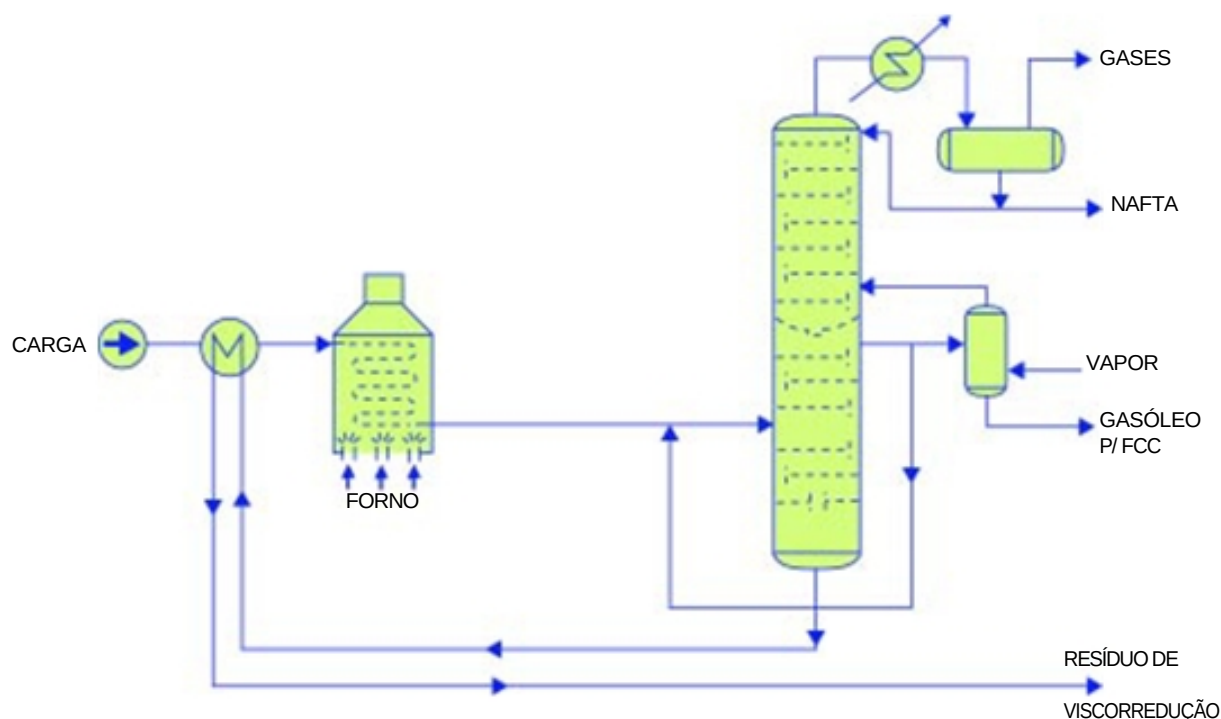
Gasóleos pesados e leves são retirados lateralmente na fracionadora e, conforme o esquema de refino, podem ter duas finalidades: carga para craqueamento térmico ou catalítico, se estas unidades existirem, ou incorporação ao “pool” de óleo combustível.

Pelo topo da fracionadora, saem as frações mais leves, gases e nafta não estabilizada, que são separadas no tambor de acúmulo de topo.

A nafta de viscorredução, tal como a de craqueamento térmico e a de coqueamento, possui um pequeno período de indução, devido à grande quantidade de olefinas e diolefinas.

A viscorredução era um processo empregado quando não se dispunha de fracionamento a vácuo do cru reduzido. Acoplado a ele quase sempre existia uma unidade de craqueamento térmico.

Atualmente, esta alternativa não é mais feita, havendo a preferência por destilação a vácuo e por craqueamento catalítico.



2.5.4 Coqueamento Retardado

É um processo de obtenção de coque a partir de uma grande variedade de cargas, normalmente, cru reduzido, resíduo de vácuo, óleo decantado, alcatrão de craqueamento térmico e respectivas misturas.

A unidade de coqueamento produz, ainda, gás combustível, GLP, nafta, gasóleo leve e gasóleo pesado para FCC. O coque tem sua principal aplicação como eletrodo, na produção do alumínio, em que, para cada quilo de alumínio consome-se, em média, 0,4 kg de coque calcinado e grafitizado.

Usa-se também o coque na produção de abrasivos, produção de titânio, carburetos, nos eletrodos de fornos elétricos de siderurgia, na recarbonetação do ferro e aço, etc. Pode, ainda, ser utilizado como combustível, agente redutor e em misturas com carvão-de-pedra na produção de coque siderúrgico.

Em termos gerais, é possível afirmar que há 3 tipos de coque: esponja, favo-de-mel e agulha.

- **coque esponja:** apresenta poros pequenos e paredes muito grossas entre poros; é o coque de mais baixa qualidade, resultante de cargas com alto teor de resinas e asfaltenos; por suas impurezas e alta resistividade, não se presta à fabricação de eletrodos;
- **coque favo-de-mel:** tem os poros em forma elipsoidal, uniformemente distribuídos e unidirecionais, aparentando nitidamente o aspecto de um favo-de-mel quando cortado em sentido transversal; de qualidade razoável após calcinação e gratificação, pode produzir ânodos satisfatórios; resulta de cargas com baixos teores de resinas e asfaltenos;
- **coque agulha:** o melhor coque para a fabricação de eletrodos; seus poros são finos, elípticos e unidirecionais; em volta dos poros o coque é frágil, quebrando-se em lascas ou farpas; resulta de cargas altamente aromáticas, como óleo decantado e alcatrão de craqueamento térmico.

O processo tem início com o aquecimento e introdução da carga no fundo da fracionadora, onde o material mais leve sofre um flash. Os pesados misturam-se com o resíduo e seguem, bombeados, do fundo da torre para a fornalha, onde são rapidamente aquecidos a cerca de 490°C.

Daí passam aos tambores de coque, para um período “prolongado”, onde então o coque é formado e depositado. A temperatura no tambor fica normalmente entre 438 e 466°C.

O equipamento crítico da unidade é a fornalha, pois, como a carga vai ser aquecida acima da zona de craqueamento incipiente, é necessário evitar a deposição de coque nas paredes da serpentina. Se o óleo, ao passar pela zona crítica, estiver no estado líquido e a velocidade linear relativamente baixa, então, sob a influência da temperatura, a camada em escoamento laminar tenderá a se polimerizar e a depositar coque na serpentina. Para impedi-la, normalmente vapor é injetado, o que provoca alta turbulência naquela região, evitando a deposição de coque.

O coqueamento não se dá então na fornalha, mas é “retardado” para ocorrer no tambor, fato que originou o nome do processo.

De um modo geral, há dois tambores de coque (pode haver até 6, em unidades de grande porte), ficando um em linha, enquanto o outro é descoqueificado.

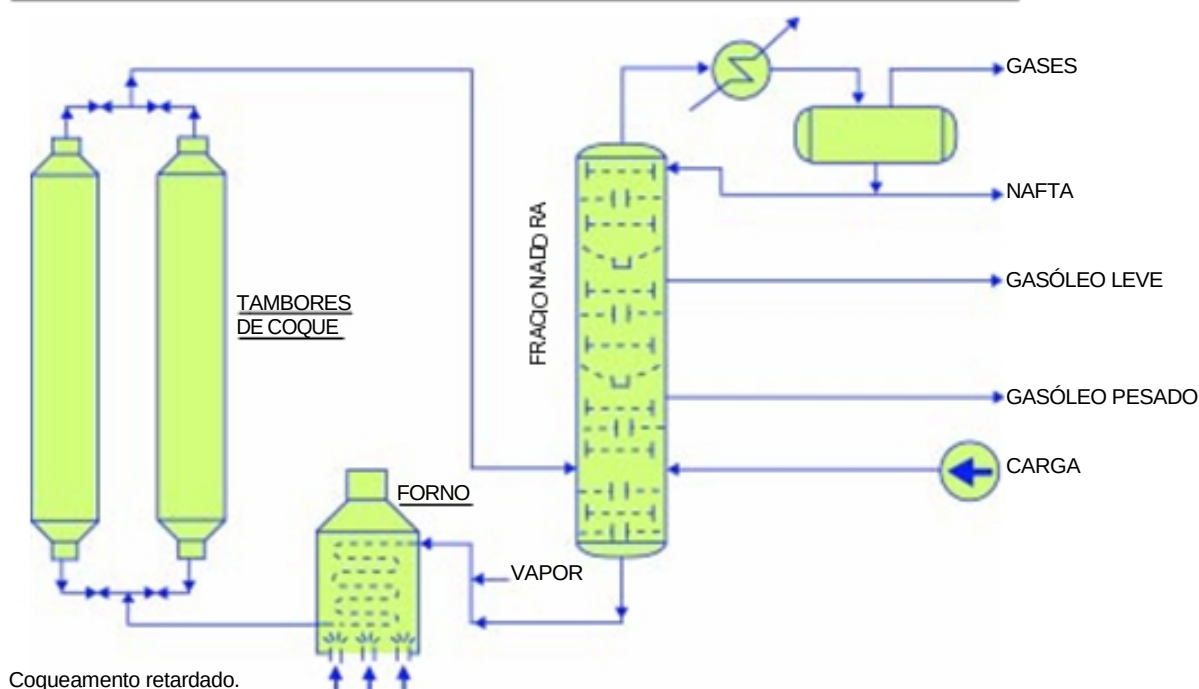
De 24 em 24 horas, aproximadamente, os tambores são alternados. Este é o tempo suficiente para a descoqueificação de cada tambor.

Antigamente, o coque era retirado por meio de correntes enroladas dentro do tambor, por ocasião da partida: quando puxadas, as correntes quebravam o coque, que podia então ser retirado mecanicamente. Este processo causava uma série de problemas; muitas vezes, era preciso parar a unidade porque um tambor ainda não havia sido esvaziado e o outro já estava cheio, ou, senão, trabalhar com maior número de tambores, para prevenir a ocorrência.

Atualmente, usa-se mais o processo hidráulico, que dá mais segurança e reduz em 50% o tempo de descarga. Por este sistema, começa-se abrindo um furo central no coque acumulado, por meio de uma ferramenta hidráulica que opera a pressões de água de 1000 a 3000 psig; depois, alarga-se o diâmetro deste furo central, com um mandril, até 24 a 60; pelo furo assim alargado desce outra ferramenta hidráulica, que, com seus quatro bocais jorrando água à alta pressão, corta o coque e o desprende das paredes do tambor. O coque é, então, retirado pelo fundo do tambor, diretamente para vagões - no caso de entregas a longa distância - ou para transportadores hidráulicos - no caso de estocagem próxima à unidade.

O nível dos tambores de coque é geralmente controlado por meio de um dispositivo que contém Co 60, radioativo, um emissor de raios gama.

O projeto da unidade pode visar ao máximo de nafta ou ao máximo de gasóleo pesado. A produção máxima de gasóleo pesado requer baixas pressões e baixos ciclos; a de gasolina, altas pressões, altos ciclos e altas temperaturas, ou combinações de todos estes fatores.



2.6 Hidrocraqueamento

2.6.1 Introdução

A conversão de frações pesadas em outras de massas molares mais baixas é, na atualidade, um dos principais objetivos de uma refinaria. Isto pode ser conseguido através de processos de craqueamento, quer seja térmico, catalítico ou hidrocraqueamento.

Embora o hidrocraqueamento seja um dos mais antigos processos catalíticos conhecidos na refinação de petróleo, somente no início da década de 60 o processo começou a ser aplicado em escala industrial. O interesse no uso do hidrocraqueamento foi causado por vários fatores, dos quais os mais importantes são:

- alta demanda de derivados leves (GLP nafta) e intermediários (querosene e diesel), comparada com baixo consumo de frações pesadas;
- desenvolvimento de catalisadores de alta atividade;
- produção de hidrogênio a baixo custo, resultante da utilização da corrente gasosa gerada na reforma catalítica.

Estes dois últimos fatores são de importância relevante, pois o grande entrave ao desenvolvimento de processos em que o hidrogênio é utilizado era o preço razoavelmente alto deste insumo, o que os tornava antieconômicos. Com o advento da utilização do gás de reforma catalítica e de unidades de produção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$), a custos relativamente baixos, os processos de hidrogenação tornavam-se economicamente viáveis e competitivos.

O hidrocraqueamento é um processo de craqueamento catalítico realizado sob pressões parciais de hidrogênio elevadas. A presença de hidrogênio tem como finalidade:

- reduzir a deposição de coque sobre o catalisador;
- hidrogenar os compostos aromáticos polinucleados, facilitando sua decomposição;
- hidrogenar olefinas e diolefinas formadas no processo de craqueamento, aumentando a estabilidade química dos produtos finais.

Além desses três principais objetivos, as severas condições de processo sob as quais o hidrocraqueamento é realizado, proporcionam também a hidrogenação e eliminação de compostos de enxofre e nitrogênio, tornando os produtos finais não poluentes.

Algumas das vantagens do processo são:

- altos rendimentos em nafta e em óleo diesel;
- nafta de boa octanagem e boa suscetibilidade ao CTE (chumbo tetra-etila);
- produção de uma quantidade apreciável de fração C_3/C_4 (GLP);
- melhor balanceamento na produção de gasolina e frações destiladas intermediárias na refinaria;
- suplementação do craqueamento catalítico fluido, possibilitando a conversão de cargas que este processo não poderia decompor (tais como resíduo de vácuo, gasóleos de reciclo, extratos aromáticos e outras cargas residuais) em nafta,

querosene de jato e óleo diesel. As cargas acima são altamente refratárias ao craqueamento catalítico, porém são facilmente craqueadas em presença de hidrogênio e catalisadores apropriados.

2.6.2 Catalisadores Empregados

Os catalisadores empregados no hidrocraqueamento devem possuir, simultaneamente, características de craqueamento e de hidrogenação.

A alumina (Al_2O_3) acidificada ou combinada à sílica (SiO_2) proporciona reações de quebra de cadeias lineares e isomerização, sendo a responsável pelas reações de craqueamento; A sílica-alumina é capaz de romper ligações carbono-carbono de cadeias abertas ou mesmo naftênicas, porém não demonstra eficiência para a abertura de anéis aromáticos.

Os metais de transição e seus óxidos, notadamente Molibdênio, Tungstênio, Cobalto e Níquel, são promotores de reações de hidrogenação. São bastante eficientes na saturação de diolefinas e anéis naftênicos. A saturação de hidrocarbonetos aromáticos polinucleados ocorre por etapas, contudo é extremamente difícil a saturação do último anel benzênico.

Na prática, os reatores de hidrocraqueamento utilizam catalisadores de óxidos de Níquel-Molibdênio (NiO-MoO) ou óxidos de Níquel-Tungstênio (NiO-WO_3), depositados em suporte de sílica-alumina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Este tipo de catalisador é suscetível a envenenamento por compostos cíclicos nitrogenados e metais, o que altera sua atividade (capacidade de conversão dos reagentes em produtos) e seletividade (capacidade de dirigir uma dada reação no sentido de produzir um determinado produto). Devido a isso, é comum fazer-se um prévio hidrotratamento da carga, de modo a evitar a contaminação do catalisador de hidrocraqueamento.

Todos os processos comerciais de hidrocraqueamento são relativamente semelhantes. Diferem essencialmente entre si por detalhes de concepção e devido ao tipo de catalisador utilizado.

Conforme a natureza da carga e o interesse na maximização de uma determinada fração, o processo pode funcionar com um ou dois estágios de reação. O objetivo do hidrocraqueamento pode ser a maximização de GLP, nafta, querosene de jato ou diesel.

2.6.3 Reações do Processo

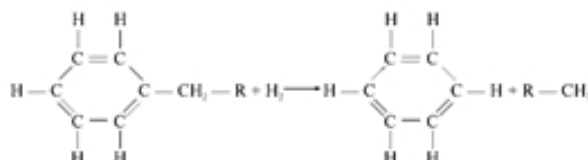
Embora centenas de reações simultâneas possam ocorrer, supõe-se que o mecanismo é idêntico ao do craqueamento catalítico, superposto contudo por reações de hidrogenação.

Conforme a posição da ligação carbono-carbono atacada, podem ocorrer três tipos principais de reações:

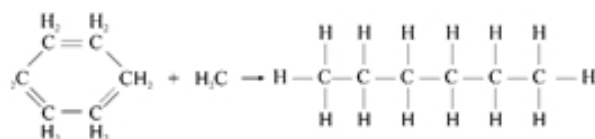
a) Reações de Hidrocraqueamento simples



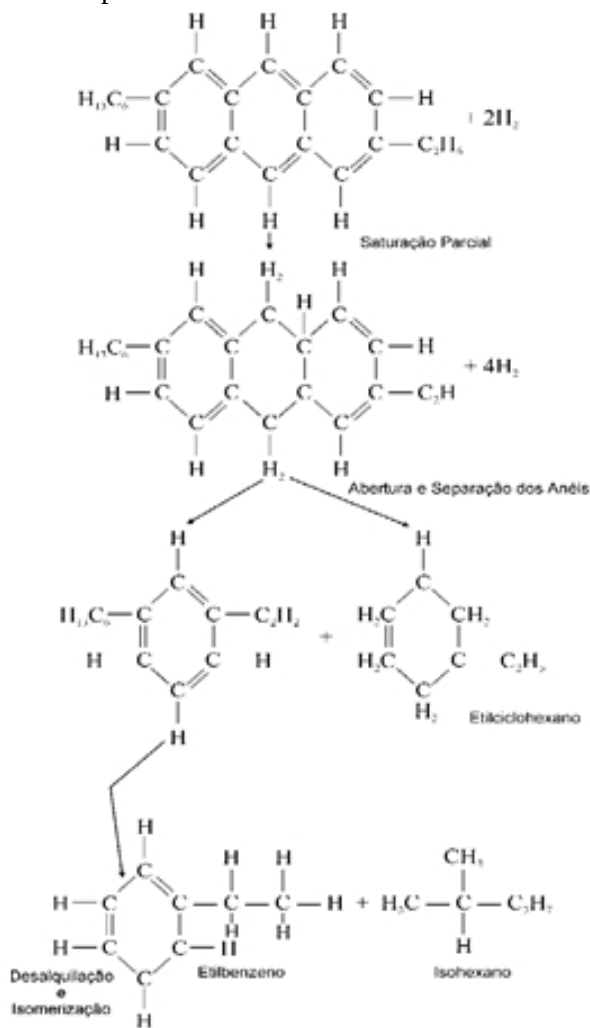
b) Reações de Hidrodesalquilação



c) Reações de abertura de anéis naftênicos e isomerização



Para melhor ilustrar as principais reações, segue exemplo baseado na hidrogenação de uma molécula típica de compostos pesados residuais, em que aparecem frequentemente cadeias aromáticas polinucleadas.



Descrição do Processo

O hidrocrackeamento pode ser realizado em uma ou duas etapas. O processo em duas etapas é atualmente mais empregado por diversas razões:

- permite uma grande flexibilidade de cargas para o processo;
- admite cargas com um teor de impurezas mais elevado;
- proporciona também uma boa flexibilidade na produção das diversas frações, conforme a necessidade do mercado.

O processo tem início com a adição de hidrogênio à carga, passando a mistura através de permutadores, onde a corrente é aquecida. Depois da passagem em um forno, onde a temperatura é elevada a níveis compatíveis com as condições de reação, a corrente penetra no primeiro reator.

O reator é de leito fixo, constituído de várias camadas de catalisador, alternadas de distribuidores de fluxo. As reações de hidrogenação são fortemente exotérmicas, o que faz a temperatura no leito elevar-se bastante, podendo causar sérios danos ao controle das reações e ao catalisador. Com o objetivo de se controlar o aumento de temperatura entre as camadas de catalisador, os produtos recebem uma corrente de hidrogênio frio. A este fluxo frio, que controla a temperatura do reator, dá-se o nome de “quench”.

