

Propriedades do gás natural

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

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



Redução de 900 Btu/ft³ com 10% N₂ e CO₂

Composição do petróleo

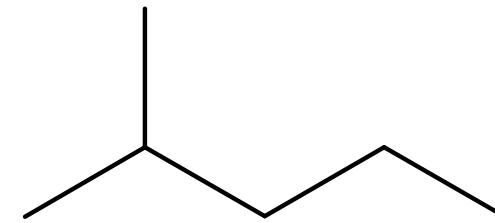
Mistura composta dos seguintes grupos:

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

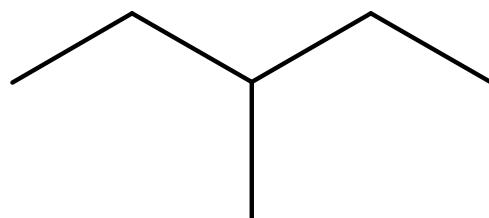
Principais hidrocarbonetos



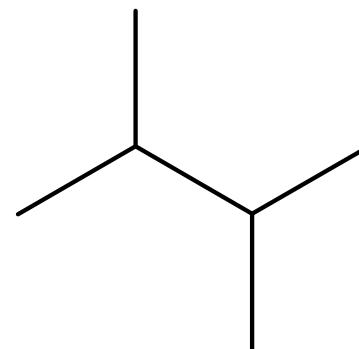
n-Hexano



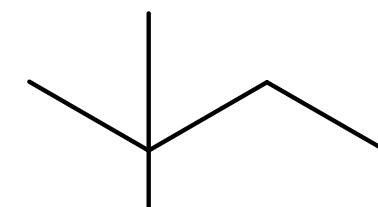
2-Metil-pentano
(Isohexano)



3-Metil-pentano

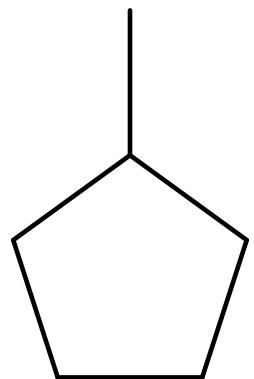


2,3-Dimetil-butano



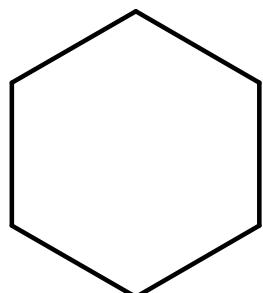
2,2-Dimetil-butano

Principais hidrocarbonetos



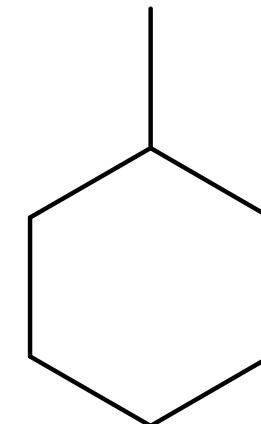
Metil-ciclo-pentano

Ciclo-parafinas (naftenos)



