

# Propriedades do gás natural

Valores de aquecimento do metano e de hidrocarbonetos mais pesados presentes no gás natural

Hydrocarbon	Formula	Heating value Btu/ft <sup>3</sup>
Methane	CH <sub>4</sub>	1,009
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,800
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2,300
Isobutane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3,253
n-Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3,262
Isopentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	4,000
n-Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	4,010
n-Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	4,750
n-Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	5,502



Redução de 900 Btu/ft<sup>3</sup> com 10% N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>

# Composição do petróleo

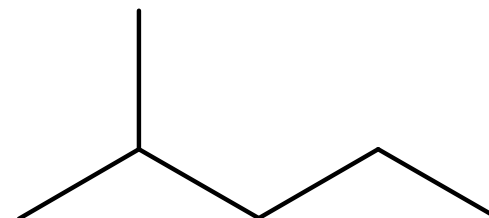
Mistura composta dos seguintes grupos:

- Compostos hidrocarbonetos
- Compostos não hidrocarbonetos
- Compostos organometálicos e sais inorgânicos (compostos metálicos)

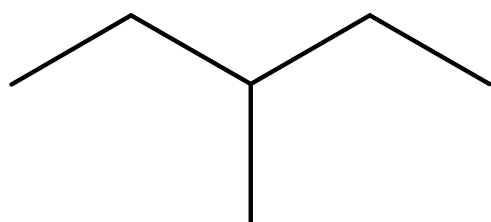
# Principais hidrocarbonetos



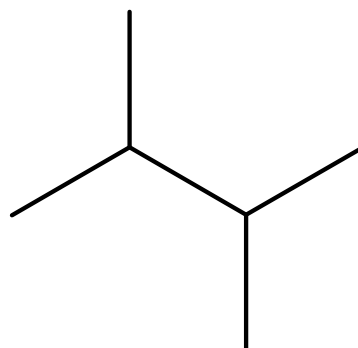
n-Hexano



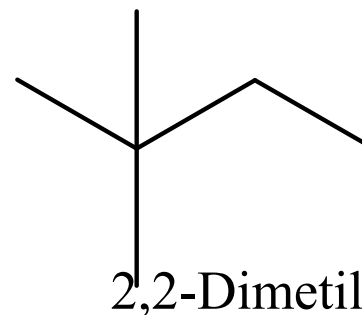
2-Metil-pentano  
(Isohexano)



3-Metil-pentano



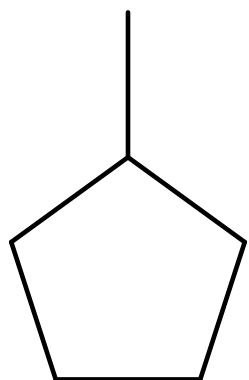
2,3-Dimetil-butano



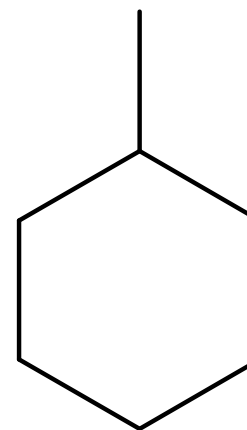
2,2-Dimetil-butano

# Principais hidrocarbonetos

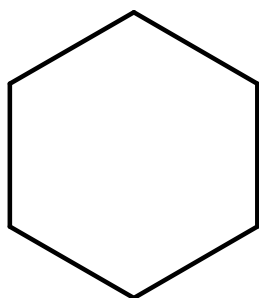
## Ciclo-parafinas (naftenos)