No primeiro estágio de reação que atua também como um pré-tratamento, a temperatura é mantida a um nível tal que permita converter 40 a 50% de carga, além de provocar sua dessulfurização e denitrificação. Conforme a carga, a temperatura pode variar de 250 a 450°C, e a pressão oscilar entre 85 e 140 kg/cm². Quanto mais pesada e aromática a carga, mais severas deverão ser as condições de reação.

O efluente do reator, após trocar calor com a carga, pré-aquecendo-a, é resfriado e vai a um tambor de alta pressão, onde o excesso de hidrogênio é liberado, sendo comprimido e reciclado ao reator. A corrente líquida vai a um segundo tambor de “flash”, operando à baixa pressão, onde os gases leves são liberados.

O líquido resultante do segundo “flash” é aquecido em permutadores e fornos e vai para

uma torre de fracionamento. Pelo topo da coluna, saem vapores de GLP e nafta leve, existindo retiradas laterais de nafta pesada, querosene e diesel. O produto de fundo, constituído de hidrocarbonetos pesados que não foram convertidos, é bombeado ao segundo estágio de hidrocrackeamento, onde a conversão final é realizada.

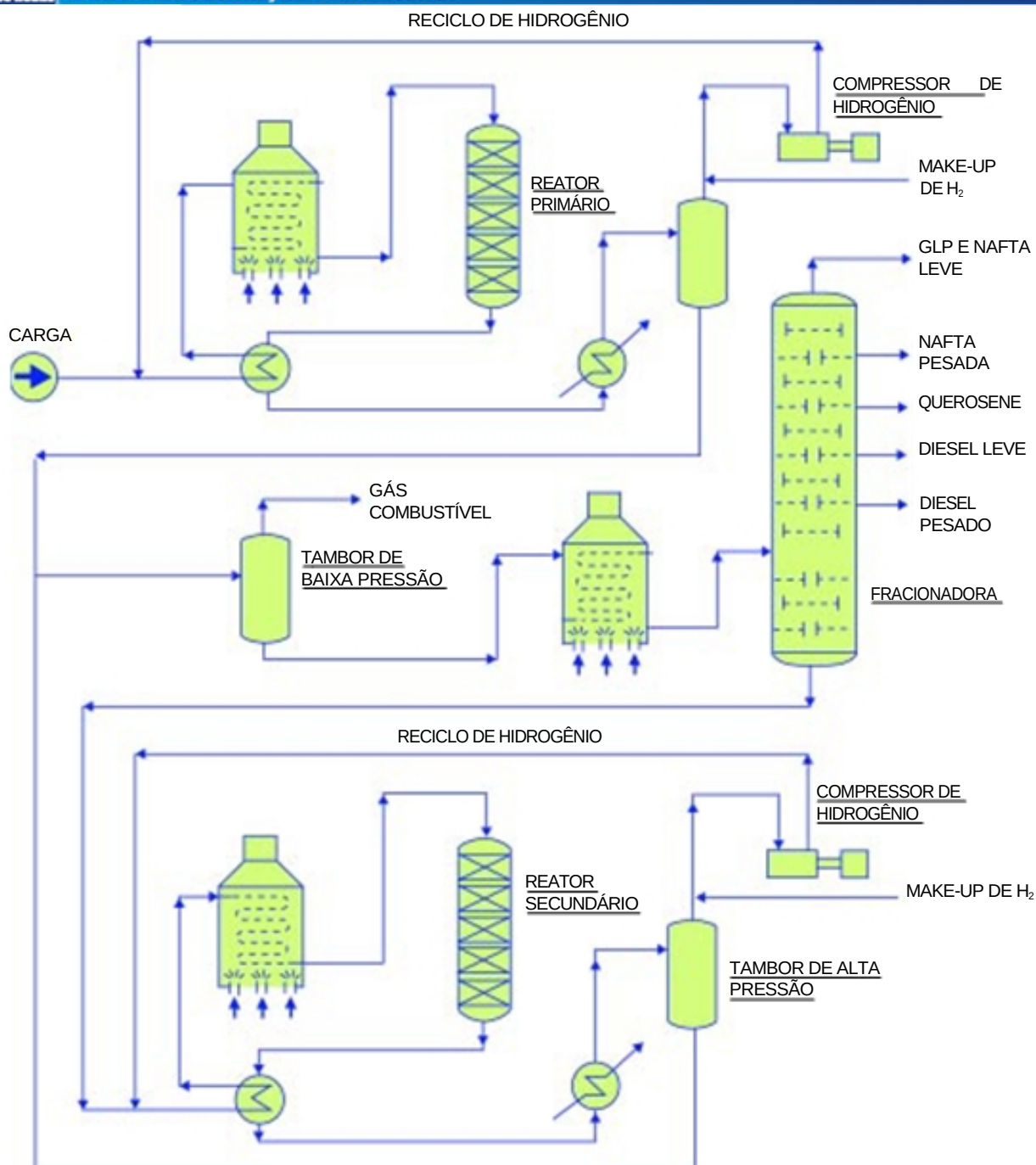
De modo idêntico ao primeiro estágio, as frações não convertidas recebem uma adição de hidrogênio, são aquecidas e enviadas ao reator. Normalmente, no segundo estágio, trabalha-se a pressões e temperaturas superiores ao primeiro, além de se operar com um catalisador um pouco mais ativo, embora suscetível à envenenamentos. É comum ter-se temperaturas entre 450°C e 550°C e pressões entre 180 e 250 kg/cm².

O efluente do reator, depois de resfriado, é submetido a dois “flashes”, de modo a eliminar o hidrogênio, que é recirculado, e o gás combustível. Depois desta operação, a corrente é misturada ao efluente do primeiro reator, sendo aquecida e enviada a torres de fracionamento, onde o circuito torna-se completo.

Conforme o interesse da refinaria na maximização de leves (GLP e nafta), as correntes de querosene e diesel podem ser total ou parcialmente recicladas ao processo. Unidades instaladas nos Estados Unidos operam visando à maximização de nafta, enquanto que plantas européias e japonesas trabalham visando à maximização de querosene de jato e óleo diesel.

Tipos de Cargas e Rendimentos Aproximados

CARGA	NAFTA	GASÓLEO LEVE FCC	GASÓLEO DE VÁCUO	GASÓLEO DE VÁCUO	RESÍDUO DE VÁCUO
Densidade, °API	61	24,6	21,7	29,5	8,8
Faixa de Destilação (°C)					
• 10% vaporizados	228	478	570	695	975
• 50% vaporizados	252	515	713	805	-
• Ponto final de ebulição	350	632	915	940	-
Produtos / % volume					
• Propano	30,0	3,4	2,5	2,0	
• Isobutano	46,1	9,1	6,3	3,7	4,5
• Butano	15,3	4,5	2,3	3,7	
• C5 - 82°C	38,3	30,0	17,4	8,3	3,9
• 82°C - 205°C	-	78,7	38,2	8,4	16,0
• 157 - 280°C	-	-	59,5	-	-
• 157 - 368°C	-	-	-	92,1	-
• 205 - 345°	-	-	-	-	25,6
• 345 - 525°C	-	-	-	-	44,2
• > 525°C	-	-	-	-	18,0
Número de Reatores	1	2	2	1	1
Maximização	GLP	Gasolina	Querosene de Jato	Óleo Diesel	Gasóleo p/ FCC



Hidrocrackeamento em dois estágios.

2.7 Processos de Tratamento de Derivados

2.7.1 Introdução

Os derivados de petróleo, da maneira como são produzidos, nem sempre estão enquadrados nas especificações requeridas. Faz-se necessário, muitas vezes, um processo de tratamento para especificar o produto, principalmente quanto ao teor de enxofre.

A finalidade dos diversos processos de tratamento é eliminar os efeitos indesejáveis destes compostos, presentes em todos os derivados.

A rigor, os processos de tratamento podem ser divididos em duas classes:

- processos de adoçamento: transformam compostos agressivos de enxofre (S , H_2S , RSH) em outros menos prejudiciais (RSSR - dissulfetos), sem os retirar, contudo, dos produtos. O teor de enxofre total permanece constante. Os processos mais conhecidos são “Tratamento Doctor”, para nafta (processo já obsoleto), e “Tratamento Bender”, utilizado principalmente para querosene de jato (QAV-1);
- processos de dessulfurização: Nestes processos, os compostos de enxofre são efetivamente removidos dos produtos.

Entre eles estão: lavagem cáustica (para remoção de H_2S e mercaptans), tratamento com DEA (remoção de H_2S e CO_2) e dessulfurização catalítica (destrói e remove todos os compostos de enxofre).

O processo de Tratamento Merox, bastante utilizado ultimamente, pode ser aplicado como processo de dessulfurização (removendo mercaptans) ou como “adoçamento” (transformando mercaptans em dissulfetos).

Serão apresentados, a seguir, cada um destes processos, à exceção do Tratamento, em desuso, e da Dessulfurização Catalítica, que será estudada mais tarde, nos processos de produção de lubrificantes e parafinas.

2.7.2 Tratamento Bender

Processo de adoçamento, patenteado pela Petreco, aplicável às frações intermediárias do petróleo (nafta, querosene e óleo diesel).

Consiste, basicamente, na oxidação catalítica, em leito fixo, dos mercaptans a dissulfetos, em meio alcalino, por meio dos agentes oxidantes ar e enxofre elementar.

O catalisador usado no processo é à base de óxido de chumbo, sendo convertido na própria unidade a sulfeto de chumbo, através de tratamento com uma solução aquosa de sulfeto de sódio.

Descrição do processo

Inicialmente, a carga é aquecida e misturada com soda cáustica. A corrente resultante passa por uma válvula misturadora, onde o turbilhonamento provoca o íntimo contato entre a carga e a soda, formando uma emulsão. Para facilitar a quebra da emulsão, esta é introduzida num precipitador eletrostático, onde um campo elétrico da ordem de 20.000 V favorece a separação

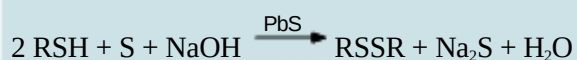
entre a fase cáustica e a fase hidrocarboneto. A solução cáustica acumula-se no fundo do vaso, enquanto, pelo topo, sai a carga.

Esta lavagem cáustica inicial é feita para que sejam removidos compostos ácidos, tais como fenóis, ácidos naftênicos e H_2S , que poderiam interferir no processo de adoçamento.

Após a lavagem cáustica, a carga é dividida em duas correntes. A de menor vazão é introduzida na parte superior de um vaso conhecido como torre absorvedora de enxofre, onde existe internamente um recheio deste elemento. Ao atravessar o vaso, a carga absorve o enxofre necessário às reações, reunindo-se em seguida à corrente principal.

Regulado o teor de enxofre absorvido, a carga recebe uma injeção de ar comprimido, penetrando no fundo do reator Bender. No seu interior, existe um leito fixo de catalisador (PbS), que promove as reações. Próximo ao topo do reator é injetada soda cáustica, de modo a alcalinizar o meio reacional.

As reações que se passam na superfície do catalisador são, em síntese, as seguintes:



O efluente do reator sai pelo topo deste e recebe uma injeção de água de processo, para que sejam removidas do produto a soda cáustica e alguma impureza arrastada. A mistura resultante, depois de submetida a um turbilhonamento, vai ao vaso de lavagem com água. Este vaso é um precipitador eletrostático idêntico ao de lavagem cáustica, e aí se processa a separação entre a fase aquosa e o produto.

Finalmente, o produto lavado é resfriado e segue para a estocagem.

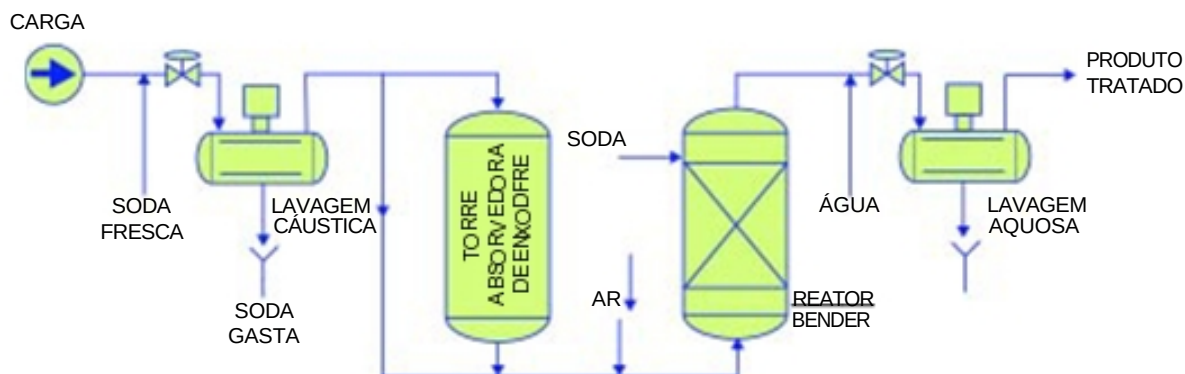


Diagrama Esquemático do Tratamento Bender.

2.7.3 Lavagem Cáustica

A lavagem cáustica é usada para a remoção de mercaptans e H_2S , além de outros compostos ácidos que possam estar presentes no derivado a ser tratado.

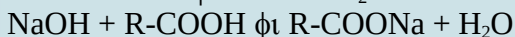
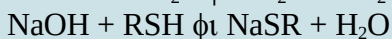
É um processo utilizado para frações leves, cujas densidades sejam bem menores que a da solução cáustica, tais como são o GLP e a nafta.

Por razões econômicas (consumo de soda), o tratamento cáustico só é empregado quando o teor de enxofre no derivado a ser tratado não é muito elevado.

Utiliza-se uma solução aquosa, contendo de 15 a 20% de NaOH , que circula continuamente, até que uma concentração mínima (1 a 2%) seja atingida, ocasião esta em que a solução exausta é descartada e substituída por solução concentrada (20%).

Conforme o teor de enxofre no derivado, podem ser usados um, dois ou três estágios de lavagem cáustica. Pode ser também utilizado um estágio final de lavagem aquosa, de modo a evitar-se um possível arraste de soda pelo produto.

As reações que se passam no processo são as seguintes:



Os sais formados são solúveis na solução de soda, sendo retirados da fase hidrocarboneto.

Descrição do Processo

A carga inicialmente recebe uma injeção de soda cáustica e passa numa válvula misturadora, onde a perda de carga provoca um turbilhonação, favorecendo o íntimo contato da soda com os compostos de enxofre.

Carga e solução cáustica, após misturadas, separam-se em um vaso decantador, devido à diferença de densidade entre as fases. A fração de petróleo sai pelo topo do vaso, enquanto a solução cáustica sai pelo fundo.

Dependendo da procedência da carga, a lavagem cáustica pode ser repetida outras vezes.

Quando a vazão de produto tratado é muito alta e existe a possibilidade de arraste de soda, coloca-se um tambor de lavagem com água, eliminando-se o arraste.

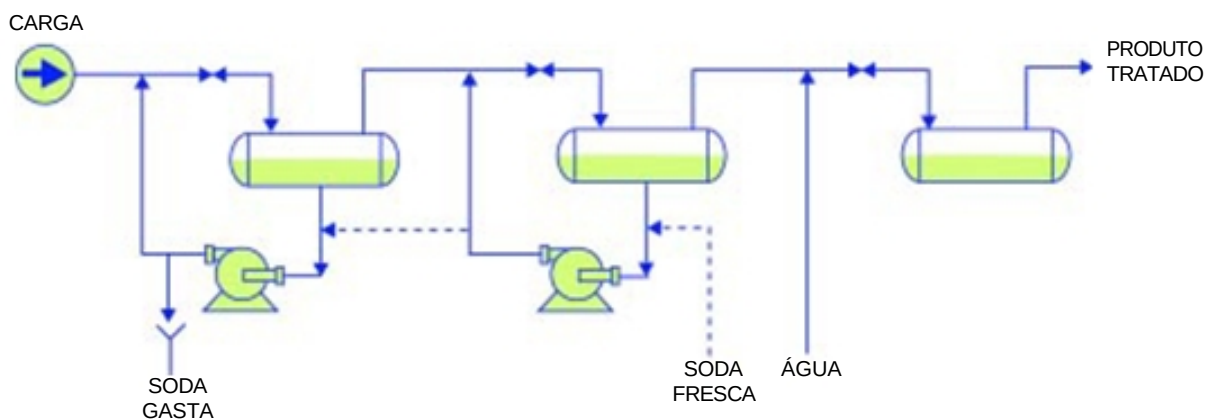


Diagrama Esquemático da lavagem cáustica.

2.7.4 Tratamento Merox

É um processo de tratamento bastante moderno, aplicável a frações leves (GLP e nafta) e intermediárias (querosene e diesel).

Baseia-se na extração cáustica de mercaptans presentes nos derivados, com sua posterior oxidação a dissulfetos, ao mesmo tempo em que a solução cáustica é regenerada. Isto é feito em presença de um catalisador organometálico (ftalocianina de cobalto), dissolvido na solução de soda cáustica.

O processo pode ser realizado em duas formas: catalisador em leito fixo ou catalisador em solução.

O processo de leito fixo é aplicado quando a carga é mais pesada (querosene e diesel) e a oxidação que ocorre é feita simultaneamente com a extração, não sendo os dissulfetos retirados do derivado. É, portanto um processo de adoçamento.

No processo do catalisador em solução, aplicável a frações leves, a extração e a oxidação ocorrem em etapas diferentes, retirando-se os dissulfetos do derivado. O teor de enxofre é sensivelmente reduzido, caracterizando um processo de dessulfurização.

Descrição do Processo

O produto a ser tratado sofre, em princípio, uma lavagem cáustica, para a eliminação de H_2S e compostos ácidos, que poderiam formar com a soda compostos estáveis na seção de extração. Nesta primeira etapa, o produto atravessa um vaso contendo solução cáustica. Devido ao tempo de contato relativamente curto, os mercaptans não chegam a ser absorvidos nesta pré-lavagem.

Em seguida, a carga vai à torre extratora, onde ocorre a remoção dos mercaptans. Isto é feito devido à presença do catalisador em solução e ao maior tempo de contato. A carga penetra pelo fundo da torre, em escoamento contracorrente à solução cáustica com catalisador.

