



**DEQ 370**

# **REFINO DE PETRÓLEO E PETROQUÍMICA**





Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Centro de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Química



# REFINO DE PETRÓLEO E PETROQUÍMICA

## *INTRODUÇÃO*

# I – INTRODUÇÃO

Petróleo: Palavra originada do Latim *Petra* (pedra) + *Oleum* (óleo)

- O petróleo bruto é uma complexa mistura líquida de compostos orgânicos e inorgânicos em que predominam os hidrocarbonetos, desde os alcanos mais simples até os aromáticos mais complexos.
- De acordo com a *ASTM – American Society for Testing and Materials*: “O petróleo é uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados, o qual é, ou pode ser, removido da terra no estado líquido”.



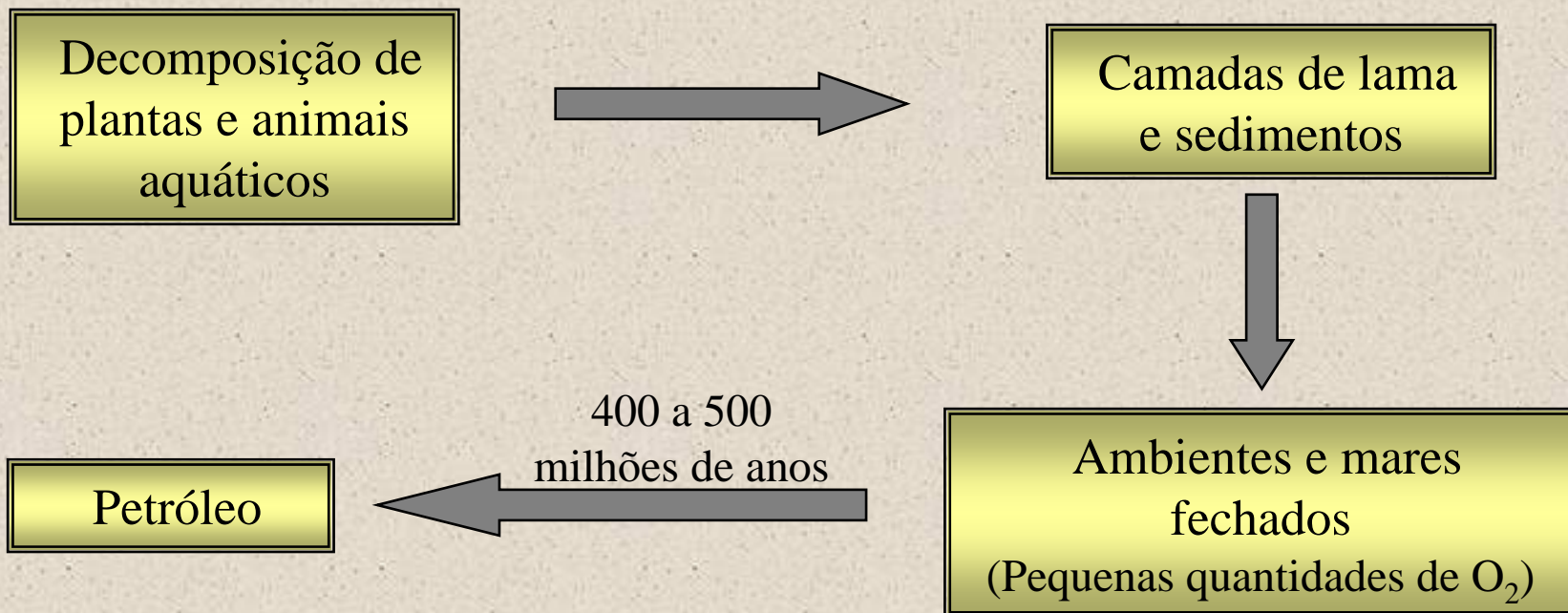
# I – INTRODUÇÃO

- O petróleo é encontrado em muitos lugares da crosta terrestre e em grandes quantidades, e desse modo o seu processo de formação deve ser espontâneo.
- Trata-se de uma mistura inflamável, de coloração variável entre amarela e preta, encontrada nas rochas de bacias sedimentares e originada da decomposição da matéria orgânica depositada no fundo de mares e lagos que sofreu transformações químicas pela ação de temperatura, pressão, pouca oxigenação e bactérias.



# I – INTRODUÇÃO

- Tais transformações prosseguem em maior ou menor grau até o momento da descoberta da jazida e extração do petróleo nela contido. Dessa forma, é virtualmente impossível a obtenção de amostras de petróleo com a mesma composição química, até mesmo em um mesmo campo produtor.





## I – INTRODUÇÃO

- Quase todos os petróleos conhecidos mostram atividade ótica, sendo a maioria dextrógira. Conseqüentemente, ele deve ser oriundo de organismos vivos, pois apenas estes são oticamente ativos.
- No petróleo bruto estão presentes compostos que se decompõem acima de 200°C, dos quais a porfirina é o mais conhecido. Isto nos leva a admitir que ao longo de seu processo de formação, a temperatura não tenha sido superior a este valor.
- Com a ação de temperatura e pressão e ainda com a ação de bactérias ao longo do tempo, a massa de detritos se transformaria em gases e compostos solúveis em água e em material sólido remanescente, que continuaria a sofrer a ação das bactérias até passar para um estado semi-sólido (pastoso).



## I – INTRODUÇÃO

- Através de um processo de craqueamento catalisado por minerais contidos na rocha-matriz, este material sólido passaria para o estado líquido.
- Esta substância líquida separar-se-ia da água do mar que restava nestes sedimentos, e flutuaria em função de sua menor densidade.
- Com a pressão das camadas da rocha-matriz, o óleo fluiria no sentido da pressão mais baixa através dos poros da rocha, até encontrar uma posição de equilíbrio em que a pressão por ele exercida seja igual à da água também presente nos poros.
- O petróleo se esconderia nestes poros e ainda poderia sofrer pequenas variações em sua composição através de processos físicos, até sua descoberta na fase exploratória.



## I – INTRODUÇÃO

- Não se sabe quando a atenção do homem foi despertada, mas o fato é que o petróleo, assim como o asfalto e o betume, eram conhecidos desde os primórdios das civilizações.
- Nabucodonosor, por exemplo, usou o betume como material de liga nas construção dos célebres Jardins Suspensos da Babilônia. Betume foi também utilizado para impermeabilizar a Arca de Noé. Os egípcios o usaram para embalsamar os mortos e na construção de pirâmides, enquanto gregos e romanos o empregaram com fins bélicos.
- Só no século XVIII, porém, é que o petróleo começou a ser usado comercialmente, na indústria farmacêutica e na iluminação. Até a metade do século XIX, não havia ainda a idéia, ousada para a época, de perfuração de poços petrolíferos.



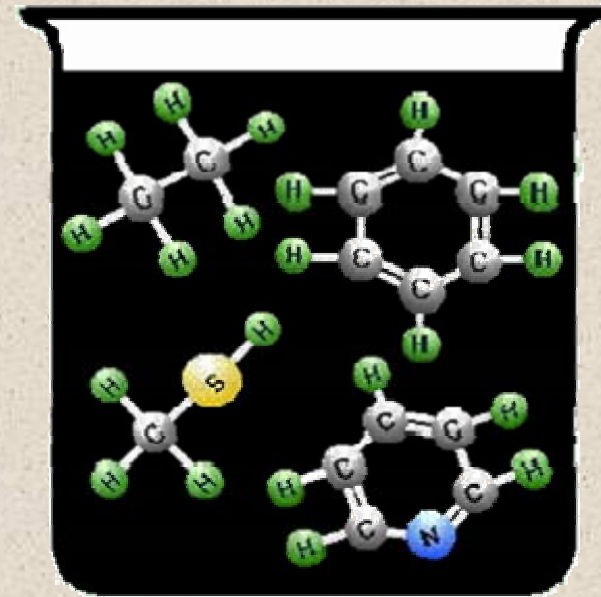


## I – INTRODUÇÃO

- As primeiras tentativas aconteceram nos Estados Unidos, com Edwin L. Drake, que enfrentou diversas dificuldades técnicas. Após meses de perfuração, Drake encontra o petróleo, a 27 de agosto de 1859.
- Após cinco anos, achavam-se constituídas, nos Estados Unidos, nada menos que 543 companhias entregues ao novo e rendoso ramo de atividade de exploração de petróleo.
- Na Europa, paralelamente à fase de Drake, desenvolveu-se uma reduzida indústria de petróleo, que sofreu a dura competição do carvão, linhita, turfa e alcatrão.
- Naquela época, as zonas urbanas usavam velas de cera, lâmpadas de óleo de baleia e iluminação por gás e carvão. Enquanto isso, a população rural não dispunha de iluminação noturna, despertando com o sol e dormindo ao escurecer.

# I – INTRODUÇÃO

- O petróleo cru tem uma composição centesimal com pouca variação, à base de hidrocarbonetos de série homóloga. As diferenças em suas propriedades físicas são explicadas pela quantidade relativa de cada série e de cada componente individual.
- Os hidrocarbonetos formam cerca de 80% de sua composição. Complexos organometálicos e sais de ácidos orgânicos respondem pela constituição em elementos orgânicos. Gás sulfídrico ( $H_2S$ ) e enxofre elementar respondem pela maior parte de sua constituição em elementos inorgânicos. Geralmente, gases e água também acompanham o petróleo bruto.



# I – INTRODUÇÃO

- Os compostos que não são classificados como hidrocarbonetos concentram-se nas frações mais pesadas do petróleo.
- A composição elementar média do petróleo é estabelecida da seguinte forma:

<b>Elemento</b>	<b>Percentagem em Peso (%)</b>
Carbono	83,9 a 86,8
Hidrogênio	11,4 a 14,0
Enxofre	0,06 a 9,00
Nitrogênio	0,11 a 1,70
Oxigênio	0,50
Metais (Fe, Ni, V, etc.)	0,30



# I – INTRODUÇÃO

- Os hidrocarbonetos podem ocorrer no petróleo desde o metano ( $\text{CH}_4$ ) até compostos com mais de 60 átomos de carbono.
- Os átomos de carbono podem estar conectados através de ligações simples, duplas ou triplas, e os arranjos moleculares são os mais diversos, abrangendo estruturas lineares, ramificadas ou cíclicas, saturadas ou insaturadas, alifáticas ou aromáticas.
- Os alcanos têm fórmula química geral  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  e são conhecidos na indústria de petróleo como parafinas. São os principais constituintes do petróleo leve, encontrando-se nas frações de menor densidade. Quanto maior o número de átomos de carbono na cadeia, maior será a temperatura de ebulição.

$\text{C}_1 - \text{C}_4$   
**Hidrocarbonetos**  
**Gasosos**

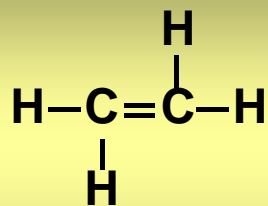
$\text{C}_5 - \text{C}_{17}$   
**Hidrocarbonetos**  
**Líquidos**

$\geq \text{C}_{18}$   
**Hidrocarbonetos**  
**Sólidos**

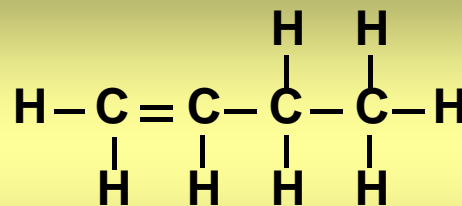


# I – INTRODUÇÃO

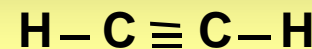
- As olefinas são hidrocarbonetos cujas ligações entre carbonos são realizadas através de ligações duplas em cadeias abertas, podendo ser normais ou ramificadas (Fórmula química geral  $C_nH_{2n}$ ). Não são encontradas no petróleo bruto; sua origem vem de processos físico-químicos realizados durante o refino, como o craqueamento. Possuem características e propriedades diferentes dos hidrocarbonetos saturados.
- Os hidrocarbonetos acetilênicos são compostos que possuem ligação tripla (Fórmula química geral  $C_nH_{2n-2}$ ).



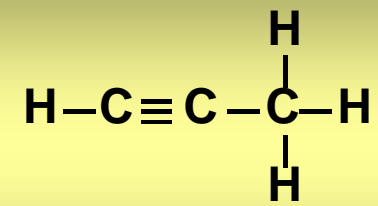
Eteno ou  
Etileno



1-Buteno



Etino ou  
Acetileno

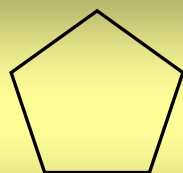


Propino

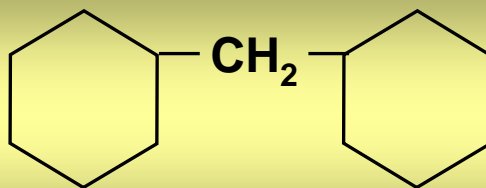


# I – INTRODUÇÃO

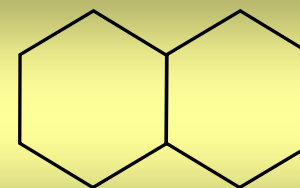
- Os ciclanos, de fórmula geral  $C_nH_{2n}$ , contêm um ou mais anéis saturados e são conhecidos na indústria de petróleo como compostos naftênicos, por se concentrarem na fração de petróleo denominada nafta. São classificados como cicloparafinas, de cadeia do tipo fechada e saturada, podendo também conter ramificações. As estruturas naftênicas que predominam no petróleo são os derivados do ciclopentano e do ciclohexano.
- Em vários tipos de petróleo, podem-se encontrar compostos naftênicos com 1, 2 ou 3 ramificações parafínicas como constituintes principais. Em certos casos, podem-se ainda encontrar compostos naftênicos formados por dois ou mais anéis conjugados ou isolados.



Ciclopentano



Diciclohexilmetano

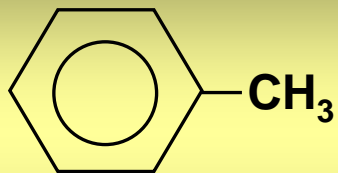


[4,4,0]-dicyclodecano

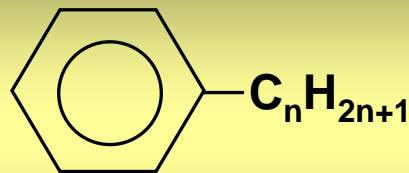


# I – INTRODUÇÃO

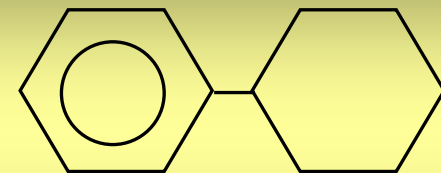
- Os cortes de petróleo referentes à nafta apresentam uma pequena proporção de compostos aromáticos de baixo peso molecular (benzeno, tolueno e xileno).
- Os derivados intermediários (querosene e gasóleo) contêm compostos aromáticos com ramificações na forma de cadeias parafínicas substituintes.
- Podem ser encontrados ainda compostos mistos, que apresentam núcleo aromáticos e naftênicos.



**Tolueno**



**Aromático genérico com  
ramificação parafínica**



**Ciclohexilbenzeno**





# I – INTRODUÇÃO

- Assim, os tipos de hidrocarbonetos presentes ou originários do petróleo são agrupados da seguinte forma:





# I – INTRODUÇÃO

- O quadro seguinte resume as principais propriedades físico-químicas de alguns hidrocarbonetos presentes no petróleo. Observe-se, em especial, a larga faixa de valores de seus pontos de ebulição.

<b>Hidrocarbonetos Parafínicos</b>				
<b>Quadro Demonstrativo das Principais Características</b>				
<b>Hidrocarboneto</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Ponto de Fusão / °C</b>	<b>Ponto de Ebulição / °C</b>	<b>Massa Específica como Líquido 20°C/4°C</b>
Metano	CH <sub>4</sub>	-182,5	-161,7	0,2600 (15°C/4°C)
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-183,3	-88,6	0,3400
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-187,7	-42,0	0,5000
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-138,4	-0,5	0,5788
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-129,7	36,1	0,6262
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-95,3	68,7	0,6594
Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-90,5	98,4	0,6837
Octano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-56,8	125,6	0,7025
Nonano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	-53,7	150,7	0,7176
Decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	-29,7	174,0	0,7300
Undecano	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	-25,6	195,8	0,7404





## I – INTRODUÇÃO

- Todos os tipos de petróleos contêm efetivamente os mesmos hidrocarbonetos, porém em diferentes quantidades.
- A quantidade relativa de cada classe do hidrocarboneto presente é muito variável de petróleo para petróleo. Como consequência, as características dos tipos de petróleo serão diferentes, de acordo com essas quantidades.
- No entanto, a quantidade relativa dos compostos individuais dentro de uma mesma classe de hidrocarbonetos apresenta pouca variação, sendo aproximadamente da mesma ordem de grandeza para diferentes tipos de petróleos.

**Petróleo Bruto = Hidrocarbonetos + Contaminantes**

# I – INTRODUÇÃO

- Uma forma simples de separar os constituintes básicos do petróleo é promover uma destilação da amostra. Com isso, obtêm-se curvas de destilação características, que são gráficos de temperatura *versus* volume percentual de material evaporado. Determinam-se, assim, os tipos de hidrocarbonetos presentes na amostra analisada, em função das faixas de temperatura dos materiais destilados. A amostra poderá então ser classificada em termos de cortes ou frações. Por exemplo, podemos ter:

<u>Temperatura</u>	<u>Fração</u>
< 33°C	Butanos e inferiores
33°–105°C	Gasolina
105°–158°C	Nafta
158°–233°C	Querosene
233°–427°C	Gasóleo
> 427°C	Resíduo



# I – INTRODUÇÃO

- A destilação atmosférica é normalmente a etapa inicial de transformação realizada em uma refinaria de petróleo, após dessalinização e pré-aquecimento. O diagrama abaixo oferece uma listagem dos tipos de produtos esperados e seu destino.



# I – INTRODUÇÃO

- Uma amostra de petróleo e mesmo suas frações podem ser ainda caracterizadas pelo grau de densidade API ( $^{\circ}$ API), do *American Petroleum Institute*, definida por:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{Densidade específica}} - 131,5$$

- A densidade específica do material é calculada tendo-se como referência a água. Obviamente, quanto maior o valor de  $^{\circ}$ API, mais leve é o composto. Por exemplo, podem-se ter:

Asfalto	11 $^{\circ}$ API
Óleo bruto pesado	18 $^{\circ}$ API
Óleo bruto leve	36 $^{\circ}$ API
Nafta	50 $^{\circ}$ API
Gasolina	60 $^{\circ}$ API





# I – INTRODUÇÃO

➤ Dessa forma, uma amostra de petróleo pode ser classificada segundo o grau de densidade API, como segue:

- ★ Petróleos Leves: acima de 30°API ( $< 0,72 \text{ g / cm}^3$ )
- ★ Petróleos Médios: entre 21 e 30°API
- ★ Petróleos Pesados: abaixo de 21°API ( $> 0,92 \text{ g / cm}^3$ )

➤ Segundo o teor de enxofre da amostra, tem-se a seguinte classificação para o óleo bruto:

- ★ Petróleos “Doces” (*sweet*): teor de enxofre  $< 0,5 \%$  de sua massa
- ★ Petróleos “Ácidos” (*sour*): teor de enxofre  $> 0,5 \%$  em massa

Em especial, o índice de acidez naftênica expressa a quantidade de KOH, em miligramas, necessária para retirar a acidez de uma amostra de 1 g de óleo bruto.

# I – INTRODUÇÃO

➤ E também, segundo a razão dos componentes químicos presentes no óleo, pode-se estabelecer a seguinte classificação:

- ★ Óleos Parafínicos: Alta concentração de hidrocarbonetos parafínicos, comparada às de aromáticos e naftênicos;
- ★ Óleos Naftênicos: Apresentam teores maiores de hidrocarbonetos naftênicos e aromáticos do que em amostras de óleos parafínicos;
- ★ Óleos Asfálticos: Contêm uma quantidade relativamente grande de compostos aromáticos polinucleados, alta concentração de asfaltenos e menor teor relativo de parafinas.



# I – INTRODUÇÃO

➤ Outras grandezas também definem um tipo de óleo bruto. Entre elas, citam-se:

- ★ Teor de sal: Podendo ser expresso em miligramas de NaCl por litro de óleo, indica a quantidade de sal dissolvido na água presente no óleo em forma de emulsão;
- ★ Ponto de fluidez: Indica a menor temperatura que permite que o óleo flua em determinadas condições de teste;
- ★ Teor de cinzas: Estabelece a quantidade de constituintes metálicos no óleo após sua combustão completa.





# I – INTRODUÇÃO

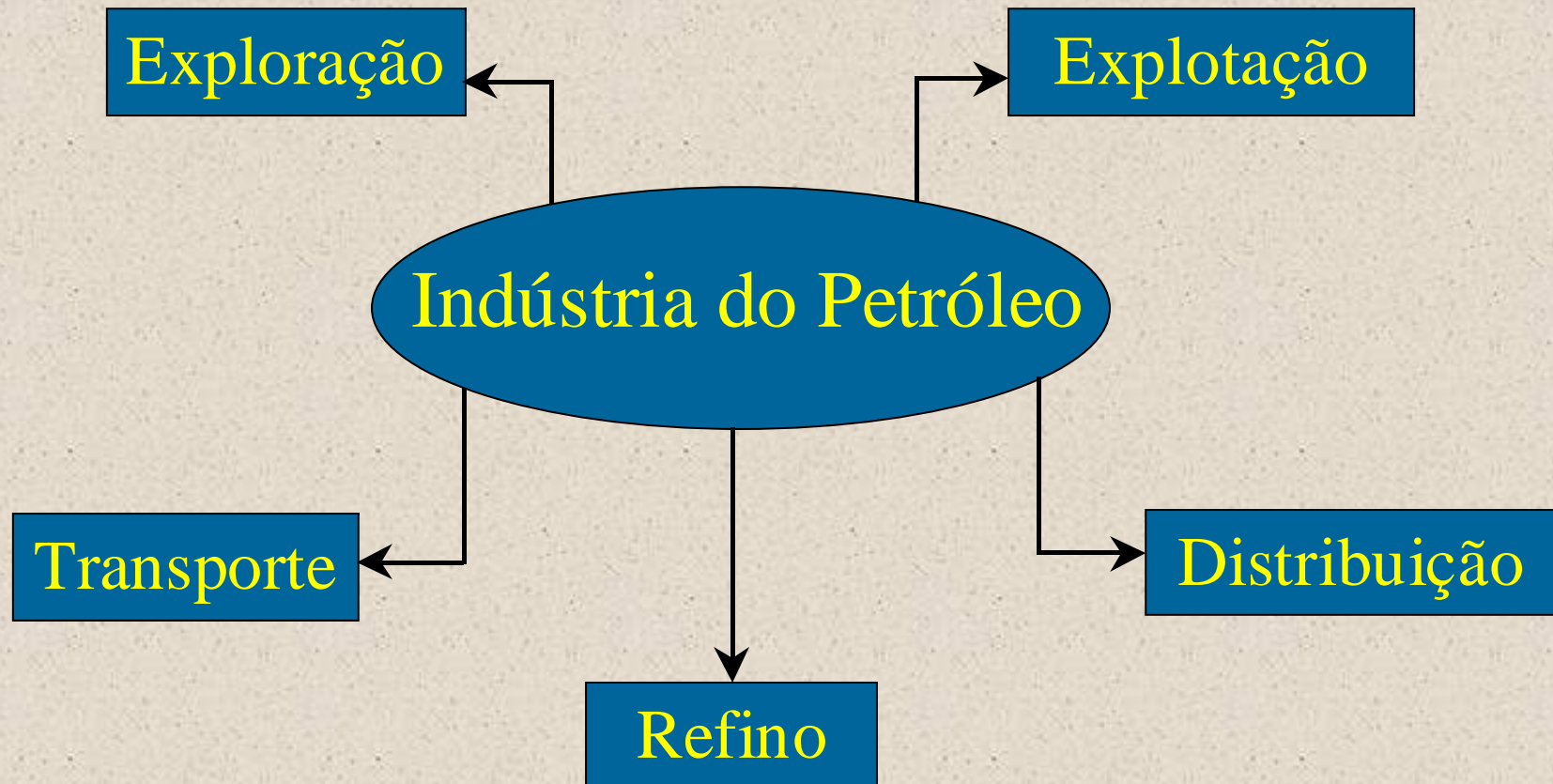
- Os principais derivados do petróleo e seus usos são mostrados na tabela abaixo:

Derivado	Uso Principal
<b>Combustível</b>	
Gasolina	Combustível Automotivo
Óleo Diesel	Combustível Automotivo
Óleo Combustível	Industrial, Naval, Geração de eletricidade
Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)	Cocção
Querosene de Aviação	Combustível Aeronáutico
Querosene Iluminante	Iluminação
<b>Insumo Petroquímico</b>	
Parafina	Velas, Indústria Alimentícia
Nafta	Matéria-prima Petroquímica
Propeno	Matéria-prima para plásticos e tintas
<b>Outros</b>	
Óleos Lubrificantes	Lubrificação de Óleos e Motores
Asfalto	Pavimentação



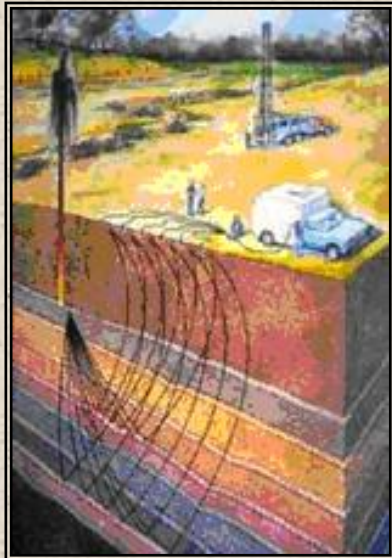
# I – INTRODUÇÃO

- A indústria do petróleo é composta de cinco segmentos constitutivos básicos:



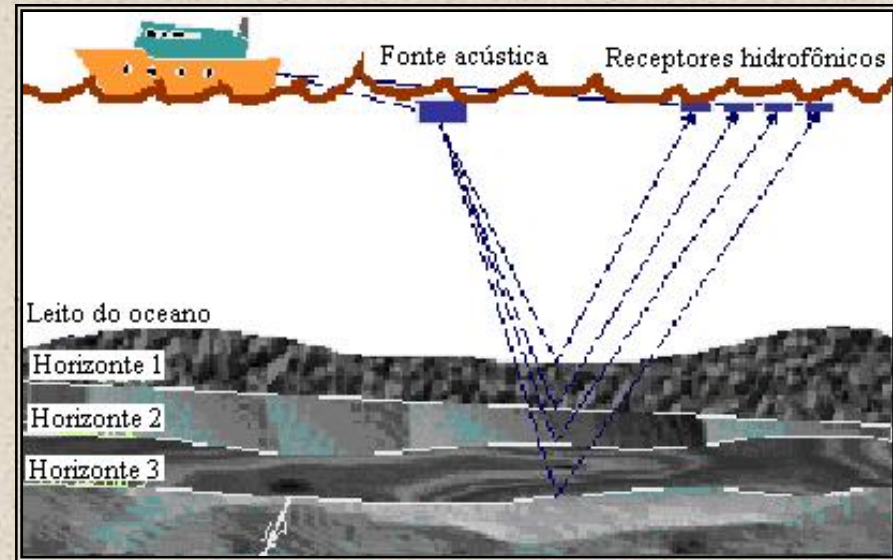
# I – INTRODUÇÃO

- A exploração envolve a observação das rochas e a reconstrução geológica de uma área, com o objetivo de identificar novas reservas petrolíferas. Os métodos comuns empregados para se explorar petróleo são o sísmico, o magnético, o gravimétrico e o aerofotométrico.