Metil-ciclo-pentano



Metil-ciclo-hexano



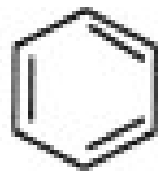
Ciclo-hexano

Benzeno

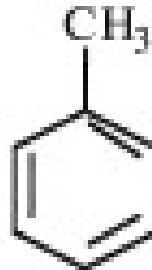
Tolueno

# Principais hidrocarbonetos

BTX



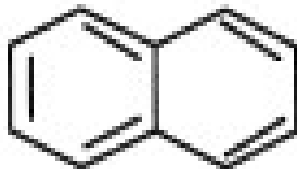
Benzene



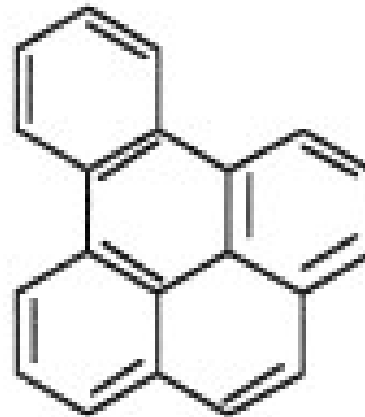
Toluene



p-Xylene



Naphthalene



1,2-Benzopyrene



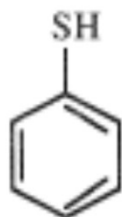
Tetralin

# Principais não-hidrocarbonetos

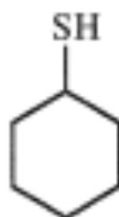
## Acidic Sulfur Compounds



Methyl mercaptan



Phenyl mercaptan



Cyclohexylthiol

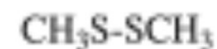
Muitos possuem baixa estabilidade térmica -  $\text{H}_2\text{S}$  ↑ **durante o processamento**

Indesejáveis!

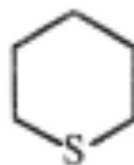
## Non-acidic Sulfur Compounds



Dimethyl sulfide



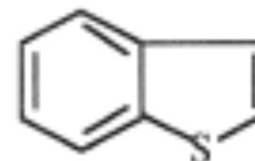
Dimethyldisulfide



Thiocyclohexane



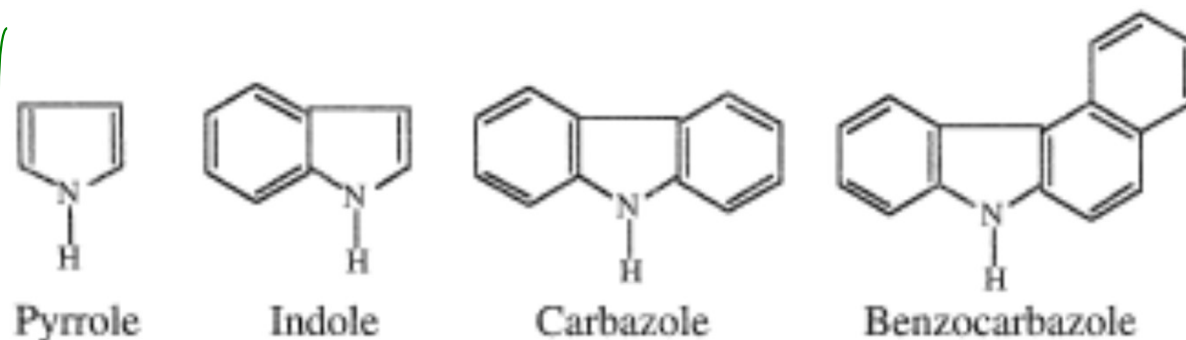
Thiophene



Benzothiophene

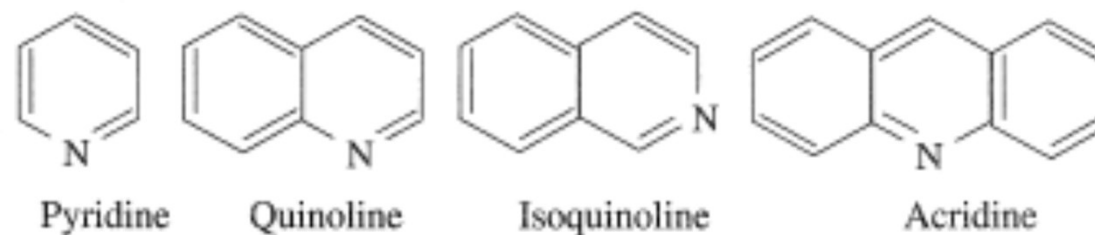
# Principais não-hidrocarbonetos

## Non-Basic Nitrogen Compounds



Venenos p/  
catalisadores

## Basic Nitrogen Compounds



Durante processo  
de hidrotratamento



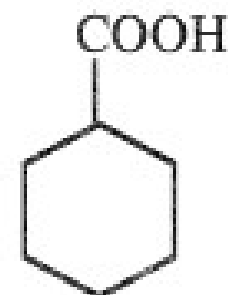
# Principais não-hidrocarbonetos

## Acidic Oxygen Compounds

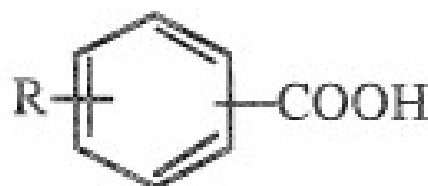
**Não são venenos para os catalisadores no processamento do petróleo**