Ciclo-hexano

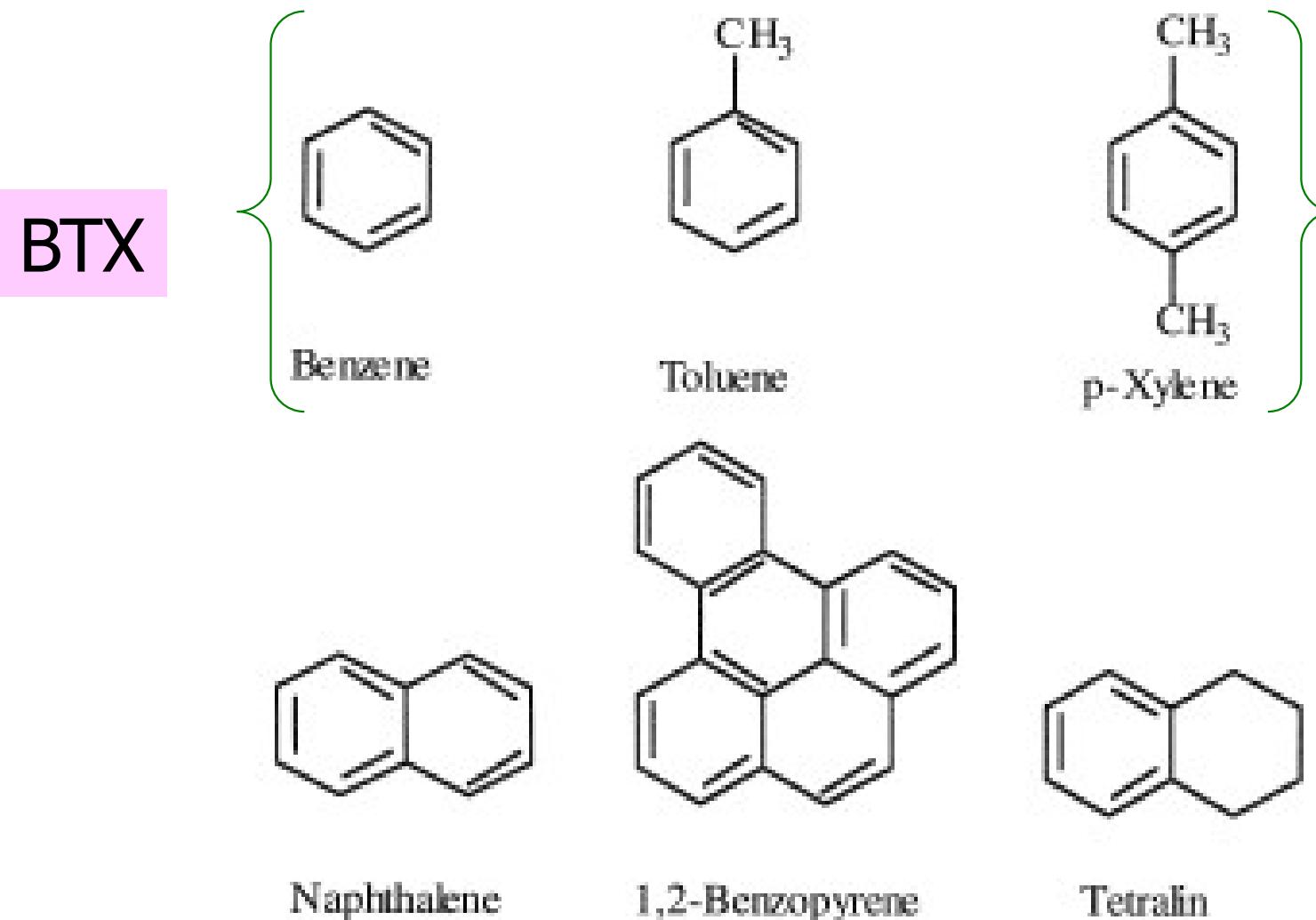
Benzeno



Metil-ciclo-hexano

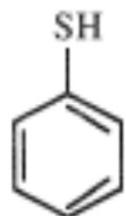
Tolueno

Principais hidrocarbonetos

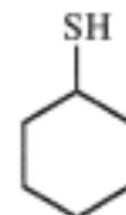


Principais não-hidrocarbonetos

Acidic Sulfur Compounds



Methyl mercaptan



Phenyl mercaptan

Cyclohexylthiol

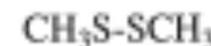
Muitos possuem baixa estabilidade térmica -
 $\text{H}_2\text{S} \uparrow$ durante o processamento

Indesejáveis!