**Exploração sísmica em terra.**

Fonte: *API*



**Exploração sísmica em mar.**

Fonte: *US Geological Survey*

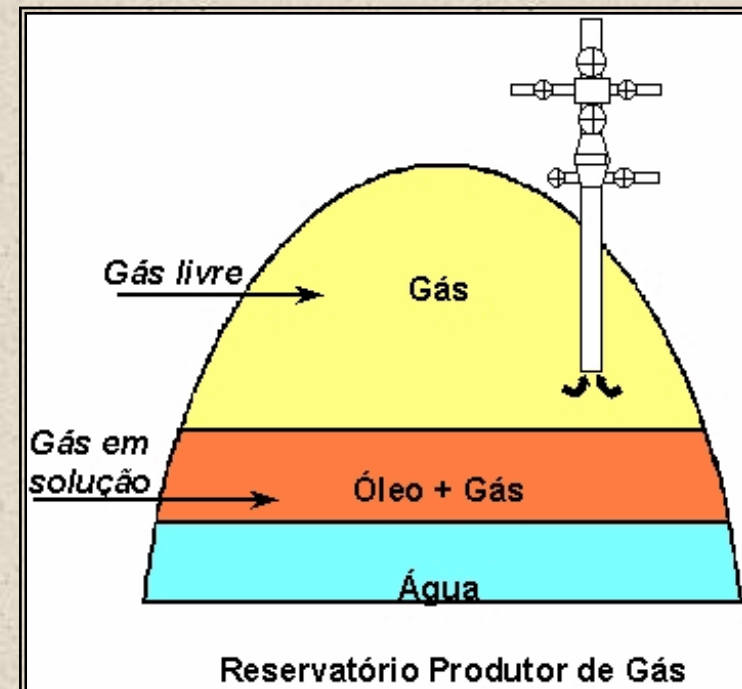
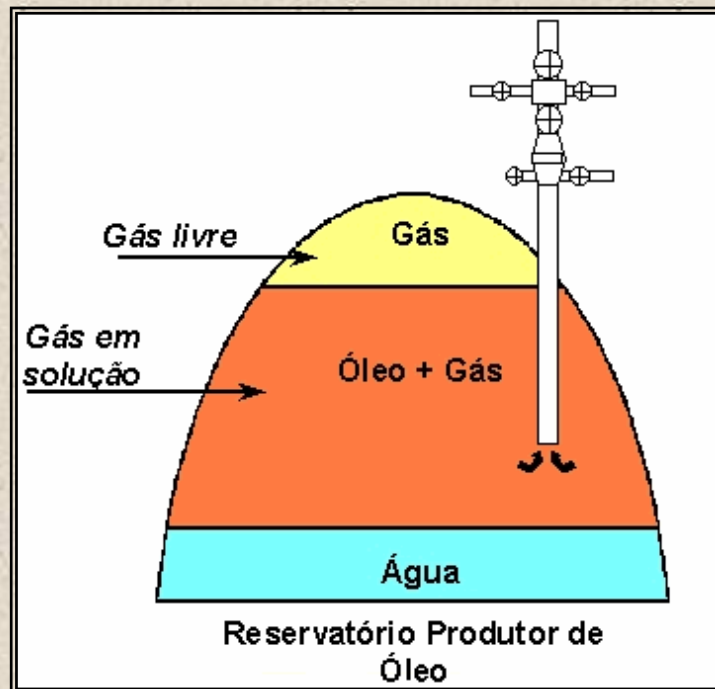
# I – INTRODUÇÃO

- No método sísmico, avalia-se o tempo de propagação de ondas artificiais nas formações geológicas estudadas.
- Tais formações influenciam a intensidade e direção do campo magnético da terra, cujas variações podem medidas através de métodos magnéticos.
- De modo semelhante, o método gravimétrico consiste no uso de equipamentos na superfície do solo para observar pequenas alterações locais na gravidade do planeta.
- Finalmente, podem-se ainda obter imagens do solo, analisadas segundo métodos aerofotométricos, particularmente com o uso de satélites.



# I – INTRODUÇÃO

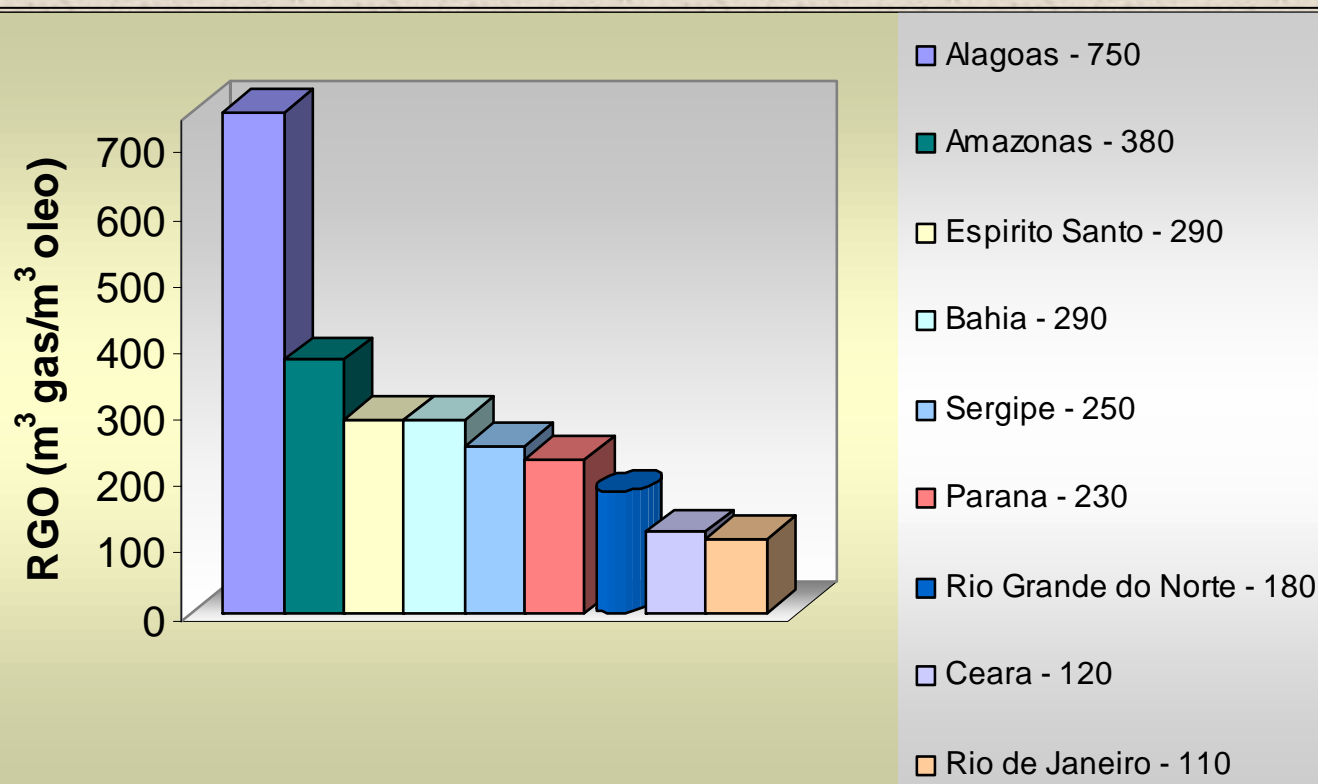
- O petróleo é encontrado em equilíbrio com excesso de gás natural (gás associado ou livre), água e impurezas, e contém certa quantidade de gás dissolvido (gás em solução) e água emulsionada. A quantidade relativa dessas fases determina o tipo de reservatório.



# I – INTRODUÇÃO

- A relação entre os volumes de gás associado e óleo em um reservatório define a razão gás/óleo, denotada por *RGO*.

$$RGO = \frac{\text{Produção Volumétrica de Gás Associado}}{\text{Produção Volumétrica de Óleo}}$$



# I – INTRODUÇÃO

- Durante a exploração, são empregadas técnicas de desenvolvimento e produção da reserva após comprovação de sua existência. O poço é então perfurado e preparado para produção, caracterizando a fase de completação.
- Em reservas terrestres, dependendo das condições físicas do poço, a produção é feita através de bombeamento mecânico, injeção de gás ou injeção de água.



# I – INTRODUÇÃO

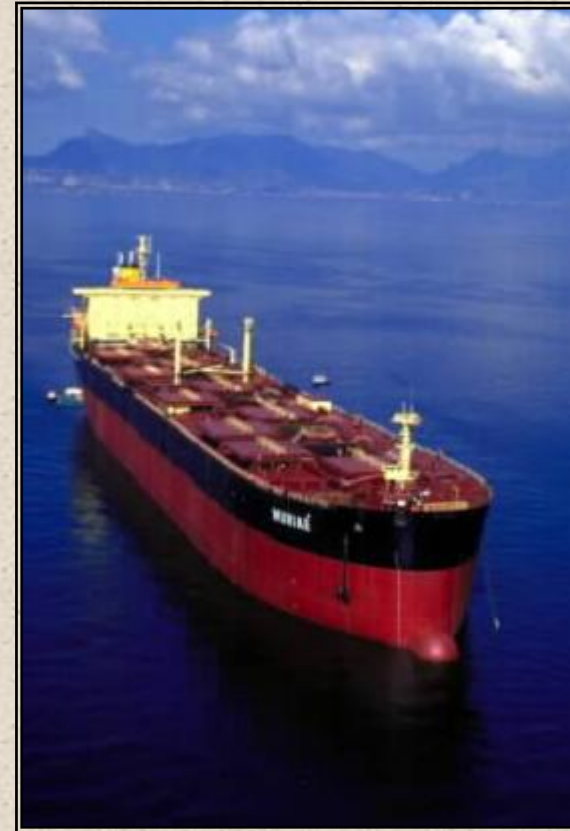
- Em reservas marítimas, por sua vez, a produção poderá ser feita em plataformas fixas, plataformas auto-eleváveis (em águas rasas: aproximadamente 90 m) ou plataformas semi-submersíveis, e auxiliada por navios-sonda. Em determinados casos, pode haver integração entre esses métodos e adaptações.





# I – INTRODUÇÃO

- A produção é então transportada em embarcações, caminhões, vagões, navios-tanque ou tubulações (oleodutos ou gasodutos) aos terminais e refinarias de óleo ou gás.
- No transporte marítimo, os navios-tanque carregam cargas comumente classificadas como “escuras” (óleo cru, combustível ou diesel) ou “claras” (consistindo em produtos já bastante refinados, como gasolina de aviação).



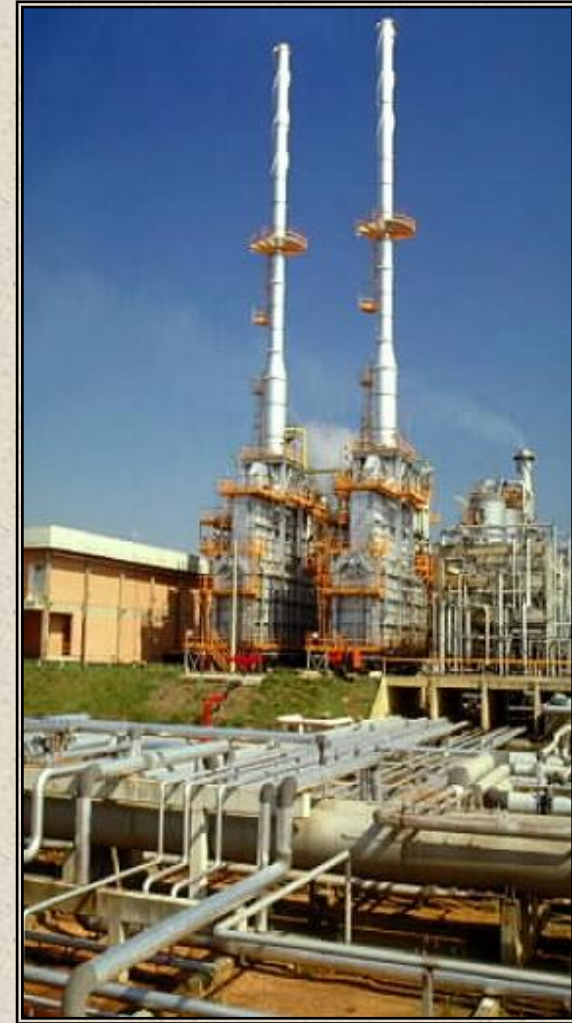
# I – INTRODUÇÃO

- Em produção marítima, os oleodutos têm por função básica o transporte do óleo bruto dos campos de produção para os terminais marítimos, e então destes para as refinarias.
- Em produção terrestre, o transporte é feito dos campos de produção direto para as refinarias.
- Os oleodutos são também empregados para enviar alguns importantes produtos finais das refinarias para os centros consumidores.



# I – INTRODUÇÃO

- O refino do petróleo compreende uma série de operações físicas e químicas interligadas entre si que garantem o aproveitamento pleno de seu potencial energético através da geração dos cortes, ou produtos fracionados derivados, de composição e propriedades físico-químicas determinadas. Refinar petróleo é, portanto, separar suas frações e processá-las, transformando-o em produtos de grande utilidade.





# I – INTRODUÇÃO

- Na instalação de uma refinaria, diversos fatores técnicos são obedecidos, destacando-se sua localização, as necessidades de um mercado e o tipo de petróleo a ser processado. A refinaria pode, por exemplo, estar próxima a uma região onde haja grande consumo de derivados e/ou próxima a áreas produtoras de petróleo.
- Os produtos finais das refinarias são finalmente encaminhados às distribuidoras, que os comercializarão em sua forma original ou aditivada.



# I – INTRODUÇÃO

- As partes componentes de uma instalação de refino de petróleo ou de uma unidade petroquímica dependem de uma infraestrutura de apoio e da manipulação de utilidades.
- A infraestrutura de apoio engloba:
  - ★ Parques de estocagem da matéria-prima
  - ★ Postos de carga e descarga da matéria-prima
  - ★ Sistemas para pesagem
  - ★ Sistemas para acondicionamento e embalagem de produtos
  - ★ Sistema para disposição de efluentes ou resíduos
  - ★ Oficinas de manutenção
  - ★ Laboratórios
  - ★ Sistemas de comunicação
  - ★ Utilitários social e administrativo

# I – INTRODUÇÃO

➤ As utilidades são insumos necessários ao funcionamento das unidades de refino ou petroquímica, por exemplo:

- ★ Água
- ★ Vapor
- ★ Eletricidade
- ★ Resfriamento de água
- ★ Conjuntos para refrigeração de água, estocagem de águas frias, bombeamento e distribuição
- ★ Ar comprimido
- ★ Gases industriais
- ★ Ar condicionado industrial
- ★ Segurança contra incêndios





# I – INTRODUÇÃO

- O investimento ou custo de produção total é determinado pelo investimento fixo com o capital de giro, envolvendo os seguintes aspectos:
  - ★ Incorporação e administração do projeto
  - ★ Delimitação do terreno, com limpeza e terraplanagem
  - ★ Unidades de processo
  - ★ Instalações auxiliares
  - ★ Instalações complementares
  - ★ Licença da tecnologia
  - ★ Serviços de engenharia (e *start-up*)
  - ★ Equipamentos e materiais
  - ★ Fretes, seguros, despesas portuárias e de câmbio



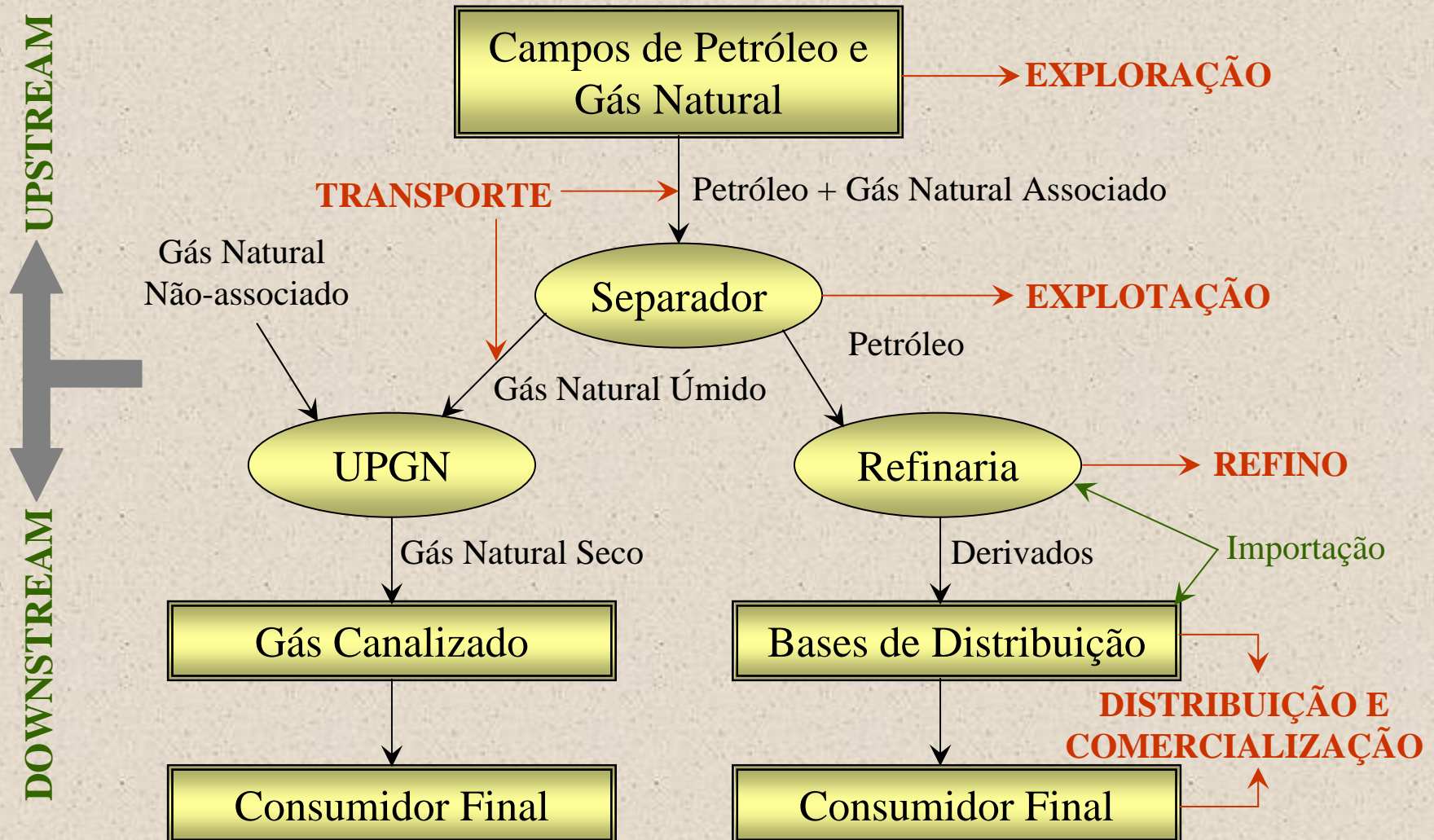
# I – INTRODUÇÃO

- A escolha da região onde as unidades devem ser instaladas depende de critérios técnicos, mas pode ser fortemente influenciada pelas ações de empresários e governo.
- Os principais aspectos a ser considerados na instalação das unidades são:
  - ★ Proximidade do mercado consumidor
  - ★ Proximidade das fontes de matérias-primas
  - ★ Existência de meios de transporte
  - ★ Existência de recursos externos
  - ★ Mão-de-obra disponível e capacitada
  - ★ Escolha da micro-localização



# I – INTRODUÇÃO

- Em resumo, os segmentos básicos da indústria do petróleo estão interligados conforme mostrado no diagrama abaixo.





Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Centro de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Química



# REFINO DE PETRÓLEO E PETROQUÍMICA

## *REFINO DE PETRÓLEO*

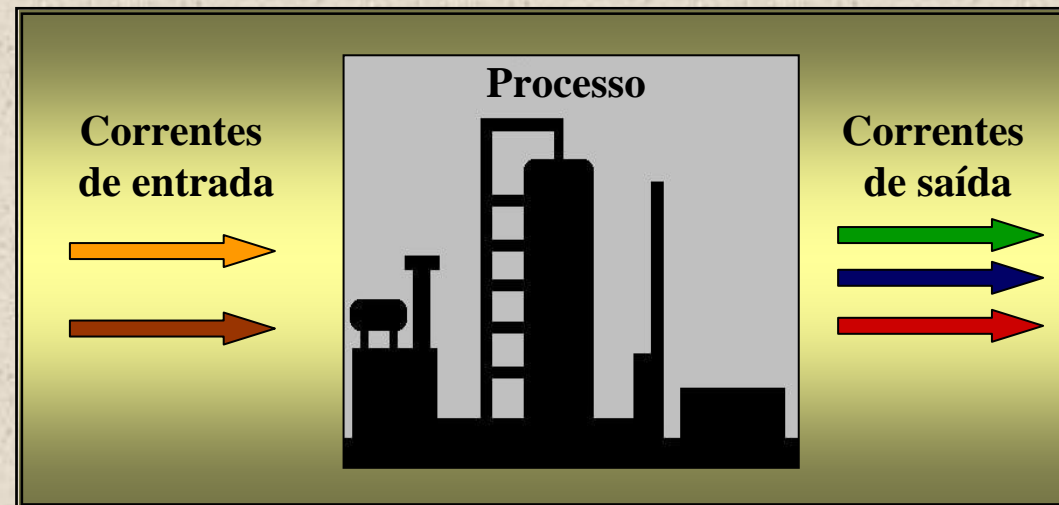
## II – REFINO DE PETRÓLEO

- Conforme mencionado, uma refinaria é constituída de diversos arranjos de unidades de processamento em que são compatibilizadas as características dos vários tipos de petróleo que nela são processados, com o objetivo de suprir derivados em quantidade e qualidade especificadas.
- A forma como essas unidades são organizadas e operadas dentro da refinaria define seu esquema de refino.
- Os processos de refino, como se sabe, são dinâmicos e estão sujeitos a alterações em função principalmente de uma constante evolução tecnológica.



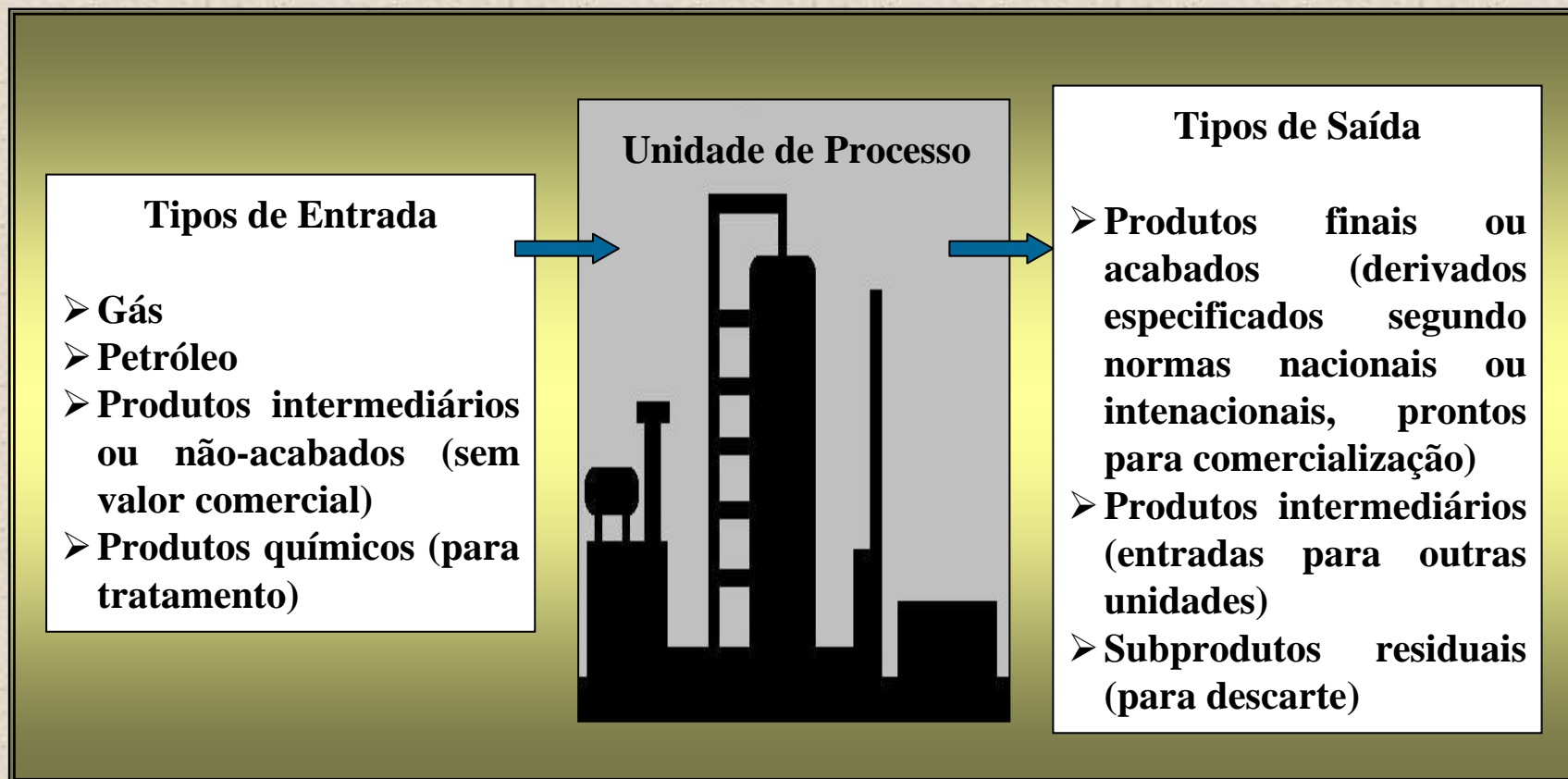
## II – REFINO DE PETRÓLEO

- A seqüência de processos é estabelecida de tal forma que um ou mais fluidos, que constituem as entradas do processo, são transformados em outros fluidos, que formam as saídas do processo. Tais fluidos são comumente referidos como correntes.



## II – REFINO DE PETRÓLEO

- Dessa forma, as unidades de refino realizam algum tipo de processamento sobre uma ou mais correntes de entrada, formando uma ou mais correntes de saída.



## II – REFINO DE PETRÓLEO

- Os objetivos básicos de uma refinaria de petróleo são:
  - ★ Produção de combustíveis e matérias-primas petroquímicas;
  - ★ Produção de lubrificantes básicos e parafinas.
- Em função da maior necessidade de obtenção de frações que originem GLP, gasolina, diesel, querosene, óleo combustível e correlatos, na maior parte dos casos encontram-se refinarias que se dedicam primordialmente ao primeiro objetivo listado.
- Apesar de as frações básicas lubrificantes e parafinas apresentarem maior valor agregado que os combustíveis, tornando este tipo de refino uma atividade altamente rentável, os investimentos necessários para tal são muito maiores.
- Assim, pode-se ter o caso de conjuntos ou unidades especialmente dedicados à geração de lubrificantes e parafinas dentro de uma refinaria para produção de combustíveis.



## II.1 – TIPOS DE PROCESSOS

Os esquemas de refino são estabelecidos em função dos tipos de processos necessários, os quais são classificados segundo quatro grupos principais:

- Processos de separação;
- Processos de conversão;
- Processos de tratamento;
- Processos auxiliares.





## II.1.1 – PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

- São processos de natureza física que têm por objetivo desmembrar o petróleo em suas frações básicas ou processar uma fração previamente produzida a fim de retirar desta um grupo específico de componentes.
- O agente de separação é físico e opera sob a ação de energia, na forma de temperatura ou pressão, ou massa, na forma de relações de solubilidade com solventes.
- As características dos processos de separação são tais que seus produtos, quando misturados, reconstituem a carga original, uma vez que a natureza das moléculas não é alterada.
- No entanto, o investimento do processo é alto e o tempo de retorno sobre o capital investido é relativamente longo, em muitos casos superior a cinco anos.