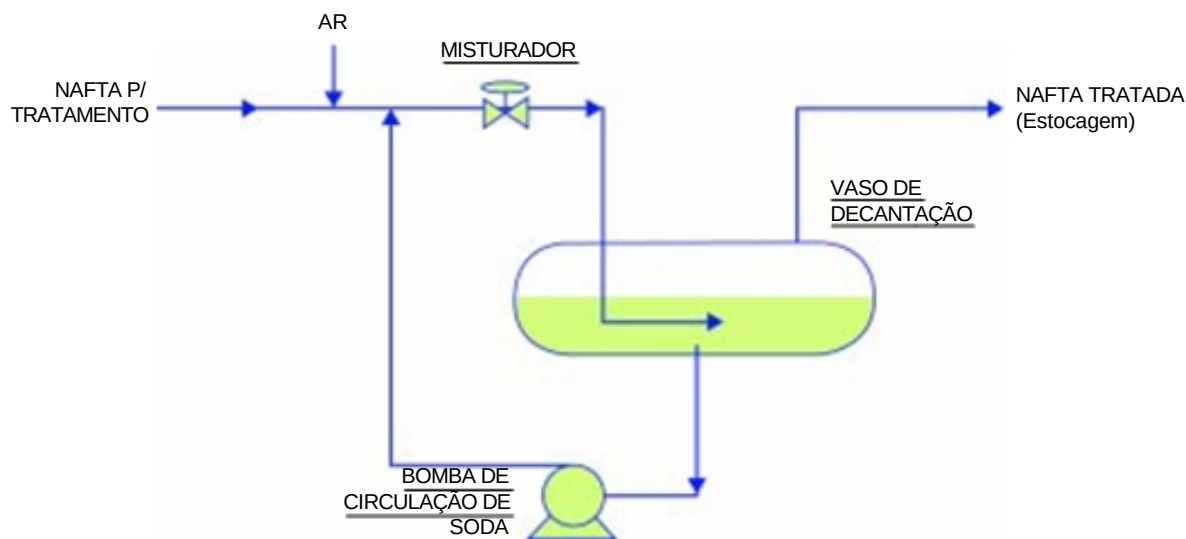
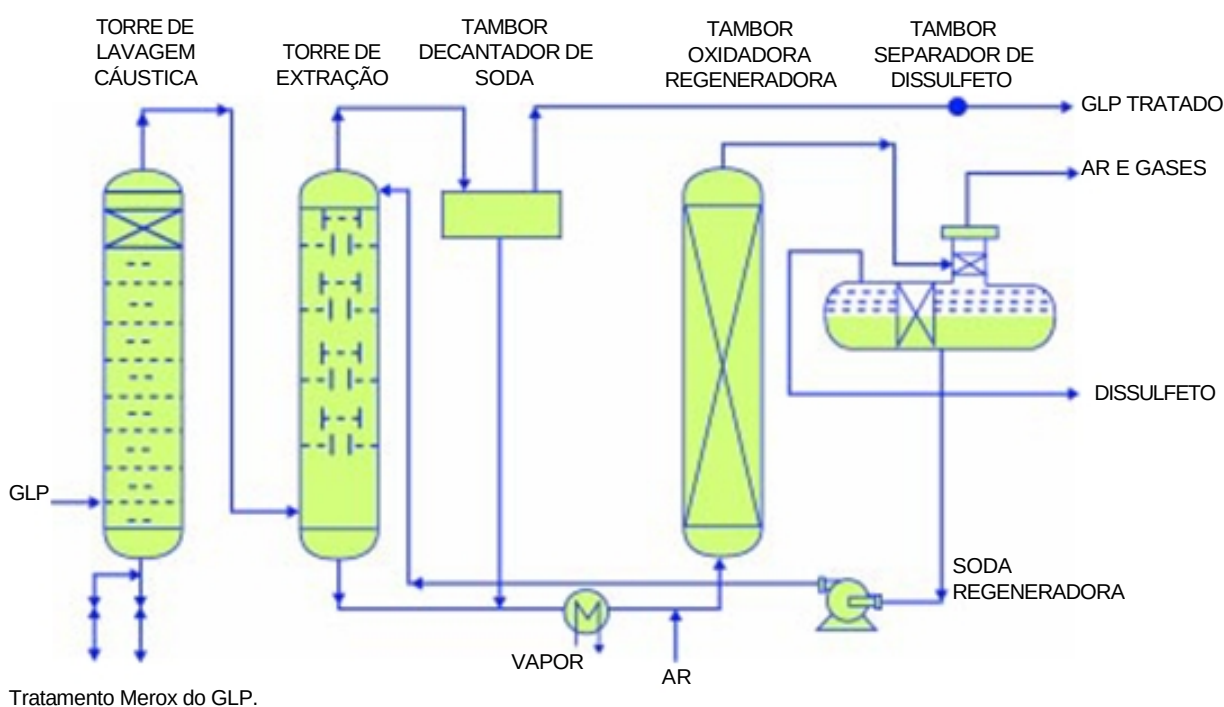
No contato com a solução cáustica, mercaptans são retirados de acordo com a seguinte reação:



Na regeneração, ocorre a reação:



Em seguida à regeneração, a mistura de soda, ar e dissulfetos passa a um vaso, em que são separados por decantação, a soda e os dissulfetos. O excesso de ar sai pelo topo deste vaso separador. Pelo fundo do vaso, a solução cáustica é removida.



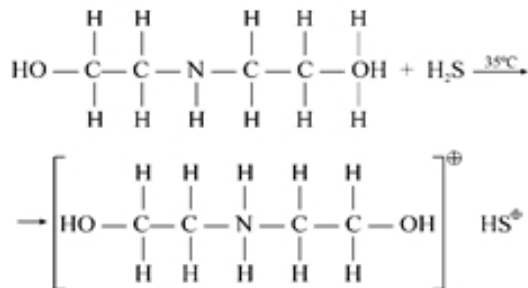
2.7.5 Tratamento com DEA

O tratamento com DEA tem por objetivo a remoção de H_2S do gás combustível e do GLP, colocando-os dentro das especificações relacionadas à corrosividade e ao teor de enxofre. O processo baseia-se no fato de solução de etanolaminas (mono, di e tri), em temperaturas próximas à ambiente, combinarem-se com H_2S e/ou CO_2 , formando produto estáveis. Os produtos formados, quando sujeitos a aquecimento, são decompostos regenerando a solução original e liberando o H_2S e/ou CO_2 . Estes produtos podem ser encaminhados a uma unidade de recuperação de enxofre, produzindo este elemento a partir do H_2S .

Para melhor entendimento do processo, será analisado o tratamento de GLP com DEA.

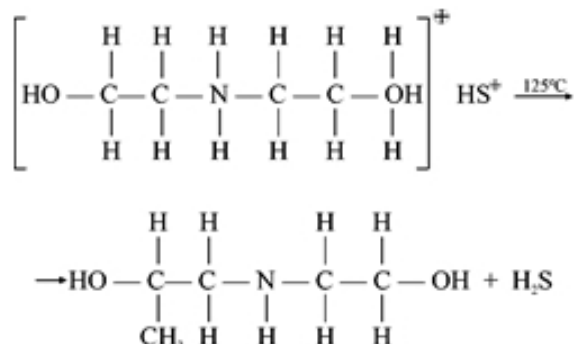
Descrição do Processo

O GLP ácido, proveniente do fracionamento, penetra próximo ao fundo da torre de extração, enquanto que, pelo topo, é injetada a solução de DEA. Devido às diferenças de densidades, estabelece-se um escoamento em contracorrente dentro da torre. Para facilitar contato entre os dois líquidos, a torre possui recheios, possibilitando a absorção do H_2S , presente no GLP pela DEA. A reação que se passa é a seguinte:



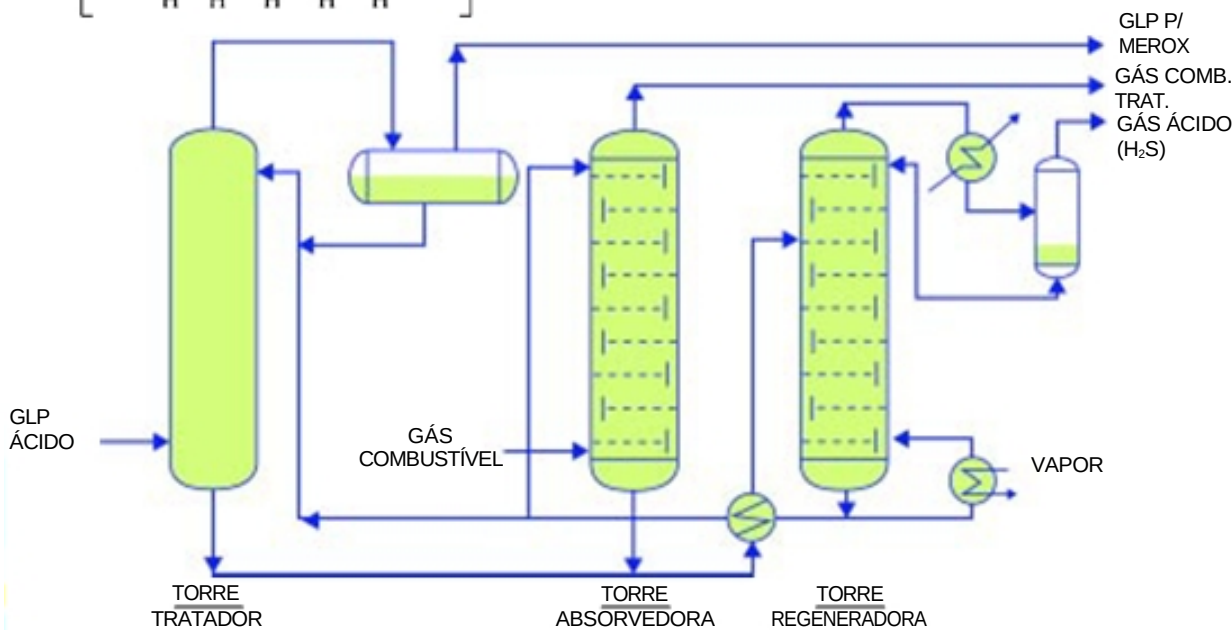
O GLP tratado sai pelo topo da torre, seguindo para o Tratamento Merox, enquanto a solução de DEA rica (em H_2S) deixa o fundo da extratora e é bombeada para a torre de regeneração. De modo semelhante ao exposto, o gás combustível pode ser tratado em uma torre absorvedora.

A DEA rica, vinda das torres de absorção/extração, é submetida a um aquecimento, indo por fim para a torre regeneradora, onde o H_2S é liberado, conforme reação a seguir:



O calor necessário à reação é cedido por um refeedor localizado próximo ao fundo da regeneradora, onde vapor d'água de média pressão é condensado.

Pelo fundo da torre sai a DEA regenerada, que, depois de resfriada, retorna ao processo. Pelo topo, sai o gás ácido com um elevado teor de H_2S . Depois de ter removido alguma quantidade de DEA eventualmente arrastada, o gás ácido é endereçado à unidade de enxofre, ou é queimado no "flare".



Tratamento DEA para GLP e gás combustível.

Processos de Refino para

Produção de Lubrificantes

Os óleos lubrificantes são frações, compreendidas na faixa do gasóleo, obtidas em condições rigorosas de refinação e sujeitas a tratamentos específicos de modo a melhorar a qualidade do produto final.

Devido à infinidade de tipos de lubrificantes acabados, adequados a cada tipo de lubrificação, e devido à impossibilidade das refinarias fabricarem cada tipo específico, a solução encontrada foi a produção de óleos lubrificantes básicos, de diferentes faixas de viscosidade. Esses cortes, quando combinados adequadamente entre si, e aditivados, podem cobrir uma vasta gama de aplicações para os óleos lubrificantes acabados, resolvendo dessa maneira o impasse criado.

Conforme a base do petróleo que originou os óleos básicos, pode-se ter lubrificantes de características parafínicas ou naftênicas. Petróleos de características aromáticas não são indicados para a produção de lubrificantes, em face ao mau desempenho destes óleos.

Os óleos de origem naftênica possuem, como principais características, baixos pontos de fluidez, baixos índices de viscosidade e um elevado poder de solvência. Essas características permitem sua utilização na formulação de óleos de lavagem (“flushing”), óleos para compressores frigoríficos e óleos para lubrificação em condições de baixas temperaturas.

Devido a ser um óleo relativamente barato, graças às qualidades nada excepcionais que apresenta, é utilizado também quando há possibilidades da perda total do lubrificante durante o processo de lubrificação (ausência de recirculação).

Os óleos de origem parafínica normalmente são de excelente qualidade.

Possuem um alto índice de viscosidade, embora tenham um alto ponto de fluidez e um baixo poder de solvência, quando comparados com óleos naftênicos. São óleos indicados principalmente para a formulação de lubrificantes para

motores a combustão, óleos para sistemas hidráulicos, para engrenagem, enfim, óleos para trabalhos em condições severas (altas temperaturas e altas pressões).

Devido ao grande consumo de óleos automotivos, a estrutura brasileira de refino para a produção de lubrificantes está baseada em óleos básicos parafínicos. Os óleos naftênicos, de aplicações bastante restritas, são produzidos Lubnor.

Os óleos básicos, para que tenham suas propriedades compatíveis com as de um lubrificante acabado, devem ser submetidos a várias etapas de refino. Estes processos são Destilação Atmosférica e a Vácuo, Desasfaltação, Desaromatização, Desparafinação, e Hidroacabamento.

3.2.1 Introdução

A unidade de destilação para a produção de lubrificantes é bastante semelhante à unidade destinada à produção de combustíveis, diferindo contudo em dois aspectos principais.

O primeiro deles prende-se ao fato que a carga para a produção de frações lubrificantes deve ser a mais constante possível, de modo a não alterar a qualidade do produto final. Assim, enquanto uma unidade de destilação para combustíveis opera com diversos tipos de petróleos, de diferentes qualidades, a unidade de destilação para lubrificantes geralmente opera apenas com um tipo de óleo cru. A unidade de destilação para lubrificantes da Reduc processa o petróleo Árabe Leve, enquanto o conjunto de lubrificantes da RLAM opera exclusivamente com petróleo ; Baiano.

O outro aspecto diferente entre as duas unidades relaciona-se com a seção de vácuo. Quando o objetivo visado abrange combustíveis, a seção de vácuo possui apenas uma torre, e dela retiram-se dois cortes: gasóleo leve e gasóleo

pesado. O produto de fundo (resíduo de vácuo) é destinado a óleo combustível ou asfalto.

Para a produção de lubrificantes, existem duas torres de vácuo, trabalhando a pressões mais baixas, que fracionam o resíduo atmosférico em quatro cortes destilados (“Spindle”, Neutro Leve, Neutro Médio e Neutro Pesado) e um produto de fundo (resíduo de vácuo). Este é enviado à unidade de desasfaltação, e dele são extraídos os cortes “Bright Stock” ou “Cylinder Stock”.

3.2.2 Destilação Atmosférica

A destilação atmosférica é feita de modo idêntico ao já visto para a produção de combustíveis. A seção de destilação atmosférica compõe-se basicamente dos equipamentos de pré-aquecimento, dessalgação, fornos e torres.

O petróleo é recebido na unidade, passa por uma bateria de pré-aquecimento, recebe uma injeção de água e é encaminhado à dessalgadora. Neste vaso, água salgada e sedimentos são retirados do óleo por ação de um campo elétrico, saindo o petróleo doce pelo topo do tambor.

Uma segunda bateria de pré-aquecimento eleva o óleo à máxima temperatura que pode ser alcançada por troca de calor com os produtos quentes que deixam a unidade. A seguir, o óleo é enviado a fornos, onde é aquecido até temperaturas próximas de 370°C, penetrando então na zona de flash da torre atmosférica.

Nesta torre, retiram-se quatro produtos laterais (Diesel Pesado, Diesel Leve, Querosene e Nafta Pesada), encaminhados às torres retificadoras (strippers), para o acerto do ponto inicial de ebulição e do ponto de fulgor de cada corte.

Pelo topo da torre, sai uma mistura gasosa de vapores de nafta leve e GLP, que, após ser condensada, é enviada à torre estabilizadora para a separação destas duas frações.

O resíduo atmosférico, produto de fundo da torre atmosférica, é enviado à seção de vácuo para seu posterior desmembramento em cortes básicos.

Até este ponto, a destilação atmosférica para lubrificantes é igual a qualquer outra unidade de destilação convencional. As principais diferenças irão surgir na seção de vácuo, estudada a seguir.

3.2.3 Destilação a Vácuo

A seção de vácuo, no processamento para a obtenção de cortes básicos, é dividida em duas partes, primária e secundária, de modo a possibilitar uma boa separação entre os cortes. O fracionamento deve ser rigoroso para que os óleos básicos sejam produzidos dentro das faixas de viscosidade adequadas.

O resíduo atmosférico, bombeado do fundo da torre atmosférica, inicialmente passa pelo forno de vácuo primário, onde recebe o calor indispensável à vaporização de seus componentes leves na zona de flash da torre de vácuo primária.

Para facilitar a vaporização e evitar a deposição de coque, tanto nos fornos quando no fundo das torres, são feitas injeções de vapor superaquecido de baixa pressão. Os dois efeitos são conseguidos devido ao abaixamento das pressões parciais dos hidrocarbonetos.

Na torre de vácuo primária, retira-se um gás-óleo leve (adicionado ao diesel) e os óleos Spindle, Neutro Leve, Neutro Médio e parte do Neutro Pesado. A pressão de operação nas imediações da zona flash situa-se em torno de 112 mmHg (2,16 psi).

O acerto da viscosidade de cada retirada lateral é feito através do controle de vazão do produto, de modo semelhante ao controle do ponto final de ebulição de um corte lateral de uma torre convencional.

As frações leves, que poderiam comprometer o ponto de fulgor e baixar a viscosidade de cada corte, são eliminadas nas torres de retificação, por intermédio do vapor d’água.

O produto de fundo da primeira torre de vácuo (resíduo de vácuo primário) ainda contém frações lubrificantes que só vaporizam a pressões ainda mais baixas. Com esse objetivo, o resíduo de vácuo primário é bombeado ao forno de vácuo secundário, reaquecido, e vai à zona de flash da segunda torre.

A pressão da torre de vácuo secundária é de 85 mmHg (1,6 psi) na zona de flash. Sob esta pressão e à temperatura de 370°C, consegue-se vaporizar o Neutro Pesado restante.

O produto de fundo desta torre é o resíduo de vácuo secundário, que vai à unidade de desasfaltação, onde dele são retirados, por extração, óleos básicos residuais.

A torre de vácuo secundária dispõe de uma outra retirada lateral chamada “slop-cut”, localizada imediatamente acima da zona de flash, o que permite variar-se a densidade de resíduo de vácuo que é enviado à desasfaltação.

Quando o objetivo é extrair na unidade de desasfaltação um óleo residual não muito pesado (“Bright Stock”), a corrente de “slop-cut” não é retirada, diluindo um pouco o resíduo de vácuo.

Para a produção de óleos de cilindro (“Cylinder Stock”), o resíduo de vácuo enviado à desasfaltação deve ser mais pesado (maior densidade e viscosidade). Assim, a corrente de “slop-cut” é retirada, o que origina um produto de fundo muito mais denso. O “slop-cut” é incorporado à corrente de óleo combustível da refinaria.

Em ambas as torres de vácuo, há telas inox “Demister” (2 em cada), localizadas entre a zona de flash e a retirada lateral imediatamente superior. A finalidade desta tela é evitar o arraste de partículas pesadas provenientes do fundo das torres.

Pelo topo das torres saem apenas vapor d’água, gases leves e produtos incondensáveis, que, após passarem numa série de condensados

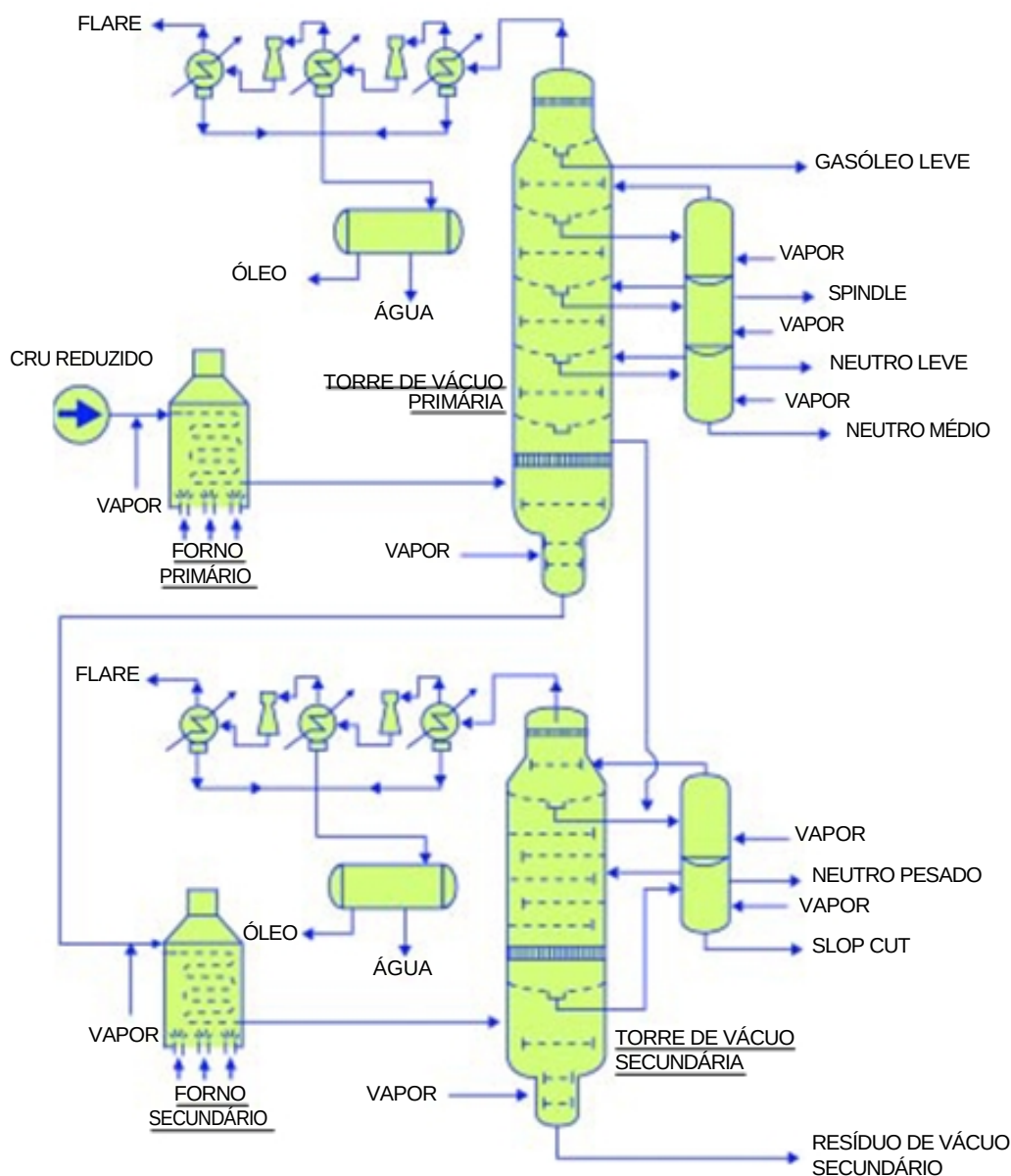
e ejetores, são eliminados. Os equipamentos anteriormente mencionados são os responsáveis pela produção de vácuo.