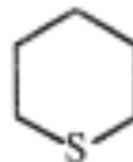
Non-acidic Sulfur Compounds



Dimethyl sulfide



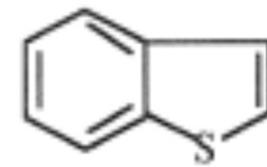
Dimethyldisulfide



Thiocyclohexane



Thiophene



Benzothiophene

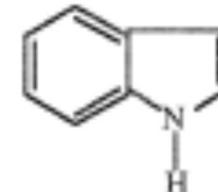
Principais não-hidrocarbonetos

Venenos p/
catalisadores

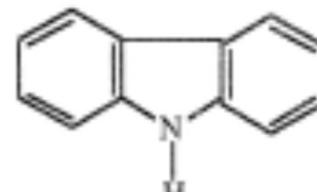
Non-Basic Nitrogen Compounds



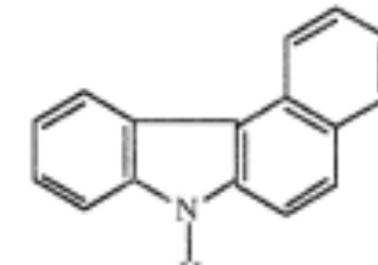
Pyrrole



Indole

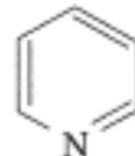


Carbazole

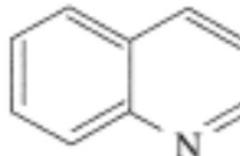


Benzocarbazole

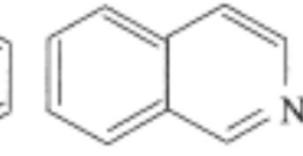
Basic Nitrogen Compounds



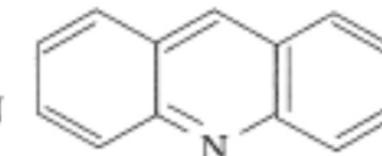
Pyridine



Quinoline



Isoquinoline



Acridine

Durante processo
de hidrotratamento



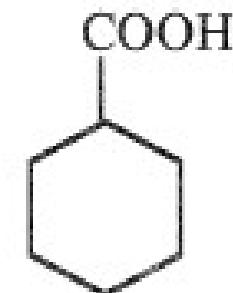
Principais não-hidrocarbonetos

Acidic Oxygen Compounds

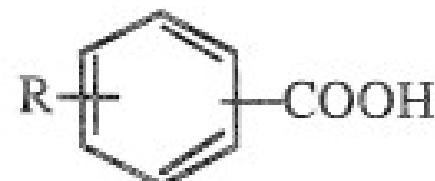
Não são venenos para os catalisadores no processamento do petróleo



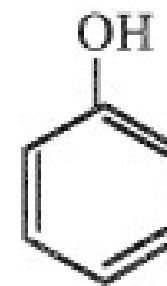
An aliphatic carboxylic acid



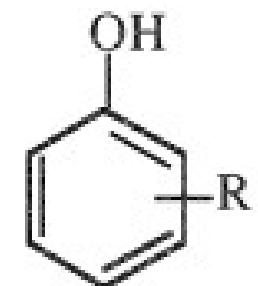
Cyclohexane carboxylic acid



Aromatic acids



Phenol



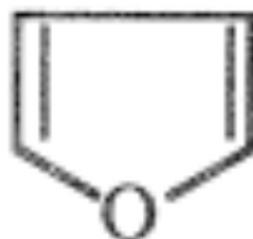
Cresylic acid

Principais não-hidrocarbonetos

Non-Acidic Oxygen Compounds

R-COOR'

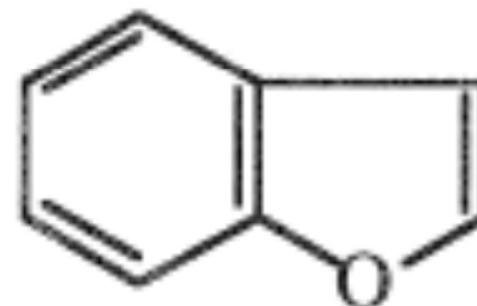
Esters



Furan

R-CONHR'