## II.1.1 – PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

São exemplos de processos de separação:

- Destilação atmosférica
- Destilação a vácuo
- Desasfaltação a propano
- Desaromatização a furfural
- Desparafinação a MIBC
- Desoleificação a MIBC
- Extração de aromáticos
- Adsorção de parafinas lineares





## II.1.2 – PROCESSOS DE CONVERSÃO

- São processos de natureza química que têm por objetivo modificar a composição molecular de uma fração com o intuito de valorizá-la economicamente. Através de reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular, essa fração pode ou não ser transformada em outra(s) de natureza química distinta.
- Ocorrem com ação conjugada de temperatura e pressão nas reações, podendo haver ainda a presença de catalisadores, caracterizando processos catalíticos ou não-catalíticos (térmicos).
- As características dos processos de conversão são tais que seus produtos, quando misturados, não reconstituem de forma alguma a carga original, uma vez que a natureza das moléculas é profundamente alterada.

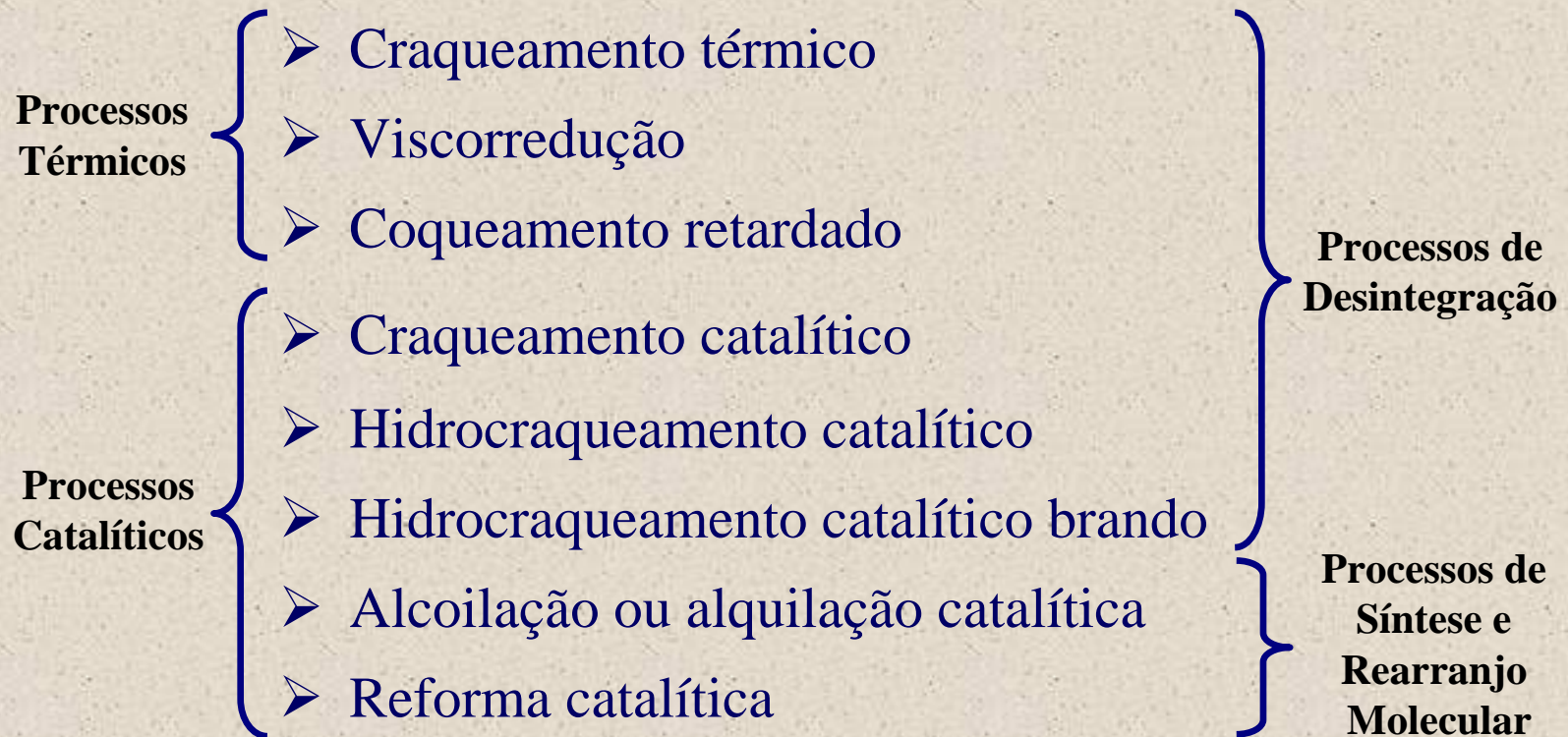
## II.1.2 – PROCESSOS DE CONVERSÃO

- Sua rentabilidade é elevada, principalmente devido ao fato que frações de baixo valor comercial (gasóleos e resíduos) são transformadas em outras de maior valor (GLP, naftas, querosene e diesel).
- Apesar de o investimento necessário ser também elevado, normalmente se trabalha com um curto tempo de retorno do capital investido, principalmente quando se consideram os processos de desintegração térmica ou catalítica.



## II.1.2 – PROCESSOS DE CONVERSÃO

São exemplos de processos de conversão:





## II.1.3 – PROCESSOS DE TRATAMENTO

- Muitas vezes as frações obtidas nos processos de separação e conversão contêm impurezas presentes em sua composição na forma de compostos de enxofre e nitrogênio que lhes conferem propriedades indesejáveis como corrosividade, acidez, odor desagradável, alteração de cor e formação de substâncias poluentes.
- Os processos de tratamento ou de acabamento, de natureza química, são portanto empregados com o objetivo de melhorar a qualidade dos produtos através da redução dessas impurezas, sem causar profundas modificações nas frações.
- Quando utilizados em frações leves, como GLP, gases e naftas, os processos de tratamento não requerem condições operacionais severas nem grandes investimentos (Processos convencionais). Os agentes responsáveis pelo tratamento podem ser hidróxidos de metais alcalinos ou etanolaminas, por exemplo.

## II.1.3 – PROCESSOS DE TRATAMENTO

- Quando utilizados em frações médias (querosene e diesel) ou pesadas (gasóleos, lubrificantes, resíduos), os processos de tratamento convencionais são ineficazes e novos processos utilizados necessitam de condições operacionais mais severas e maiores investimentos.
- Nesse caso, o agente responsável pela eliminação de impurezas é geralmente o hidrogênio (Hidroprocessamento), atuando na presença de um catalisador. Este processo é conhecido por hidrotratamento ou hidroacabamento e promove uma acentuada melhoria na qualidade dos produtos.



## II.1.3 – PROCESSOS DE TRATAMENTO

Quanto ao grau de remoção do teor de enxofre da carga, os processos de tratamento são divididos em duas classes:

- Processos de adoçamento: usados para transformar compostos agressivos de enxofre (S, H<sub>2</sub>S, R-SH) em outros menos nocivos (RSSR – dissulfetos), sem retirá-los do produto;
- Processos de dessulfurização: usados na remoção efetiva dos compostos de enxofre.

São exemplos de processos de tratamento, portanto:

- Tratamento cáustico
- Tratamento *Merox*
- Tratamento *Bender*
- Tratamento DEA
- Hidrotratamento (HDT)





## II.1.4 – PROCESSOS AUXILIARES

- Os processos auxiliares existem com o objetivo de fornecer insumos para possibilitar a operação ou efetuar o tratamento de rejeitos dos outros tipos de processo já citados.
- Dois processos básicos são realizados:
  - ★ **Geração de hidrogênio**, como matéria-prima para as unidades de hidroprocessamento;
  - ★ **Recuperação de enxofre**, produzido a partir da combustão de gases ricos em  $H_2S$ .
- Cita-se ainda a manipulação de insumos que constituem as utilidades em uma refinaria, tais como vapor, água, energia elétrica, ar comprimido, distribuição de gás e óleo combustível, tratamento de efluentes, etc. Nesse caso, não se trata de uma unidade de processo propriamente dita, mas as utilidades são imprescindíveis a seu funcionamento.





## II.2 – PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

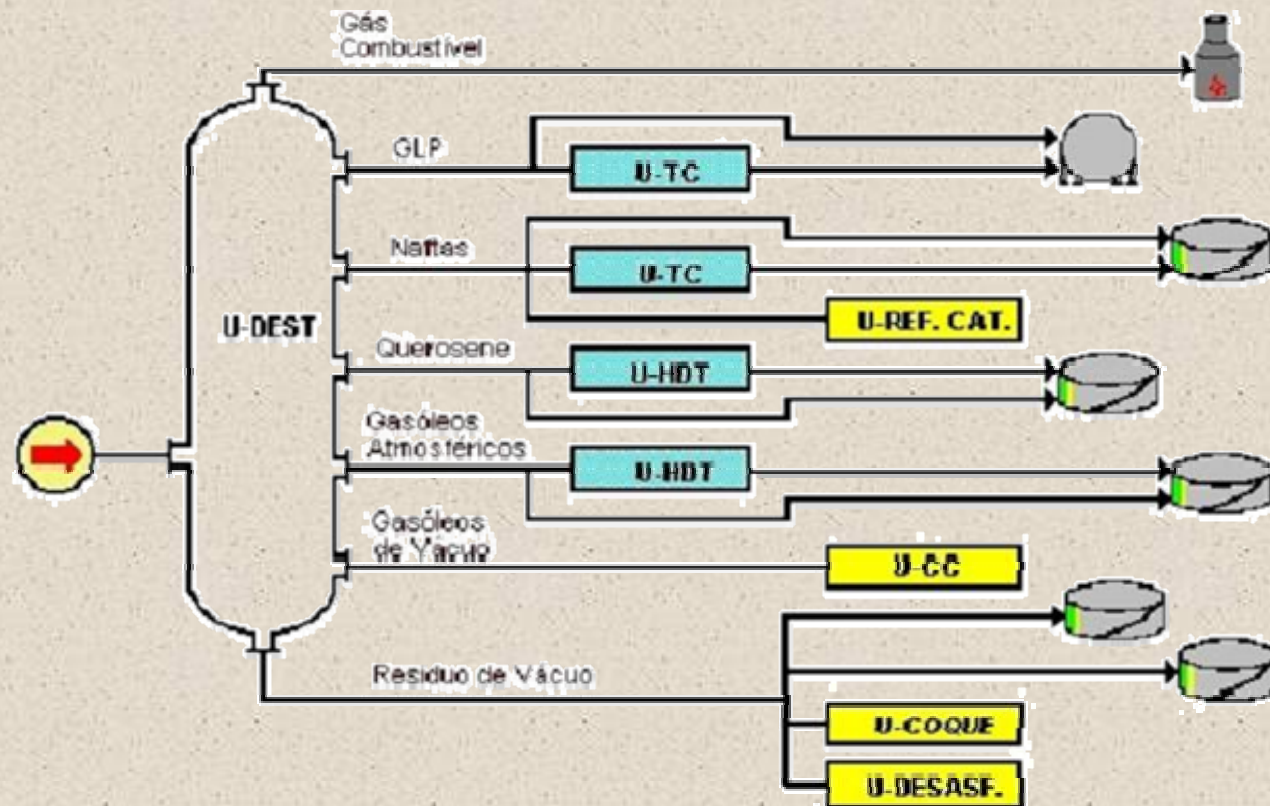
### II.2.1 – DESTILAÇÃO

- A destilação é o processo básico de separação do petróleo, que consiste na vaporização e posterior condensação dos componentes do óleo cru (hidrocarbonetos e impurezas) devido à ação de temperatura e pressão. O processo está baseado nas diferenças entre os pontos de ebulição dos diversos constituintes do petróleo.
- Trata-se de uma unidade extremamente versátil e sempre existente, independentemente de qual seja o esquema de refino. É o processo principal, a partir do qual os demais são alimentados, sendo o único que tem o petróleo bruto como corrente de alimentação.
- A destilação pode ser feita em várias etapas, e sob diferentes intensidades de pressão, conforme o objetivo desejado.



## II.2.1 – DESTILAÇÃO

- Seu objetivo é o desmembramento do petróleo em suas frações básicas de refino, tais como 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.





## II.2.1 – DESTILAÇÃO

A ilustração esquemática anterior indica os derivados diretos da destilação e seu destino normal na refinaria. Basicamente, tem-se :

- O gás natural combustível é normalmente um produto final, sendo queimado em fornos e caldeiras na própria refinaria.
- O gás liquefeito de petróleo (GLP) pode ser um produto final, destinado a armazenamento em tanques esféricos, ou ser um produto intermediário, sendo então submetido ao processo de tratamento cáustico.
- As naftas podem ter destinos idênticos ao do GLP, segundo sua utilização como produtos finais, armazenados em tanques cilíndricos, ou intermediários, sofrendo tratamento cáustico subsequente, ou ainda como corrente de alimentação à unidade de reforma catalítica, quando o objetivo é a obtenção de gasolina de melhor octanagem



## II.2.1 – DESTILAÇÃO

- O querosene pode ser também um produto final, como querosene de aviação ou iluminação, ou produto intermediário, quando submetido ao processo de hidrotreatamento (HDT). Neste caso, pode ser utilizado como óleo diesel ou como agente de correção da viscosidade de óleos combustíveis.
- Os gasóleos atmosféricos, quando obtidos como produtos finais, são armazenados em tanques cilíndricos na forma de óleo diesel, ou podem ser submetidos a processamento na unidade de HDT e então armazenados também como óleo diesel.
- Os gasóleos de vácuo, no entanto, são sempre produtos intermediários, e compõem as correntes de alimentação de unidades de craqueamento catalítico (U-CC) ou formam frações lubrificantes, segundo esquemas de refinis para produção de combustíveis ou lubrificantes, respectivamente.



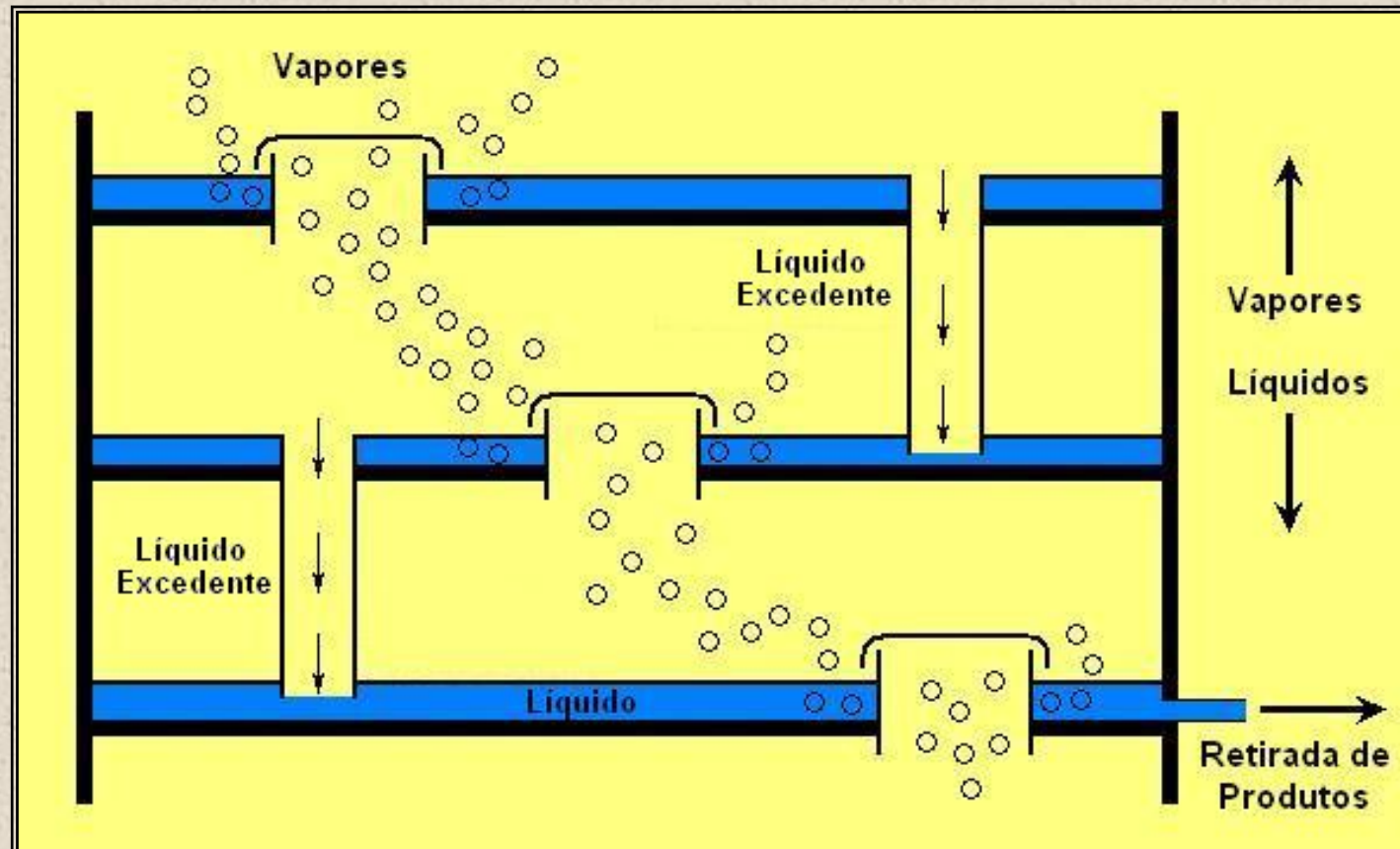
## II.2.1 – DESTILAÇÃO

- Os resíduos de vácuo são utilizados como asfalto quando caracterizados como produtos finais, podendo ainda ser usados como óleos combustíveis após diluição com correntes de menor viscosidade. Podem ainda ser empregados como produtos intermediários na forma de carga das unidades de coque ou desasfaltação a solvente.
- Os investimentos para a implantação de uma unidade de destilação completa são vultosos, situando-se na faixa entre US\$ 150 e 250 milhões conforme sua capacidade.
- Normalmente, na unidade são encontradas as seções de pré-fracionamento, destilação atmosférica, destilação a vácuo e estabilização).



## II.2.1 – DESTILAÇÃO

- O equipamento principal é sem dúvida a torre de fracionamento, ou coluna de destilação. Como se sabe, seu interior é composto por uma série de bandejas ou pratos perfurados, cujo princípio de funcionamento é ilustrado abaixo.





## II.2.1 – DESTILAÇÃO

- De uma maneira geral, os seguintes equipamentos constituem todas as unidades de destilação:
  - ★ Torres de fracionamento;
  - ★ Retificadores (*strippers*);
  - ★ Fornos;
  - ★ Trocadores de calor;
  - ★ Tambores de acúmulo e refluxo;
  - ★ Bombas, tubulações e instrumentos de medição e controle.
  
- Tais equipamentos são fisicamente arranjados e operados segundo diferentes formas, de acordo com cada refinaria. No entanto, os princípios básicos de operação são idênticos em todas as instalações.



## II.2.1 – DESTILAÇÃO

- Uma unidade de destilação é formada por três seções principais, quais sejam:
  - ★ Seção de Pré-aquecimento e Dessalinização;
  - ★ Destilação Atmosférica;
  - ★ Destilação a Vácuo;
  
- A unidade podem conter um, dois ou três estágios de operação, segundo as configurações seguintes:
  - ★ Unidade de um estágio com torre de destilação única;
  - ★ Unidade de dois estágios, com torres de pré-Flash e destilação atmosférica;
  - ★ Unidade de dois estágios, com torres de destilação atmosférica e destilação a vácuo;
  - ★ Unidade de três estágios, com torres de pré-Flash, destilação atmosférica e destilação a vácuo.



## II.2.1 – DESTILAÇÃO

- Na unidade de um estágio, a torre de destilação opera a pressões próximas à atmosférica e produz destilados desde gases até o óleo diesel, além do resíduo atmosférico comercializado como óleo combustível. É um tipo de unidade encontrada quando a capacidade de refino é reduzida e não se encontram unidades adicionais de craqueamento.
- De maneira similar, a unidade de dois estágios, com torres de pré-*Flash* e destilação atmosférica é um esquema de refino pouco utilizado, no caso de se dispuser de petróleos muito leves ou quando não exista ou não seja necessário o craqueamento térmico ou catalítico. Com a retirada de frações mais leves na torre de pré-*Flash*, pode-se instalar um sistema de destilação atmosférica de menor porte.



## II.2.1 – DESTILAÇÃO

- O conjunto de dois estágios com torres de destilação atmosférica e a vácuo é normalmente encontrado em unidades de médio porte e quando há necessidade de craqueamento subsequente. No primeiro estágio, obtêm-se desde gases a óleo diesel, além de resíduo atmosférico como produto de fundo. No segundo estágio, obtêm-se os gasóleos e o resíduo de vácuo, o qual é comercializado como óleo combustível ou asfalto.
- A unidade completa de três estágios é o tipo mais comum e amplamente utilizado quando grandes capacidades de refino e a instalação de unidades de craqueamento são necessárias.



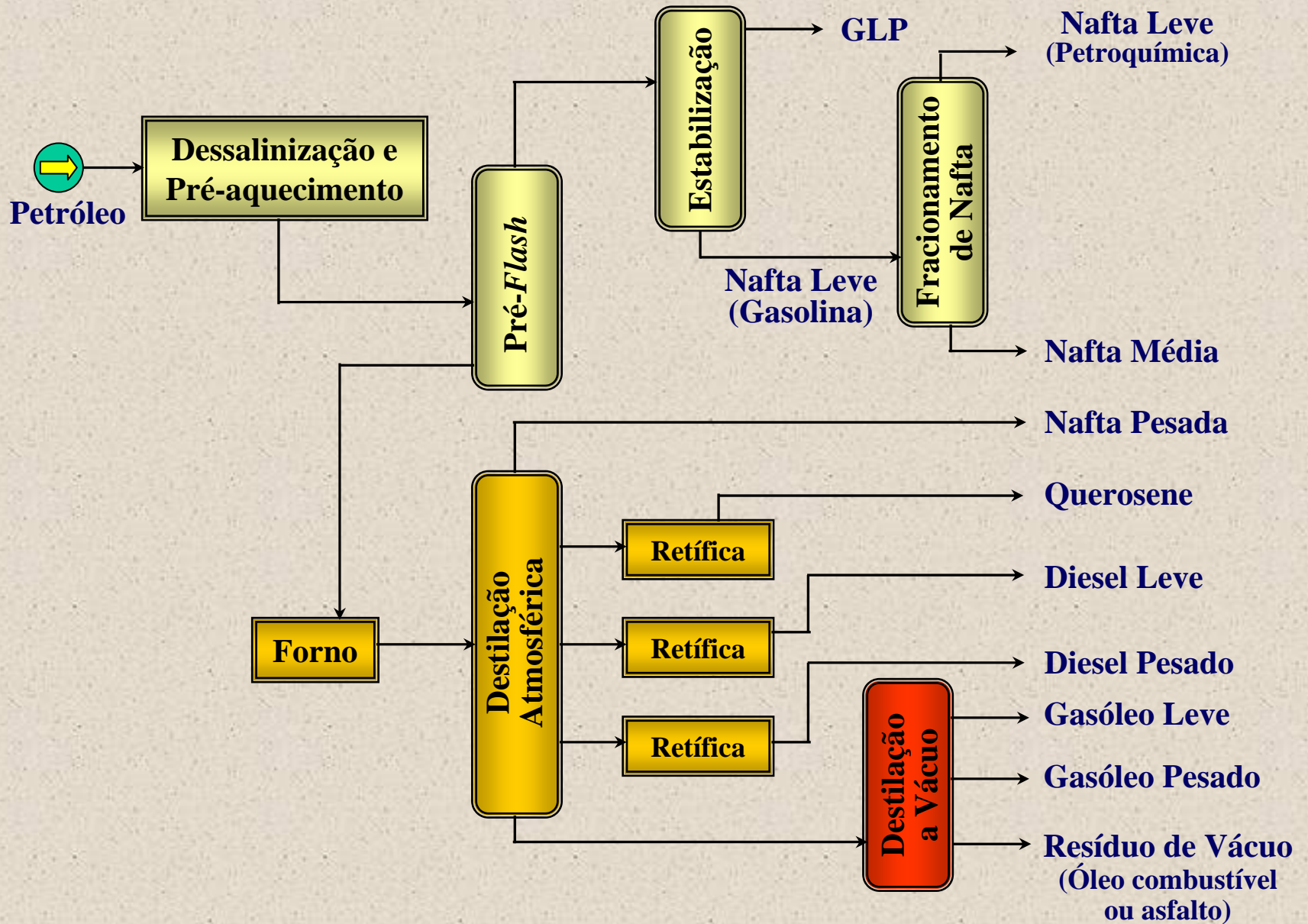
## II.2.1 – DESTILAÇÃO

- Nas unidades de destilação, também podem-se encontrar a torre estabilizadora de nafta leve e a torre de fracionamento de nafta. Na primeira, nafta leve não-estabilizada, proveniente da torre de pré-Flash, é separada em correntes de GLP e nafta leve estabilizada, a qual normalmente compõe as correntes de gasolina na refinaria. Na segunda, a nafta leve estabilizada é usada como carga para produção de outras naftas mais leves, comercializadas como cargas para unidades petroquímicas ou solventes.
- O fluxograma esquemático seguinte ilustra a unidade completa de destilação de três estágios.





## II.2.1 – DESTILAÇÃO



## II.2.1 – DESTILAÇÃO

### Seção de Pré-Aquecimento e Dessalinização

- O pré-aquecimento do petróleo consiste na passagem da matéria-prima fria por uma bateria de trocadores de calor, em que o óleo é progressivamente aquecido em função do resfriamento de produtos acabados que deixam a unidade. Dessa forma, promove-se grande economia operacional ao se evitar o uso de excesso de combustível para o aquecimento total da carga e possibilitar o projeto de fornos de menor porte.
- Antes da seção de fracionamento, no entanto, ocorre a operação de dessalinização do óleo, para remoção de sais, água e suspensões de partículas sólidas. Tais impurezas prejudicam o perfeito funcionamento da unidade de destilação.





## Seção de Pré-Aquecimento e Dessalinização

- A presença desses contaminantes no petróleo pode causar problemas de natureza diversa, tais como:
  - ★ Liberação de ácido clorídrico por sais de cloro, especialmente  $\text{MgCl}_2$ , que causa corrosão nos equipamentos e linhas da unidade.
  - ★ Deposição de sais e sólidos em trocadores de calor e tubulações dos fornos, causando obstrução, redução na eficiência de troca térmica e superaquecimentos localizados nas tubulações.
  - ★ Formação de coque no interior das tubulações de fornos e linhas de transferência catalisada pelos sais e sedimentos depositados.



## Seção de Pré-Aquecimento e Dessalinização

- A operação de dessalinização consiste extração das impurezas através da adição de uma corrente de água de processo que se mistura com os sais, sólidos e água residual contidos no petróleo. A mistura, após misturação íntima, é levada ao vaso de dessalgação, onde se dá a separação da fase aquosa contendo sais e sedimentos através de coalescência e decantação das gotículas de água, promovidas pela ação de um campo elétrico de alta voltagem.
- Com o descarte contínuo da salmoura formada, o petróleo dessalinizado é submetido a uma segunda etapa de pré-aquecimento antes de ser encaminhado às seções de fracionamento.



## Seção de Destilação Atmosférica

- A destilação atmosférica deve ocorrer a uma temperatura máxima de  $400^{\circ}\text{C}$  para evitar a formação extremamente indesejável de produtos de craqueamento térmico. Normalmente, o petróleo pré-aquecido pode ser ainda introduzido em fornos tubulares, à saída dos quais boa parte dele é vaporizado.
- Nessas condições, a carga é introduzida na torre num ponto conhecido como zona de vaporização ou zona de *flash*. Os produtos são retirados em determinados pontos da coluna de acordo com a temperaturas máxima de destilação de cada fração.
- Em condições de pressão próxima à atmosférica, obtêm-se óleo diesel, querosene e nafta pesada como produtos laterais de uma torre de destilação. Nafta leve e GLP são produtos de topo, condensados e separados fora da torre. Como produto de fundo, obtém-se o resíduo atmosférico, do qual ainda se podem extrair frações importantes.