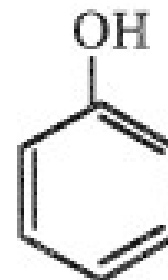
Aliphatic carboxylic acid



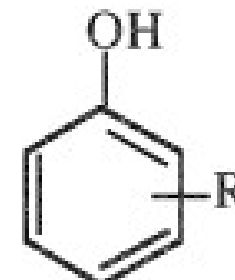
Cyclohexanecarboxylic acid



Aromatic acids



Phenol



Cresylic acid



# Principais não-hidrocarbonetos

## Non-Acidic Oxygen Compounds



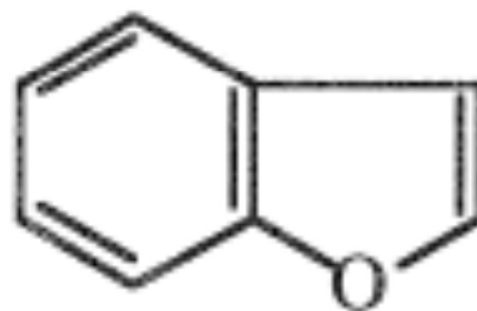
Esters



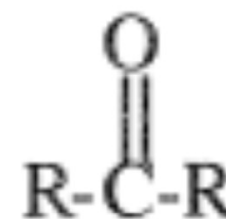
Furan



Amides



Benzofuran



Ketone

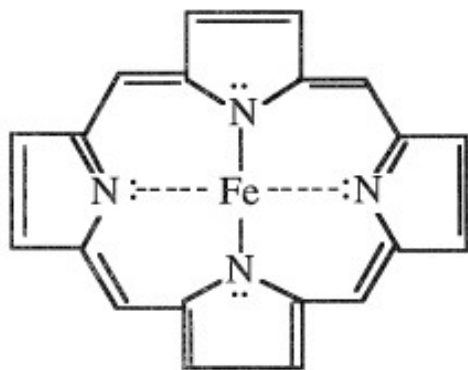
# Compostos organometálicos e sais inorgânicos (compostos metálicos)

Alguns dos metais mais abundantes: Na, Ca, Mg, Al, Fe, V e Ni

NaCl, MgCl<sub>2</sub>

Forma HCl durante  
processamento: **corrosão!!!**

Porfirinas



Comum: Ni e V

Ca e Mg

Pode formar sal ou sabão com  
ácidos carboxílicos

Agem como emulsificantes:  
**indesejável!**

# Classificação de petróleo

- Parafínicos – a quantidade de parafínicos é alta quando comparada com aromáticos e naftênicos
- Naftênicos - a quantidade de naftênicos e aromáticos é alta quando comparada com parafínicos
- Asfálticos – contém relativamente uma grande quantidade de compostos aromáticos polinucleares, uma alta quantidade de asfaltenos e uma relativamente menor quantidade de parafinas

# Análises típicas de alguns petróleos

	Arab Extra Light*	Alameen Egypt	Arab Heavy	Bakr-9 Egypt
Gravity, °API	38.5	33.4	28.0	20.9
Carbon residue (wt %)	2.0	5.1	6.8	11.7
Sulfur content (wt %)	1.1	0.86	2.8	3.8
Nitrogen content (wt %)	0.04	0.12	0.15	—
Ash content (wt %)	0.002	0.004	0.012	0.04
Iron (ppm)	0.4	0.0	1.0	—
Nickel (ppm)	0.6	0.0	9.0	108
Vanadium (ppm)	2.2	15	40.0	150
Pour point (°F)	≈Zero	35	-11.0	55
Paraffin wax content (wt %)	—	3.3	—	—

\* Ali, M. F et al., *Hydrocarbon Processing*, Vol. 64, No. 2, 1985 p. 83.