Amides



Benzofuran

R-C(=O)-R

Ketone

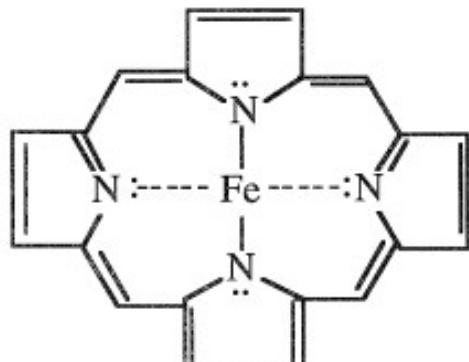
Compostos organometálicos e sais inorgânicos (compostos metálicos)

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

NaCl, MgCl₂

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

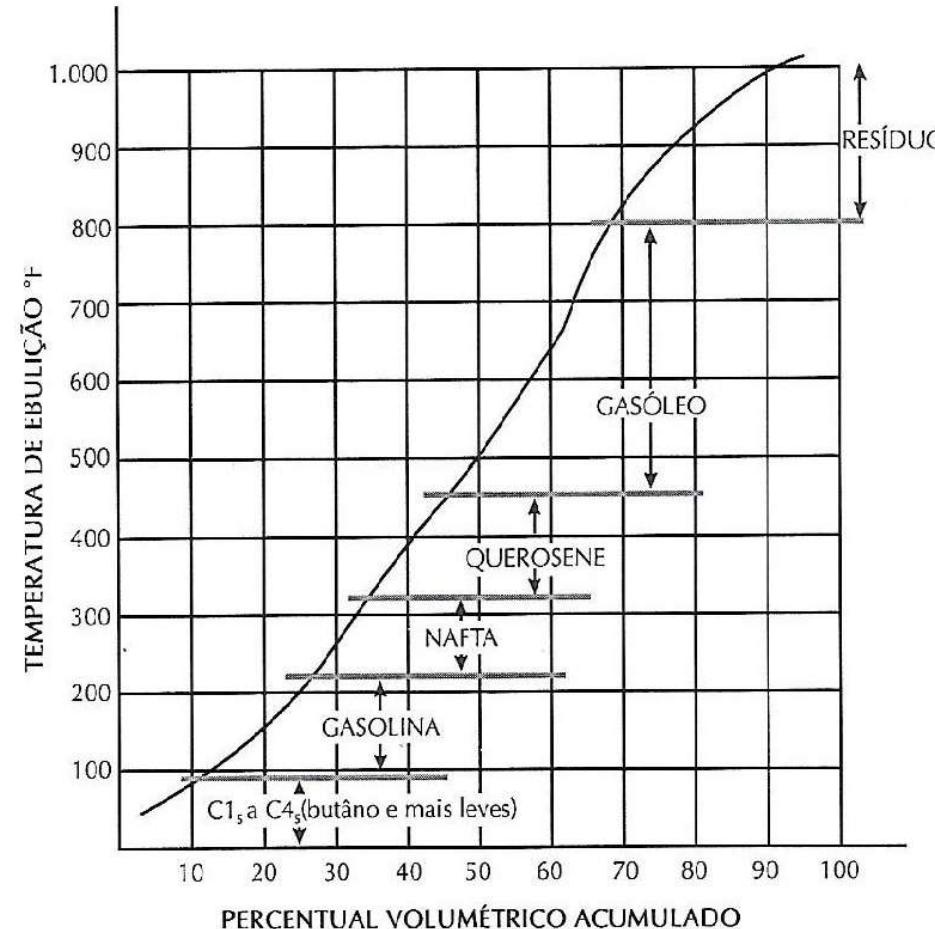
Grau API do American Petroleum Institute (^oAPI)