## Seção de Destilação Atmosférica

- Parte dos produtos de topo condensados pode ser retornada à torre como corrente de refluxo, com o objetivo de controlar a temperatura de saída de vapor e gerar refluxo interno nos pratos. Pode haver ainda o refluxo de produto lateral circulante, com o objetivo de retirar calor da torre, sem interferência direta no fracionamento.
- Nas frações intermediárias laterais, pode haver componentes mais leves retidos, que baixam o ponto inicial de ebulição e fulgor dos respectivos cortes. Sua eliminação é, portanto, necessária e ocorre em pequenas colunas conhecidas como retificadores laterais (*strippers*), em que se injeta vapor d'água para *retificar* o produto de fundo. As correntes de vapor d'água são retiradas pelo topo juntamente com os hidrocarbonetos leves.



## Seção de Destilação Atmosférica

- Em resumo, na operação de uma torre de destilação de petróleo bruto, são listados quatro tópicos principais:
  - ★ A composição do petróleo é o único parâmetro que afeta o rendimento dos produtos obtidos, não havendo influência do grau de fracionamento.
  - ★ A faixa de destilação dos produtos não é significativamente alterada pela variação do número de pratos da coluna.
  - ★ A quantidade de vapor d'água que se injeta nos retificadores controla o ponto de ebulição inicial dos cortes laterais.
  - ★ A vazão de retirada dos cortes laterais da torre determina seu ponto de ebulição final, em função da variação de refluxo que ocorre na região próxima ao prato em questão.



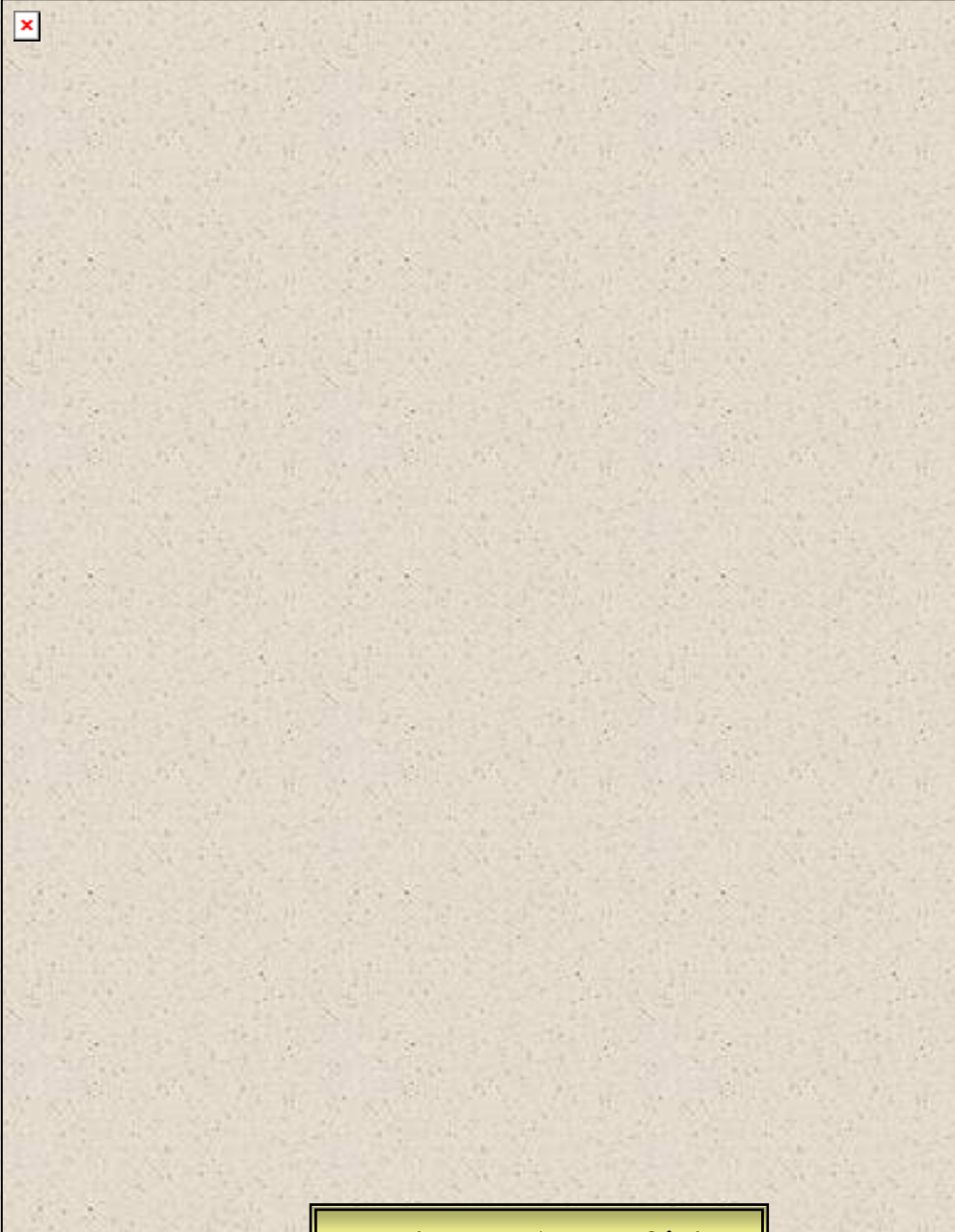
## Seção de Destilação a Vácuo

- O resíduo obtido na seção de destilação atmosférica é um corte de alto peso molecular e é usado como corrente de alimentação da seção de destilação a vácuo, em que se trabalha a pressões sub-atmosféricas com o objetivo de gerar óleos lubrificantes ou gasóleos para carga da unidade de craqueamento catalítico. Dessa forma, promove-se o aproveitamento de um subproduto que, de outra forma, teria um baixo valor comercial.
- A carga aquecida é levada à zona de vácuo, em que a pressão é de cerca de 100 mmHg, provocando vaporização de boa parte da carga. As torres de vácuo possuem grande diâmetro para acomodar o maior volume de vapor gerado a pressões reduzidas.



## Seção de Destilação a Vácuo

- O produto de fundo da destilação a vácuo é composto por hidrocarbonetos de elevado peso molecular e impurezas, podendo ser comercializado como óleo combustível ou asfalto.
- Analogamente à destilação atmosférica, aqui pode-se também injetar vapor d'água no fundo da torre para retificar o resíduo de vácuo através da vaporização de frações leves que tenham sido arrastadas.
- Não há formação de produto de topo, de onde saem apenas vapor d'água, hidrocarbonetos leves e um pouco de ar originado de eventuais vazamentos, os quais são constantemente retirados da torre pelo sistema de geração de vácuo



**Destilação Atmosférica**



**Destilação a Vácuo**



**Unidade de Destilação de Três Estágios**



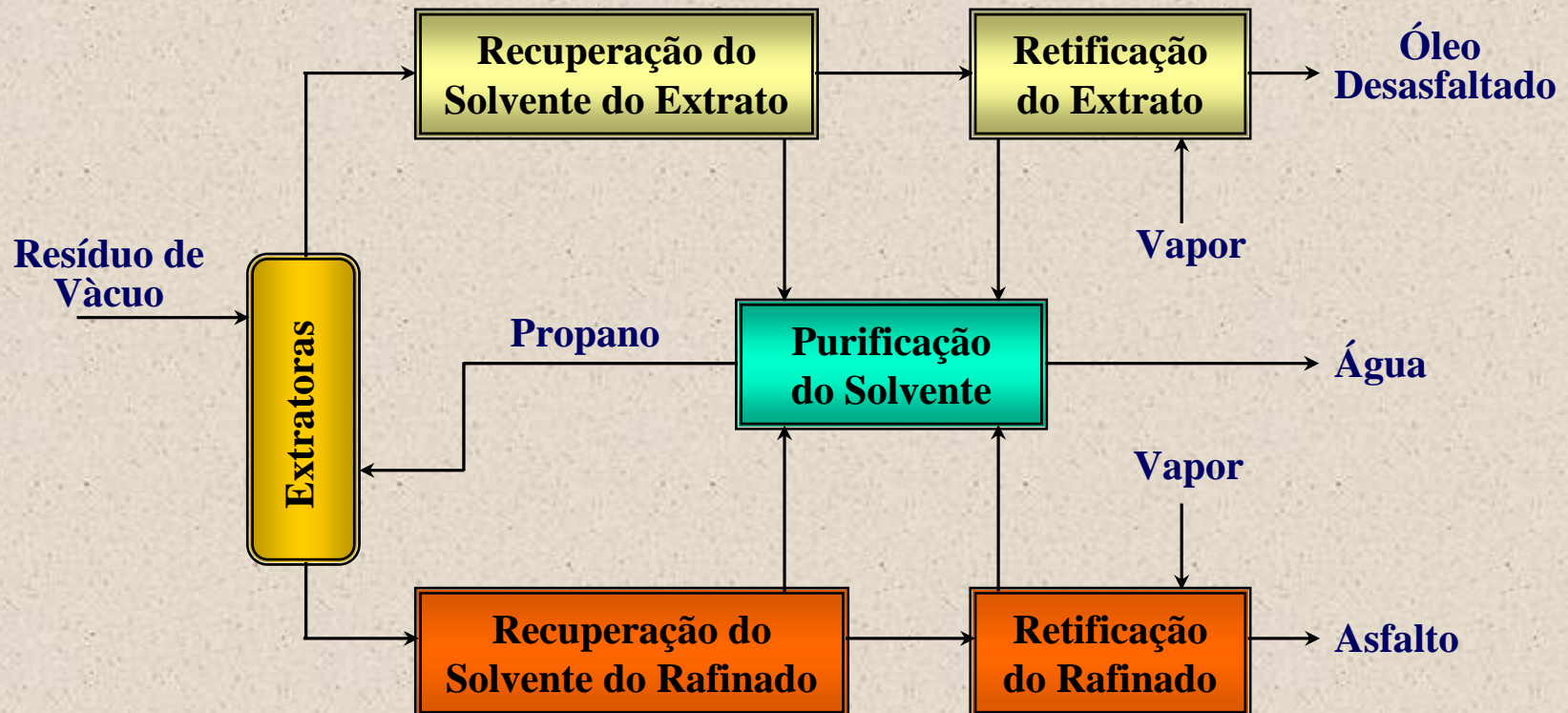
## II.2.2 – DESASFALTAÇÃO A PROPANO

- O resíduo da destilação a vácuo pode conter um gasóleo de alta viscosidade. Nesse caso, pode-se tratá-lo segundo um processo de separação que consiste no uso de propano líquido a alta pressão como agente de extração.
- Esse tipo de gasóleo não pode ser obtido através de destilação, justificando, assim, o uso do processo de desasfaltação a propano, em função de seu bom poder solvente e seletividade.
- O principal produto é o óleo desasfaltado, que pode ser incorporado ao gasóleo de vácuo na produção de combustíveis, sendo para isso enviado à unidade de craqueamento catalítico.
- Se o objetivo for a produção de lubrificantes, o produto desasfaltado constitui um óleo básico Brightstok ou óleo de cilindro, que serão submetidos a processos posteriores para melhoria de sua qualidade. Nesse caso, é importante observar a faixa de viscosidade do gasóleo produzido.



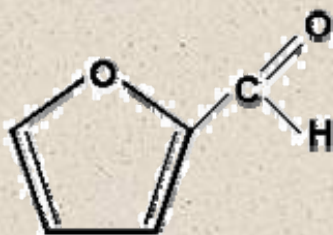
## II.2.2 – DESASFALTAÇÃO A PROPANO

- Trata-se de um processo relativamente simples, formado por três seções principais: extração, recuperação de extrato e recuperação de refinado.



## II.2.3 – DESAROMATIZAÇÃO A FURFURAL

- A desaromatização a furfural é uma operação tipicamente realizada no processo de produção de lubrificantes, em que se emprega o furfural como solvente de extração de compostos aromáticos polinucleados de alto peso molecular.



**Furfural**

**PF = 41°C**

**PE = 162°C**

**d = 1,159**

- Como os lubrificantes são utilizados sob condições variáveis de temperatura, procuram-se desenvolver formulações que apresentem comportamento uniforme frente as variações de viscosidade, a qual sofre maiores flutuações devido à presença de compostos aromáticos.



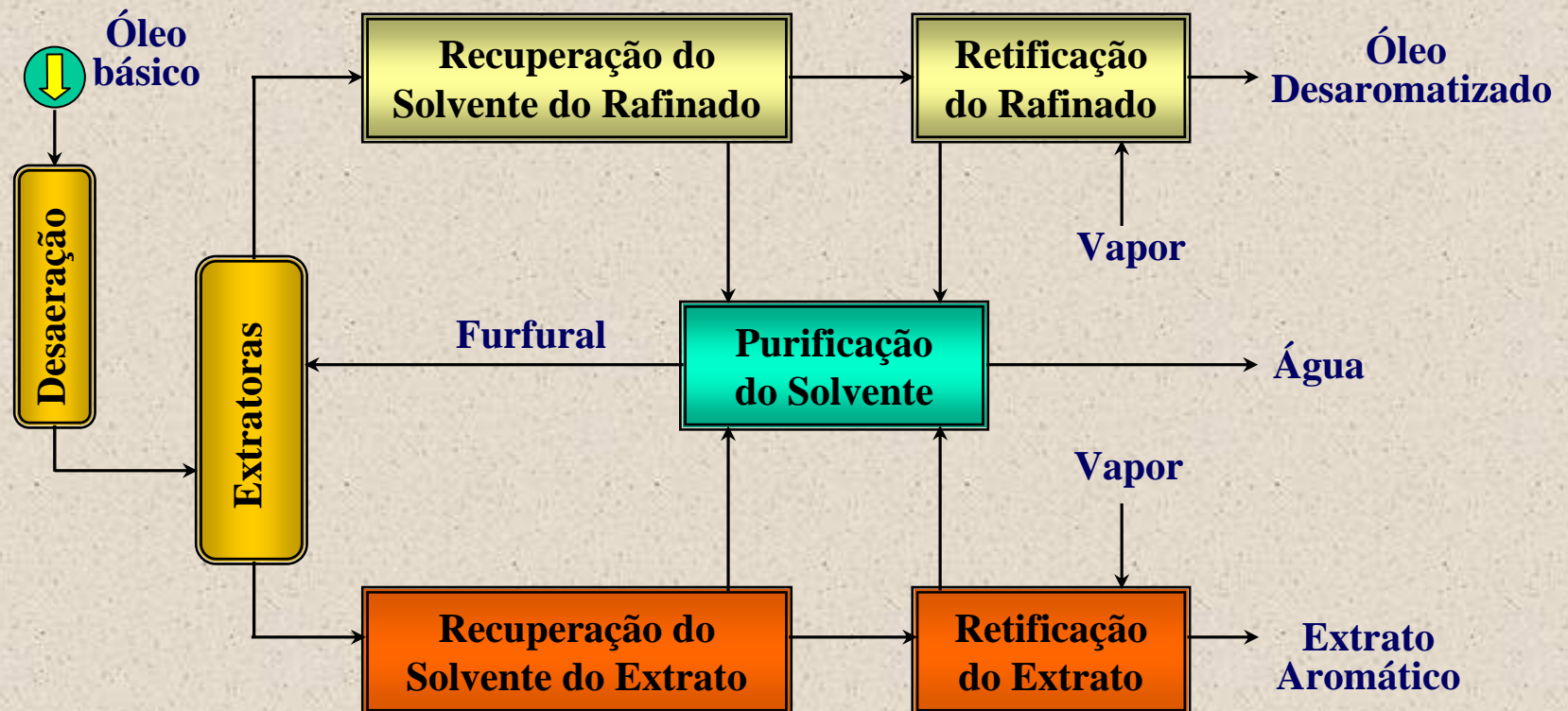
## II.2.3 – DESAROMATIZAÇÃO A FURFURAL

- O objetivo, portanto, é o aumento do índice de viscosidade dos óleos lubrificantes, pois quanto maior esse valor, menor será a variação da viscosidade do produto com a temperatura. O produto principal é o óleo desaromatizado, que é armazenado para processamento posterior. Como subproduto, tem-se um extrato aromático, na forma de um óleo pesado e viscoso.
- O processo é bastante semelhante à desasfaltação, contendo seções de extração, recuperação de solvente do extrato e recuperação de solvente do refinado. Em particular, deve-se observar uma etapa prévia de desaeração, em que se promove a retirada de oxigênio da carga aquecida antes de seu envio às torres extratoras. O oxigênio, nesse caso, poderia reagir com o furfural e formar compostos ácidos de elevado poder corrosivo, sendo necessária sua remoção.



## II.2.3 – DESAROMATIZAÇÃO A FURFURAL

- Observe-se ainda que, nesse caso, o extrato é produto de fundo e o refinado é produto de topo da torre extratora. O fluxograma abaixo ilustra o processo.



## II.2.4 – DESPARAFINAÇÃO A MIBC

- A desparafinação a MIBC também é uma operação realizada no processo de produção de lubrificantes.
- Assim como a presença de compostos aromáticos causa alterações na viscosidade do óleo, a presença de parafinas lineares aumenta seu ponto de fluidez. Essa propriedade é importante quando se utilizam óleos lubrificantes a baixas temperaturas, situação em que se deve evitar a precipitação das parafinas para que a lubrificação não seja comprometida.
- As parafinas devem, então, ser extraídas do óleo, o que pode ser feito através de solventes. O solvente ideal para esta operação deve ser tal que todo o óleo seja diluído, ao mesmo tempo em que ocorra precipitação das parafinas.



## II.2.4 – DESPARAFINAÇÃO A MIBC

- No passado, empregava-se uma mistura de metil-etil-cetona e tolueno, e, antes disso, o propano líquido.
- A remoção atualmente é feita empregando-se metil-isobutil-cetona (MIBC) como solvente, que apresenta vantagens significativas sobre os demais. A baixas temperaturas, o solvente solubiliza a fração oleosa e causa a separação das n-parafinas como uma fase sólida, podendo-se proceder a sua filtração subsequente.
- Os produtos obtidos são o óleo desparafinado, que é armazenado e submetido a hidrocessamento posterior, e a parafina oleosa, que pode ser adicionada ao gasóleo como carga de craqueamento catalítico ou sofrer desoleificação para produção de parafinas comerciais.





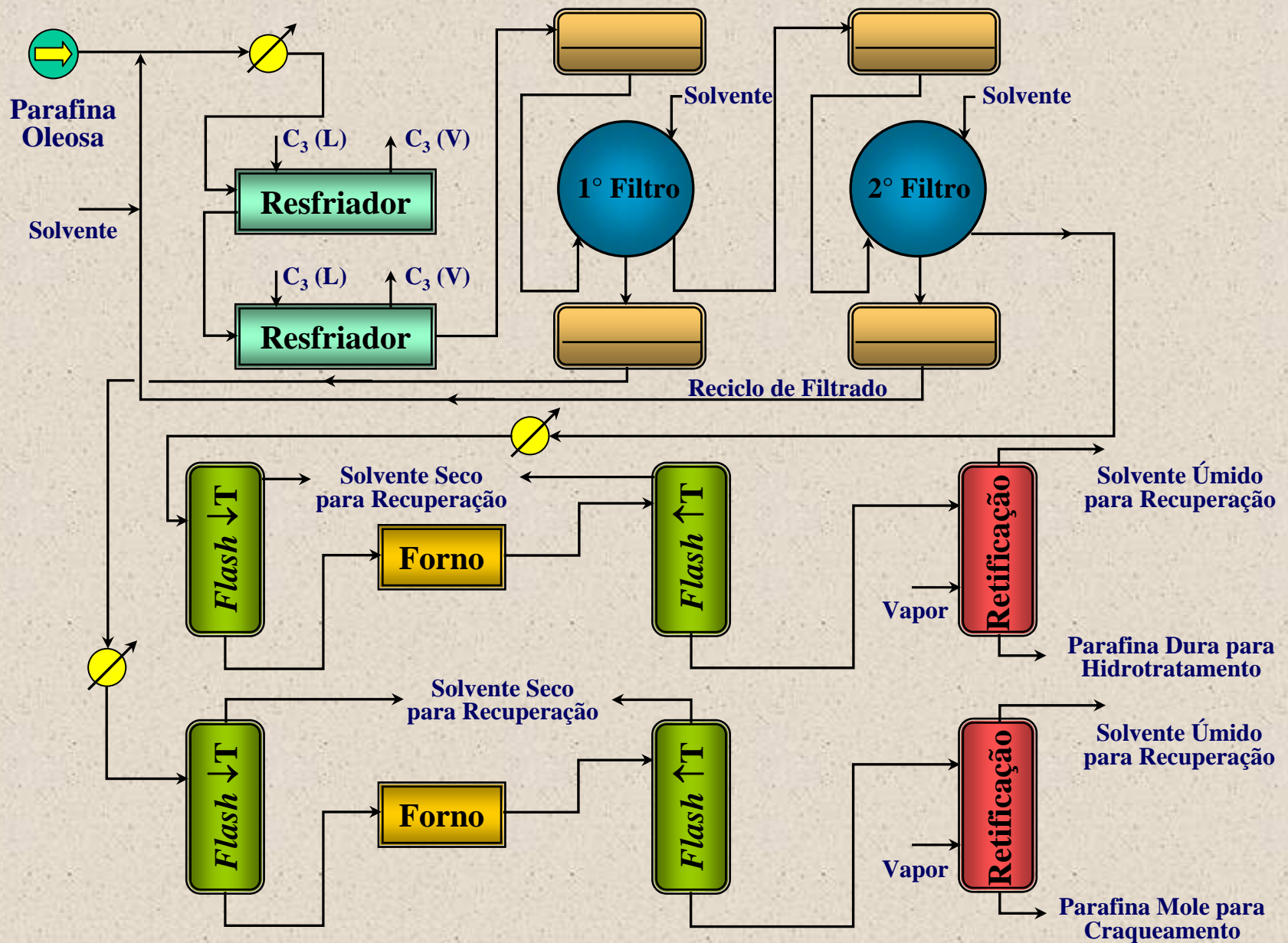
## II.2.5 – DESOLEIFICAÇÃO A MIBC

- A desoleificação a MIBC é um processo idêntico à desparafinação, apenas realizada em condições mais severas, visando à remoção do óleo contido na parafina, de forma a enquadrá-la como produto comercial.
- Para fins comerciais, obtém-se o produto conhecido como parafina dura, que pode ainda ser processado na unidade de hidrotratamento para posterior especificação.
- O produto principal, no entanto, é conhecido como parafina mole, obtida após o tratamento a MIBC da fração oleosa vinda do processo de desparafinação e posterior filtração. A parafina mole pode ser utilizada na produção de geléias, óleos, vaselinas e outros produtos farmacêuticos, bem como ser reprocessada através de craqueamento.





## II.2.5 – DESOLEIFICAÇÃO A MIBC

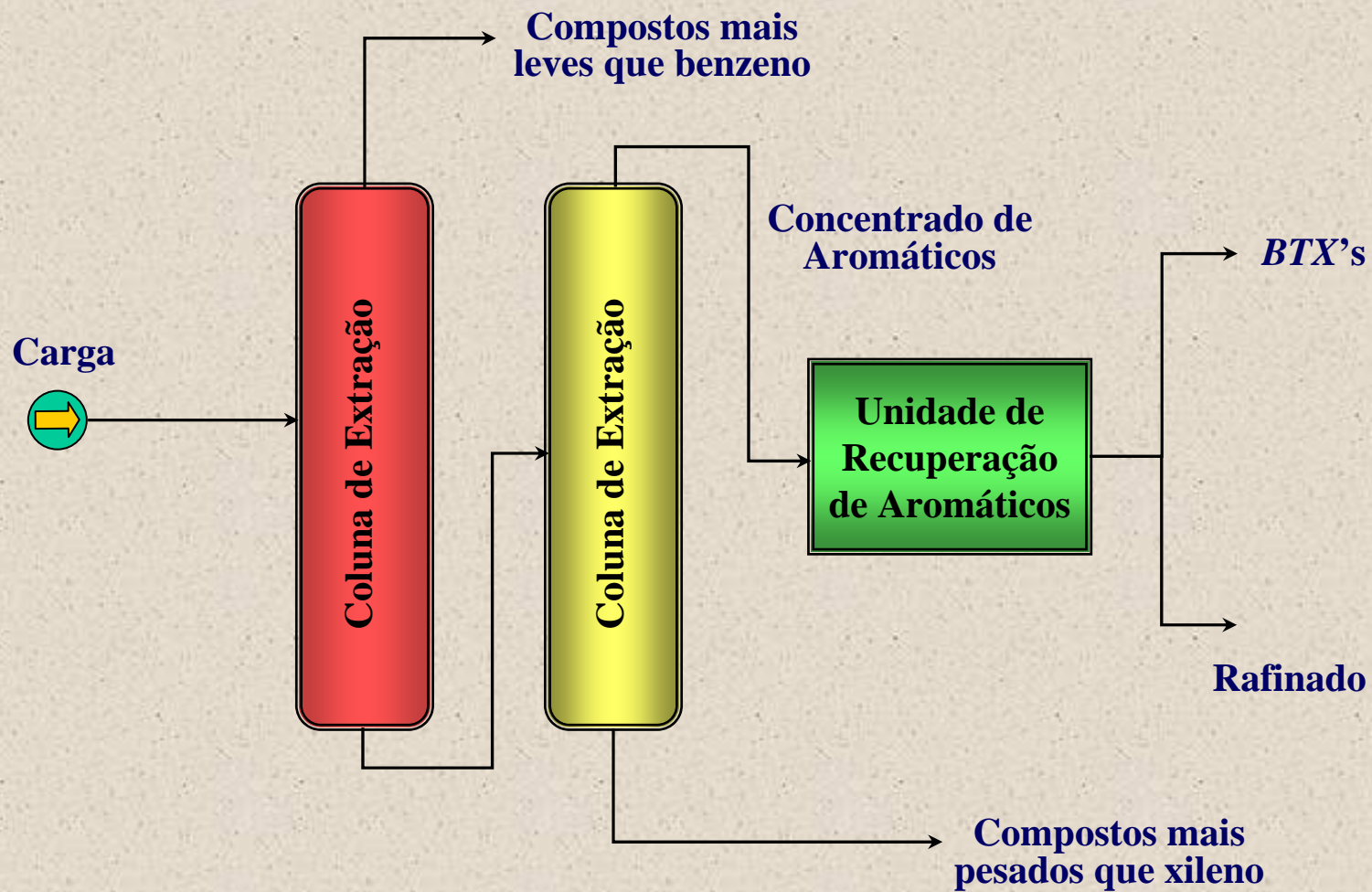


## II.2.6 – EXTRAÇÃO DE AROMÁTICOS

- Na unidade de extração ou recuperação de aromáticos (URA), procuram-se extrair compostos aromáticos da carga por meio de solventes.
- Os aromáticos leves, como benzeno, toluenos e xilenos (*BTX's*), presentes na gasolina atmosférica ou na corrente proveniente da unidade de reforma catalítica, possuem um alto valor de mercado na indústria petroquímica, e são comercializados a preços duas ou três vezes superiores ao da nafta.
- Em função das condições do processo escolhido, a extração é realizada com tetra-etileno-glicol (TEG), ou N-metil-pirrolidona (NMP) associada ao mono-etileno-glicol (MEG), ou o Sulfolane<sup>®</sup> (dióxido de tetrahidrotiofeno).
- Após destilação dos aromáticos para remoção do solvente, o produto é estocado e detinado a comercialização. Os não-aromáticos são utilizados como componentes da gasolina.



## II.2.6 – EXTRAÇÃO DE AROMÁTICOS





## II.2.7 – ADSORÇÃO DE PARAFINAS LINEARES

- A unidade de adsorção de n-parafinas tem como objetivo a remoção de cadeias parafínicas lineares existentes no corte de querosene obtido na destilação. Embora as n-parafinas confirmem excelentes qualidades ao querosene de iluminação, são extremamente prejudiciais ao querosene de aviação, pois elevam seu ponto de congelamento.
- As parafinas removidas são valiosas, por constituírem matéria-prima para a indústria petroquímica, na produção de detergentes sintéticos biodegradáveis.
- O processo, de alto investimento, consiste na adsorção das n-parafinas através da passagem da mistura em fase gasosa num leito de peneiras moleculares. O leito adsorve as parafinas e permite a passagem de outros componentes. O material adsorvido é em seguida removido com o auxílio de outro solvente, fracionado e estocado.