Os cortes laterais produzidos nas duas torres devem estar dentro das faixas de viscosidade indicadas.

PRODUTO	FAIXA DE VISCOSIDADE A 210°F
Spindle	30 a 45 SSU
Neutro Leve	37 a 52 SSU
Neutro Médio	48 a 64 SSU
Neutro Pesado	64 a 85 SSU

Os destilados produzidos são estacados separadamente, para que sejam processados, um de cada vez, nas unidades de tratamento de lubrificantes.

O resíduo de vácuo secundário é enviado à unidade de Desasfaltação.



Destilação a vácuo para produção de lubrificantes.

3.3 Desasfaltação a Propano

3.3.1 Introdução

A destilação a vácuo retira do petróleo boa parte das frações lubrificantes (de baixa e média viscosidade), porém não consegue recuperar os cortes mais pesados.

Frações lubrificantes de alta viscosidade, de grande valor comercial, encontram-se presentes no resíduo da destilação a vácuo, em conjunto com resinas e betume asfáltico. As condições necessárias para a recuperação dos lubrificantes deste resíduo por meio da destilação tornam o processo antieconômico. Deveriam ser usadas pressões extremamente baixas, bem próximas do vácuo absoluto, o que seria por si só uma impossibilidade.

Além disso, a temperatura de aquecimento da carga deveria ser superior a 400°C, o que provocaria craqueamento nos destilados, fazendo com que o rendimento do processo fosse muito baixo.

Descobriu-se contudo, que hidrocarbonetos de baixa massa molar solubilizam as cadeias parafínicas e isoparafínicas contidas no resíduo de vácuo, ao mesmo tempo que precipitam as resinas e o material betuminoso (asfaltenos).

Dentro os hidrocarbonetos de baixa massa molar, o propano apresenta uma excelente solvência, aliada à uma boa seletividade, sendo por isto empregado nos processos de desasfaltação. A solubilidade dos compostos de petróleo em

propano diminui com o aumento do peso molecular, do ponto de ebulição e da aromaticidade.

A Desasfaltação a Propano foi um processo originalmente desenvolvido para a recuperação de frações pesadas lubrificantes, conhecidas como Bright-Stock e Cylimder-Stock. Mais tarde, devido ao grande impulso dado ao craqueamento catalítico e ao hidrocraqueamento, e a necessidade de maximizar-se a carga para estes processos, o uso da extração com solvente foi aqui estendida, surgindo o processo de Descarbonização a Propano.

Os dois processos são idênticos, diferindo apenas na aplicação do produto recuperado. Em ambos os casos deseja-se produzir gasóleos pesados, altamente parafínicos e com reduzidos teores de enxofre, metais e resinas betuminosas.

É muito importante, principalmente para o craqueamento catalítico, que o resíduo de carbono do gasóleo recuperado seja bastante baixo. Para a produção de lubrificantes é importante a faixa de viscosidade do gasóleo produzido.

Um outro ponto relevante no processo é a excelente qualidade do resíduo asfáltico produzido, o que permite a sua comercialização como Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP).

A Desasfaltação (ou Descarbonização) a propano é um processo relativamente simples, constituindo a unidade de três seções principais: extração, recuperação de extrato e recuperação de refinado.

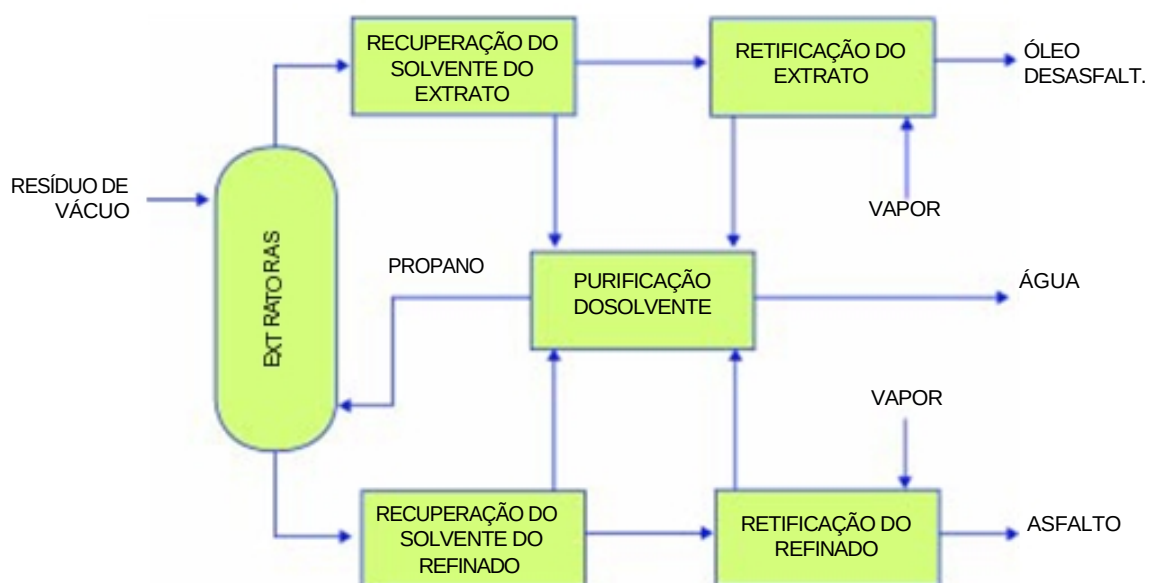


Diagrama esquemático da desasfaltação a propano.

3.3.2 Seção de Extração

A seção de extração consiste em torres de extração líquido-líquido, e seus equipamentos acessórios (bombas, permutadores, entre outros).

O resíduo de vácuo é alimentado na seção superior da torre, e o propano entra próximo à base. Devido à diferença de densidade entre os dois líquidos (propano = 0,5; resíduo de vácuo = 1,0), estabelece-se um escoamento contracorrente no interior da torre, o que permite o contato do solvente com o óleo e a dissolução dos hidrocarbonetos parafínicos pelo propano.

De modo a aumentar a eficiência no contato entre os líquidos, utilizam-se atualmente torres providas de discos rotativos (RDC), possibilitando maiores rendimentos e melhor qualidade do produto extraído. Próximo ao topo da torre, existem serpentinas de aquecimento, para o controle da temperatura de extração.

No contato entre os dois líquidos, formam-se duas fases distintas, de densidades diferentes. A primeira, rica em solvente, de baixa densidade, composta de propano e óleo desasfaltado, sai pelo topo da extratora e é conhecida como **Fase Extrato**. Pelo fundo da torre sai a outra fase, pobre em solvente e de alta densidade, composta de asfalto e uma pequena quantidade de propano, conhecida como **Rafinado**.

O solvente contido nas fases extrato e refinado necessita ser recuperado por razões econômicas e de especificações dos produtos. Isto é feito nas seções de recuperação de solvente do extrato e do refinado.

As duas principais variáveis da extração são temperatura de trabalho e relação solvente/carga.

A temperatura de trabalho é controlada pelas serpentinas localizadas no topo das torres. Ao contrário dos solventes convencionais, cuja solubilidade aumenta com a temperatura, um aumen-

to desta propriedade diminui o rendimento do óleo desasfaltado. Convém ressaltar que para o propano, devido à proximidade do seu ponto crítico nas condições de trabalho, a relação solubilidade x temperatura é invertida. Assim, a solubilidade decresce com o aumento da temperatura. A temperatura de extração varia normalmente de 65 a 90°C, dependendo da carga.

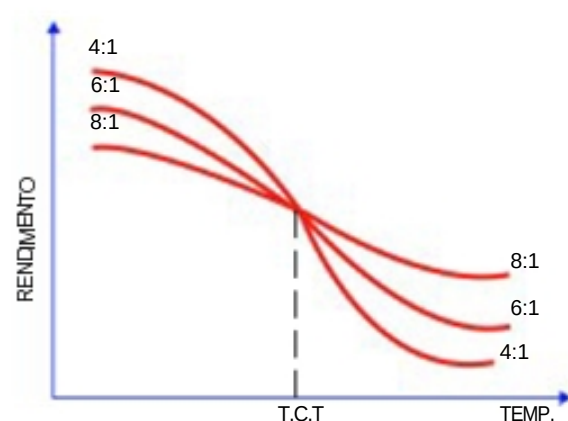
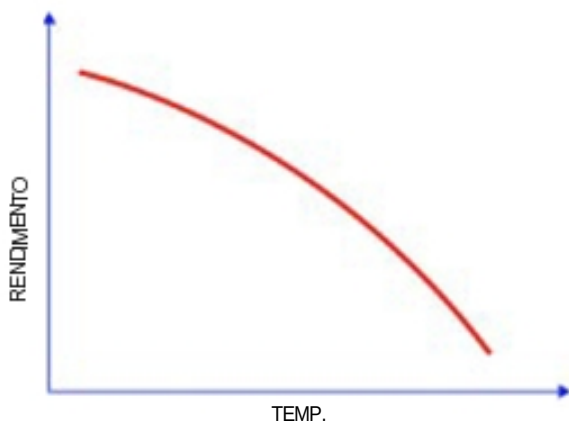
Outra variável de grande importância, quando o processo visa à obtenção de lubrificantes básicos, é a relação solvente/carga ou propano/óleo, pois a viscosidade e o resíduo de carbono devem ser rigidamente controlados.

O efeito da relação propano/óleo parece depender bastante da temperatura de operação. Parece existir uma **temperatura crítica de tratamento**, própria de cada carga, acima da qual um aumento na relação propano/óleo implica em aumento no rendimento, e abaixo da qual o rendimento decresce com o aumento da relação propano/óleo.

Independentemente de temperatura de tratamento, um aumento da relação propano/óleo aumenta sempre a seletividade da extração, produzindo um gasóleo de melhor qualidade.

A relação propano/óleo costuma variar normalmente entre 4:1 e 8:1 (volume).

Para a produção de cortes lubrificantes, a densidade da carga é de vital importância. Um resíduo de vácuo de densidade muito alta produzirá um óleo muito viscoso, enquanto um resíduo de vácuo um pouco menos denso produzirá um óleo de viscosidade mais baixa. Dessa maneira, quando o objetivo é a produção de Bright-Stock (151 a 182 SSU a 210°F), a carga deve ter um °API entre 9,0 e 11,0; para a produção de Cylinder-Stock (300 a 330 SSU a 210°F), o resíduo de vácuo deve ter um °API entre 6,0 e 8,0.



3.3.3 Seção de Recuperação de Solvente do Extrato

A fase extrato, constituída de óleo desasfaltado e propano, deixa o topo das torres extratoras para ser enviada à seção de recuperação de solvente do extrato. O sistema de recuperação é feito por torres de “flashes” onde o propano é progressivamente vaporizado.

A mistura óleo desasfaltado/solvente, após aquecimento, é enviada para um conjunto de duas torres de vaporização em série, que operam à alta e média pressão, respectivamente. Nestas torres, através de vaporização parcial, o propano é separado do óleo, condensado e enviado a tambores acumuladores, enquanto o óleo desasfaltado (produto de fundo da torre de média pressão), após aquecimento em um forno, segue para a torre de retificação, onde é removido o propano residual. O produto de fundo, óleo desasfaltado isento de solvente, segue para armazenamento, para que, posteriormente, seja enviado às unidades de tratamentos de lubrificantes ou à unidade de craqueamento catalítico.

3.3.4 Seção de Recuperação de Solvente do Refinado

A fase refinado, constituída de asfalto e propano, imediatamente após sair das torres extratoras, sofre aquecimento em um forno e é enviada à torre de vaporização de média pressão, onde praticamente todo o propano é vaporizado.

O produto de fundo da torre de vaporização vai em seguida à torre de retificação, onde, por intermédio de uma injeção de vapor d'água localizada na base da torre, é eliminada alguma quantidade residual de propano. O asfalto retificado, após resfriamento, é enviado para armazenamento.

O propano recuperado através das vaporizações e retificações efetuadas no extrato e no refinado deve ser novamente liqüefeito para que retorne ao processo.

Com este objetivo, as correntes que vêm das torres de vaporização à alta e média pressão, reúnem-se e são resfriadas, condensando-se. São acumuladas em um tambor de alta pressão, onde mais tarde o propano liqüefeito é bombeado de volta às torres de extração.

O propano recuperado à baixa pressão e o recuperado por retificação contêm uma razoável quantidade de vapor d'água, que deve ser eliminado do solvente.

Essas correntes passam inicialmente por resfriadores, onde a água é condensada, porém

a pressão é razoavelmente baixa para que o propano se condense. Assim, os gases vão para um tambor de média pressão, onde a água é separada.

Os vapores de propano, que saem pelo topo do tambor, são succionados por um compressor e têm sua pressão elevada a cerca de 45 kg/cm^2 . A descarga do compressor é reunida à corrente de propano das torres de alta e média pressão, passa em resfriadores, é condensada e acumulada no tambor de alta pressão, estando apta a ser reciclada às extratoras (ver Figura intitulada “Desasfaltação a propano”).

3.4 Desaromatização a Furfural

3.4.1 Introdução

Depois do processamento nas unidades de destilação a vácuo e desasfaltação a propano, todos os cortes básicos lubrificantes já foram gerados. Os produzidos no fracionamento a vácuo são conhecidos como óleos destilados (Spindle, Neutro Leve, Neutro Médio e Neutro Pesado), enquanto os provenientes da desasfaltação a propano são conhecidos como óleos residuais (“Bright-stock” e “Cylinder-stock”). Nos dois processos anteriormente vistos, foi enquadrada apenas a faixa de viscosidade de cada corte básico.

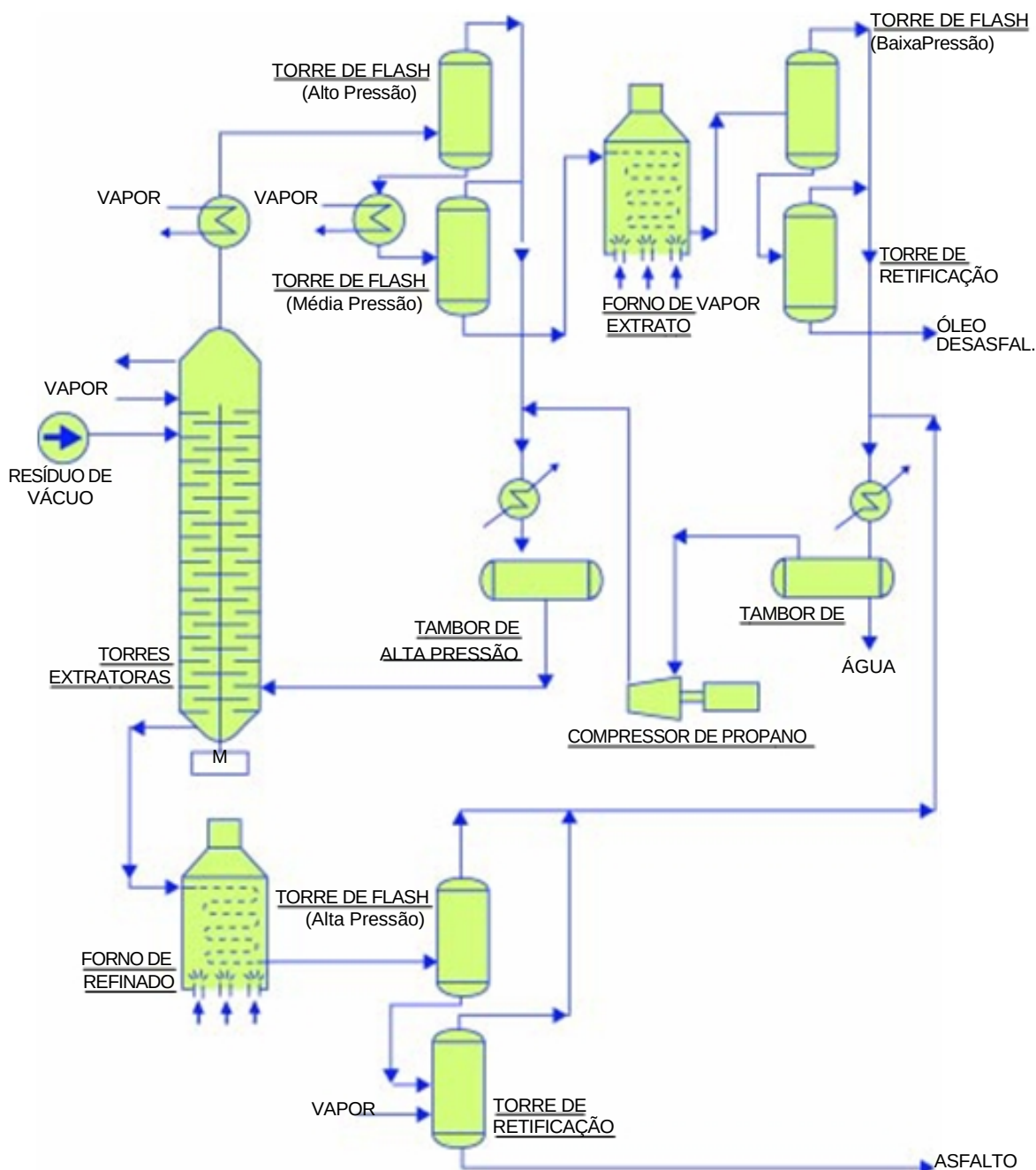
Embora a viscosidade seja a principal característica dos lubrificantes, outras propriedades são também relevantes, e os cortes básicos produzidos estão ainda muito aquém das condições requeridas para a confecção dos óleos lubrificantes finais.

Com o objetivo de melhorar algumas de suas propriedades físicas, os lubrificantes básicos devem ser submetidos a processos de tratamento, onde a qualidade de cada corte é sensivelmente melhorada.

Uma característica de grande importância nos lubrificantes é a variação da viscosidade com a temperatura. Sabemos que, quando a temperatura aumenta a viscosidade cai, e, inversamente, a queda de temperatura provoca o aumento da viscosidade.

Em sistemas de lubrificação, é conveniente que a viscosidade do lubrificante seja a mais constante possível. É altamente indesejável que o óleo, com as variações de temperatura, “afine” (diminua a viscosidade) ou “engrosse” (aumente a viscosidade).

Para se avaliar o modo como a viscosidade varia com a temperatura, foi criado um número, denominado de Índice de Viscosidade (I.V.), que traduz esta variação. Para a determinação do I.V. de um dado óleo, necessita-se conhecer a viscosidade desse óleo a duas temperaturas (100°F e 210°F).