- 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 Fluidez

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



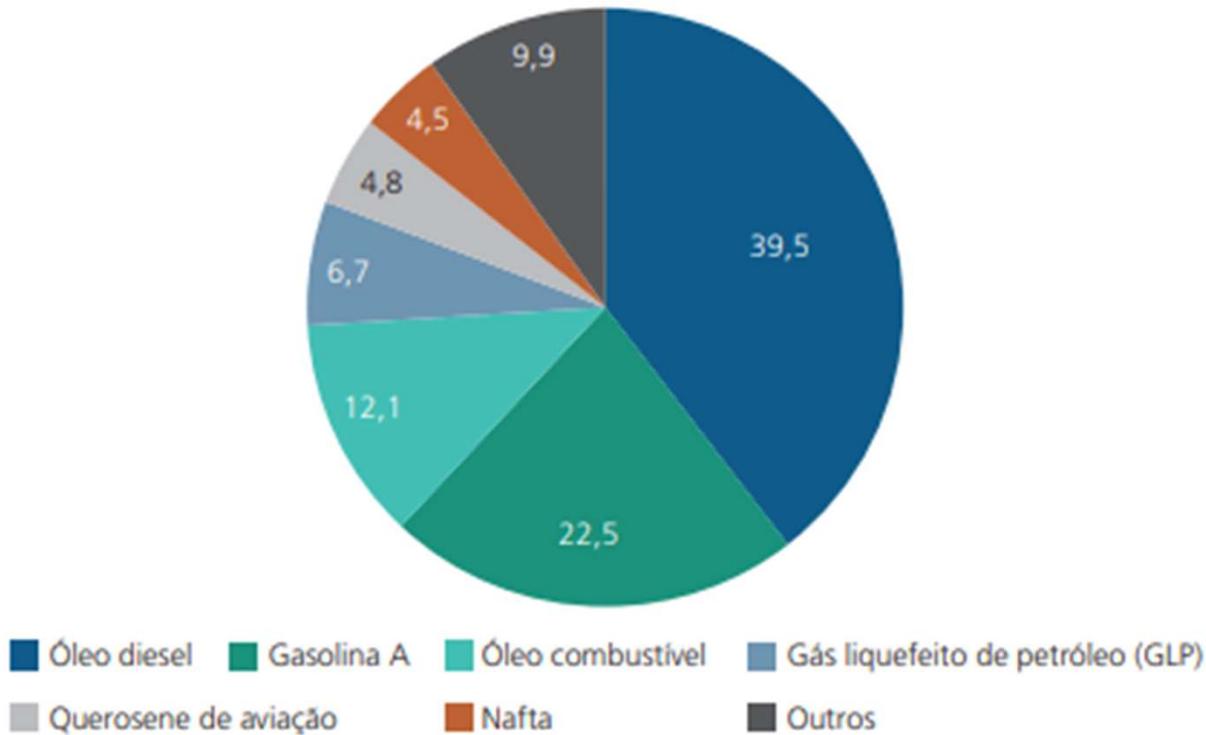
Fonte: Szklo, A.S. – Fundamentos do Refino do Petróleo, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2005, Pág. 9

Processamento de petróleo e produção de hidrocarbonetos intermediários

Faixas de ponto de ebulação aproximadas para petróleos (ASTM)