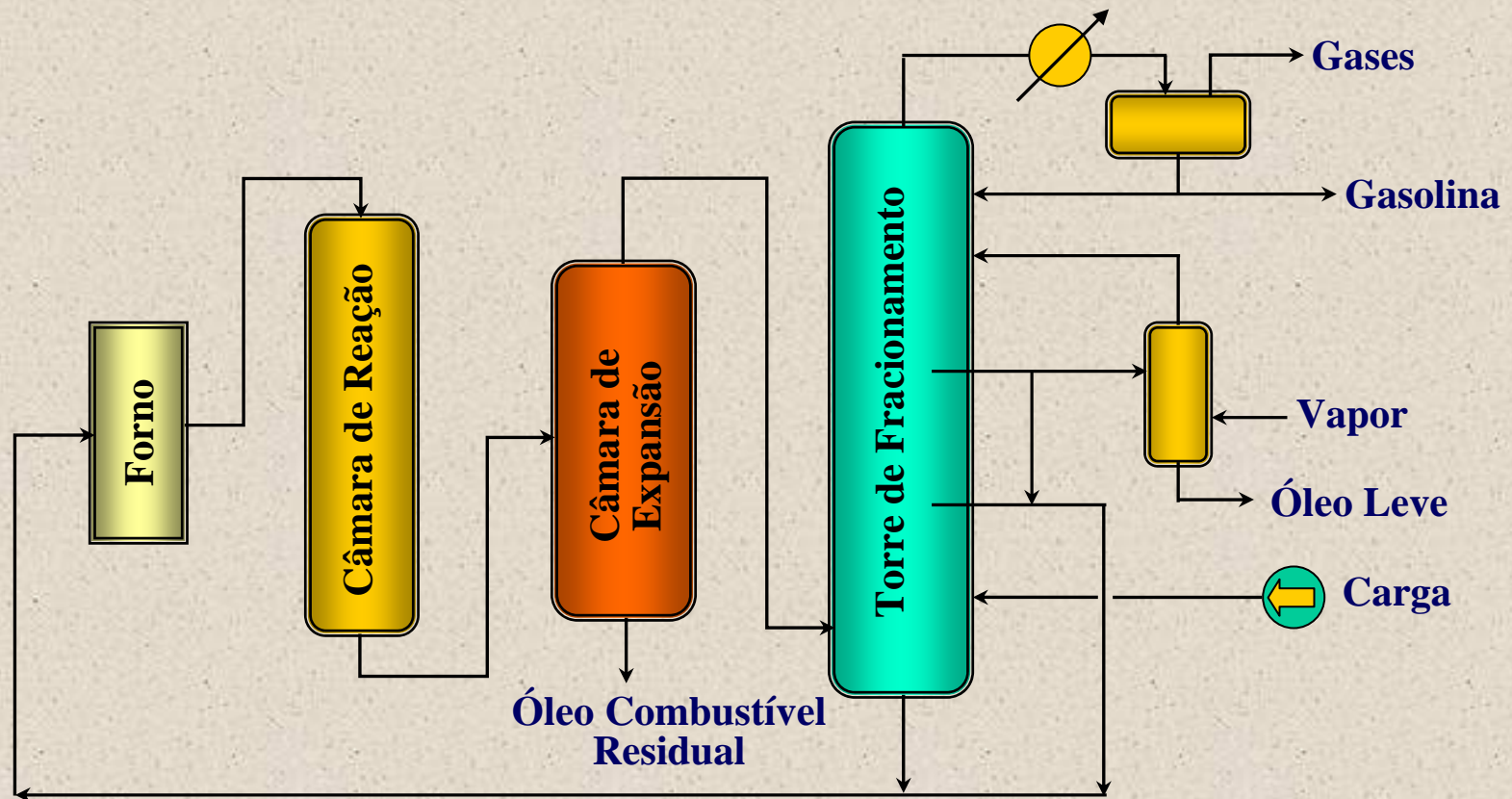
## II.3 – PROCESSOS DE CONVERSÃO

### II.3.1 – CRAQUEAMENTO TÉRMICO

- O craqueamento térmico é o mais antigo entre os processos de conversão, surgindo logo após o advento da destilação. Seu aparecimento data o início do século XX, utilizando gasóleos e resíduos atmosféricos como carga.
- O processo consiste na quebra de moléculas presentes na carga, sob elevadas temperaturas e pressões, visando à obtenção de gasolina e GLP como produto principal e gás combustível, óleos leve e residual e coque como subprodutos, com rendimento maior em coque e gás combustível. O coque deve ser retirado para evitar entupimentos.
- Atualmente, o craqueamento térmico é um processo obsoleto, em função do surgimento do craqueamento catalítico, mais econômico e de operação mais simples.



## II.3.1 – CRAQUEAMENTO TÉRMICO

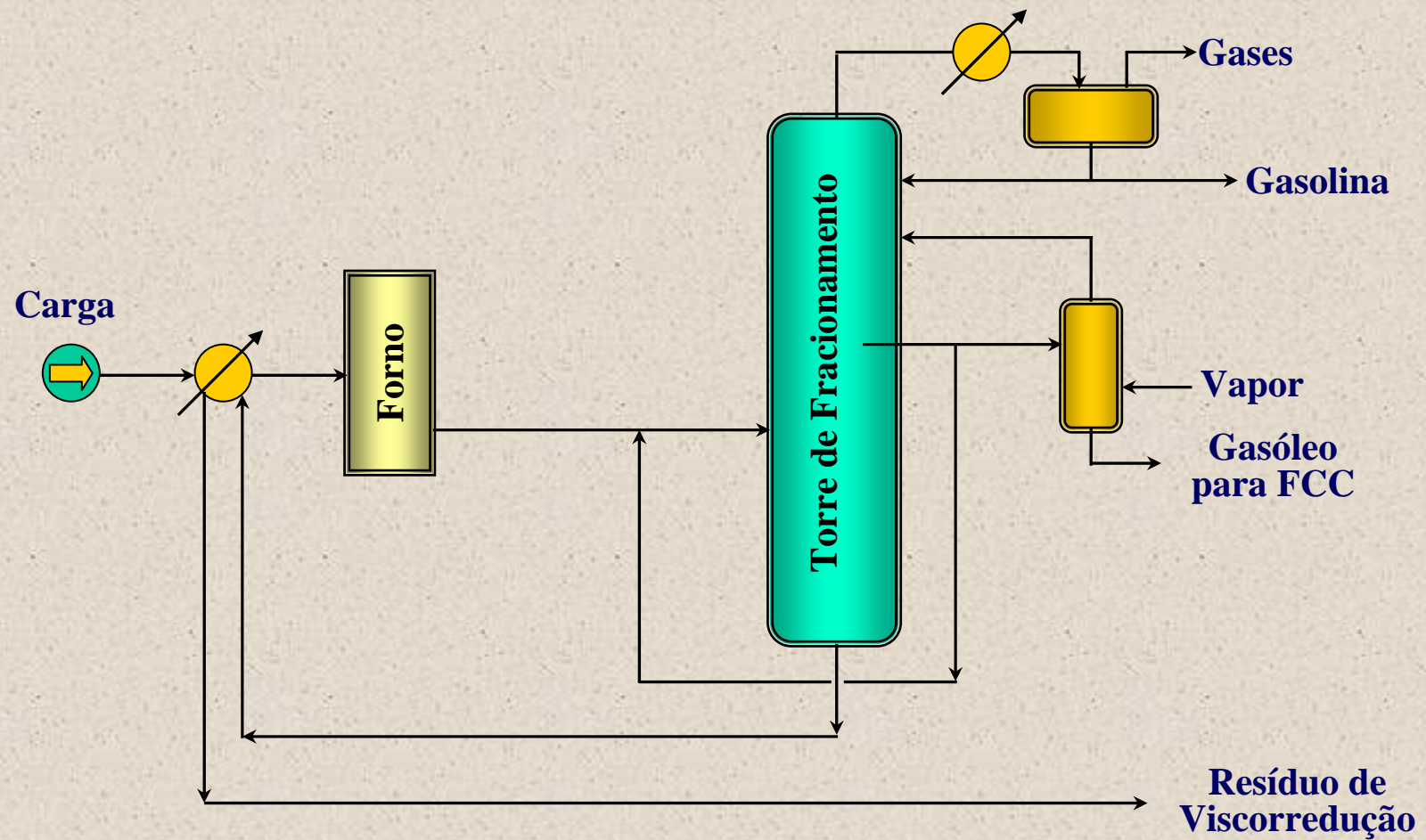




## II.3.2 – VISCORREDUÇÃO

- Este processo tem como objetivo reduzir, através de ação térmica, a viscosidade de um resíduo que será usado como óleo combustível, por meio da quebra de suas moléculas mais pesadas, tornando desnecessária a adição de frações intermediárias para acerto da viscosidade.
- As condições operacionais são brandas em relação às do craqueamento térmico convencional, para evitar a formação excessiva de coque.
- Ocorre formação de uma quantidade de hidrocarbonetos na faixa do diesel e do gasóleo que, não sendo removidos, entram como diluentes no resíduo processado, reduzindo sua viscosidade. Gás combustível, GLP e nafta também são produzidos, porém em menor escala.
- Trata-se também de um processo obsoleto, em função do alto custo operacional e baixa rentabilidade.

## II.3.2 – VISCORREDUÇÃO







## II.3.3 – COQUEAMENTO RETARDADO

- É um processo de produção de coque a partir de cargas bastante diversas, como o óleo bruto reduzido, o resíduo de vácuo, o óleo decantado, o alcatrão do craqueamento térmico, e suas misturas.
- Com a aplicação de condições severas de operação, moléculas de cadeia aberta são craqueadas e moléculas aromáticas polinucleadas, resinas e asfaltenos são coqueados, produzindo gases, nafta, diesel, gasóleo e principalmente coque de petróleo.
- A crise do petróleo tornou o coqueamento um processo importante, pois nele frações depreciadas, como resíduos de vácuo, são transformadas em outras de maior valor comercial, como GLP, nafta, diesel e gasóleo.
- Em particular, o coque de petróleo mostra-se como um excelente material componente de eletrodos na indústria de produção de alumínio e na metalurgia de um modo geral.

## II.3.3 – COQUEAMENTO RETARDADO

➤ Três tipos de coque podem ser obtidos:

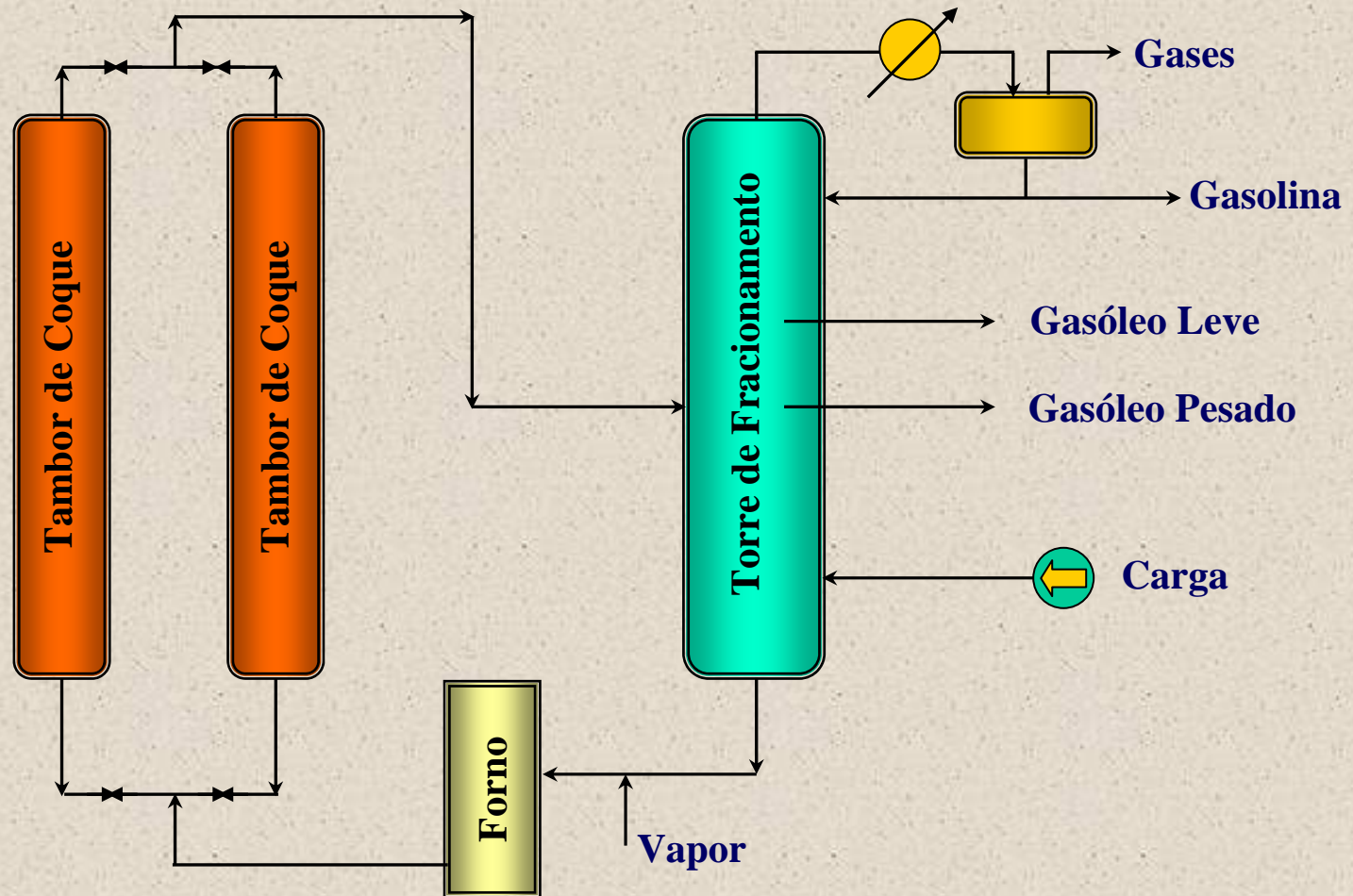
- ★ Coque Esponja: De mais baixa qualidade, apresenta poros muito pequenos e paredes espessas, não sendo útil na fabricação de eletrodos. Provém de cargas com elevado percentual de resinas e asfaltenos.
- ★ Coque Favo-de-mel: De qualidade intermediária após calcinação e grafitização, tem poros em forma elipsoidal uniformemente distribuídos e unidirecionais, sendo utilizado na produção de anodos satisfatórios. Provém de cargas com baixos teores de resinas e asfaltenos.
- ★ Coque Agulha: De qualidade superior, possui poros finos, elípticos e unidirecionais, é o mais indicado para a fabricação de eletrodos. Provém de cargas muito aromáticas.





## II.3.3 – COQUEAMENTO RETARDADO

- O projeto de uma unidade de coqueamento pode visar à produção máxima de determinado corte, segundo a aplicação correta de níveis de pressão, temperatura e reciclos.



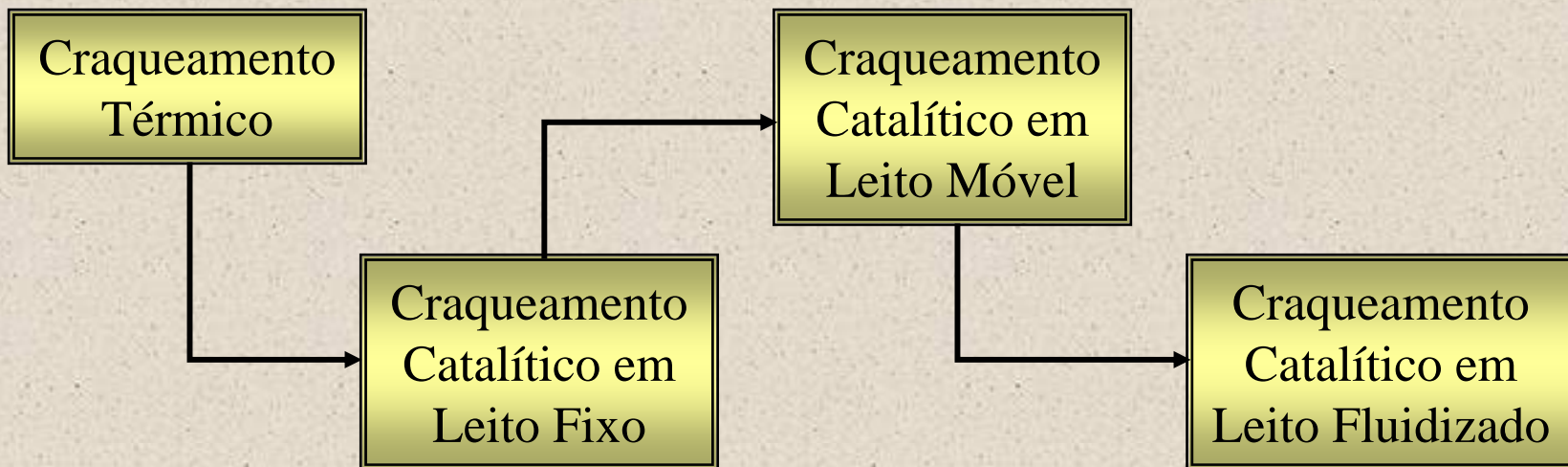
## II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO (*FLUID CATALYTIC CRACKING - FCC*)

- O craqueamento catalítico é um processo químico de transformação de frações de petróleo pesadas em outras mais leves, através da quebra (*cracking*) das moléculas dos constituintes com a utilização de catalisadores.
- Sua carga é composta de uma mistura de gasóleos de vácuo produzidos na unidade de destilação. Pode-se usar ainda como carga adicional o óleo desasfaltado formado a partir do resíduo de vácuo, caso a refinaria possua uma unidade de desasfaltação a solvente.
- Quando submetido a condições bastantes severas de pressão e temperatura na presença do catalisador, o gasóleo de vácuo é decomposto em várias frações mais leves, produzindo gás combustível, gás liquefeito, gasolina (nafta), gasóleo leve (óleo leve ou diesel de craqueamento) e gasóleo pesado de craqueamento (óleo decantado ou óleo combustível).



## II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- As reações produzem ainda coque, que se deposita no catalisador e é integralmente queimado na etapa de regeneração do catalisador, formando um gás de combustão de alto valor energético usado na geração de vapor d'água de alta pressão.
- É um processo de grande versatilidade e alta rentabilidade, que requer alto investimento, e destinado principalmente à obtenção de gasolina de alta octanagem, obtida na faixa de 50% a 60% em volume em relação à carga processada.
- Sua evolução envolveu as seguintes fases:



## II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

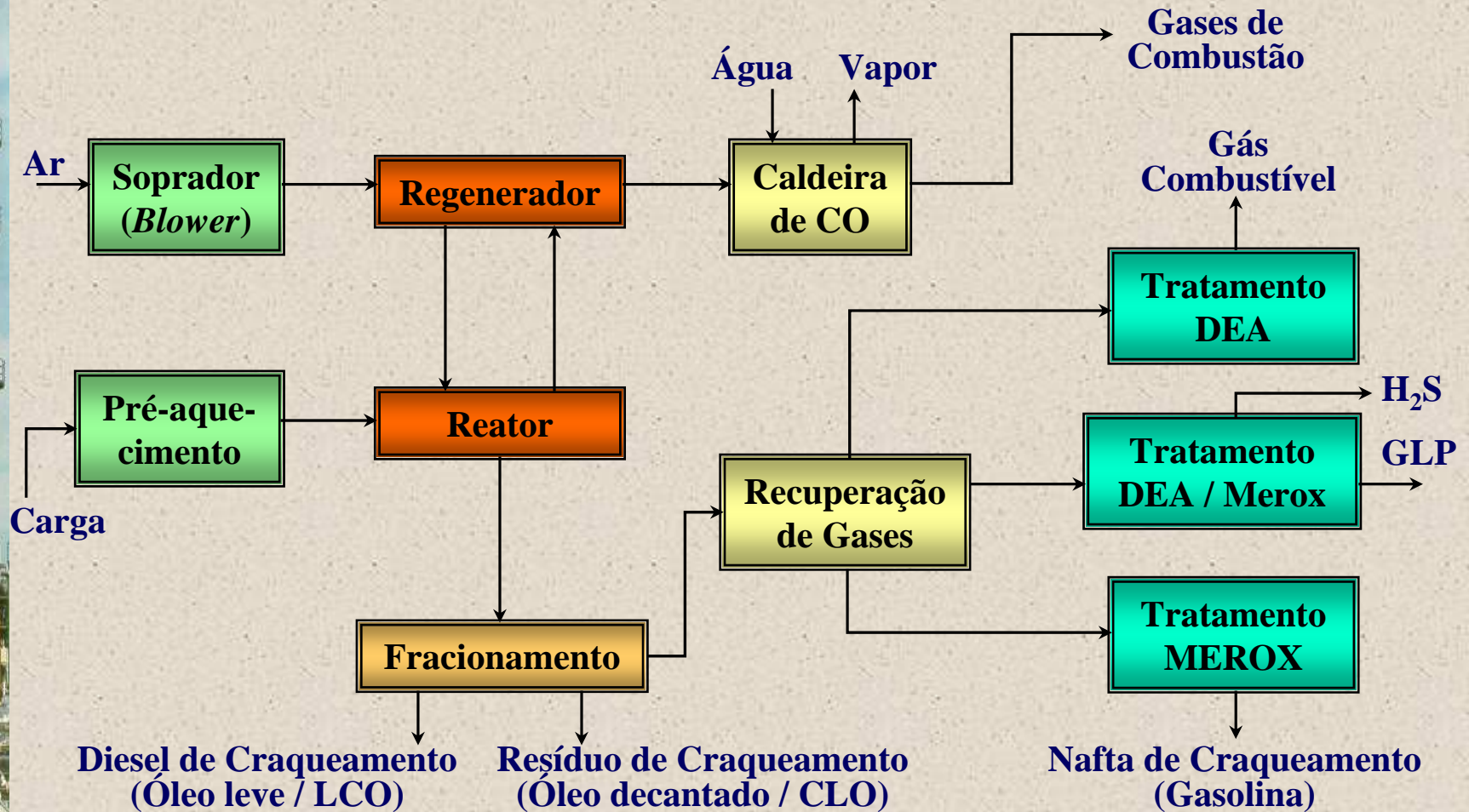
➤ Uma unidade de FCC é constituída das seguintes seções:

- ★ Seção de Reação ou Conversão: Composta por equipamentos de reação e regeneração de catalisador para promoção das reações químicas do processo.
- ★ Seção de Fracionamento: Promove a separação do efluente do reator em vários produtos, bem como recupera e recicla parte dos gasóleos não-convertidos.
- ★ Seção de Recuperação de Gases: Promove a separação de frações leves convertidas segundo cortes de gasolina, GLP e gás combustível.
- ★ Seção de Tratamentos: Promove o tratamento da gasolina, GLP e gás combustível para possibilitar sua comercialização ou transformação posterior em outros produtos, com uma sensível redução em seu teor de enxofre.



## II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

➤ Diagrama de blocos do processo geral de craqueamento catalítico



## II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- Algumas limitações são impostas à carga para craqueamento. No processo, algumas de suas características exercem maior influência, quais sejam:
- ★ Faixa de Destilação: Geralmente tratam-se cargas com faixa de destilação entre 340°C e 570°C.
  - ★ Resíduo de Carbono: Deve ser baixo, geralmente inferior a 1,5% em peso, a fim de minimizar a formação de coque.
  - ★ Fator de Caracterização ( $K_{UOP}$ ): Determina o teor de parafinas da carga. Quanto mais parafínica for a carga, mais facilmente ela será craqueada, de forma que quanto maior o  $K_{UOP}$  (recomenda-se  $K_{UOP} > 11,5$ ), menos severas serão as condições de operação da unidade.
  - ★ Teor de Metais: Para que a atividade e a seletividade do catalisador não sejam afetadas, o teor de metais da carga deve obedecer à seguinte recomendação  $Fe + V + 10 (Ni + Cu) < 5$  ppm.





## II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

➤ Principais variáveis do processo:

★ Variáveis Independentes:

- ⊛ Temperatura de reação, tomada no final do *Riser*, um tubo vertical de grande diâmetro por onde sobe a mistura de reagentes e catalisador;
- ⊛ Vazão de carga fresca, quantidade de matéria-prima a ser craqueada;
- ⊛ Temperatura da carga ao entrar no *Riser*;
- ⊛ Velocidade espacial, relação entre a vazão da carga total e a massa de catalisador em contato com a carga;
- ⊛ Atividade do inventário, medida da capacidade do catalisador em converter carga em produtos;
- ⊛ Vazão de reciclos, volume de produtos craqueados que voltam ao *Riser* (em desuso, atualmente).



## II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

➤ Principais variáveis do processo:

★ Variáveis Dependentes:

- ⊛ Relação Catalisador-Óleo, relação mássica entre a circulação de catalisador e a vazão de carga total. Quanto maior esta relação, mais severo será o processo;
- ⊛ Temperatura de regeneração do catalisador durante a queima do coque;
- ⊛ Vazão de ar para regeneração, necessário para manutenção da queima do coque;
- ⊛ Conversão do processo, percentagem da carga fresca que é transformada em produtos mais leves.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{Carga Fresca} - (\text{LCO} + \text{CLO})}{\text{Carga Fresca}} \times 100$$

OBS: LCO + CLO = Gasóleos produzidos no fracionamento



## II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- Podem-se trabalhar essas variáveis de modo a controlar o processo de *FCC* com o objetivo de produzir um determinado perfil de produtos. Por exemplo, com uma elevada relação catalisador-óleo, tem-se produção máxima de GLP. A tabela seguinte apresenta um exemplo de rendimentos médios no craqueamento catalítico.

Corrente	Máximo em GLP (% p/p)	Máximo em Gasolina (% p/p)
Carga Fresca	100,0	100,0
Gás Combustível	8,04	4,30
Gás Liquefeito	24,00	17,90
Gasolina (nafta)	44,21	53,70
Diesel de <i>FCC</i> (LCO)	10,25	11,70
Óleo Decantado (CLO)	6,70	6,00
Coque	6,80	6,40



## II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- O catalisador empregado nesse processo é constituído por um pó muito fino de alta área superficial, à base de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ele tem as seguintes funções primordiais:
  - ★ Permitir que as reações químicas ocorram sob condições de pressão e temperatura bem mais baixas que aquelas do craqueamento térmico.
  - ★ Servir como agente de transporte do coque depositado em sua superfície para o regenerador, onde ocorre geração de calor através da queima do coque.
  - ★ Servir como agente de transferência de calor, da zona de combustão para a zona de aquecimento e vaporização da carga.
  
- Quando o catalisador é atravessado por uma corrente gasosa, como a carga vaporizada, seu comportamento se assemelha ao de um fluido (fluidização).



## II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- Três formas de catalisador podem ser listadas: baixa alumina, contendo de 11% a 13% em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; alta alumina, com 25% em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; e zeolítico, de estrutura cristalina.
- Pesquisas contínuas buscam a constante modificação das estruturas zeolíticas, especialmente em termos de sua seletividade, com o objetivo de processar resíduos, reduzir a formação de coque, resistir ao envenenamento por metais e melhorar a octanagem da gasolina com a substituição do chumbo.
- O catalisador virgem tem coloração branca e apresenta atividade máxima, em função de não ter ainda atuado no processo. Com sua adição ao reator, o catalisador é gasto e coque é gerado, tornando-o preto devido ao teor de carbono impregnado de 1,0% a 1,2% em peso.



## II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- Com a queima do coque, o catalisador é regenerado, assume uma coloração cinza-claro com teor de carbono de 0,1% a 0,5% e pode ser usado em novas reações.
- A fluidização tornou o processo de craqueamento muito mais eficaz nas refinarias, pois sua produção pode ser ajustada de acordo com as necessidades do mercado local, segundo um processo econômico, que promove a conversão de frações residuais de baixo valor agregado em frações mais nobres, como o GLP e a gasolina.
- Em função da extrema rapidez das reações, com tempo muito curto de contato entre reagentes e catalisador, não há equilíbrio termodinâmico no processo.