American Petroleum Institute  
°API

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d^{60^{\circ}/60^{\circ}F}} - 131,5$$

Densidade do óleo/densidade  
da água medidos a 60°F

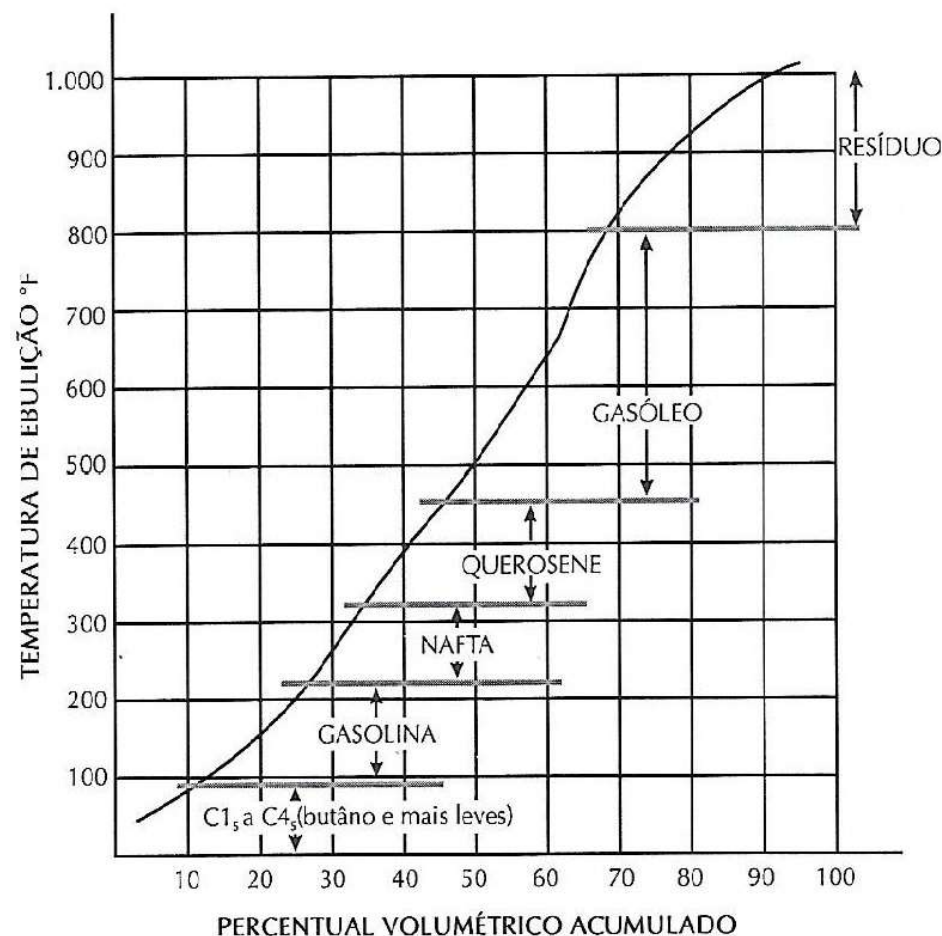
## **Grau API do American Petroleum Institute (°API)**

- Forma de expressar a densidade relativa de um óleo ou derivado. A escala API, medida em graus, varia inversamente à densidade relativa, isto é, quanto maior a densidade relativa, menor o grau API. **O grau API é maior quando o petróleo é mais leve.** Petróleos com grau API maior que 30 são considerados leves; entre 22 e 30 graus API, são médios; abaixo de 22 graus API, são pesados; com grau API igual ou inferior a 10, são petróleos extrapesados. **Quanto maior o grau API, maior o valor do petróleo no mercado.**

## **Pour Point ou Fluidéz**

É a temperatura abaixo da qual o óleo não fluirá. Resultado da formação de uma estrutura microcristalina que amplia a viscosidade e tensão superficial do produto. Tensão superficial geralmente varia entre 32°C a -57 °C; óleos leves e menos viscosos, apresentam ponto de pureza mais baixos.