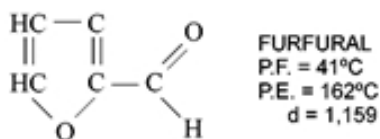
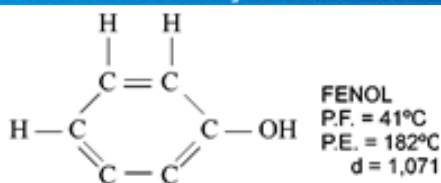
Desasfaltação a propano.

Quanto maior o Índice de Viscosidade, menor é a variação com a temperatura, e melhor será a qualidade do óleo sob este aspecto.

Em pesquisas realizadas sobre o Índice de Viscosidade, descobriu-se que os diversos tipos de hidrocarbonetos não reagem da mesma maneira a esta propriedade. Dentre os hidrocarbonetos presentes nos óleos, os que apresentam as menores variações com a temperatura são as parafinas. Em contrapartida, os que apresentam menores índices de viscosidade são os hidrocarbonetos aromáticos, principalmente os polinucleados.

Desta forma, para que o I.V. de um determinado corte seja elevado, faz-se necessário retirar os compostos aromáticos presentes no óleo lubrificante.

Foram desenvolvidos processos de desaromatização, todos feitos por intermédio de extrações, em que solventes de características aromáticas foram testados. Os que apresentaram melhores resultados foram o fenol e o furfural, ambos possuindo boa solvência e seletividade. Atualmente, a extração a furfural está sendo mais utilizada, possivelmente devido à alta toxidez do fenol e ao seu alto ponto de solidificação, o que dificulta o processo.



A desaromatização é um processo bastante semelhante à desasfaltação, que apresenta as seções de extração, recuperação de solvente do extrato e recuperação de solvente do refinado. Existe também uma seção de purificação do solvente, onde o furfural é isento de água e resíduos oleosos.

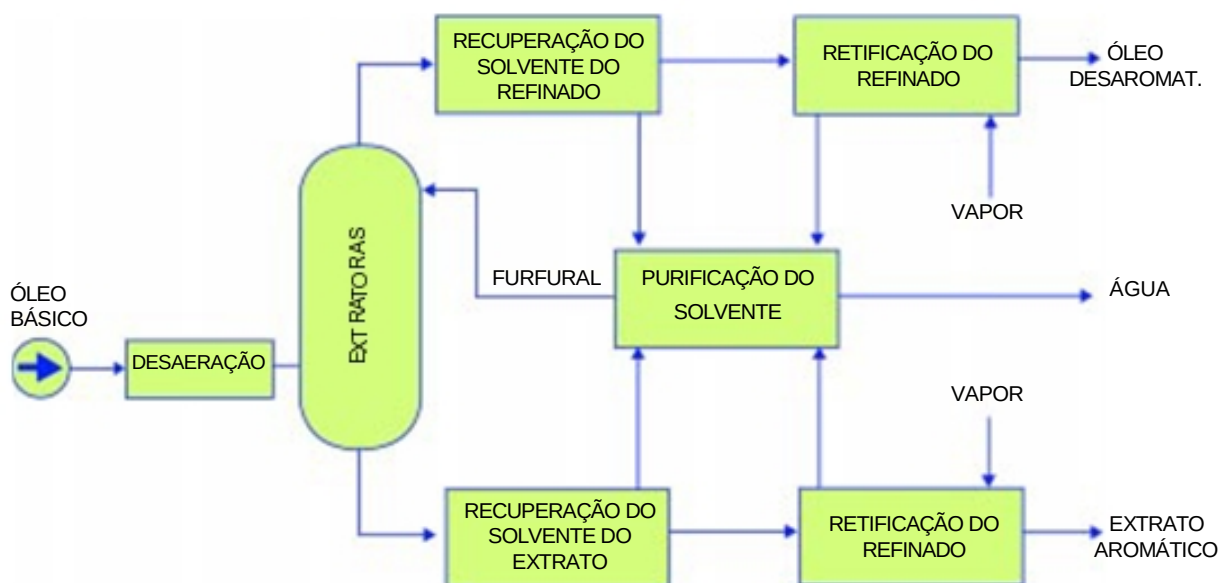


Diagrama esquemático da desasfaltação a propano.

3.4.2 Seção de Extração

O processo tem início com o aquecimento da carga e seu envio a uma torre desaeradora a vácuo. É necessária a eliminação do ar, uma vez que o oxigênio do mesmo poderia se combinar com o furfural, formando compostos ácidos de alto poder corrosivo.

O óleo, uma vez desaerado, segue para a torre de extração, penetrando próximo à base. Nas imediações do topo é injetado o furfural. Devido à diferença de densidade entre os dois líquidos (óleo $d = 0,9$; furfural $d = 1,159$) estabelece-se um escoamento contracorrente, permitindo a dissolução dos compostos aromáticos pelo furfural.

Do mesmo modo que no processo de desasfaltação, as torres de extração contam com discos rotativos (RDC) para melhorar o contato entre o solvente e o óleo, e de serpentinas de vapor localizadas no topo para o controle da temperatura de extração.

No contato entre o furfural e o óleo, surgem duas fases. Pelo topo, sai a fase refinado, de baixa densidade, constituída de aproximadamente 90% de óleo desaromatizado e 10% de furfural.

No fundo da extratora, sai a fase extrato, de maior densidade, constituída de cerca de 90% de furfural e 10% de resíduo aromático. Essas duas correntes são, respectivamente, enviadas às seções de recuperação de solvente do refinado e do extrato, para a eliminação do furfural.

As duas principais variáveis da desaromatização também são a temperatura de extração e a relação solvente/óleo.

A temperatura da extração é função do tipo de óleo que está sendo tratado. Quanto mais denso for o óleo, maior deverá ser a temperatura ideal de extração, podendo variar de 50 a 150°C.

O poder de solvência do furfural sobre os hidrocarbonetos aromáticos aumenta com a temperatura, de modo que um aumento nesta variável irá provocar maior severidade na extração, diminuindo o rendimento do refinado, porém melhorando bastante sua qualidade.

Em se tratando da importância da relação solvente/óleo no processo, deve-se ressaltar que um aumento nesta variável diminui a quantidade do refinado e aumenta o seu índice de viscosidade.

Conforme o tipo de óleo básico tratado, varia a relação solvente/óleo. Quanto mais leve for

a carga, menor é a quantidade de furfural requerida para a extração. Esta relação pode variar de 1,6 para o Spindle até 4,6 para o “Cylinder-stock”.

O rendimento de óleo desaromatizado, isento de furfural, varia normalmente de 80% a 60%, conforme a carga.

3.4.3 Recuperação de Solvente do Refinado

O refinado, logo que sai do topo das torres de extração, vai a um vaso de acúmulo, de onde é bombeado para o sistema de recuperação do furfural.

Inicialmente, a corrente passa por um forno, em que sua temperatura é elevada até cerca de 200°C, penetrando, em seguida, na torre de vaporização. Devido à pressão na torre ser ligeiramente inferior à pressão atmosférica, quase todo o furfural é vaporizado.

Pelo fundo da torre de vaporização, sai o óleo desaromatizado contendo ainda uma pequena quantidade de solvente. Para que este seja totalmente recuperado, o óleo vai a uma torre de retificação, onde vapor d'água é injetado pelo fundo. O abaixamento da pressão parcial, provocado pelo vapor d'água, faz com que todo o furfural vaporize e saia pelo topo, enquanto pelo fundo da retificadora sai o óleo desasfaltado totalmente isento de solvente.

A corrente de furfural vaporizado que sai pelo topo da torre de vaporização é conhecida como furfural seco: a que sai pelo topo da torres de retificação, juntamente com o vapor d'água injetado, é conhecida como furfural úmido. Ambas são enviadas à seção de purificação de solvente.

3.4.4 Recuperação de Solvente do Extrato

A quantidade de solvente presente na fase extrato é muito grande, e, para sua inteira recuperação, são necessários três “flashes”.

O extrato, primeiramente, é aquecido em permutadores e vai à primeira torre de vaporização, onde uma grande quantidade de furfural vaporiza-se. A mistura de extrato aromático e solvente, que sai pelo fundo da primeira torre de flash, vai a um forno, em que a temperatura da corrente é elevada até cerca de 230°C. O controle da temperatura de aquecimento é rigoroso, porque, em temperaturas superiores a 240°C, o furfural polimeriza-se, provocando uma grande formação de coque no interior da fomalha.

Depois deste aquecimento, o extrato vai à segunda torre de flash, onde outra grande quantidade de solvente vaporiza-se.

A corrente de fundo da segunda vaporizadora, contendo ainda furfural, é reaquescida e segue

para a terceira torre de flash, trabalhando a vácuo, onde quase todo o furfural é eliminado. O extrato sai pelo fundo da torre e segue para a torre de retificação com vapor, de forma a eliminar todo o furfural remanescente. O resíduo aromático, depois de retificado, é resfriado e segue para armazenamento. Os vapores de furfural seco, das torres de flash, e de furfural úmido, da torre de retificação, são condensados e enviados à seção de purificação do solvente.

3.4.5 Seção de Purificação do Furfural

O furfural não pode ser separado da água por uma destilação simples. Ambos formam uma mistura azeotrópica, existindo uma fase vapor, onde furfural e água são sempre encontrados.

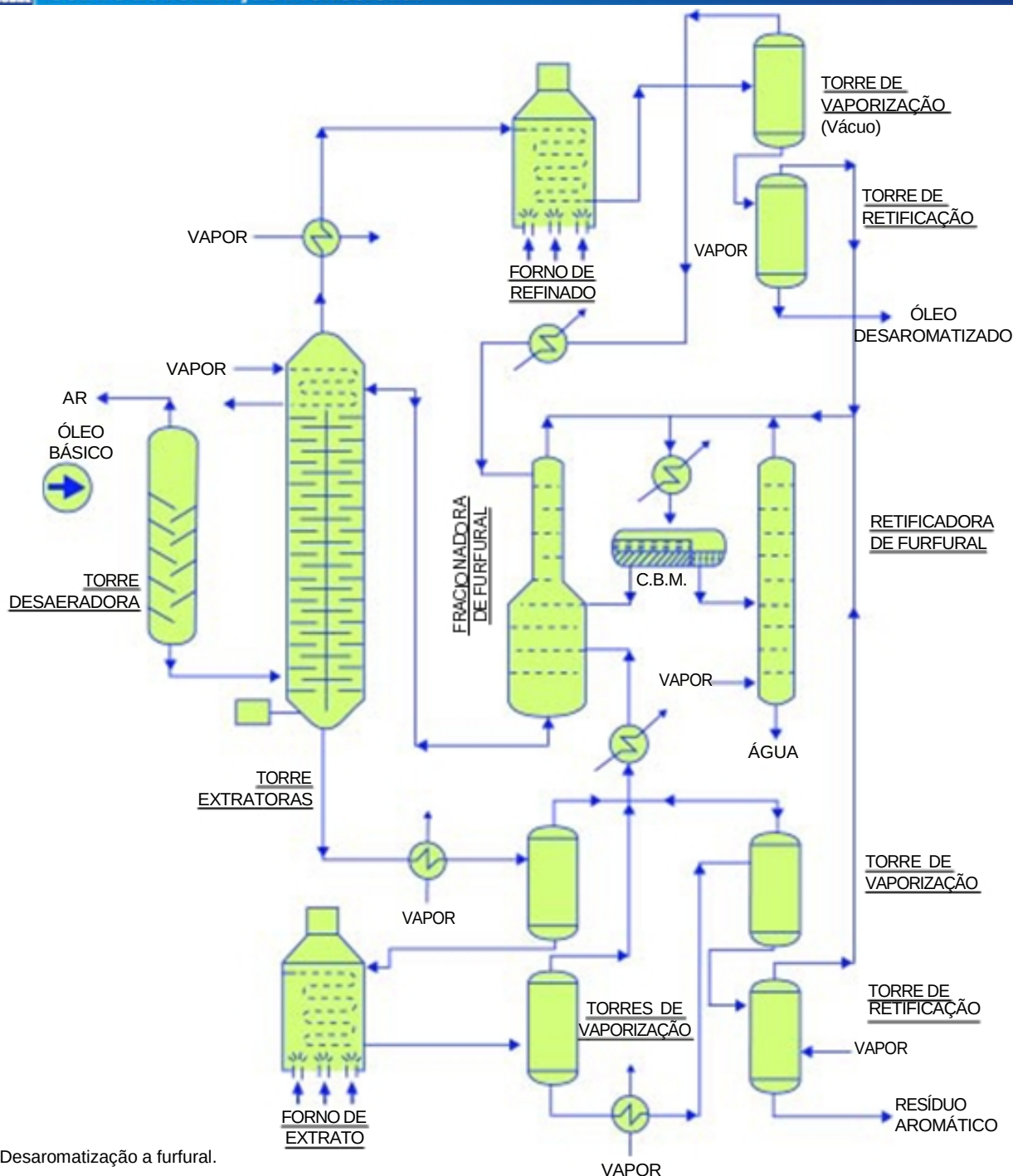
A temperaturas menores de 98°C, estes dois componentes formam duas fases parcialmente miscíveis. Uma delas, de maior densidade, é rica em furfural e pobre em água, enquanto a outra, de menor densidade, compõe-se de uma alta porcentagem de água e pouco furfural. Esta imiscibilidade entre as duas fases permite a purificação do solvente.

A corrente do furfural úmido, proveniente das torres de retificação, depois de condensada vai para um tambor de decantação, conhecido como CBM (“Constant Boiling Mixture”). A temperatura do vaso é controlada em 60°C, e, nessas condições, formam-se duas fases: a mais densa contém 92% de furfural e 8% de água, e a menos densa contém 89% de água e 11% de furfural. Dentro da CBM, existem chicanas transversais que separam as duas fases.

A fase rica em furfural é coletada e vai à torre fracionadora de furfural. Esta torre recebe também as correntes de furfural seco das torres de vaporização. Pelo fundo da torre, sai o solvente totalmente isento de água, e, pelo topo, sai uma mistura azeotrópica composta de aproximadamente 77,5% em furfural e 22,5% em água (massa). Esta corrente, depois de condensada, retorna ao CBM.

A fase pobre em furfural, que se forma no CBM, é coletada e enviada à torre de retificação de furfural. Próximo à base da torre, injeta-se vapor d'água para a eliminação do solvente. No fundo da torre, sai água praticamente isenta de solvente, enquanto que, pelo topo, saem vapores contendo 30% de furfural e 70% de água, que são condensados e retornam ao CBM.

O furfural puro, da torre fracionadora, é coletado e retorna à seção de extração, enquanto a água é eliminada do processo.



Desaromatização a furfural.

3.5 Desparafinação a MEK-Tolueno

3.5.1 Introdução

A desparafinação tem por objetivo a remoção de determinados compostos parafínicos, caracterizados por possuírem altos pontos de fluidez. Estes compostos acarretariam dificuldades no escoamento do óleo lubrificante, quando de seu uso a baixas temperaturas, durante a partida de um equipamento em climas frios. A ausência de escoamento provoca uma lubrificação deficiente, e a máquina pode sofrer sérios danos.

Os hidrocarbonetos responsáveis pelo alto ponto de fluidez dos óleos são as n-parafinas, que devem ser removidas do lubrificante, permane-

cendo contudo compostos que apresentam cadeias parafínicas ligadas a anéis naftênicos. A remoção das parafinas é feita por extração com solvente. O uso do solvente evita problemas de escoamento na unidade, que, certamente, ocorreriam devido às baixas temperaturas necessárias para a cristalização e eliminação das parafinas por filtração.

Um solvente ideal para o processo de desparafinação deveria diluir todo o óleo, ao mesmo tempo em que precipitaria toda a parafina. O solvente que melhor contempla estes objetivos é o propano, contudo é possível conseguir melhores resultados trabalhando-se com uma mistura de dois solventes.

Benzeno e tolueno são excelentes solventes do óleo, mas dissolvem também uma boa parte da parafina, o que é inconveniente. A acetona e as cetonas superiores (metil-etil-cetona, metil-propil-cetona), ao contrário, não dissolvem bem o óleo e, conseqüentemente, provocam uma grande precipitação das parafinas. Estas substâncias são denominadas de anti-solventes.

A mistura balanceada de um solvente com um anti-solvente pode aproximar-se bastante do comportamento desejado para uma efetiva desparafinação.

Metil-Etil-Cetona (MEK) e tolueno são os dois compostos que se adaptaram melhor ao processo, e, por isso, são solventes de uso consagrado atualmente.

A MEK dissolve muito pouco o óleo e a parafina a baixas temperaturas e faz com que esta solidifique numa forma cristalina, facilmente filtrável.

O tolueno dissolve muito bem o óleo, e mantém toda a mistura fluida a baixas temperaturas.

Conforme o tipo de óleo que esteja sendo tratado, a forma de cristalização das parafinas pode diferir. Óleos destilados produzem cristais grandes de parafinas (macro-cristalinas), permitindo uma boa remoção da mistura de óleo e solvente. Óleos residuais produzem pequenos cristais de parafinas (microcristalinas), o que possibilita a existência de oclusão de óleo e solvente na malha de cristalização, dificultando o processo.

A unidade é composta de quatro seções principais, que são: seção de resfriamento e filtração, seção de recuperação de solvente do filtrado, seção de recuperação de solvente da parafina e seção de purificação do solvente.

Normalmente, é utilizada uma mistura de 50% de MEK e 50% de tolueno.

A carga para a unidade é óleo desaromatizado, os produtos são óleo desparafinado e parafina oleosa. O óleo é enviado à unidade de hidroacabamento, enquanto a parafina oleosa constitui a carga para a seção de desoleificação de parafinas. Uma vez desoleificada, a parafina é enviada à unidade de hidrotreatamento para a especificação final do produto. O resíduo oleoso retirado da parafina pode ser incorporado à carga de gasóleo para o craqueamento catalítico.

3.5.2 Seção de Resfriamento e Filtração

O óleo desaromatizado, estacado nos tanques intermediários, recebe, assim que penetra na unidade, uma injeção inicial de solvente e passa, em seguida, por um pré-aquecedor. A finalidade deste aquecimento é aumentar a solubilidade

de entre as fases, de maneira a promover um íntimo contato entre solvente e óleo.

Depois de passar no pré-aquecedor, a carga é novamente resfriada com água de refrigeração e segue para um conjunto de permutadores de resfriamento, conhecidos como “chillers”. Na primeira bancada de trocadores, o fluido de resfriamento é o óleo desparafinado e solvente à baixa temperatura que deixam os filtros rotativos.

Antes de entrar na segunda bateria de resfriamento, a carga recebe uma nova adição de solvente, diluindo-a ainda mais. A quantidade total de mistura MEK-tolueno empregada vai depender essencialmente do tipo de óleo a ser tratado. Assim, quanto menor a faixa de destilação do óleo, mais baixa deverá ser a relação solvente/carga. Para um óleo tipo Spindle, esta relação fica em torno de 2:1, enquanto que, para óleos residuais (“Bright Stock” ou Cilindro), a relação é de 4:1.

Na segunda bateria de resfriamento, a carga troca calor com propano líquido à alta pressão. A vaporização do propano provoca um grande abaixamento da temperatura, servindo para refrigerar a carga. Conforme o tipo de óleo tratado, a temperatura final de resfriamento pode variar de -18°C (Spindle) a -4°C (Cilindro-2).

Os permutadores da bateria de resfriamento são tubulares, dispondo de lâminas raspadoras que impedem a deposição de parafina no interior dos tubos, o que provocaria o bloqueio do fluxo normal.

Após deixar os resfriadores, a mistura de óleo, parafina cristalizada e solvente é enviada a um tambor de acúmulo, escoando daí para os filtros.

Cada filtro rotativo é composto de uma carcaça, no interior da qual gira um cilindro coberto por uma tela de filtração. A parte interna do cilindro está em comunicação com quatro câmaras estanques, de modo que a filtração obedece a um ciclo.