## II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

➤ Principais reações do processo:

★ Craqueamento de parafinas:



★ Craqueamento de olefinas:



★ Craqueamento de naftênicos:



★ Craqueamento de aromáticos:



(Com  $n = m + p$ )



## II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- Apesar de a formação de coque ser indesejável por desativar o catalisador, sua combustão na seção de regeneração constitui uma fonte valiosa de calor que supre os requisitos energéticos do processo. No entanto, durante sua queima, dois problemas podem acontecer:
  - ★ A situação de “*After-burning*” ocorre quando a taxa de queima de coque é superior à sua formação, com a elevação anormal da temperatura. Isto pode causar maior erosão do material do regenerador, redução da vida útil dos equipamentos, sinterização do catalisador e turbilhonamento de gases com arraste excessivo de catalisador pelas chaminés. A temperatura máxima no regenerador é estabelecida em 730°C;
  - ★ A situação de “*Behind*” ocorre quando a taxa de formação de coque é superior à de sua combustão no regenerador, com aumento progressivo do teor de carbono no catalisador.





## II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- No processo, quatro tipos de coque podem ser gerados:
  - ★ O coque catalítico é formado pelo próprio craqueamento de hidrocarbonetos na superfície do catalisador;
  - ★ O coque resíduo de carbono é formado em função da constituição química da carga, que pode conter compostos pesados;
  - ★ O coque contaminante é formado pela ação catalítica de metais sobre a superfície do catalisador;
  - ★ O coque catalisador-óleo é formado por hidrocarbonetos que ficam retidos na estrutura cristalina do catalisador e não são removidos durante a etapa de retificação.



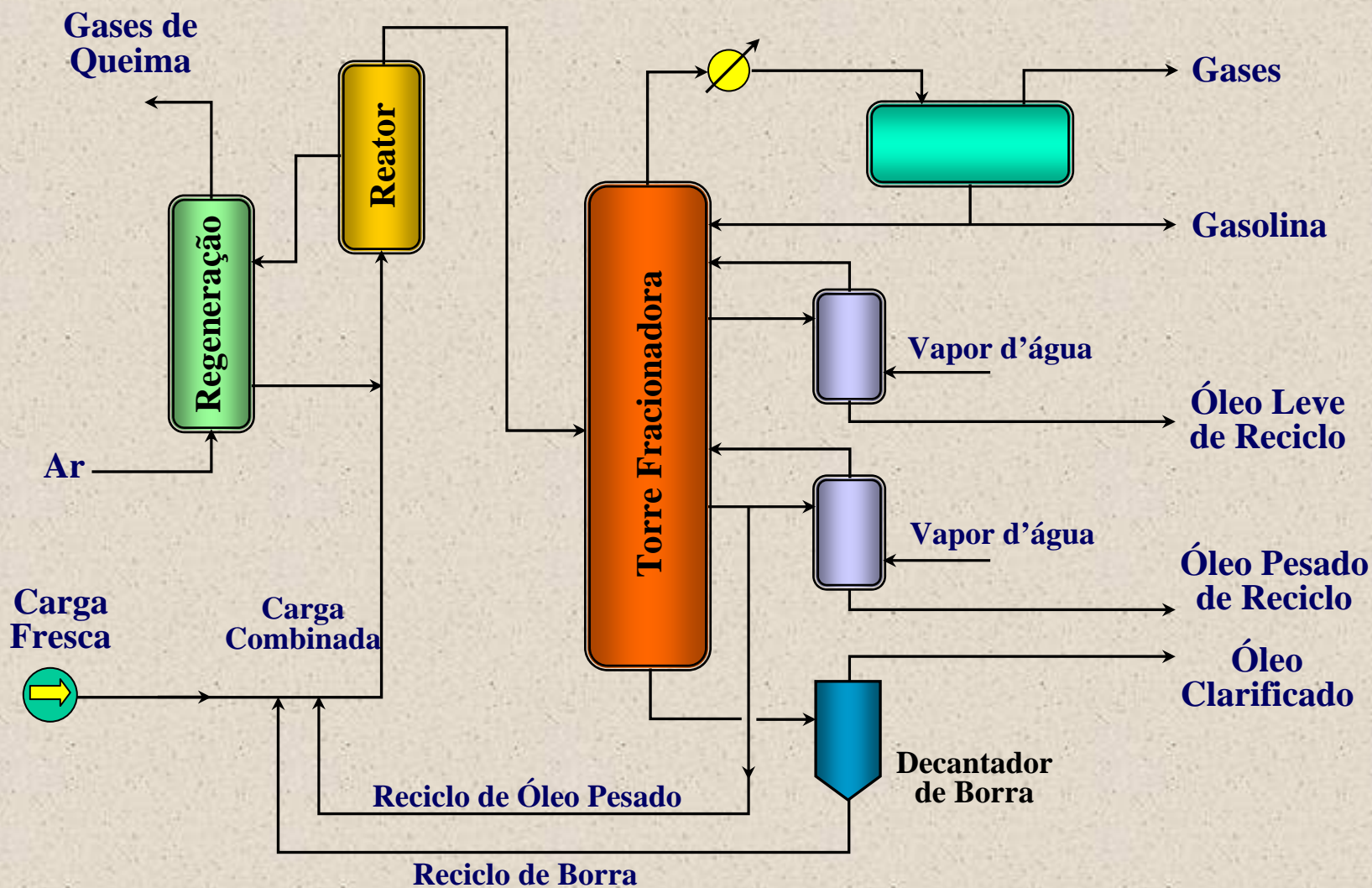
## II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO



- As tendências recentes no desenvolvimento e operação de processos de craqueamento catalítico em refinarias envolve os aspectos químico e mecânico.
- ★ No aspecto químico, as pesquisas com os catalisadores contemplam a manipulação de matrizes (caulim ou zeólitas) a fim de melhorar sua atividade e seletividade, como na obtenção de gasolina de melhor qualidade. Em função da presença crescente de contaminantes, também se busca a síntese de catalisadores cada vez mais resistentes;
- ★ No aspecto mecânico, procura-se dar atenção às mudanças na engenharia e projeto das unidades, em função das propostas feitas pelo setor químico. Nesse caso, pode-se citar o uso de regeneradores distintos que trabalhem de acordo com o nível de contaminantes da carga, a realização da etapa de regeneração a baixa temperatura e a aceleração do processo de separação de catalisador e produtos.

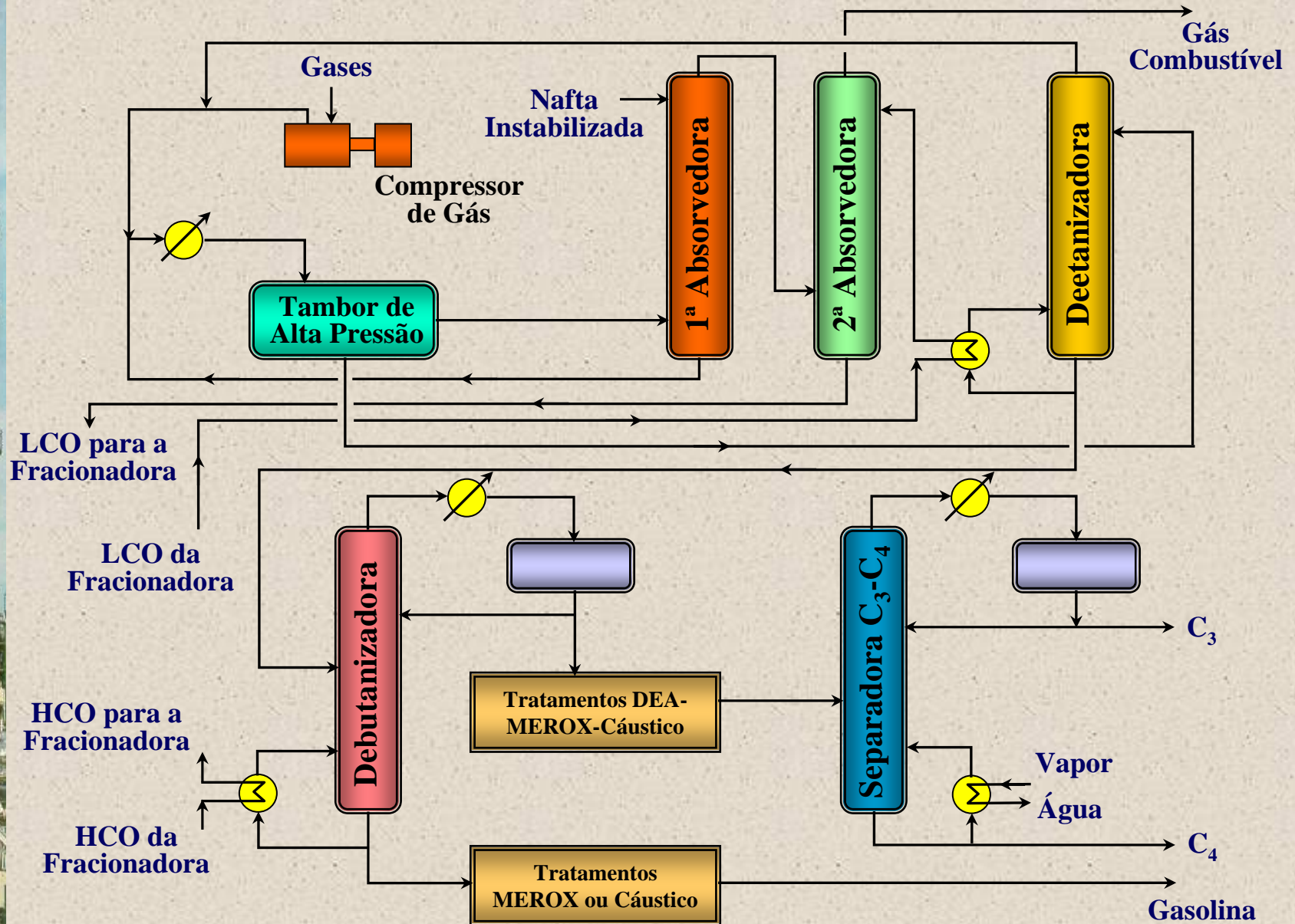
## II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

Seção de Conversão e Fracionamento



## II.3.4 – CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

### Seção de Recuperação de Gases



## II.3.5 – HIDROCRAQUEAMENTO CATALÍTICO (HYDROCATALYTIC CRACKING - HCC)

- O *HCC* é um processo de craqueamento catalítico realizado sob pressões parciais de hidrogênio elevadas, que consiste na quebra de moléculas existentes na carga de gasóleo por ação complementar de catalisadores e altas temperaturas e pressões.
- Em função da presença de grandes volumes de hidrogênio, acontecem reações de hidrogenação do material produzido simultaneamente às reações de decomposição.
- É um processo de grande versatilidade, pois pode operar com cargas contendo cortes que variam da nafta ao gasóleo pesado, ou mesmo resíduos leves, maximizando assim as frações desejadas na refinaria.
- Todas as impurezas são reduzidas ou eliminadas dos produtos.



## II.3.5 – HIDROCRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- A presença de hidrogênio tem a finalidade de reduzir a deposição de coque sobre o catalisador, hidrogenar os compostos aromáticos polinucleados, facilitando sua decomposição e hidrogenar olefinas e diolefinas que se formam no processo de craqueamento, aumentando a estabilidade dos produtos finais.
- A aplicação das severas condições de temperatura e pressão ainda possibilita a hidrogenação dos compostos de enxofre e nitrogênio, eliminando-os dos produtos finais.
- Sua principal desvantagem reside na necessidade de implantar equipamentos caros e de grande porte, devido as condições drásticas do processo. Unidades de geração de hidrogênio e de recuperação de enxofre devem também estar presentes, de forma que elevado investimento deve ser feito na construção do sistema completo.



## II.3.5 – HIDROCRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- A presença de hidrogênio tem a finalidade de reduzir a deposição de coque sobre o catalisador, hidrogenar os compostos aromáticos polinucleados, facilitando sua decomposição e hidrogenar olefinas e diolefinas que se formam no processo de craqueamento, aumentando a estabilidade dos produtos finais.
  
- No entanto, suas vantagens são substanciais, proporcionando:
  - ★ Altos rendimentos em gasolina de boa octanagem e óleo diesel;
  - ★ Produção de uma quantidade volumosa da fração GLP;
  - ★ Melhor balanceamento na produção de gasolina e frações intermediárias destiladas;
  - ★ Complementação ao *FCC*, com a conversão de cargas que não podem ser tratadas neste processo (resíduos de vácuo, gasóleos de reciclo, extratos aromáticos, dentre outras).



## II.3.5 – HIDROCRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- Os catalisadores empregados em HCC devem apresentar características de craqueamento e hidrogenação. Na prática, utilizam-se catalisadores de óxido de níquel-molibdênio (NiO-MoO) ou óxidos de níquel-tungstênio (NiO-WO<sub>3</sub>), sobre um suporte de sílica-alumina (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que são passíveis de envenenamento por compostos heterocíclicos nitrogenados e metais.
- Os processos são semelhantes entre si, e podem funcionar com um ou dois estágios de reação, segundo a natureza da carga e o objetivo de produção. Assim, pode-se trabalhar visando à maximização de cortes de GLP, gasolina, querosene de jato ou diesel.

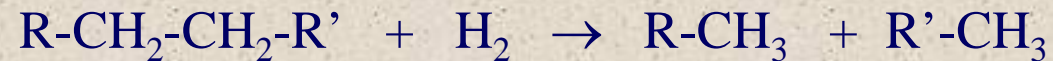




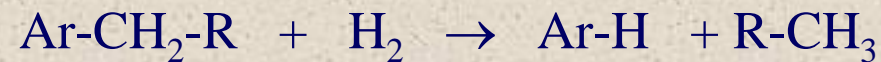
## II.3.5 – HIDROCRAQUEAMENTO CATALÍTICO

➤ Principais reações do processo:

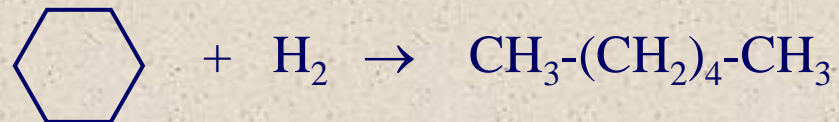
★ Hidrocraqueamento simples:



★ Hidrodesalquilação:

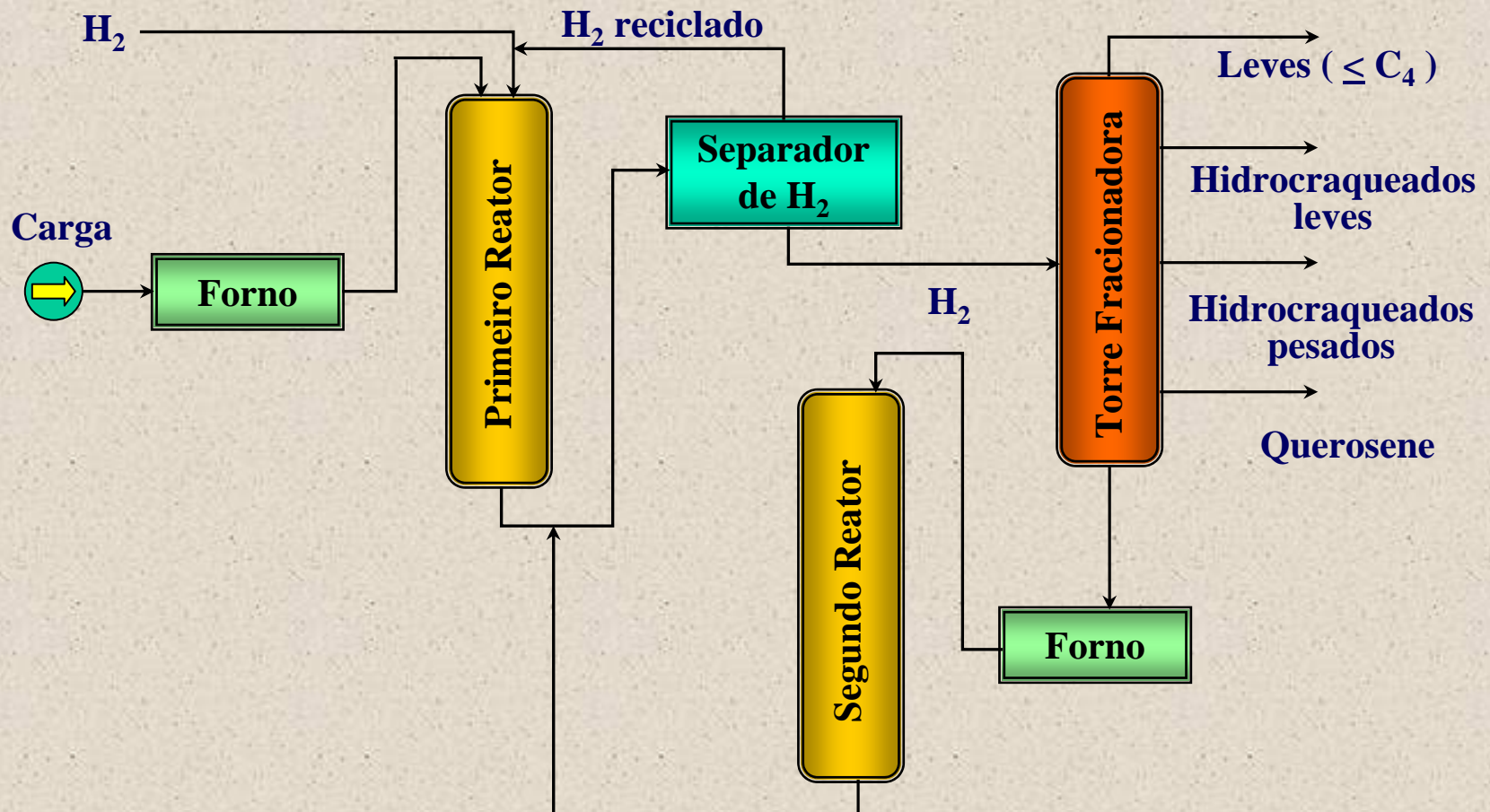


★ Isomerização e Abertura de anéis naftênicos:



## II.3.5 – HIDROCRAQUEAMENTO CATALÍTICO

- Atualmente, o processo em duas etapas é mais empregado, por permitir maior flexibilidade de cargas e proporcionar a produção de frações diversas de acordo com as necessidades de mercado.





## II.3.6 – HIDROCRaqueamento CATALÍTICO BRANDO (*MILD HYDROCATALYTIC CRACKING - MHC*)

- O *MHC* é uma variante do *HCC* operando em condições bem mais suaves, principalmente com relação à pressão.
- O processo é vantajoso por permitir a produção de grandes volumes de óleo diesel sem gerar grandes quantidades de gasolina, a partir de uma carga de gasóleo convencional. Assim, tem grande potencial de instalação no Brasil.
- Ainda é um processo de elevado investimento, sendo um pouco mais barato que o *HCC*.

## II.3.7 – ALQUILAÇÃO CATALÍTICA

- A alquilação ou alcoilação catalítica consiste na reação de adição de duas moléculas leves para a síntese de uma terceira de maior peso molecular, catalisada por um agente de forte caráter ácido.
- Com a obtenção de cadeias ramificadas a partir de olefinas leves, caracteriza-se por constituir a rota utilizada na produção de gasolina de alta octanagem a partir de componentes do GLP, utilizando como catalisador o HF ou o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- O processo envolve a utilização de uma isoparafina, geralmente o isobutano, presente no GLP, combinada a olefinas, tais como o propeno, os butenos e pentenos. Obtém-se, assim, uma gasolina sintética especialmente empregada como combustível de aviação ou gasolina automotiva de alta octanagem.



## II.3.7 – ALQUILAÇÃO CATALÍTICA

- Também são gerados nafta pesada, propano e n-butano de alta pureza como produção secundária.
- Permite a síntese de compostos intermediários de grande importância na indústria petroquímica, como o etil-benzeno (para produção de poliestireno), o isopropil-benzeno (para produzir fenol e acetona) e o dodecil-benzeno (matéria-prima de detergentes).
- Duas seções principais constituem a unidade de alquilação: a seção de reação e a seção de recuperação de reagentes e purificação do catalisador.

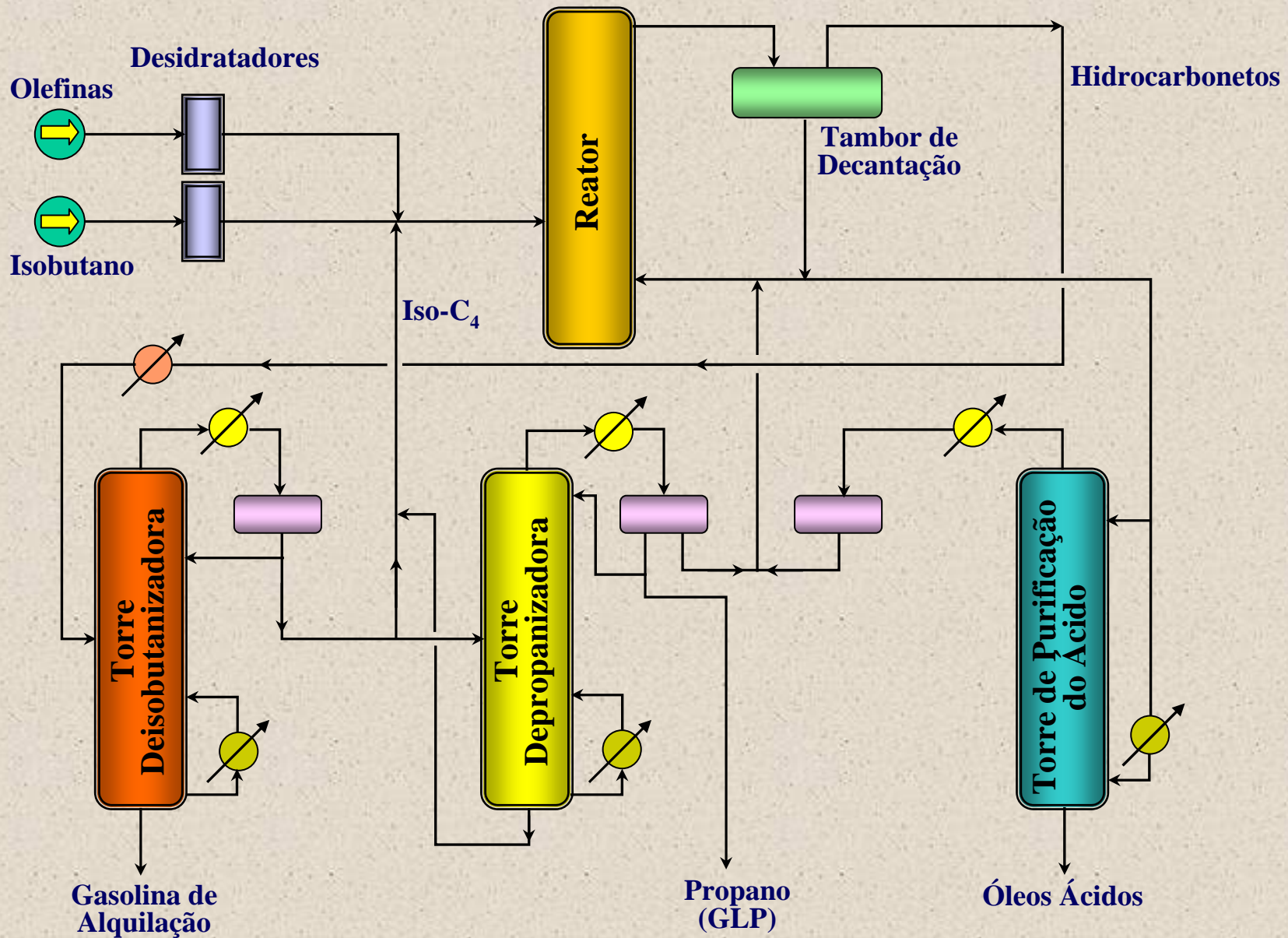


## II.3.7 – ALQUILAÇÃO CATALÍTICA

- Algumas variáveis operacionais exercem efeito pronunciado no processo. São elas:
- ★ Relação Isobutano / Olefinas, mantida em um valor alto a fim de evitar polimerização das olefinas;
  - ★ Temperatura de reação, dependente do catalisador empregado: entre 5°C e 10°C para o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e entre 27°C e 38°C para o HF;
  - ★ Tempo de reação, dependente do tempo de residência da mistura formada pelo catalisador e hidrocarbonetos no interior do reator, da relação catalisador/hidrocarbonetos (mantida constante entre 1 e 2) e da eficiência da mistura;
  - ★ Pressão de trabalho, que influencia o desempenho dos catalisadores, apesar de não ser uma variável de processo propriamente dita.



## II.3.7 – ALQUILAÇÃO CATALÍTICA



## II.3.8 – REFORMA CATALÍTICA

- A reformação ou reforma catalítica tem como objetivo transformar a nafta rica em hidrocarbonetos parafínicos em hidrocarbonetos aromáticos (nafta de reforma).
- Este processo de aromatização de compostos parafínicos e naftênicos visa primordialmente à produção de gasolina de alta octanagem e produtos aromáticos leves (*BTX's*) de elevada pureza para posterior utilização na indústria petroquímica.
- O catalisador empregado utiliza platina associada a um metal de transição nobre (rênio, ródio ou germânio), suportada em alumina.
- Durante o processo, uma mistura de hidrocarbonetos e hidrogênio é posta em contato com o catalisador a uma temperatura entre 470°C e 530°C e uma pressão entre 10 e 40 kgf/cm<sup>2</sup>.





## II.3.8 – REFORMA CATALÍTICA

- O reformado produzido é rico em hidrocarbonetos aromáticos e isoparafínicos, mas GLP, gás combustível, hidrogênio e coque também são gerados como subprodutos.
- Três seções principais compõem uma unidade de reforma catalítica (URC):
  - ★ Seção de Pré-tratamento: Promove-se a proteção futura do catalisador de reforma contra impurezas presentes na carga (S, N, O, metais e olefinas), através de reações de seus compostos com hidrogênio. Estas reações são efetivadas pelo catalisador de pré-tratamento, compostos de óxidos de cobalto e molibdênio suportados em alumina, que retêm os metais em sua superfície. Os derivados de S, N e O e as impurezas voláteis são separados em uma torre retificadora, de onde se obtém a nafta pré-tratada.



## II.3.8 – REFORMA CATALÍTICA

★ Seção de Reformação: A nafta pré-tratada recebe uma carga de hidrogênio e passa por uma bateria de fornos e reatores, onde se promovem diversas reações.

- ⊛ Desidrogenação de hidrocarbonetos naftênicos, muito rápida e fortemente exotérmica;
- ⊛ Isomerização de hidrocarbonetos naftênicos, menos rápida e ligeiramente exotérmica;
- ⊛ Desidrociclicização de hidrocarbonetos parafínicos, lenta e fortemente endotérmica;
- ⊛ Isomerização de hidrocarbonetos parafínicos, rápida e ligeiramente exotérmica;
- ⊛ Hidrocraqueamento de naftênicos, muito lenta e fortemente exotérmica;
- ⊛ Hidrocraqueamento de parafinas, lenta e muito exotérmica;
- ⊛ Reações de formação de coque.