# Curva de destilação de petróleo



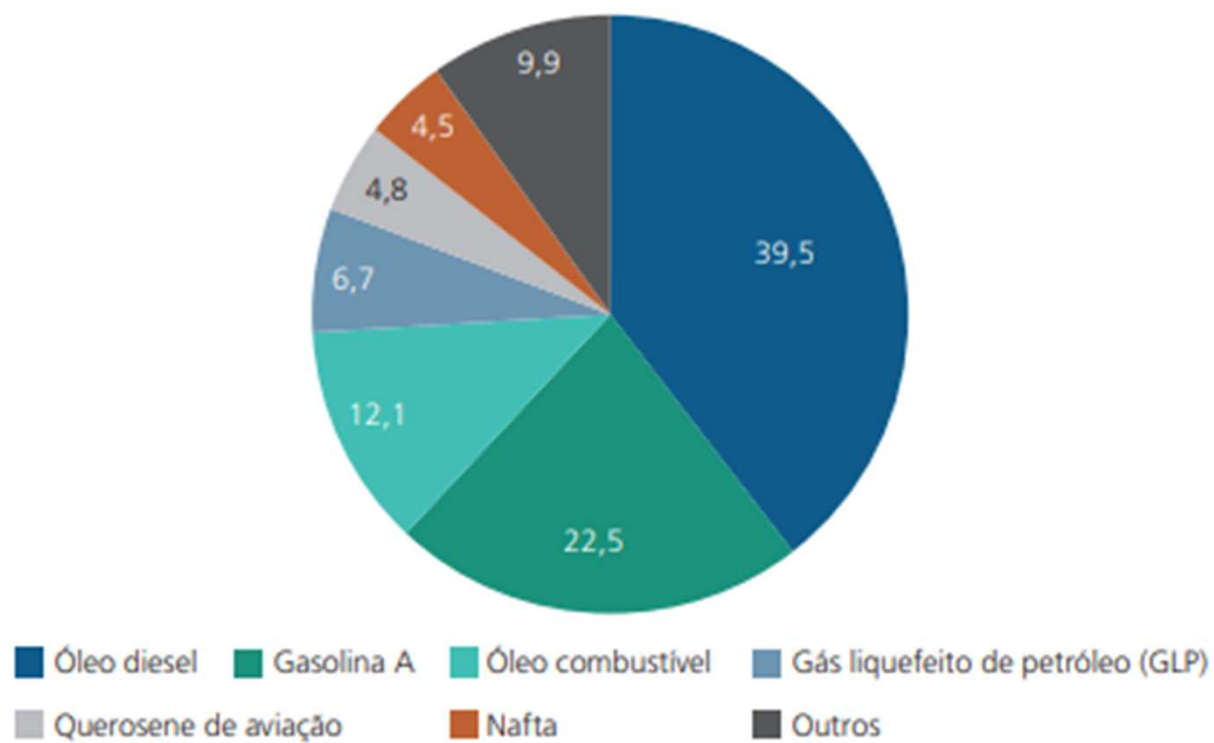
Fonte: Szklo, A.S. – Fundamentos do Refino do Petróleo, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2005, Pág. 9

# Processamento de petróleo e produção de hidrocarbonetos intermediários

## Faixas de ponto de ebulição aproximadas para petróleos (ASTM)

Fractions	Bolling range	
	°F	°C
Light naphtha	85–210	30–99
Heavy naphtha	190–400	88–204
Kerosine	340–520	171–271
Atmospheric gas oil	540–820	288–438
Vacuum gas oil	750–1,050	399–566
Vacuum residue	1,000+	538+