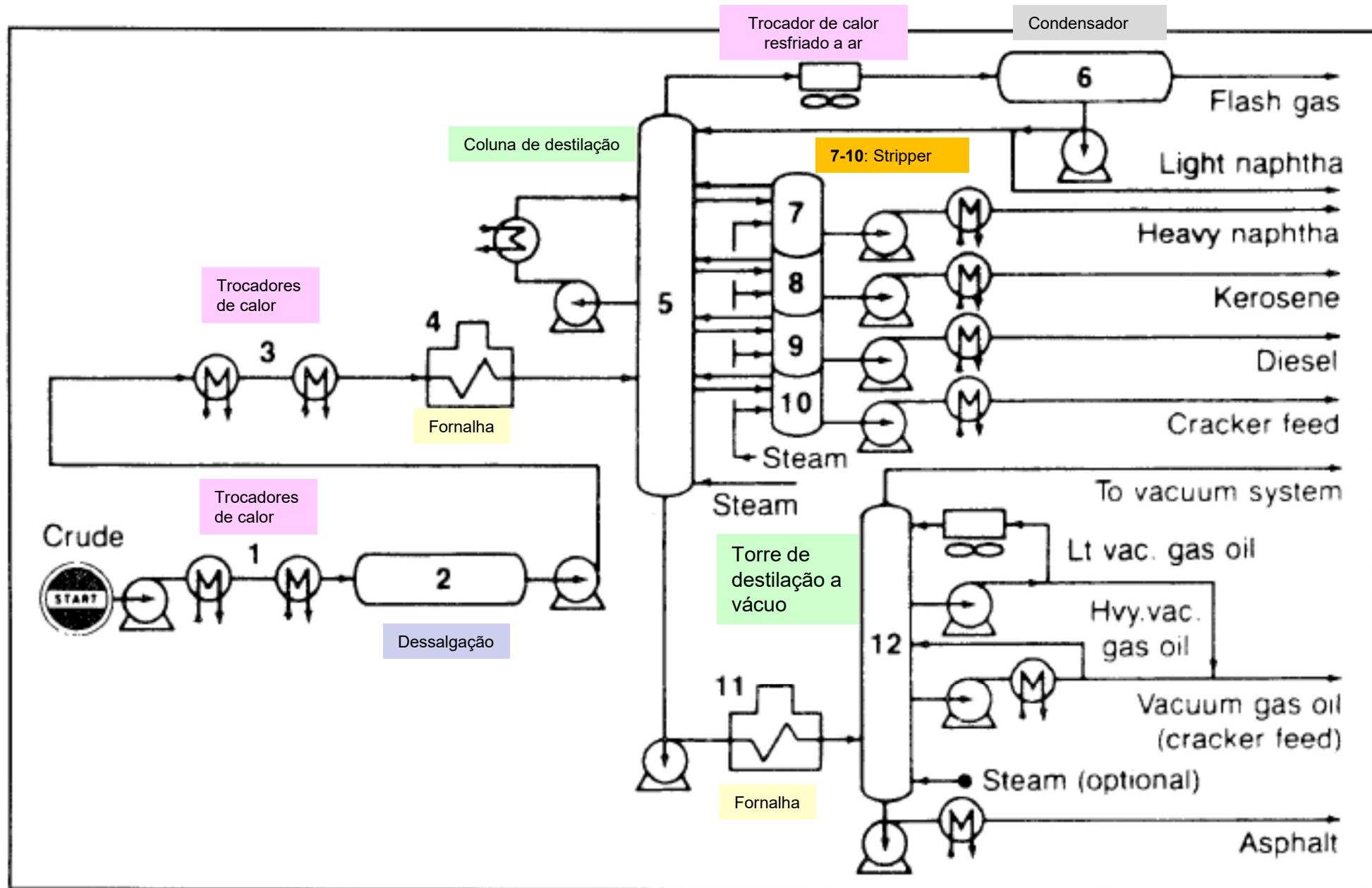
Fractions	Boiling range	
	°F	°C
Light naphtha	85–210	30–99
Heavy naphtha	190–400	88–204
Kerosine	340–520	171–271
Atmospheric gas oil	540–820	288–438
Vacuum gas oil	750–1,050	399–566
Vacuum residue	1,000+	538+