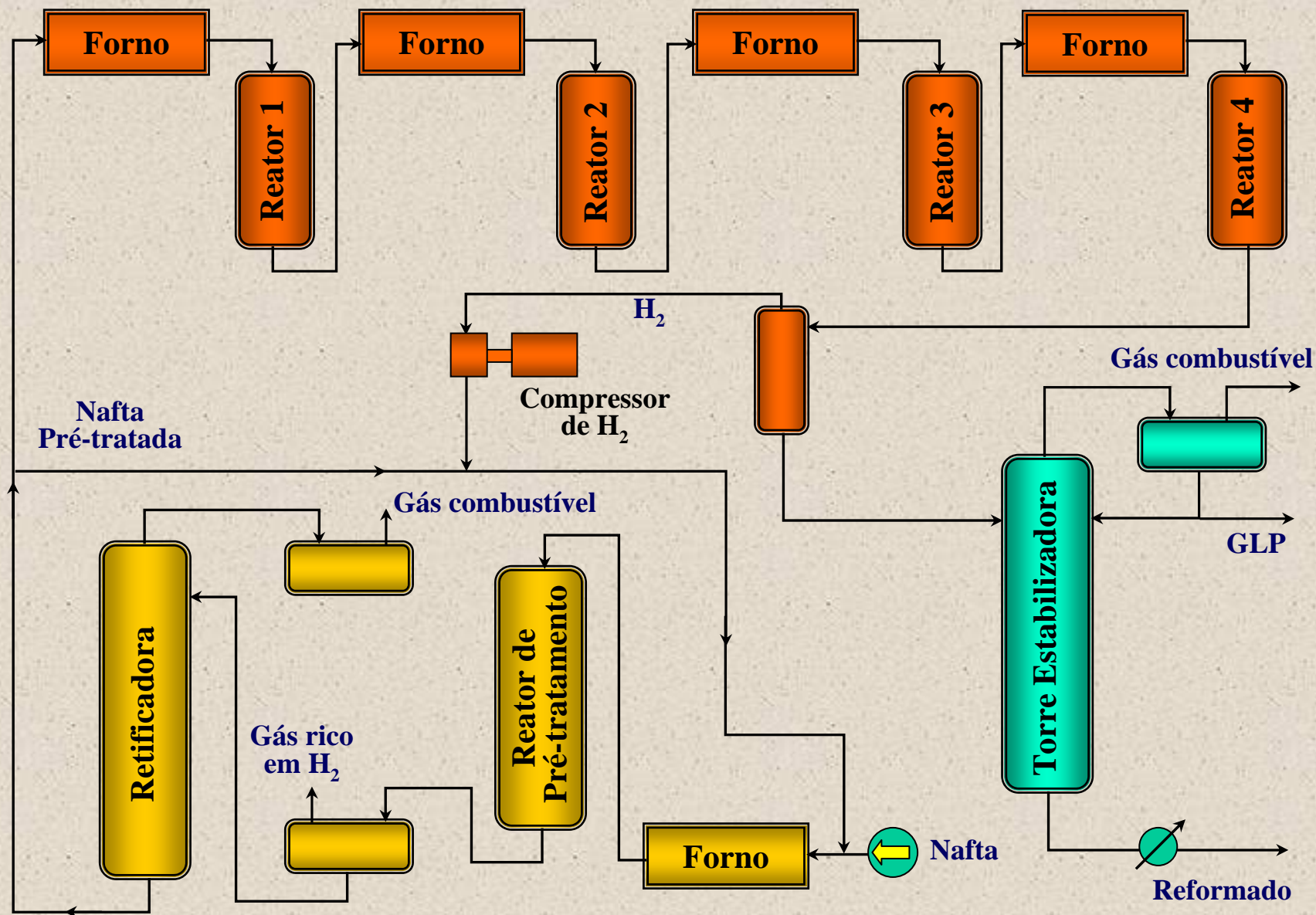




## II.3.8 – REFORMA CATALÍTICA

- ★ Seção de Estabilização: Promove o reciclo do gás hidrogênio ao processo e a separação das correntes gasosas leves, do GLP e do reformado catalítico.
- Com o andamento do processo, coque e outros compostos são depositados sobre o catalisador de reforma, causando um declínio em seu desempenho. Nesse aspecto, a perda de atividade pode ser caracterizada das seguintes formas:
  - ★ Perda temporária com restauração posterior sem regeneração, causada por água e compostos de N e S;
  - ★ Perda temporária com restauração posterior com regeneração, causada por deposição de coque;
  - ★ Perda permanente, causada quando se tem alta concentração de enxofre e metais.

## II.3.8 – REFORMA CATALÍTICA



## II.4 – PROCESSOS DE TRATAMENTO

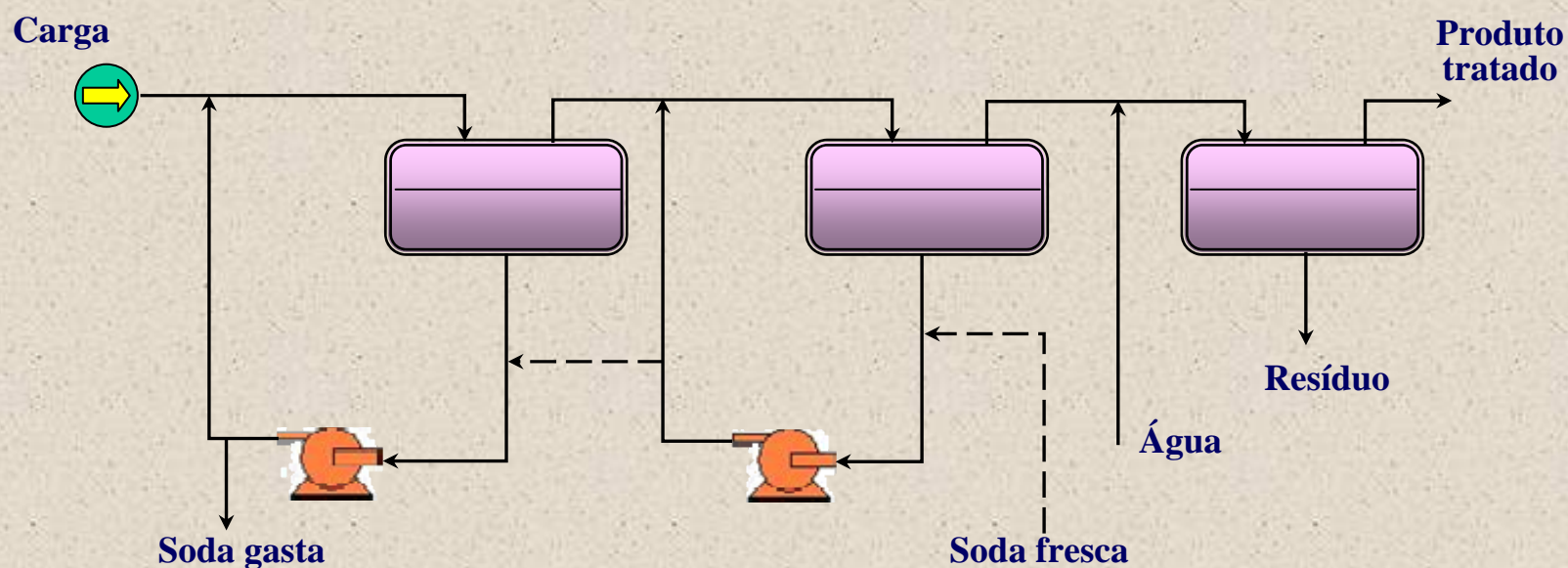
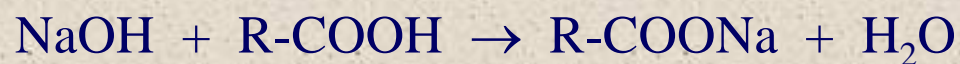
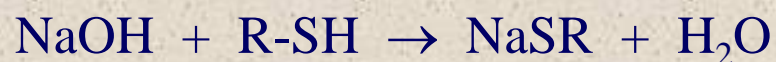
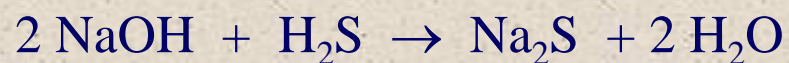
### II.4.1 – TRATAMENTO CÁUSTICO

- Consiste na utilização de solução aquosa de NaOH ou KOH para lavar uma determinada fração de petróleo. Dessa forma, é possível eliminar compostos ácidos de enxofre, tais como  $H_2S$  e mercaptanas (R-SH) de baixos pesos moleculares.
- Como carga, trabalha-se apenas com frações leves: gás combustível, GLP e naftas.
- Sua característica marcante é o elevado consumo de soda cáustica, causando um elevado custo operacional, mas o sistema de tratamento pode ser implantado a um investimento inferior a US\$ 1.000.000,00.



## II.4.1 – TRATAMENTO CÁUSTICO

- As reações do processo, apresentadas abaixo, geram sais solúveis na solução de soda, que são retirados da fase hidrocarboneto em vasos decantadores.



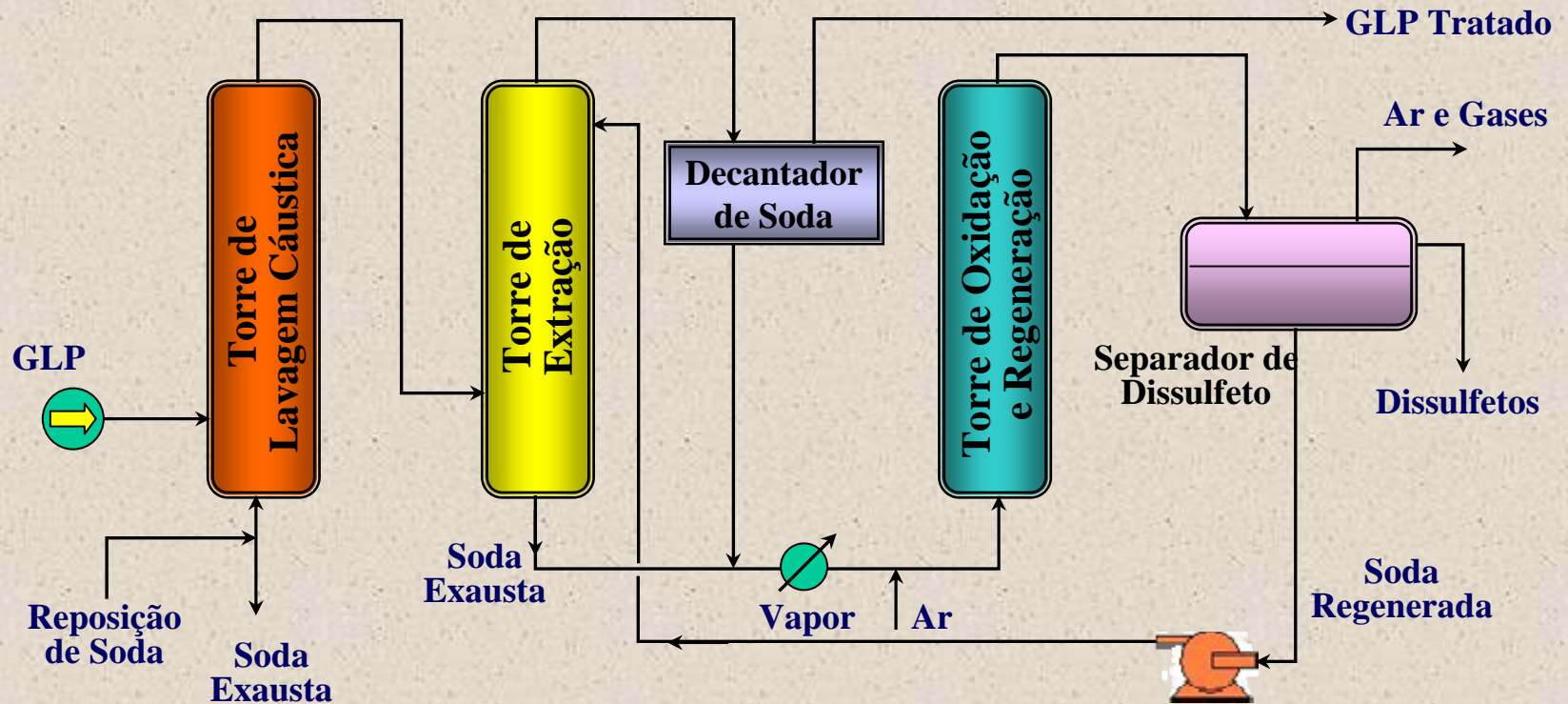
## II.4.2 – TRATAMENTO *MEROX*

- Também conhecido como tratamento cáustico regenerativo, tem a vantagem de possibilitar a regeneração da soda cáustica consumida no processo, reduzindo consideravelmente seu custo operacional.
- Permite a produção de dissulfetos, podendo ser operado como processo de dessulfurização ou adoçamento.
- Pode ser aplicado a frações leves (GLP e nafta) e intermediárias (querose e diesel).
- Utiliza um catalisador organometálico (ftalocianina de cobalto) em leito fixo ou dissolvido na solução cáustica, de forma a extrair as mercaptanas dos derivados e oxidá-las a dissulfetos.

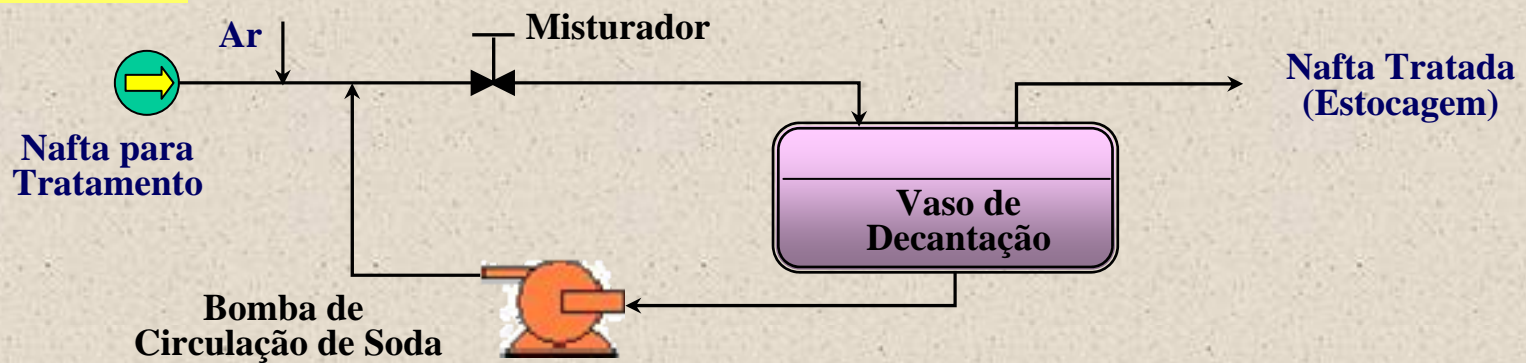


## II.4.2 – TRATAMENTO *MEROX*

Para o GLP



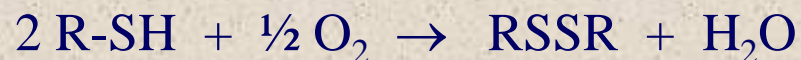
Para a Nafta



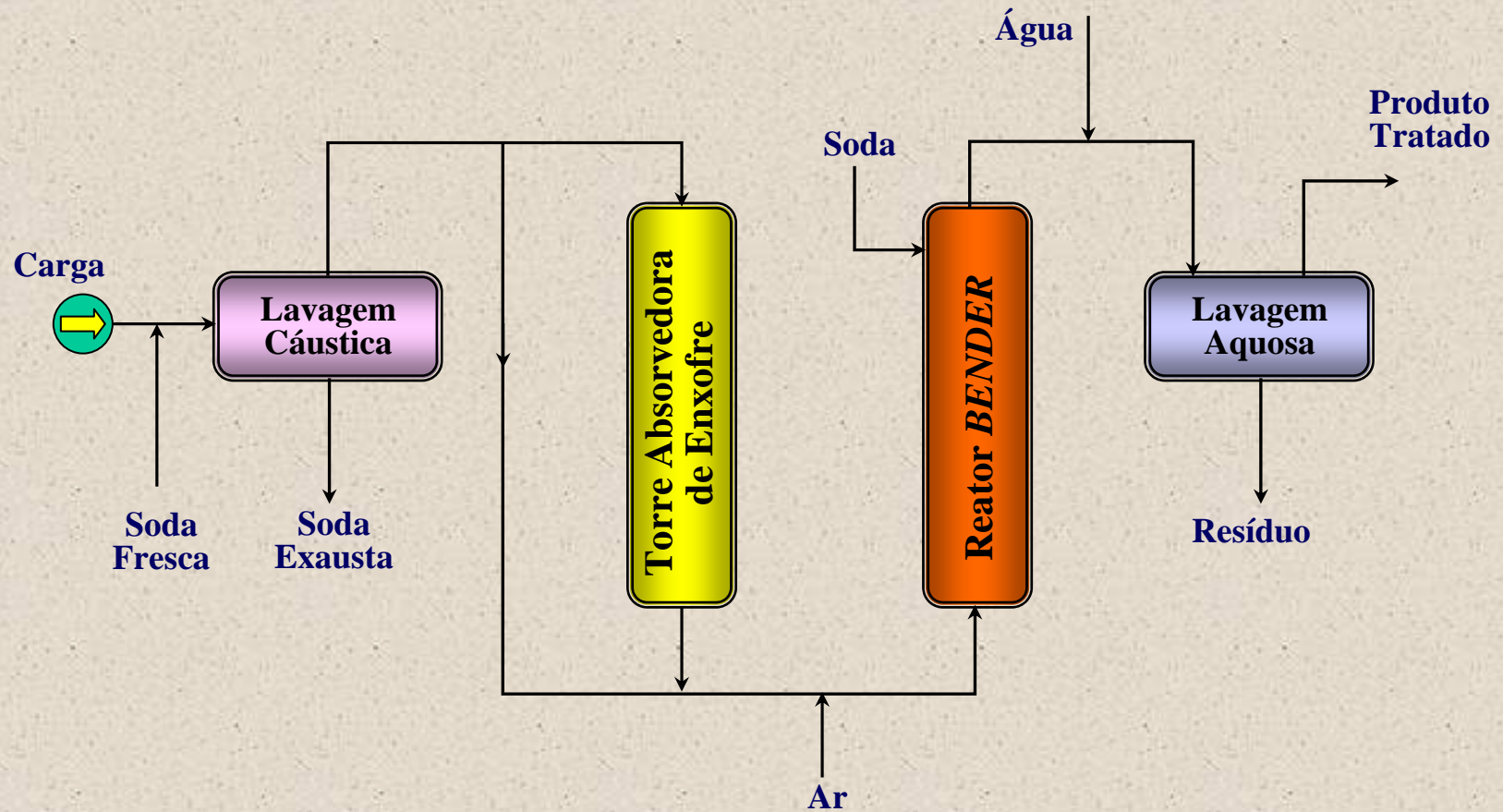


## II.4.3 – TRATAMENTO *BENDER*

- O tratamento *Bender* é essencialmente um processo de adoçamento para redução de corrosividade, desenvolvido com o objetivo de melhorar a qualidade do querosene de aviação e aplicável a frações intermediárias do petróleo.
- Consiste na transformação de mercaptanas corrosivas em dissulfetos menos agressivos, através de oxidação catalítica em leito fixo em meio alcalino, com catalisador à base de óxido de chumbo convertido a sulfeto (PbS) na própria unidade.
- Não é eficiente para compostos nitrogenados, e atualmente é pouco utilizado.
- As reações do processo são as seguintes:



## II.4.3 – TRATAMENTO *BENDER*

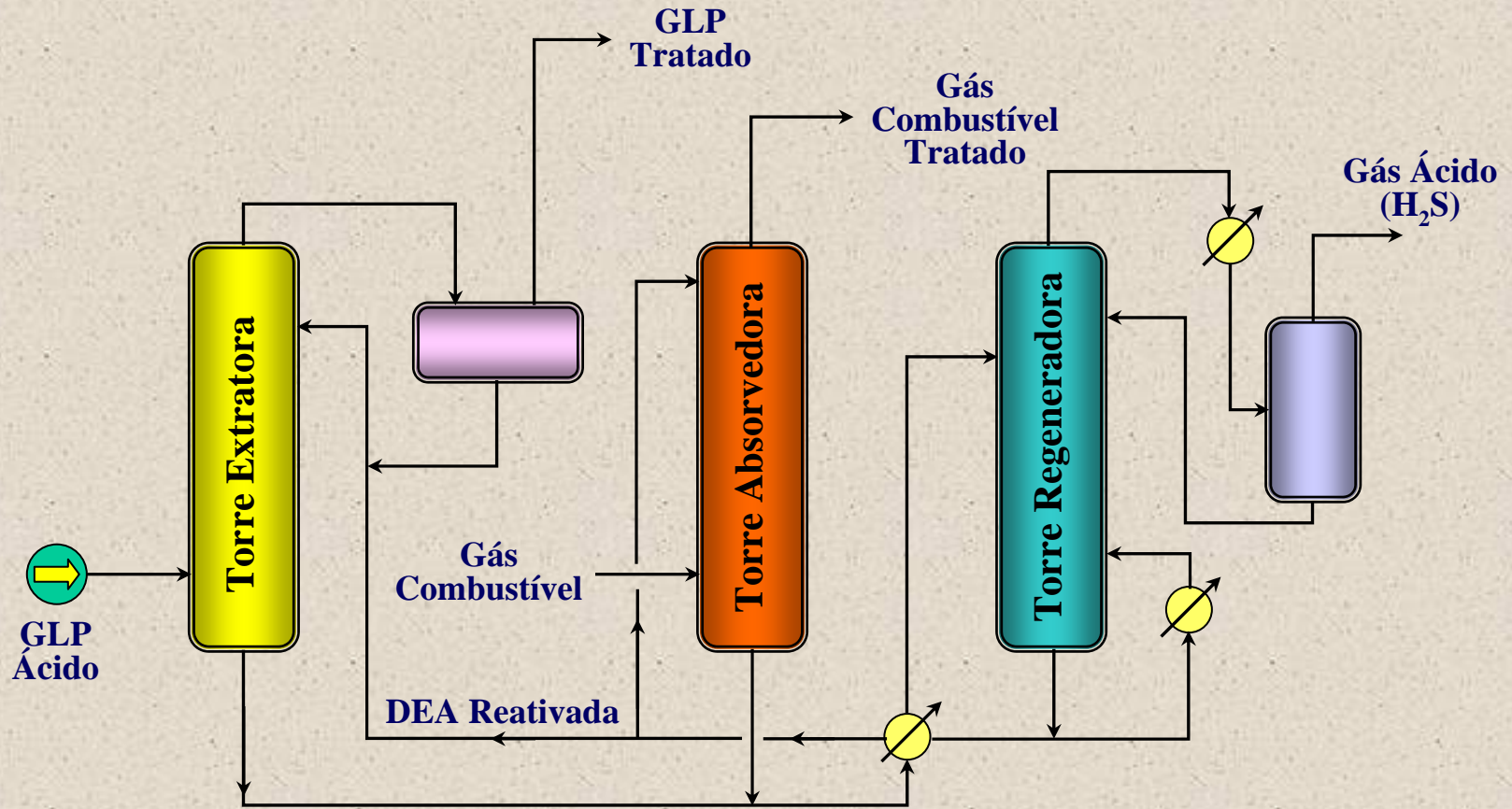


## II.4.4 – TRATAMENTO DEA

- O tratamento DEA é um processo específico para remoção de  $H_2S$  de frações gasosas do petróleo, especialmente aquelas provenientes de unidades de craqueamento. Ele também remove  $CO_2$  eventualmente encontrado na corrente gasosa.
- O processo é baseado na capacidade de soluções de etanolaminas, como a dietanolamina (DEA), de solubilizar seletivamente a  $H_2S$  e o  $CO_2$ .
- O tratamento é obrigatório em unidades de craqueamento catalítico em função do alto teor de  $H_2S$  presente no gás combustível gerado.
- A operação é realizada sob condições suaves de temperatura e pressão.
- A DEA apresenta grande capacidade de regeneração, e pode ser substituída por MEA (Monoetanolamina) em unidades cujas correntes não contenham sulfeto de carbonila (SCO).



## II.4.4 – TRATAMIENTO DEA





## II.4.5 – HIDROTRATAMENTO

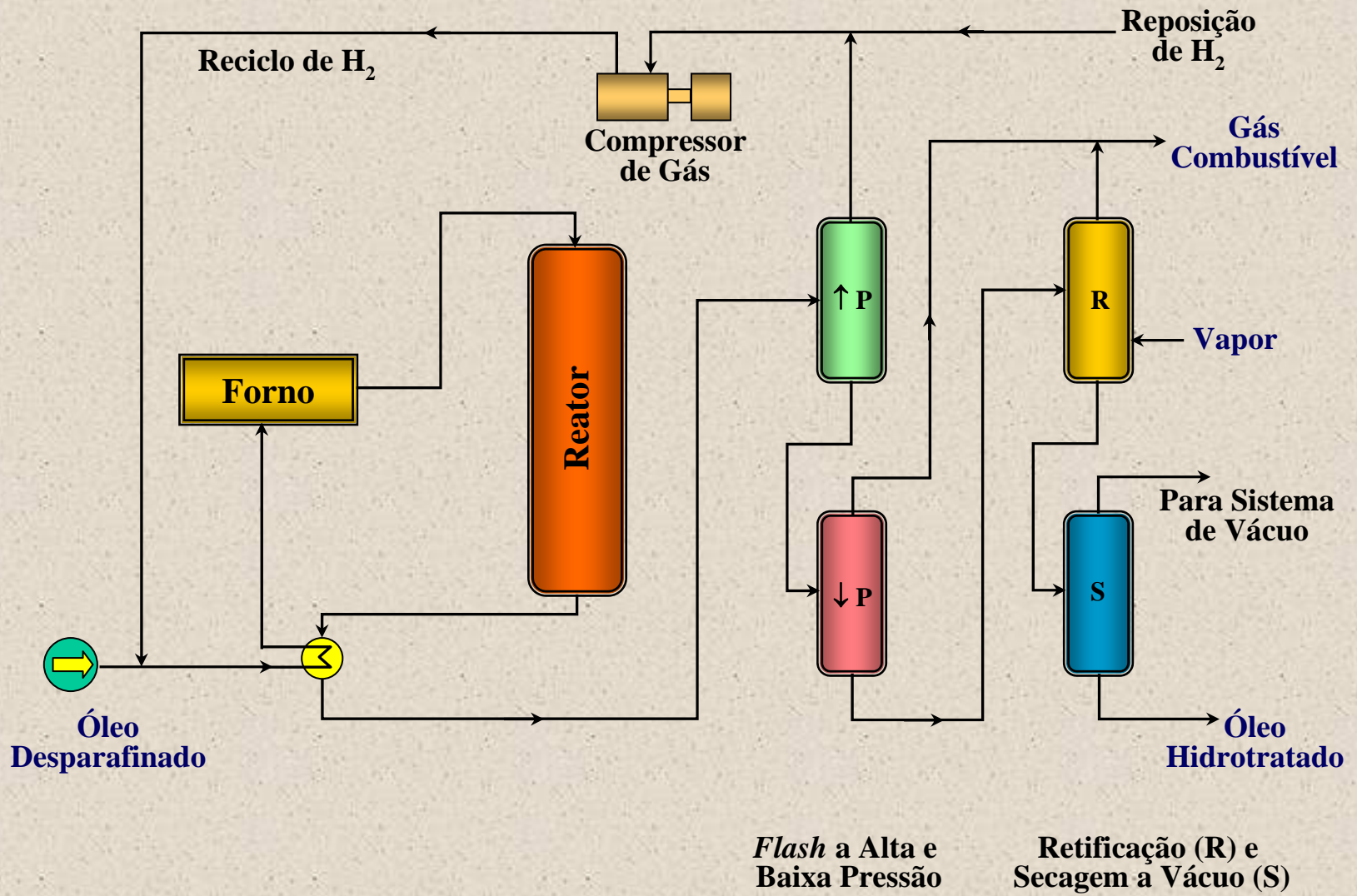
- O hidrotratamento (HDT) consiste na eliminação de contaminantes de cortes diversos de petróleo através de reações de hidrogenação na presença de um catalisador. Dentre as reações características do processo, citam-se as seguintes:
- ★ Hidrodessulfurização (HDS): Tratamento de mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofenos e benzotiofenos;
  - ★ Hidrodesnitrogenação (HDN): Tratamento de piridinas, quinoleínas, isoquinoleínas, pirróis, indóis e carbazóis, com liberação de  $\text{NH}_3$ ;
  - ★ Hidrodesoxigenação (HDO): Tratamento de fenóis e ácidos carboxílicos, para inibir reações de oxidação posteriores;
  - ★ Hidroesmetalização (HDM): Tratamento de organometálicos, que causam desativação de catalisadores;
  - ★ Hidrodesaromatização: Saturação de compostos aromáticos, sob condições suaves de operação;
  - ★ Hidrodesalogenação: Remoção de cloretos;
  - ★ Remoção de Olefinas: Tratamento de naftas provenientes de processos de pirólise.