**Gráfico 2 | Participação em volume dos seis derivados mais produzidos no período de 2010 a 2017 (%)**

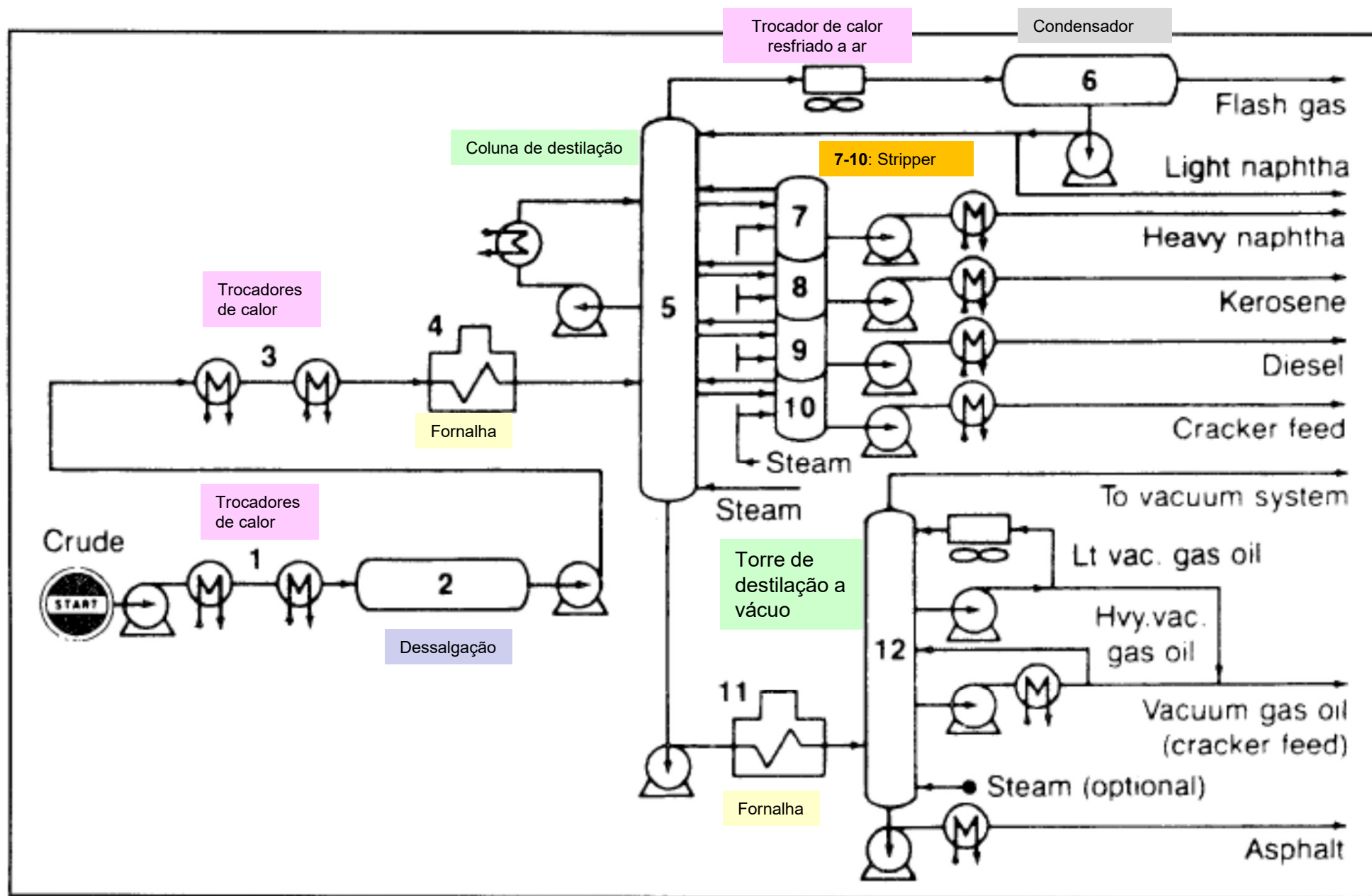


Fonte: Elaboração própria, com base em ANP (2018).