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

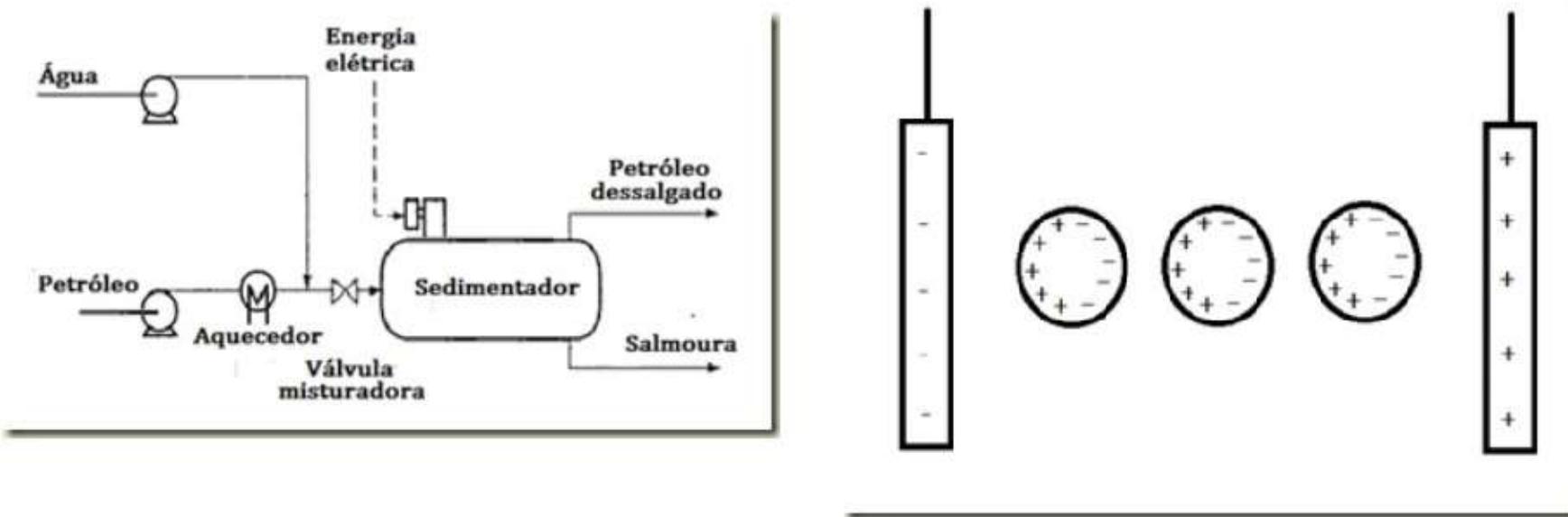


Óleo diesel	39,5	62
Gasolina	22,5	
Óleo combustível	12,1	
Gás liquefeito de petróleo (GLP)	6,7	
Querosene de aviação	4,8	
Total	85,6	

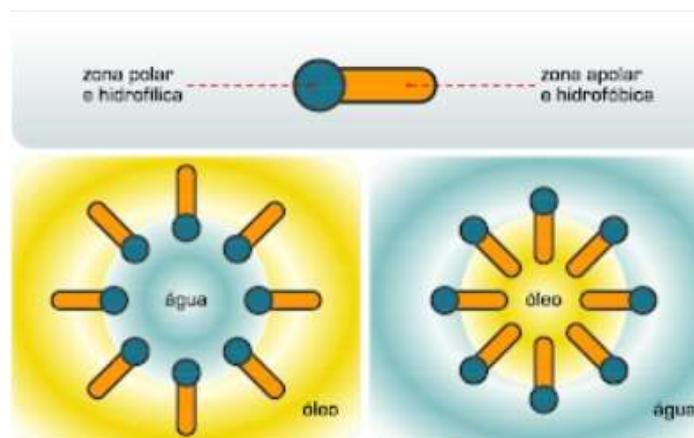
Fluxograma de unidades de destilação à pressão atmosférica e à vácuo