A carga para o filtro penetra na região inferior da carcaça, denominada panela, entrando em contato com o tambor rotativo. A parte interna do tambor está ligada a uma câmara de baixa pressão, provocando a sucção para o interior da mesma da fase líquida (filtrado), enquanto a parafina fica aderida à tela de filtração, formando uma torta.

A torta de parafina, com a rotação do cilindro ao qual está aderida, emerge da panela, sofrendo em seguida um borribo de solvente para a lavagem de parte do óleo entranhado. Neste ponto, o cilindro está em contato com uma segunda câmara de baixa pressão, onde é coletado o solvente de lavagem.

Na parte superior do filtro, a torta entra em contato com uma câmara em que é feito vácuo, eliminando os últimos vestígios de solventes na camada de parafina. Finalmente, fechando o ciclo do tambor rotativo, a torta recebe um sopro de gás inerte do interior do cilindro, para que descole da tela e seja removida por uma lâmina raspadora.

Todo o filtrado coletado (óleo desparafinado e solvente) vai a um tambor de acúmulo, de onde segue bombeado para a primeira bateria de resfriamento da carga, indo, posteriormente, para a seção de solvente do filtrado.

A parafina raspada da tela de filtração, cai numa bota, onde é fundida por uma serpentina de vapor d'água para aquecimento e diluída por uma nova injeção de solvente. Esta corrente, denominada de parafina oleosa vai à seção de desoleificação para que o produto possa ser vendido comercialmente.

3.5.3 Recuperação de Solvente do Filtrado

A mistura de óleo desparafinado e solvente, que foi coletada no tambor de acúmulo de filtrado, está à baixa temperatura e deve ser aquecida para que o solvente seja vaporizado. Dessa maneira, o filtrado passa por diversos permutadores, resfriando a carga que penetra na unidade, o solvente e outras correntes, antes de penetrar na primeira torre de flash.

Nessa primeira torre, que trabalha à baixa pressão ($0,2 \text{ kg/cm}^2$) e baixa temperatura (110°C), o óleo desparafinado tem boa parte do solvente vaporizado. Para a eliminação do solvente, o óleo desparafinado proveniente da primeira torre é aquecido e enviado à torre de vaporização à alta pressão e alta temperatura ($2,5 \text{ kg/cm}^2$ e 200°C). Nessas condições, quase todo o solvente é vaporizado, permanecendo apenas uma ligeira quantidade residual no óleo.

Com o objetivo de eliminar estes traços de solvente, o óleo é bombeado para uma torre de retificação, onde é injetado vapor d'água. O abaixamento da pressão parcial provocada pelo vapor, induz a vaporização de todo o solvente do óleo desparafinado, que é enviado à estocagem para futuro processamento na unidade de hidroacabamento.

As correntes de solvente vaporizado são finalmente reunidas, condensadas e enviadas ao sistema de purificação da mistura MEK-Tolueno, para que posteriormente retornem ao processo. O esquema de desparafinação de lubrificantes encontra-se na página a seguir.

3.5.4 Desoleificação de Parafinas

A seção de Desoleificação de parafinas é um prolongamento da unidade de Desparafinação do Conjunto de Lubrificantes. O objetivo desta seção é recuperar parafinas de qualidade comercial, da parafina oleosa produzida na seção de resfriamento e filtração. Ela foi projetada para desoleificar, em operação seriada, parafina oleosa produzida pela desparafinação de seis correntes de óleos refinados parafínicos e uma corrente de cilindro II.

Trata-se de uma seção semelhante à de resfriamento e filtração, entretanto as condições de diluição, resfriamento e filtração propriamente ditas são bem mais severas, de modo a reduzir-se consideravelmente o teor de óleo do produto acabado.

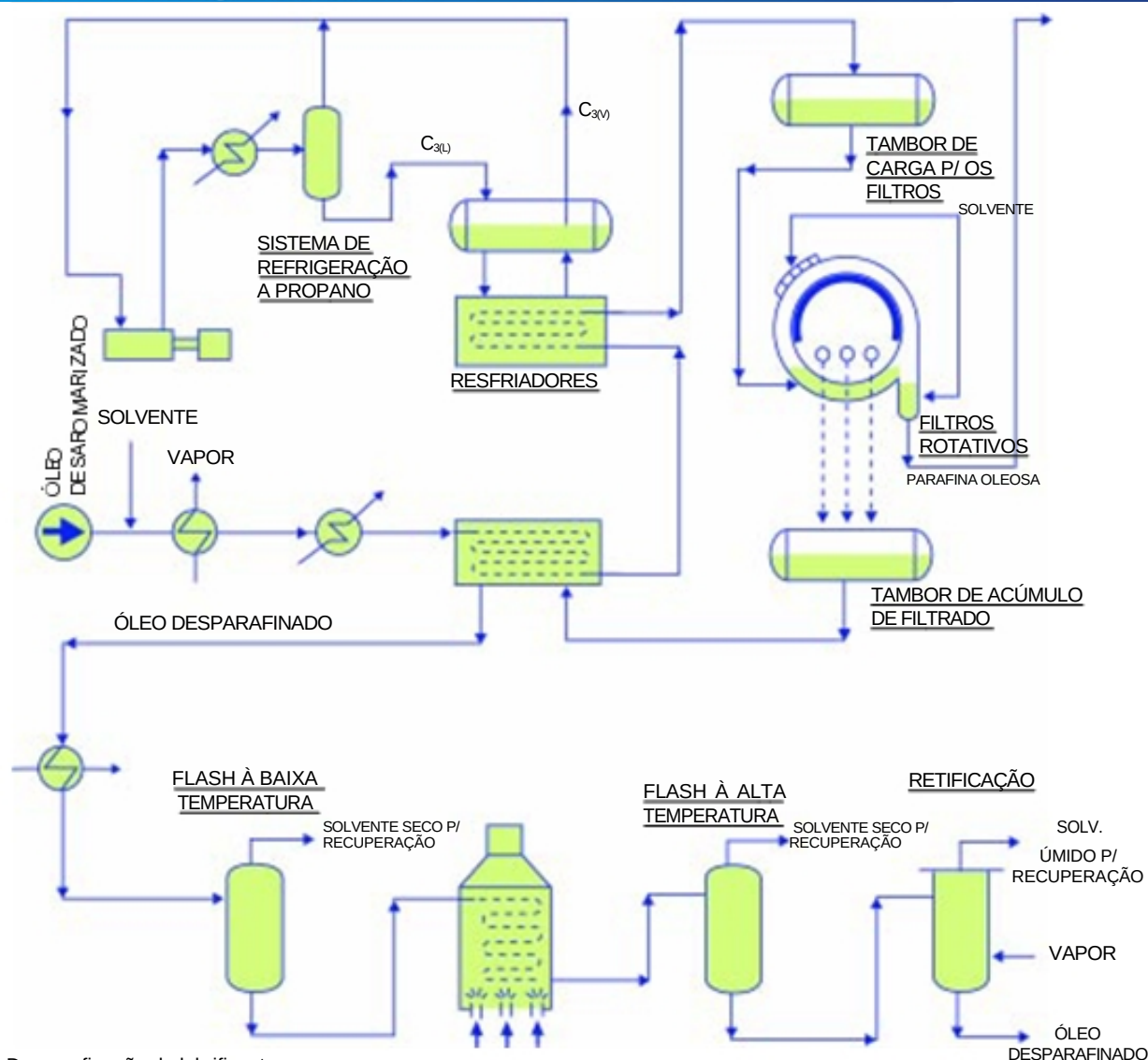
Os produtos desta seção são chamados de parafina dura (que após ser hidrogenada é vendida como parafina comercial) e parafina mole (mistura de isoparafinas e óleo residual que é enviada ao craqueamento catalítico).

A carga de parafina oleosa/solvente, ao chegar à unidade, recebe uma diluição adicional de MEK-tolueno e passa em trocadores e “chillers”, onde a mistura é resfriada a uma temperatura tal que a parafina dura cristaliza, enquanto a parafina mole permanece em solução.

A mistura parafina mole, solvente e parafina dura cristalizada é encaminhada aos filtros rotativos primários de fracionamento. Nestes, os cristais de parafina dura são separados da solução parafina mole/solvente. Esta corrente filtrado segue para a seção de recuperação de solvente da parafina mole.

A torta de parafina intermediária é novamente diluída em solvente a fim de dissolver a parafina mole residual, e a mistura alimenta os filtros rotativos secundários. Aqui, os cristais finais de parafina dura são separados e enviados à seção de recuperação de solvente da parafina dura. O filtrado secundário é reciclado para diluir a parafina oleosa que é carga da seção.

A recuperação do solvente, tanto da parafina dura quanto da parafina mole, é feita do modo similar ao visto para a corrente de óleo desparafinado. Estas correntes são submetidas a aquecimento e “flashes” à alta e baixa pressão, seguidos de retificação com vapor d'água, eliminando-se todo o solvente.



Desparafinação de lubrificantes.

3.6 Hidrotratamento de Lubrificantes e Parafinas

3.6.1 Introdução

O hidrotratamento é um processo de refino com hidrogênio 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, as mono-olefinas e diolefinas. 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-se cada vez mais os teores de enxofre nos derivados, uma vez que os gases de queima deste elemento (SO_2 e SO_3) 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).

Com esta filosofia, a Petrobras instalou unidades de hidrotratamento de diesel e de destilados intermediários (na, RPBC, Replan e Reduc. Na Repar, está sendo construída uma Unidade de hidrodesulfurização para diesel e QAV.

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.

Conforme as condições de operação (temperatura e pressão), pode-se ter um processo de hidroacabamento (hidrogenação branda) ou hidrotratamento propriamente dito (hidrogenação um pouco mais severa).

3.6.2 Catalisadores Empregados

Os catalisadores utilizados em hidrotratamento devem ter características hidrogenantes e não estar contaminados por compostos de enxofre e nitrogênio. As características de craqueamento e saturação devem ser reduzidas ao mínimo, a fim de se obter uma boa seletividade no processo, com um mínimo consumo de hidrogênio.

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. Com o tempo de operação, uma ligeira quantidade de coque deposita-se paulatinamente, fazendo com que a atividade diminua. Com o intuito de se repor a atividade, periodicamente, faz-se a regeneração do catalisador, queimando-se os depósitos de coque com injeção de ar e vapor d'água.

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.

O consumo do catalisador varia normalmente de 0,001 a 0,007 barril de carga, dependendo sobretudo da severidade de operação, da densidade e do teor de metais da carga.

3.6.3 Reações do Processo

As principais reações do processo são as de dessulfurização, porém outras reações podem ocorrer em grau proporcional à severidade da operação. As reações mais típicas são:

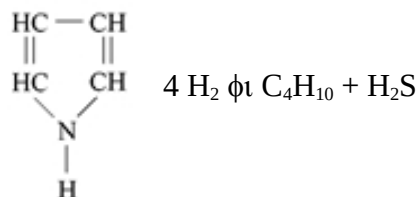
Dessulfurização

a) Mercaptan: $RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$

b) Sulfeto: $RSR + 2 H_2 \rightarrow 2 RH + H_2S$

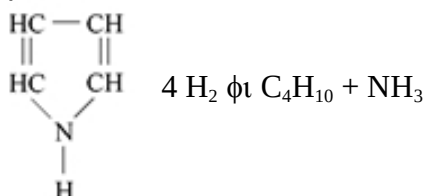
c) Dissulfeto: $RSSR + 3 H_2 \rightarrow 2 RH + 2 H_2S$

d) Compostos Cíclicos:

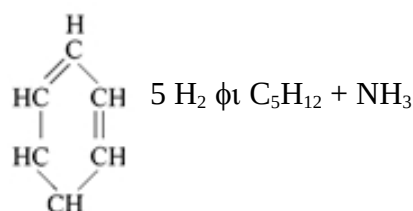


Denitrificação

a) Compostos Cíclicos:

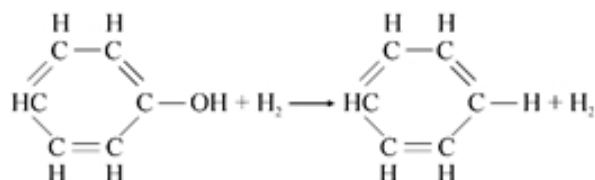


b) Piridina e Derivado:



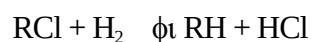
Desoxigenação

Fenóis e derivados:



Desalogenação

Cloretos:



É importante salientar que a remoção de nitrogênio é feita sob condições bem mais severas que a remoção de enxofre. A eficiência da dessulfurização depende sobretudo do tipo de molécula em que está contido o enxofre. Compostos de cadeia aberta e de baixas temperaturas de ebulição são facilmente dessulfurizados, enquanto compostos cíclicos e de altas massas molares necessitam de condições bem mais severas.

Os organometálicos são decompostos no hidrotratamento, depositando metais na superfície do catalisador, que, conforme suas características, pode ou não ser desativado.

A seguir, tem-se uma abordagem do hidrotratamento de óleos lubrificantes básicos. Para os demais derivados, os processos são semelhantes ao que será apresentado, diferindo apenas em pequenos detalhes e condições operacionais.

3.6.4 Hidrotratamento de Lubrificantes

O óleo básico, já des aromatizado e desparafinado anteriormente, necessita de um pequeno tratamento para adequá-lo ao consumo. A presença de compostos de nitrogênio, enxofre e oxigênio, bem como duplas ligações, causa uma rápida deterioração do óleo, com conseqüente alteração de suas propriedades. Além disto, compostos de enxofre tomam o óleo corrosivo. É necessária, então, uma remoção desses compostos, o que é feito por intermédio do hidrotratamento.

O óleo básico, após penetrar na unidade, é aquecido em permutadores, trocando calor com produtos quentes que deixam o processo. Em seguida, um forno cede ao óleo a energia necessária às reações, sob a forma de aumento de temperatura.

À saída do forno, o óleo recebe uma corrente de hidrogênio aquecido, e juntos penetram no reator. Esse é composto de um leito fixo de catalisador à base de CoO-MoO_3 sob g-alumina, depositado em várias camadas, permitindo a promoção das reações.

O efluente do reator, após ser resfriado, sofre um “flash” à alta pressão, e o excesso de hidrogênio é eliminado. O produto líquido é retirado e submetido a um segundo “flash”, desta vez à baixa pressão, durante o qual o gás combustível e impurezas (H_2S e NH_3) são vaporizadas. Numa etapa pos-

terior, o óleo é retificado com vapor d’água, eliminando-se aí os últimos traços de compostos voláteis. Como última etapa, o óleo sofre uma secagem a vácuo, de modo que traços de água não sejam arrastados pelo óleo.

O hidrogênio recuperado no primeiro flash, recebe uma injeção de hidrogênio de reposição (“make-up”), é recomprimido, aquecido, e retorna ao processo. O gás combustível produzido na unidade contém uma quantidade substancial de H_2S , e pode, por isso, ser aproveitado para a produção de enxofre elementar, ou, caso não haja esta possibilidade, ser queimado em fornos e caldeiras da própria refinaria.

Na unidade de hidrotratamento da Reduc, são processados os óleos Spindle, Neutro Leve, Neutro Médio, Neutro Pesado e Bright Stock. Os Óleos de Cilindro (I e II) não são hidrogenados, passando apenas na torre de secagem a vácuo.

As principais variáveis operacionais são temperatura e pressão. As temperaturas usuais de trabalho situam-se entre 280 e 420°C, já a pressão varia entre 10 e 250 kg./cm^2 . O consumo de hidrogênio no processo é normalmente de 200 a 800 $\text{ft}^3/\text{barril}$ de carga, dependendo, sobretudo, das características da fração a ser tratada.

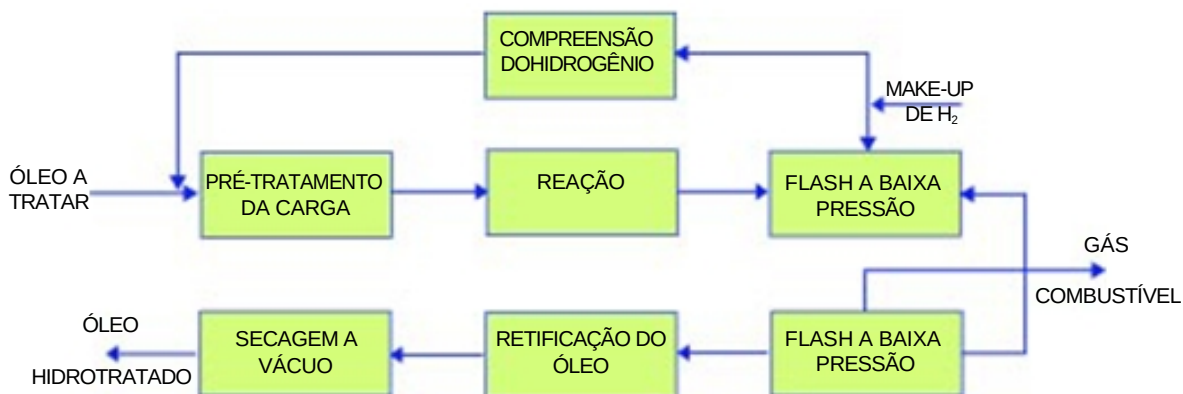
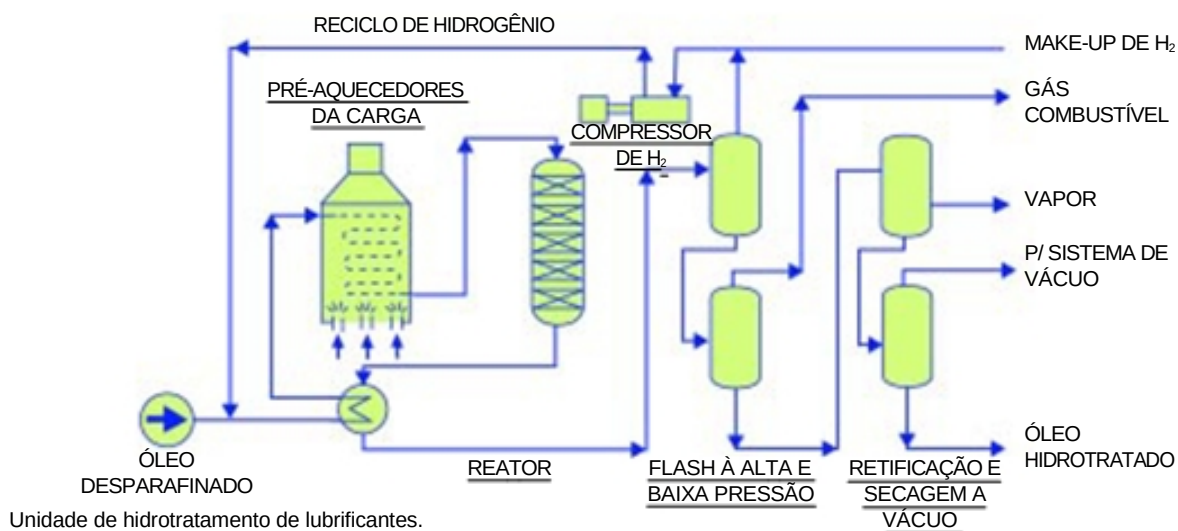


Diagrama esquemático do hidrotratamento de lubrificantes.



Unidade de hidrotratamento de lubrificantes.