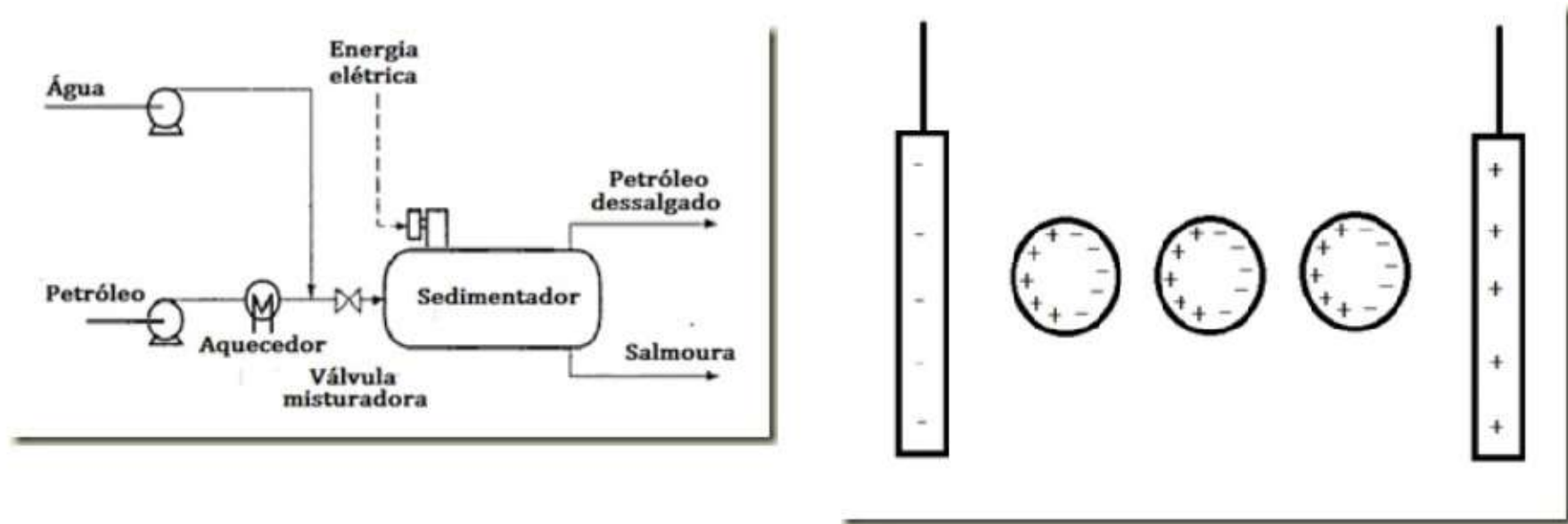
Óleo diesel	39,5	62
Gasolina	22,5	
Óleo combustível	12,1	
Gás liquefeito de petróleo (GLP)	6,7	
Querosene de aviação	4,8	
<b>Total</b>	<b>85,6</b>	



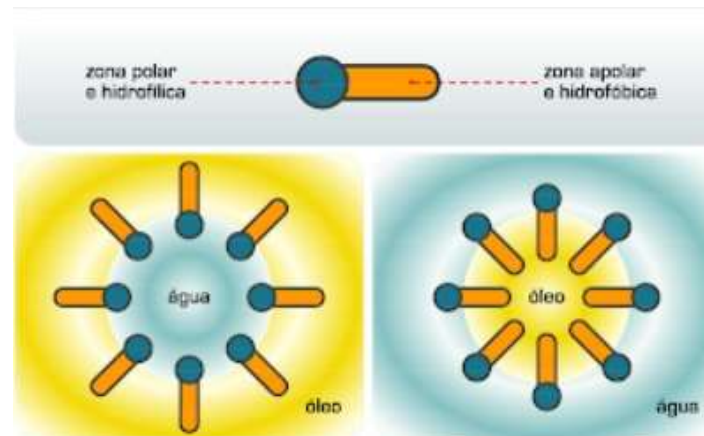
# Fluxograma de unidades de destilação à pressão atmosférica e à vácuo