Dessalgação do petróleo



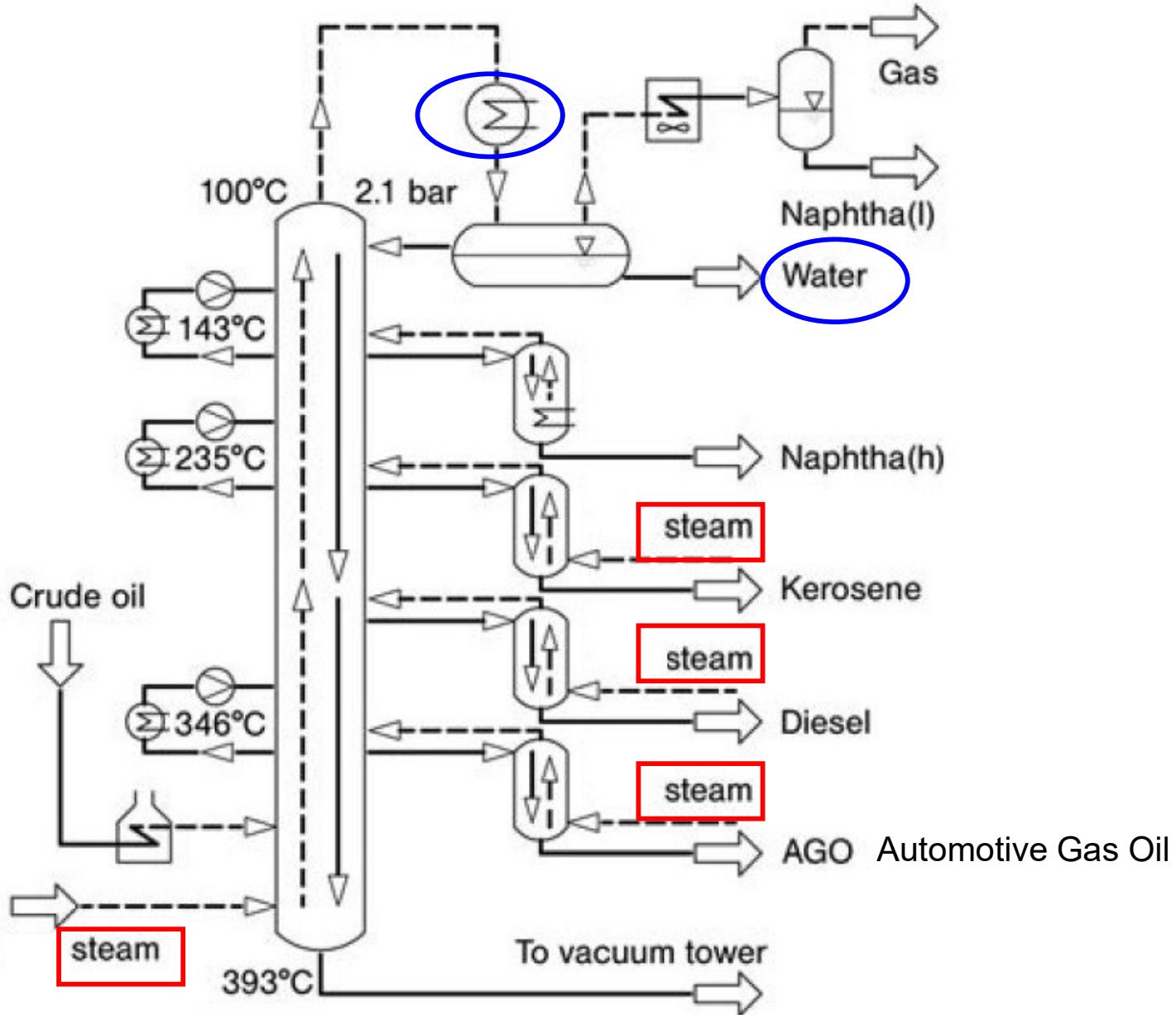
Fonte: <http://carlosedison.blogspot.com/2010/01/ref-001-dessalgacao-do-petroleo.html>



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 - ~320°C
- Nº de pratos: normalmente 30-50
- Eficiência da separação: nº pratos teóricos e a razão de refluxo
- ↑razão refluxo ↑ 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 ↑

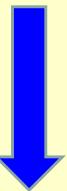
Destilação à vácuo



Processos de absorção – remoção de H₂S

Processos de adsorção – SiO₂, Al₂O₃,
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. SO₂ líquido; sulfolane
- **Sulfolane – produz aromáticos de alta pureza (BTX)**