Evolução das Propriedades dos Óleos Básicos

ÓLEOS DA U.1510 (Destilados)

Carga da U-1520

	S.P	N.L.	N.M.	N.P.
°API	27,5	24,5	21,6	19,8
FULGOR	182	210	232	249
SSU a 100°F	85	155	350	700
210°F	37,7	45,0	57,5	75,0
FLUIDEZ °C	21	32	37,8	43,3
COR (max) ASTM	1,5	2,5	3	5

ÓLEOS DA U.1240 (Desasfaltados)

Carga da U-1520

	BRs.St.	CILIND.
°API	20,5	19,0
FULGOR °C	307	313
SSU a 210°F	167	315
FLUIDEZ °C	49	49
COR (máx) ASTM	6	-

ÓLEOS DA U.1520 (Refinados)

Carga da U-1530

	S.P.	N.L.	N.M.	N.P.	BRs.St.	Cil.I	Cil.II
°API	34,5	31,0	27,8	27	25,9	24,2	20,5
FULGOR °C	182	210	232	249	307	321,8	307
SSU a 100°F	72,0	125,0	250	380	1700	5200	
210°F	37,0	41,8	50,8	60,5	137	230	167
FLUIDEZ °C	26,7	37,8	43,3	48,9	57,2	60	48,9

ÓLEOS DA U.1530 (Desparafinados)

Carga da U-1540

	S.P.	N.L.	N.M.	N.P.	BRs.St.	Cil.I	Cil.II
°API	33,0	29,8	26,7	26	25,3	23,7	19,7
SSU a 100°F	80	150	325	515	2650	6123	4576
210°F	37,5	43,0	53,5	64,0	155	260	190
I.V (min)	95	95	95	95	95	95	80
FLUIDEZ °C	-9,4	-9,4	-9,4	-9,4	-6,7	1,7	7,2

ÓLEOS DA U.1540 - (Final)

	S.P.	N.L.	N.M.	N.P.	BRs.St.	Cil.I	Cil.II
COR (max) ASTM	1,5	2,0	2,5	3,5	6,0	-	-
SSU a 100°F	80	150	325	515	2650	6123	4396
210°F	37,5	43,0	53,5	64,0	155	260	190
FLUIDEZ °C	-9,4	-9,4	-9,4	-9,4	-6,7	1,7	7,2
I.V (min)	95	95	95	95	95	95	-

3.7 Geração de Hidrogênio

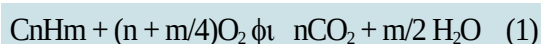
3.7.1 Introdução

O desenvolvimento da indústria de refinação e da petroquímica trouxe consigo novos processos, em que o hidrogênio é largamente utilizado. A indústria petroquímica lança mão de hidrogênio em vários processos, dentre os quais os mais importantes são os de síntese de amônia e metanol.

As modernas refinarias precisam do hidrogênio para processos de hidrotreatamento e de hidrocrackeamento, 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 hidrotreatamento, utilizando o 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 hidrotreatamento e/ou hidrocrackeamento 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 liquefeito e nafta).

O processo de Oxidação Parcial consiste na queima de hidrocarbonetos pesados por uma corrente de oxigênio de alta pureza, porém numa vazão cerca de 30 a 40% da relação estequiométrica ideal. Parte dos hidrocarbonetos são totalmente queimados, segundo a equação abaixo:



Esta reação desenvolve-se rapidamente, até consumir todo o oxigênio fornecido, liberando uma quantidade de energia suficiente para elevar a temperatura da câmara de combustão para cerca de 1300-1500°C. Essa energia serve como fonte de

calor para as reações da segunda etapa do processo, que têm caráter endotérmico. O excesso de combustível que não foi queimado reage com os produtos de combustão inicial, conforme as reações seguintes:

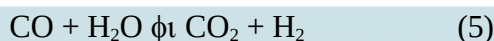


Devido ao tempo de contato entre os reagentes ser bastante rápido, as reações acima não atingem o equilíbrio, permanecendo uma quantidade residual de hidrocarbonetos (metano) e dióxido de carbono no gás produzido. Forma-se também, durante as reações, uma pequena quantidade de carbono puro (cerca de 1 a 3% da carga), que, mais tarde, é eliminado dos gases. As cinzas e os metais pesados presentes na carga acumulam-se na parte inferior da câmara de combustão, e, periodicamente, são removidos do processo.

A Reforma com Vapor (“Steam-reforming”) consiste na reestruturação de moléculas de hidrocarbonetos em presença de vapor d’água e catalisadores, produzindo o chamado gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$), segundo a reação abaixo:



Posteriormente, os gases formados reagem com o excesso de vapor d’água, em presença de outros catalisadores, gerando uma quantidade adicional de hidrogênio, conforme a reação:



Como última etapa, o CO_2 é absorvido em solução de MEA (mono-etanol-amina), gerando-se uma corrente de hidrogênio de elevada pureza. Estas duas últimas etapas são comuns também ao processo de Oxidação Parcial.

Acompanhando a evolução dos dois processos, nota-se que a Reforma com Vapor é utilizada em muito maior escala que a Oxidação Parcial.

A rota para a geração de hidrogênio escolhida pela Petrobras foi a de “Steam-Reforming”, razão pela qual esta será estudada mais detalhadamente. A unidade é composta de três seções principais descritas a seguir.

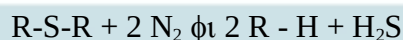
3.7.2 Seção de Pré-Tratamento

Os catalisadores responsáveis pelas reações de reforma são metálicos, geralmente à base de Níquel. Sendo o catalisador bastante caro e bastante

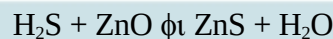
sujeito a envenenamentos, faz-se necessário um pré-tratamento da carga, visando principalmente a remoção de compostos de enxofre e cloro.

A carga para esta unidade normalmente é uma nafta de destilação direta com corte especificado ($130^\circ\text{--}200^\circ\text{C}$), contendo no máximo 300 ppm de cloro. Logo após penetrar na unidade, a nafta recebe uma injeção de hidrogênio e é encaminhada ao forno vaporizador, seguindo para o reator de pré-tratamento. Este reator responsável pela eliminação de enxofre, cloro e metais é constituído de quatro leitos de catalisadores.

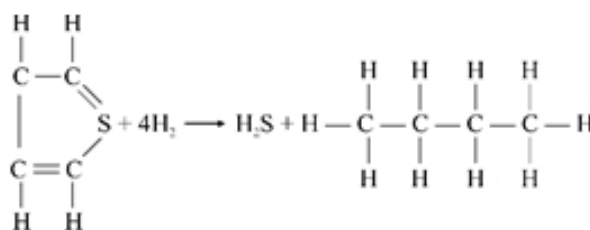
Com a adição de hidrogênio e o aquecimento no forno a cerca de 400°C , os compostos de enxofre lineares, chamados de compostos reativos, são transformados em H_2S , segundo a reação:



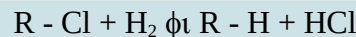
O 1.º leito do reator de pré-tratamento é composto de óxido de zinco (ZnO), que serve como absorvente do enxofre reativo, conforme a reação:



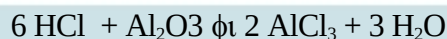
Os compostos cíclicos de enxofre não são atingidos pela reação anterior, sendo conhecidos como enxofre não reativo. Para sua eliminação, faz-se necessária uma hidrogenação em presença de catalisadores, o que ocorre na 2.ª camada (CoO-MoO_3).



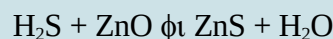
A 3.ª camada é a responsável pela absorção do cloro. Caso ele exista na carga, ao atravessar a 2.ª camada, será transformado em HCl .



O HCl formado é absorvido no terceiro leito, composto de alumina ativada (Al_2O_3).

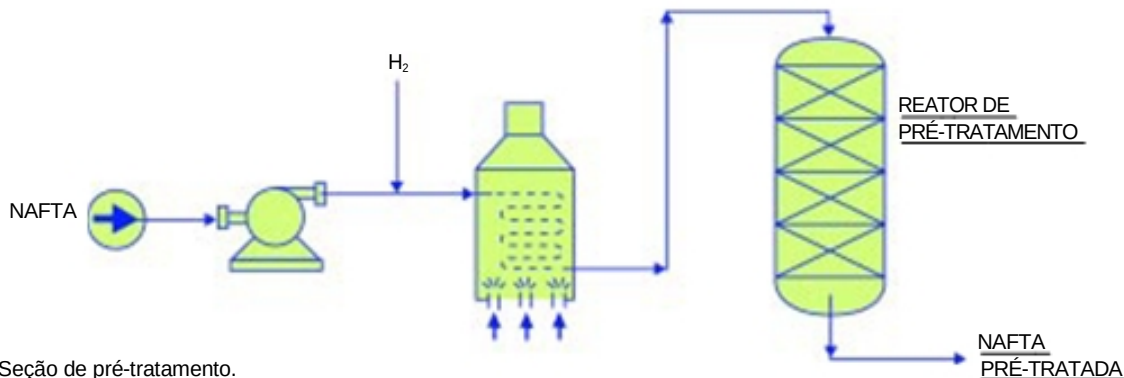


Finalmente, o último leito é constituído de uma nova camada de ZnO , que atua como absorvente de H_2S produzido na 2.ª camada (enxofre não reativo).



O reator de pré-tratamento (dessulfurizador/declorador) tem inventário de catalisadores absorvedores suficiente para no mínimo um ano de operação.

O efluente do pré-tratamento tem um conteúdo de enxofre e cloro menor que 0,5 ppm e pode, assim, ser utilizado para as reações de reformação.

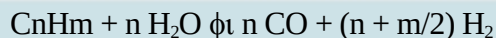


Seção de pré-tratamento.

3.7.3 Seção de Reformação

O efluente do pré-tratamento, a uma temperatura de 380°C, antes de entrar no forno-reformador recebe previamente um volume cinco vezes maior de vapor d'água superaquecido.

A mistura nafta/vapor penetra em vários tubos, no interior dos quais existe um catalisador à base de NiO-K₂O, e a reação seguinte ocorre a uma temperatura em torno de 810°C.

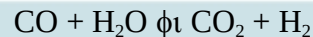


O calor necessário às reações é fornecido através de maçaricos laterais, queimando gás combustível. A alta temperatura dos gases de combustão é aproveitada, gerando-se vapor d'água de alta pressão, utilizado no próprio processo.

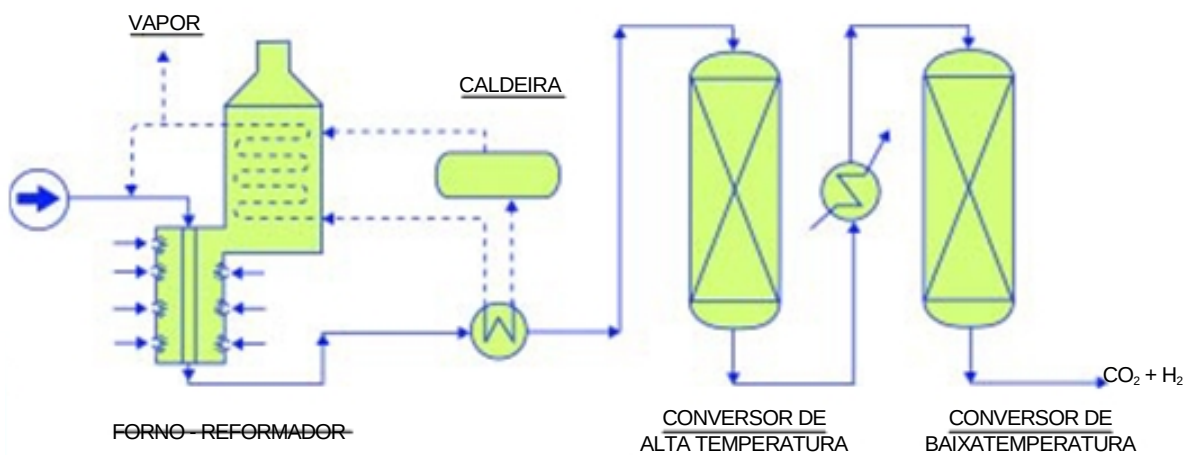
O gás de síntese produzido nos tubos do reformador está à alta temperatura e deve ser res-

friado antes de seguir para os reatores de deslocamento ("Shift-Conversion"). A conversão por deslocamento é realizada de 360° a 400°C no conversor de alta temperatura e de 220° a 230°C no conversor de baixa temperatura. O conteúdo de CO é reduzido de 11% a 2% no conversor de alta e a 0,25% no conversor de baixa.

O primeiro conversor é constituído de camadas do catalisador de óxidos de ferro e cromo (Fe₃O₄ - Cr₂O₃), enquanto o segundo é formado por camadas de catalisador de óxido de cobre e zinco (CuO-ZnO). Em ambos, ocorre a seguinte reação:



O efluente dos reatores é composto principalmente de H₂ e CO₂, necessitando de um tratamento adicional para a remoção do dióxido formado.

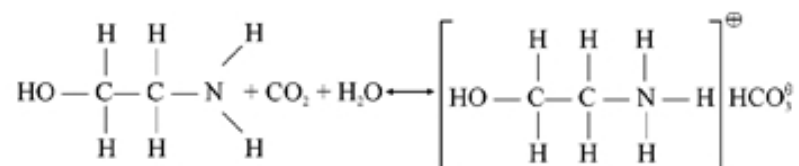


Seção reformação.

3.7.4 Seção de Absorção do CO₂

O gás de processo deve ter eliminado o CO₂, para que se produza hidrogênio de alta pureza. Isto normalmente é feito através de uma solução aquosa de Mono-Etanol-Amina (MEA) ou Di-Etanol-Amina (DEA).

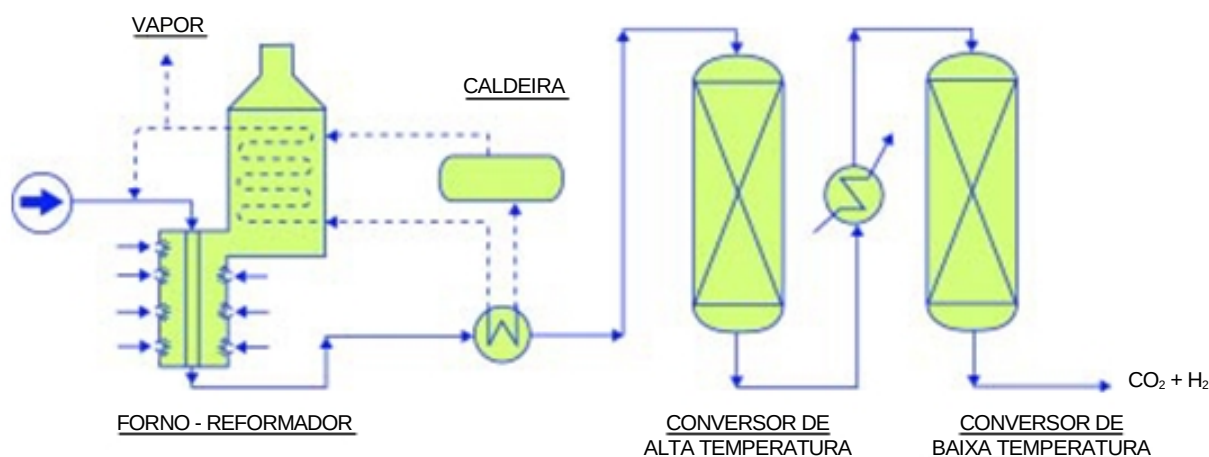
A MEA em temperatura próxima da ambiente combina-se com o CO₂, conforme a reação:



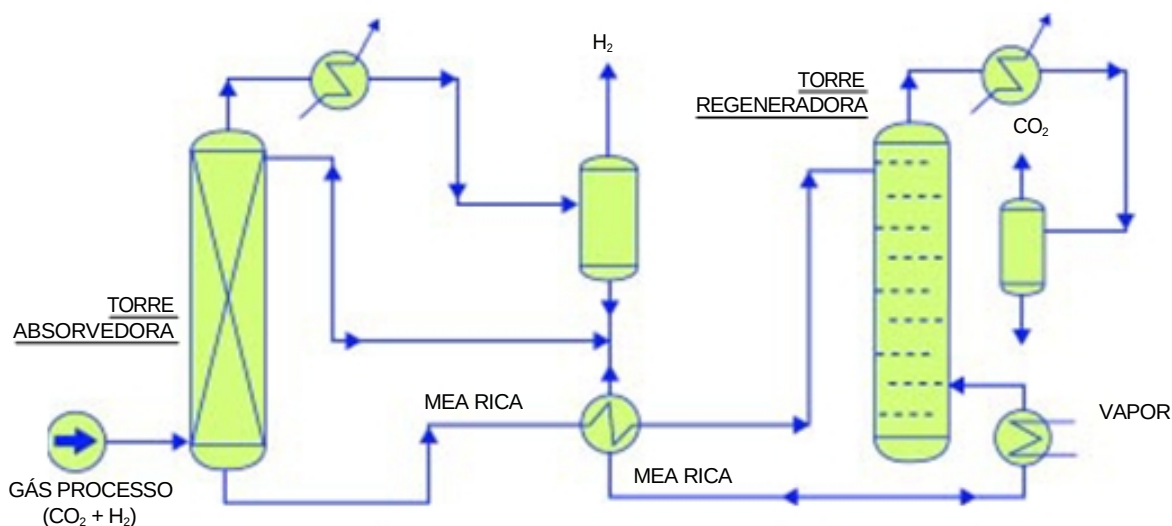
Desse modo, borbulhando o gás de processo em MEA, pode-se obter uma corrente de H₂ de elevada pureza.

A solução gasta de MEA vai para uma torre de regeneração, onde, por aquecimento, o CO₂ é liberado, regenerando a mono-etanol-amina que retorna à torre de absorção. O sistema é idêntico à absorção de H₂S com DEA.

A corrente de hidrogênio produzida no processo normalmente tem uma pureza acima de 95% podendo ser enviada a unidades de hidrotratamento ou hidrocrackeamento.



Seção reformação.



Absorção de CO₂ com MEA



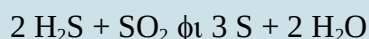
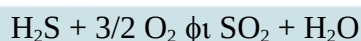
Diagrama esquemático da geração de hidrogênio (Reforma com Vapor).

3.8.1 Introdução

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 Unidade de Recuperação de Enxofre. A URE 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 Claus. É queimando 1/3 do H₂S presente, e o restante reage com o SO₂ formado, conforme as reações a seguir:



Para que a máxima produção de enxofre possa ser obtida, é importante que a vazão de ar necessária à reação (1) seja estequiometricamente controlada. Globalmente, as reações são bastante exotérmicas, e o calor liberado é aproveitado para a geração de vapor d’água de média pressão.

Descrição do Processo

A carga de gás ácido vinda do tratamento DEA chega a URE e é dividida em duas partes:

uma delas, em maior quantidade, segue para uma câmara de combustão, enquanto o restante é direcionado para os queimadores em linha.

Na câmara de combustão, a carga de gás ácido recebe a quantidade de ar requerida para a combustão de 1/3 do H₂S e hidrocarbonetos. O H₂S não convertido e o SO reagem parcialmente, produzindo cerca de 60% do total de enxofre recuperável. A temperatura, no interior da câmara de combustão, pode atingir valores superiores a 1200°C. Convém ressaltar que o enxofre tem, à pressão atmosférica, temperatura de fusão de 119°C, e temperatura de ebulição de 444°C. Assim, no interior da câmara, ele se encontra na fase vapor, em comum com vapor d’água, SO₂ e H₂S gasosa. Esta primeira etapa é responsável pela produção de enxofre por meio de uma conversão térmica.

O gás da câmara principal passa através de uma caldeira recuperadora de calor para ser resfriado, e ao mesmo tempo, gera vapor de média pressão. A temperatura é rebaixada para 300°C, provocando a condensação do enxofre. Este produto vai para um pote de selagem, e daí para o tanque de enxofre.

A parte não condensada deixa a caldeira recuperadora e passa para o 1.º condensador, abaixando a temperatura dos gases para aproximadamente 195°C. O enxofre líquido resultante vai para outro pote de selagem, seguindo para o tanque de enxofre.

O gás remanescente do 1.º condensador é novamente aquecido no 1.º queimador de linha, onde uma parte do H_2S desviada da câmara de combustão é aqui utilizada como combustível, sendo também queimada com deficiência de ar. Os gases efluentes deste primeiro queimador atingem temperaturas de cerca de $230^\circ C$, seguindo diretamente para o primeiro reator.