# Dessalgação do petróleo



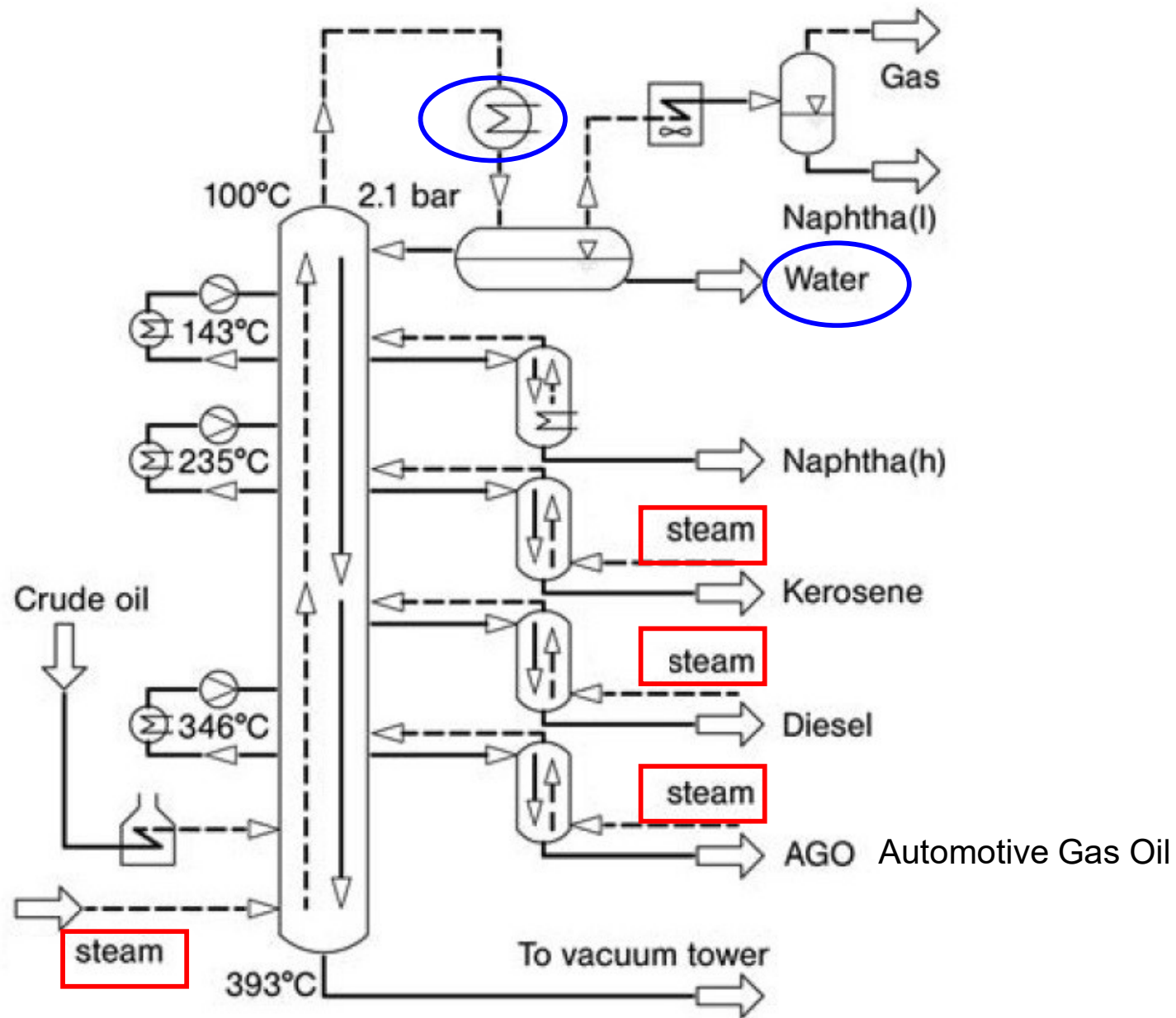
Fonte: <http://carlosedison.blogspot.com/2010/01/ref-001-dessalgacao-do-petroleo.html>



Fonte: <http://umaquimicairresistivel.blogspot.com/2011/05/cremes-e-locoes.html>

# Unidade de dessalgação de petróleo





# Destilação Atmosférica

- Temperatura de entrada na torre de destilação -  $\sim 320^{\circ}\text{C}$
- N<sup>o</sup> de pratos: normalmente 30-50
- Eficiência da separação: n<sup>o</sup> pratos teóricos e a razão de refluxo
- $\uparrow\uparrow$  razão refluxo  $\uparrow\uparrow$  separação da mistura

# Destilação à vácuo

- Evitar o craqueamento de hidrocarbonetos de cadeia longa presentes na carga
- Atmosfera de vapor superaquecido
- Faixa de temperatura: 400-440°C
- Pressão: 25-40mmHg
- Tamanho da torre (diâmetro) na destilação à vácuo ↑ volume vapor/carga ↑



# Destilação à vácuo



Processos de absorção – remoção de  $\text{H}_2\text{S}$

Processos de adsorção –  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
peneira molecular

- Remoção de n-parafinas a partir de naftas  
– peneira molecular 5Å → não são  
adsorvidas parafinas ramificadas e  
aromáticos



- Regeneração – Uso de outro solvente ou  
com calor



# EXTRAÇÃO COM SOLVENTE

- Solventes líquidos – remoção do desejável ou do indesejável
- Ex. Etileno glicol – maior afinidade por compostos aromáticos (remoção a partir de carga reformadas)
- Outros ex.  $\text{SO}_2$  líquido; sulfolane
- Sulfolane – produz aromáticos de alta pureza (BTX)