No primeiro reator, há um leito de catalisador de bauxita ativada (Al_2O_3), convertendo o H_2S e o SO_2 remanescentes em enxofre, por meio catalítico. O gás efluente do primeiro reator, em temperatura próxima a $300^\circ C$, é resfriado no 2.º condensador, ocorrendo mais uma condensação de enxofre, uma vez que a temperatura dos gases é resfriada a $180^\circ C$.

O gás proveniente do 2.º condensador flui para o 2.º queimador de linha, onde sua temperatura é elevada para $220^\circ C$, seguindo para o segundo reator. Em face do menor teor de reagentes, a temperatura chega a aproximadamente $250^\circ C$. As reações (1) e (2) novamente ocorrem, formando um pouco mais de enxofre elementar.

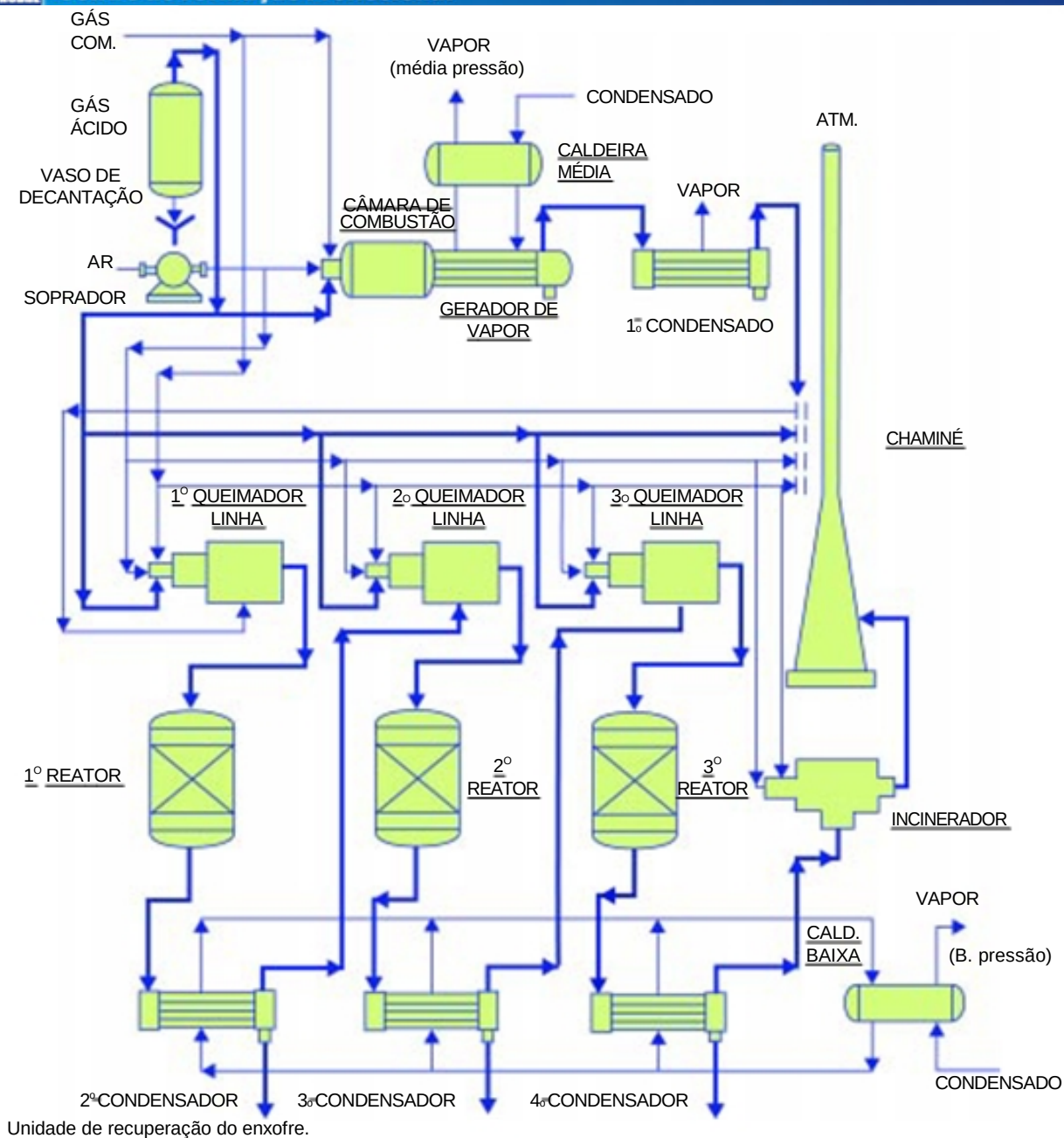
O efluente do segundo reator é resfriado no 3.º condensador, onde ocorre mais uma condensação do enxofre. Este, após passar pelo vaso de selagem, vai para o tanque. Neste equipamento, o líquido condensado e os gases são resfriados a $165^\circ C$.

Os gases desse 3.º condensador vão para o 3.º queimador de linha, onde, pela queima do H_2S , a temperatura chega a $205^\circ C$. Em seguida, os gases vão ao terceiro reator para a repetição das reações do processo Clauss. A temperatura atinge a saída desse vaso a $220^\circ C$.

O gás efluente desse último reator é finalmente resfriado a $160^\circ C$ no 4.º condensador o último da série, causando mais uma liquefação do enxofre. O gás residual que deixa o condensador final vai para um vaso coalescedor, onde se processa a última recuperação. Por fim, este vai para o incinerador, onde é totalmente queimado e transformado em SO_2 . Da base do incinerador, os gases fluem para uma chaminé de grande altura, de onde são lançados na atmosfera.

Todas as correntes de enxofre condensadas passam por potes de selagem e são reunidas, indo para o tanque de enxofre líquido, onde há, evidentemente, um sistema de aquecimento próprio.

A Unidade de Recuperação de Enxofre pode recuperar valores superiores a 93% do H_2S como enxofre líquido, com uma pureza superior a 99,8%. Em algumas unidades, existem apenas dois reatores, ao invés dos três conversores acima descritos. A URE pode ser visualizada esquematicamente por meio da figura a seguir.



Anotações

[illegible]

Processos Especiais

4.1 Extração e Industrialização do Xisto

O interesse pela potencialidade do xisto é antigo. No final do século XVIII, nos Estados Unidos, cerca de 200 instalações extraíam querosene e óleo desta rocha.

No Brasil, a primeira extração aconteceu em 1884, na Bahia. Em 1935, em São Mateus do Sul, uma usina instalada por Roberto Angewitz, mais conhecido como o Perna-de-Pau, chegou a produzir 318 litros de óleo de xisto por dia.

Em 1949, o governo Federal decidiu investigar cientificamente as potencialidades do xisto e a viabilidade econômica de sua industrialização. Um ano mais tarde, foi criada a Comissão de Industrialização do Xisto Betuminoso (CIXB), para estudar a construção de uma usina na cidade de Tremembé, em São Paulo, com capacidade para produzir 10 mil barris diários de óleo de xisto. Com a criação da Petrobras em 1953, o acervo desta Comissão foi incorporado a ela e, em 1957-58, os técnicos da Petrobras desenvolveram um novo processo de transformação de xisto que recebeu o nome de Petrosix. Hoje, este é reconhecido mundialmente como o mais avançado no aproveitamento industrial desse minério.



Roberto Angewitz,
O Perna-de-Pau

Produção diária	
Óleo Combustível	480 t.
Nafta Industrial	90 t.
Gás Combustível	132 t.
Gás Liquefeito	50 t.
Enxofre	80 t.
Calxisto	8.000 t.
Xisto Fino	1.500 t.
Xisto Retornado	6.600 t.
Água de Retortagem	300 m³

O Brasil tem um dos maiores volumes mundiais de xisto: reservas de 1,9 milhões de barris de óleo, 25 milhões de toneladas de gás liquefeito, 68 bilhões de metros cúbicos de gás combustível e 48 milhões de toneladas de enxofre só na formação Irati. Por isto, a Petrobras não poderia deixar de pesquisar esta fonte geradora de hidrocarbonetos, na condição de empresa que tem a responsabilidade constitucional de garantir o abastecimento de petróleo e seus derivados em todo o território brasileiro.

A maior parte do xisto localizado em território nacional pertence à formação Irati, que abrange os Estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul e Goiás. A Petrobras concentrou suas operações na jazida de São Mateus do Sul, onde o minério é encontrado em duas camadas: a camada superior de xisto com 6,4 metros de espessura e teor de óleo de 6,4%, e a camada inferior com 3,2 metros de espessura e teor de óleo de 9,1%.

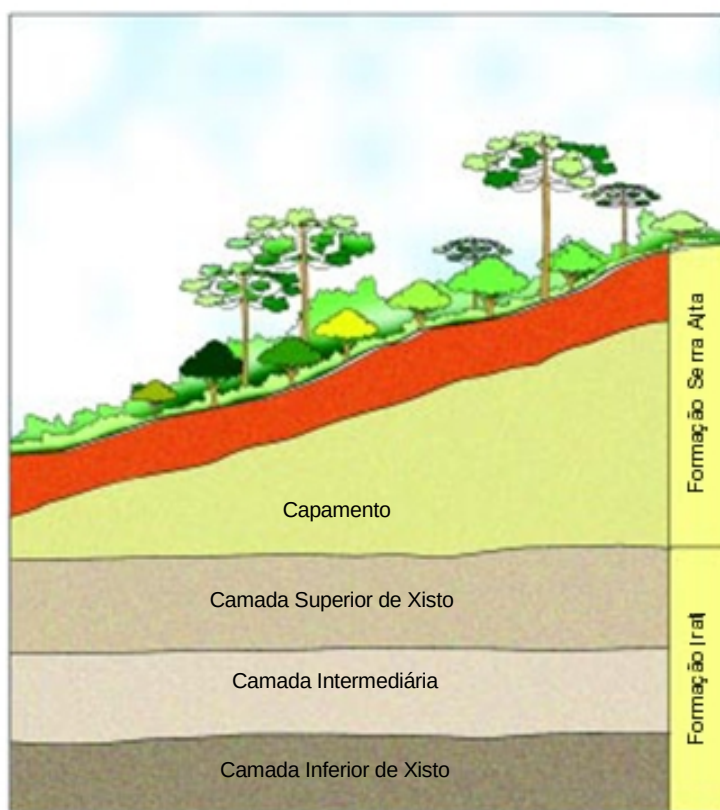
Em 1972, entrou em operação a Usina Protótipo do Irati (UPI), que comprovou a viabilidade técnica do processo Petrosix, testou equipamentos e levantou dados básicos para projetos de usinas industriais.

O processo de consolidação da tecnologia Petrosix completou-se em dezembro de 1991, quando entrou em operação o Módulo Industrial (MI), em plena escala. Hoje, a UN-SIX processa diariamente 7.800 toneladas de xisto

betuminoso, que geram 3.870 barris de óleo de xisto, 120 toneladas de gás combustível, 45 toneladas de gás liquefeito de xisto e 75 toneladas de enxofre.



Ocorrência de Xisto no Brasil

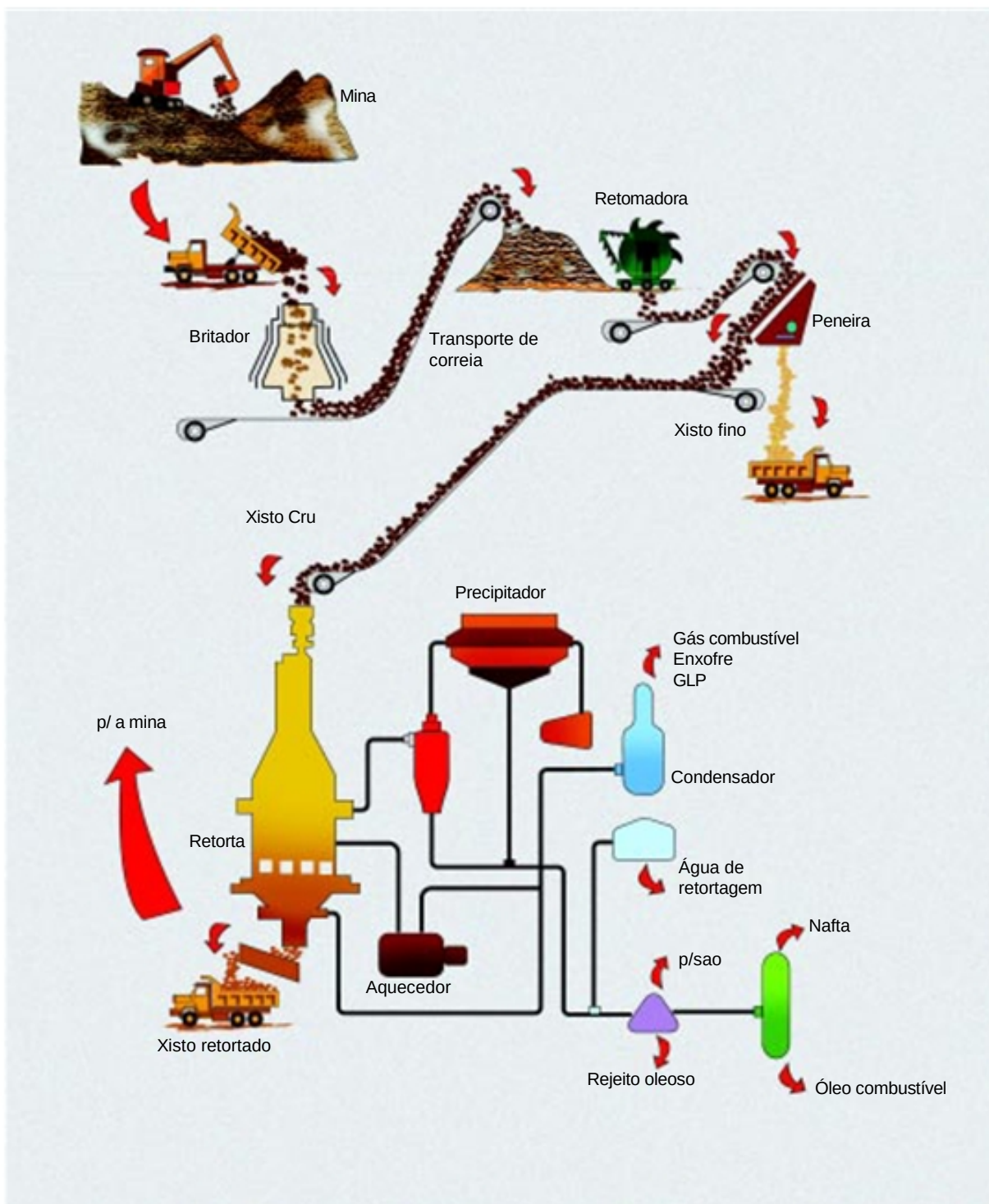


Formação Itati

O processo Petrosix

A principal característica da tecnologia desenvolvida pela Petrobras é a simplicidade operacional.

Depois de minerado a céu aberto, o xisto vai para um britador, que reduz as pedras a tamanhos que variam de 6 a 70 milímetros. Então, estas pedras são levadas a uma retorta, onde são pirolisadas (cozidas) a uma temperatura de aproximadamente 500°C, de forma a liberar a matéria orgânica que contém sob a forma de óleo e gás.



O calor para a pirólise é fornecido por uma corrente gasosa de elevada temperatura, que entra na zona de retortagem e se mistura com uma segunda corrente, injetada pela base da retorta, para recuperar o calor do xisto já retornado.

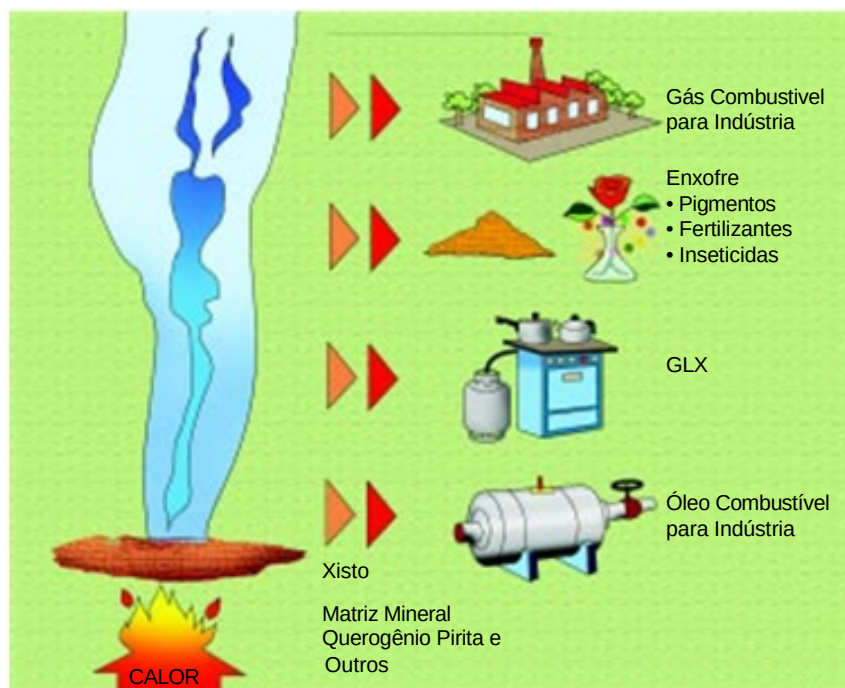
Nas zonas de aquecimento e secagem, a massa gasosa ascendente cede calor ao xisto e se resfria, resultando na condensação dos vapores de óleo sob a forma de gotículas, transportadas para fora da retorta pelos gases. Estes, com as gotículas de óleo passam por dois outros equipamentos (ciclone e precipitador eletrostático), onde são coletados o óleo pesado e as partículas sólidas arrastadas na etapa anterior.

O gás limpo de neblina de óleo (ou seja, das gotículas de óleo pesado condensadas durante a retortagem) passa por um compressor

e se divide em três correntes: uma retorna para o fundo da retorta, outra também volta à retorta após ser aquecida em um forno, e a terceira, denominada gás produto, vai para um condensador onde o óleo leve é recuperado. Depois de retirado o óleo leve, o gás é encaminhado à unidade de tratamento de gás para a produção de gás combustível de xisto e para a recuperação do GLX (gás liquefeito de xisto), mais conhecido como gás de cozinha, e do enxofre.

O óleo produzido é vendido diretamente para as indústrias e também é enviado para a Repar. A nafta é toda processada pela Refinaria, produzindo gasolina. O GLX e o enxofre são vendidos diretamente para terceiros.

Terminado o processo de retirada do óleo e gás da rocha, o xisto, agora dito “retornado”, é devolvido à área minerada que será reabilitada.



Pirólise do Xisto.



O Xisto que vai para a retorta



O Xisto que sai da retorta



Simplicidade operacional

Referências Bibliográficas

Anotações

ABADIE, E. Parafinas. (*)

ABADIE, E. Petróleo e seus derivados. (*)

BRAGA, L. C. Reforma catalítica e extração
de aromáticos. (*)FRAH, M. A. Processos de produção de
lubrificantes básicos. (*)FARAH, M. A. Processos de tratamento de
derivados. (*)FIGUEIREDO, A. M. P. Ensaio e
Especificações do petróleo. (*)FIGUEIREDO, A. M. P. Hidrogenação
catalítica. (*)

GARCIA, R. Coqueamento retardado. (*)

HOBSON, G. D.; POHL, W. Modern
Petroleum Technology.ÍNDIO DO BRASIL, N. Processos
Tecnológicos. (*)KALICHEVSKY, V. A.; KOBE, R. A.
Petroleum Refining With ChemicalsManuais de operação das diversas unidades de
processamento da Petrobras.NELSON, W. L. Petroleum Refinery
Engineering.PERRONE, R. C. Introdução à refinação de
petróleo.SANTANA, P. R. Craqueamento catalítico.
(*)WUTHIER, P. Le Pétrole: Raffinage et Génie
Chimique.www.six.petrobras.com.br(*) Apostilas distribuídas nos diversos cursos de ex-
tensão universitária para engenheiros.

(PETROBRAS/SEREC/CEN-SUD)

[illegible]