## II.4.5 – HIDROTRATAMENTO

- Os catalisadores empregados no processo HDT possuem alta atividade e vida útil, sendo baseados principalmente em óxidos ou sulfetos de Ni, Co, Mo, W ou Fe. O suporte do catalisador, geralmente a alumina, não deve apresentar característica ácida, a fim de se evitarem, nesse caso, as indesejáveis reações de craqueamento.
- O processo HDT é descrito para óleos lubrificantes básicos, mas pode ser aplicado aos demais derivados após pequenas variações nas condições operacionais. As taxas de reação são afetadas especialmente pela pressão parcial de hidrogênio.

## II.4.5 – HIDROTRATAMENTO





## II.5 – PROCESSOS AUXILIARES

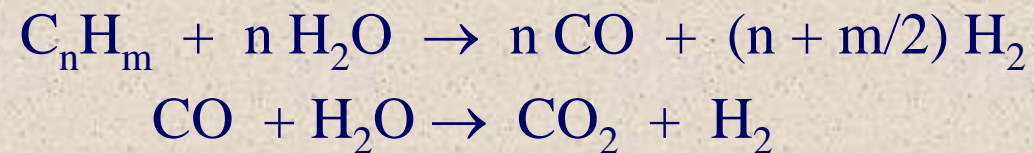
### II.5.1 – GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

- O hidrogênio é matéria-prima importante na indústria petroquímica, sendo usado por exemplo na síntese de amônia e metanol.
- Os processos de hidrotratamento e hidrocraqueamento das refinarias também empregam hidrogênio em abundância, e algumas o produzem nas unidades de reforma catalítica.
- No entanto, não sendo possível a síntese de  $H_2$  em quantidades suficientes ao consumo, pode-se instalar uma unidade de geração de hidrogênio, operando segundo reações de oxidação parcial das frações pesadas ou de reforma das frações leves com vapor d'água.



## II.5.1 – GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

- A reforma com vapor (*Steam reforming*), em particular, é a rota escolhida pela Petrobrás. Nela, hidrocarbonetos são rearranjados na presença de vapor e catalisadores, produzindo o gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>).
- Mais hidrogênio é posteriormente gerado através da reação do CO com excesso de vapor, após a absorção do CO<sub>2</sub> produzido em monoetanolamina (MEA).
- As reações envolvidas na reforma com vapor são as seguintes:



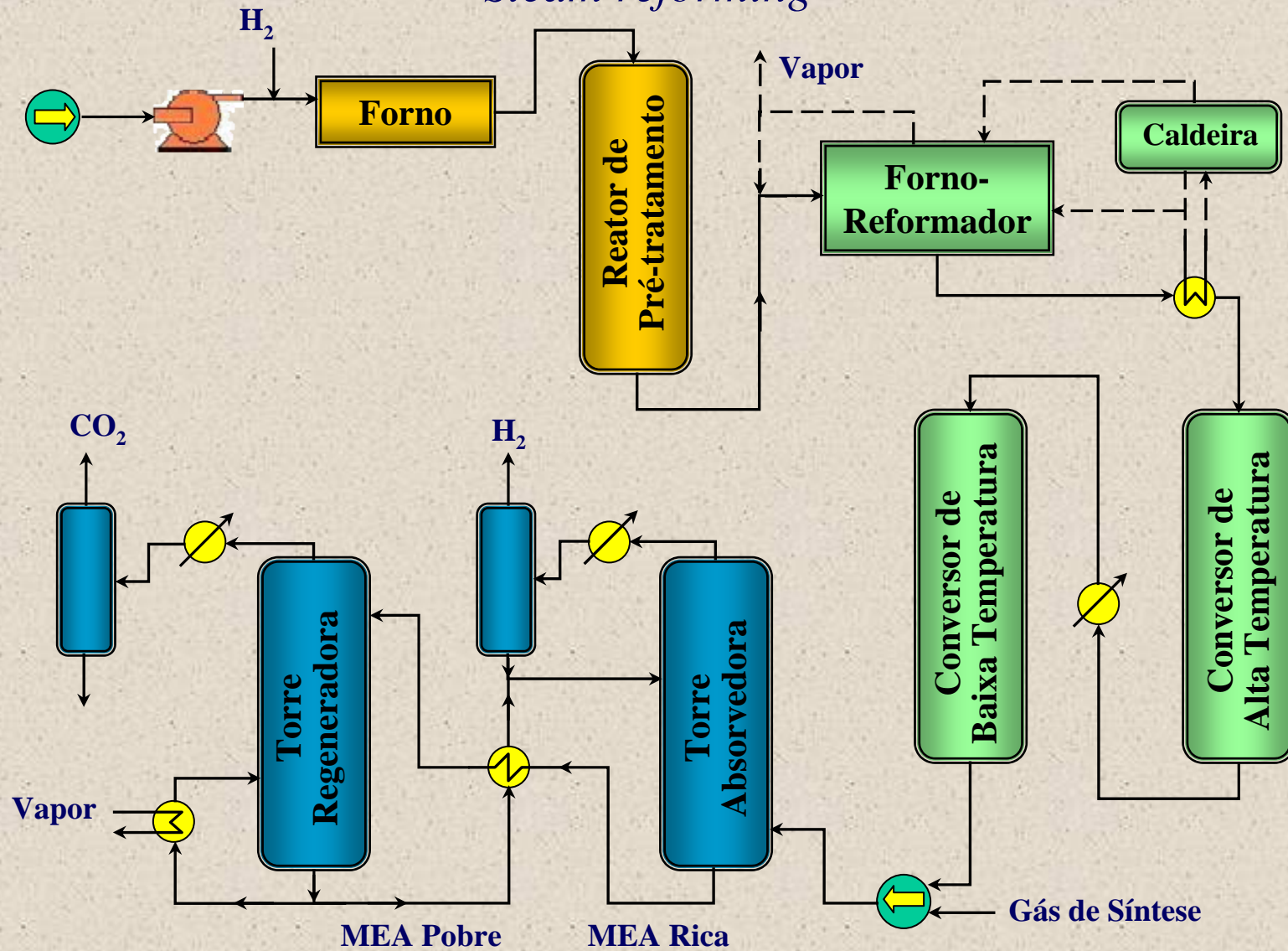
## II.5.1 – GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

- Uma unidade de geração de hidrogênio *Steam reforming* é subdividida em três seções principais:
- ★ Seção de Pré-tratamento: Visa principalmente à remoção por hidrogenação de compostos de enxofre e cloro em um reator constituído de quatro leitos de catalisadores (ZnO; CoO-MoO<sub>3</sub> e alumina ativada);
  - ★ Seção de Reformação: Opera com fornos e conversores de alta e baixa temperatura, para transformação do gás de síntese gerado; os catalisadores empregados são à base de NiO-K<sub>2</sub>O, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CuO-ZnO);
  - ★ Seção de Absorção de CO<sub>2</sub>: Promove a remoção do CO<sub>2</sub> através de absorção por MEA, produzindo correntes de H<sub>2</sub> com pureza superior a 95%.



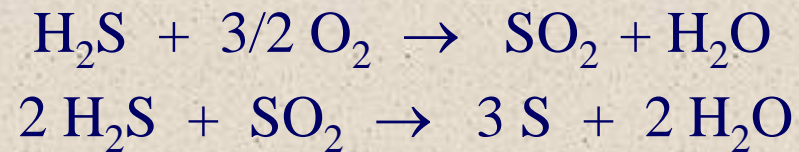
## II.5.1 – GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

*Steam reforming*



## II.5.2 – RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE

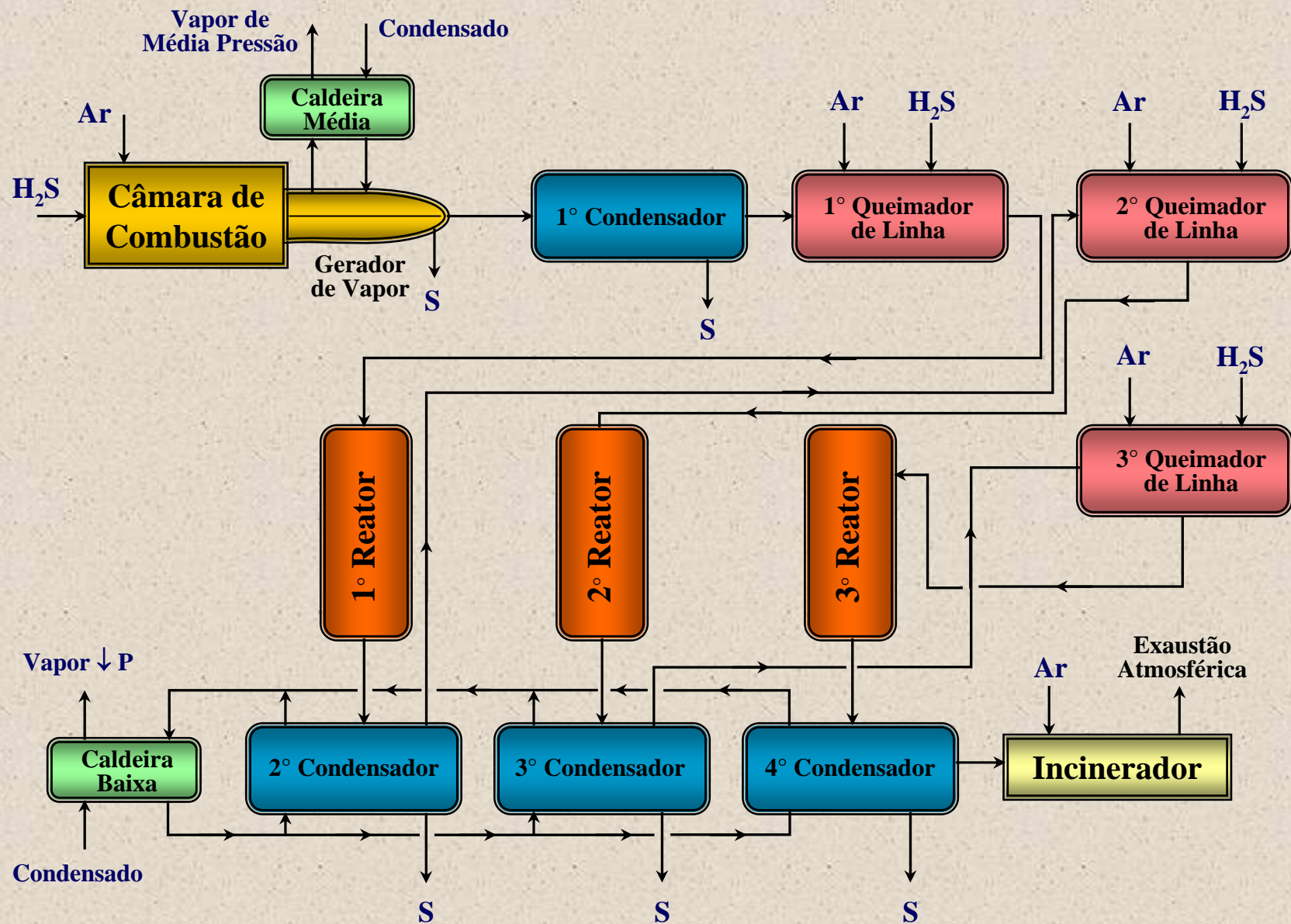
- A unidade de recuperação de enxofre (URE) utiliza como carga as correntes de gás ácido ( $\text{H}_2\text{S}$ ) produzidas no tratamento DEA ou outras unidades, como as de hidrotratamento, hidrocraqueamento, reforma catalítica e coqueamento retardado.
- As reações envolvidas consistem na oxidação parcial do  $\text{H}_2\text{S}$  através do processo Clauss, com produção de enxofre elementar, segundo as equações químicas abaixo:



- Na URE, mais de 93% do  $\text{H}_2\text{S}$  é recuperado como enxofre líquido de pureza superior a 99,8%.



## II.5.2 – RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE







Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Centro de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Química



# REFINO DE PETRÓLEO E PETROQUÍMICA

## *PETROQUÍMICA*

### III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

- A atividade petroquímica tem início em 1919, nos Estados Unidos, a partir dos trabalhos de pesquisa desenvolvidos durante a Primeira Guerra Mundial.
- Durante as décadas de 1920 e 1930, ocorreu o desenvolvimento de métodos de fabricação e uso de olefinas (eteno, propeno e buteno).
- Durante as décadas de 1940 e 1950, a atividade petroquímica foi bastante expandida, em função da Segunda Guerra Mundial, e a indústria de refino de petróleo sofreu grande desenvolvimento.
- A década de 1950 também estabelece o início da atividade petroquímica no Brasil.





### III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

- A Petrobrás instala uma fábrica de fertilizantes em 1958, com a manipulação de amônia e nitratos.
- Em 1957, são instaladas a Companhia Brasileira de Estireno, para manipulação de estireno, e a Alba, para manipulação de metanol.
- A Petrobrás constrói também, na cidade de Cubatão, suas unidades de eteno, em 1958, e propeno, em 1959.
- Em 1958, a Companhia Petroquímica Brasileira começa suas atividades de processamento de negro de fumo, e a Union Carbide do Brasil inicia sua produção de polietileno.
- Em 1959, são instaladas a Petrocolor / Solvay, para produção de polietileno, e a Rhodia, para produção de acetona.



### III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

- A Indústria Brasileira de Enxofre inicia, em 1960, sua linha de atividades envolvendo derivados de enxofre.
- O pólo petroquímico de São Paulo, o primeiro a ser implantado no país, está localizado nos municípios de Santo André e Mauá e não obedeceu ao planejamento logístico dos que o sucederam, em que as empresas de segunda geração foram instaladas nas proximidades de centrais de matérias-primas. Com o início da operação em 1972, este é o menor dos três pólos em termos de produção de eteno.
- Tal como já havia feito com outros setores considerados estratégicos, como a siderurgia e o petróleo, o Estado brasileiro criou um conjunto de instrumentos indutores do fortalecimento da presença nacional no desenvolvimento da petroquímica.



### III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

- Entre os instrumentos mais importantes, ressaltam-se os seguintes:
  - ★ Criação, em 1967, da Petrobrás Química S.A. (Petroquisa), uma *holding* da Petrobrás para este setor;
  - ★ Oferta de crédito subsidiado via Sistema BNDES; restrições às importações;
  - ★ Prática de preços atraentes para a nafta (principal matéria-prima da indústria).
- O segundo e o terceiro pólos, localizados, respectivamente, em Camaçari (BA) e Triunfo (RS), utilizaram um modelo societário engenhoso, denominado *tripartite*.



### III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

- No modelo *tripartite*, o controle das empresas é compartilhado, em proporções iguais, pela Petroquisa, por um sócio privado nacional e por um sócio privado estrangeiro. Em ambos os casos, as empresas da área *downstream* têm o suprimento de matérias-primas garantido pelas centrais Copene (BA) e Copesul (RS).
- Com a implementação do Programa Nacional de Desestatização, acelerada na década de 1990, o modelo vitorioso até os anos 1980 começou a ser desmontado. Com isso, a Petroquisa foi obrigada a alienar a maior parte de suas participações societárias e perdeu o papel de planejadora e arquiteta da política industrial do setor petroquímico nacional.



### III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

#### Constituição do Pólo Petroquímico de São Paulo: Empresas e Produtos (1/3)

- Bann: Produção de anilina.
- Basf: Produção de poliestireno expansivo e *látices*.
- Bayer: Produção de *látices* e anilina.
- Cabot: Produção de negro de fumo.
- Carbocloro Oxypar: Produção de plastificantes ftálicos e anidrido ftálico.
- CBE: Produção de estireno, etilbenzeno e poliestireno.
- Copebrás: Produção de negro de fumo.
- CPC: Produção de PVC.



### III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

#### Constituição do Pólo Petroquímico de São Paulo: Empresas e Produtos (2/3)

- Denar: Produção de DDB.
- Dow Química: Produção de *látices* e poliestireno expansivo.
- Elekeiroz : Produção de anidrido maleico e anidrido ftálico.
- IQT: Produção de *látices*.
- OPP: Produção de PEBD.
- Oxiteno: Produção de óxido de eteno, etilenoglicóis e éteres.
- Petroquímica União: Produção de eteno, propenos, butenos, butadieno, benzeno, tolueno, xilenos mistos, orto-xileno e resíduos aromáticos.
- Polibrasil: Produção de polipropileno.



# III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

## Constituição do Pólo Petroquímico de São Paulo: Empresas e Produtos (3/3)

- Polibutenos: Produção de poliisobutenos.
- Proquigel: Produção de poliestireno e estireno.
- Resinor: Produção de poliestireno expansivo.
- Rhodia: Produção de fenol, acetona, bisfenol, sal Na, percloroetileno/tetraclorato de carbono e ácido adípico.
- Rhodiaco: Produção de ácido tereftálico purificado (PTA).
- Solvay: Produção de MVC, PVC, soda cáustica, cloro e PEAD.
- Union Carbide: Produção de PEBD.
- Unipar Divisão Química: Produção de tetrâmero de propeno, isotridecanol, noneno, isodecanol, cumeno e isoparafinas.



# III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

## Constituição do Pólo Petroquímico de Camaçari: Empresas e Produtos (1/3)

- Acrinor: Produção de acrilonitrila.
- Basf: Produção de metilaminas, dimetilformamida, cloreto de trimetilamina e cloreto de colina.
- Carbonor: Produção de bicarbonato de sódio.
- CBP: Produção de MDI.
- Ciquine: Produção de anidrido ftálico, anidrido fumárico, n-butanol, isobutanol, octanol, DBP, DIB, DOP, maleato de butila e acrilatos.
- Copene: Produção de eteno, propenos, butadieno, benzeno, orto-xileno, para-xileno e tolueno.







### III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

#### Constituição do Pólo Petroquímico de Camaçari: Empresas e Produtos (2/3)

- CPC: Produção de 1,2-DCE, MVC (BA/AL) e PVC (BA/AL).
- CQR / Triken: Produção de cloro e soda.
- Deten: Produção de LAB.
- Dow (Aratu): Produção de óxido de propeno e propilenoglicóis.
- EDN: Produção de estireno, etilbenzeno e poliestireno.
- Metanor/Copenor: Produção de metanol e formaldeído.
- Nitrocarbono/Propet: Produção de caprolactama, DMT, *nylon 6*, ciclohexano e ciclohexanona.

### III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

#### Constituição do Pólo Petroquímico de Camaçari: Empresas e Produtos (3/3)

- Oxiten: Produção de óxido de eteno, etilenoglicóis, éteres glicólicos e etanolaminas.
- Polialden: Produção de PEAD.
- Policarbonatos: Produção de policarbonato e cloreto de carbonila.
- Poliofelinas: Produção de PEAD e PEBD.
- Politeno: Produção de PEBD, EVA e polietileno linear/PEAD.
- Pronor: Produção de TDI.
- Química da Bahia: Produção de alquilaminas e etilenoaminas.



# III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

## Constituição do Pólo Petroquímico de Triunfo:

### Empresas e Produtos (1/1)

- Copesul: Produção de eteno, propenos, butadieno, benzeno, tolueno e xilenos.
- Ipiranga Petroquímica: Produção de PEAD.
- Nitriflex: Produção de EPDM e EPM.
- OPP: Produção de polipropileno.
- Petroflex: Produção de etilbenzeno e SBR.
- Petroquímica Triunfo: Produção de PEBD.
- Poliolefinas: Produção de PEBD.
- Oxiten: Produção de MEK.



### III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

➤ Poucas unidades produtivas importantes situam-se fora dos pólos petroquímicos. Entre elas, destacam-se:

- ★ Braspol: Fabricante de polipropileno, no Rio de Janeiro;
- ★ Trikem: Originalmente conhecida como CPC, com uma unidade de PVC em Alagoas;
- ★ Hoechst: Produtora de polietileno tereftalato em São Paulo;
- ★ Petroflex: Localizada no Rio de Janeiro e em Pernambuco, produtora de borrachas SBR;
- ★ Nitriflex: Produtora de resinas e borrachas sintéticas, localizada no Rio de Janeiro.

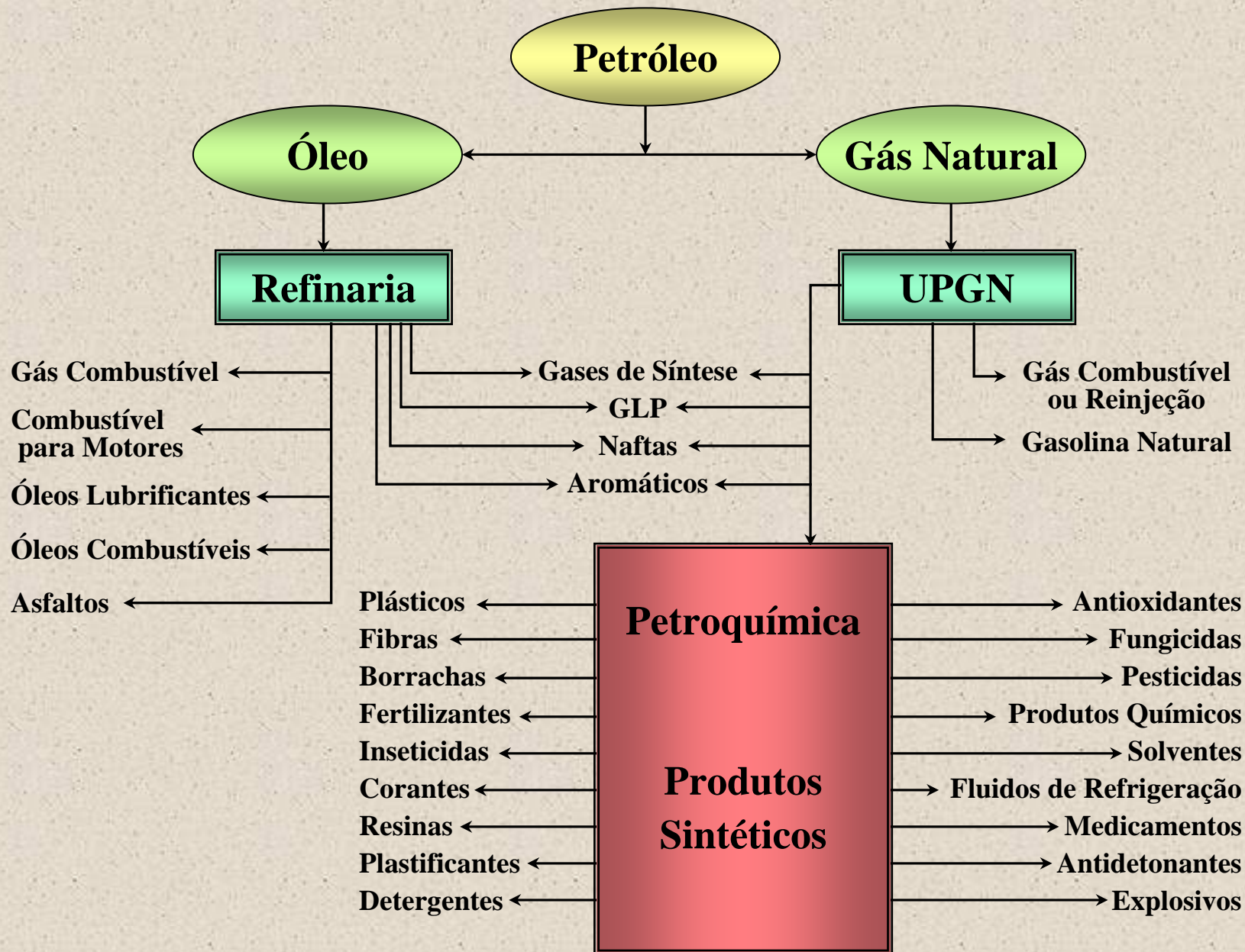


### III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

- Perspectivas recentes de projetos de investimento no setor petroquímico envolvem duas iniciativas de grande porte, a saber:
  - ★ Complexo Gás-Químico do Rio De Janeiro: O projeto está dimensionado para uma produção de 500.000 ton/ano de eteno, usando o gás natural da Bacia de Campos como matéria-prima, e a integração *downstream* com uma unidade produtora de vários tipos de polietileno. A Petrobrás participa com 30% do capital da Rio Eteno (empresa que produzirá o eteno), cabendo à iniciativa privada os 70% restantes e a totalidade do capital da Rio Polímeros (empresa que produzirá os polietilenos). O projeto envolve investimentos de cerca de US\$ 800 milhões.
  - ★ Pólo Petroquímico de Paulínia: Segundo pólo do Estado de São Paulo, utilizará correntes processadas pela Replan, a maior refinaria do país, com a implantação de fábricas de polietileno, polipropileno, oxoalcoóis, ácido acrílico e acrilatos. Há ainda a possibilidade de se instalar uma unidade para produção de óxido de eteno. O pólo deverá mobilizar investimentos da ordem de US\$ 2 bilhões.



# III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO



### III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

- Três rotas principais definem o estudo dos produtos petroquímicos, envolvendo a manipulação de olefinas, compostos aromáticos e gás de síntese.
- O uso de olefinas merece destaque, sendo o eteno, o propeno e o butadieno as matérias-primas mais relevantes.
- Geralmente, altos investimentos são feitos em plantas que utilizam matérias-primas mais pesadas, as quais requerem craqueamento para obtenção dos produtos petroquímicos básicos.
- Assim, quando matérias-primas mais leves são empregadas, necessita-se de investimento menor. Por outro lado, uma maior variedade de co-produtos é obtida com a matéria-prima pesada.



### III – PETROQUÍMICA: INTRODUÇÃO

- Sabe-se que, quanto maior o peso da matéria-prima, mais fácil o craqueamento. Dessa forma, parafinas saturadas e alcanos são mais fáceis de serem quebradas.
- Com qualquer matéria-prima, no entanto, o craqueamento pode ser realizado com a finalidade de obter uma alta seletividade com produção máxima de olefinas e aromáticos e produção mínima de metano e hidrocarbonetos lineares com mais de cinco átomos de carbono.
- Enfim, os tipos de produtos petroquímicos gerados são influenciados pela natureza dos hidrocarbonetos, temperatura de reação e tempo de permanência na fornalha.
- Os produtos finais da indústria petroquímica, dessa forma, são agrupados como plásticos, elastômeros, fibras, fertilizantes, solventes ou especialidades.





## III.1 – ETENO

- Também conhecido como etileno, é uma matéria-prima de baixo custo, amplamente disponível com alta pureza, e informalmente denominado de “Rei dos Petroquímicos”.
- Sua importância na indústria é decorrente de suas propriedades favoráveis e alguns aspectos econômicos, citando-se, por exemplo:
  - ★ Estrutura simples com alta reatividade;
  - ★ Composto relativamente barato;
  - ★ Facilmente produzido de qualquer fonte de hidrocarboneto através de craqueamento e com alto rendimento;
  - ★ Menos subprodutos gerados através da reação do etileno com outros compostos do que nas reações com outras olefinas (por exemplo, as reações com cloro, HCl, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O). Produtos importantes são obtidos com alto rendimento e baixo custo.





## III.1 – ETENO

- Através das reações do eteno, são produzidos 30% de todos os produtos petroquímicos, sendo o óxido de etileno e o dicloroetano os compostos mais importantes. Os derivados são usados como plásticos, anticongelantes, solventes, material de vestuário, etc.
- As reações possíveis incluem oxidação, carbonilação oxidativa, cloração, hidratação, alquilação, oligomerização e polimerização.
- Exemplos de aplicações dos compostos oriundos das reações do eteno incluem:
  - ★ Uso de óxido de etileno na síntese de diversos produtos químicos de importância comercial, como os etileno-glicóis, as etanolaminas e os alcoóis etoxilados;
  - ★ Uso de 1,2-dicloroetano, obtido da cloração direta do eteno, como matéria-prima para a formação do cloreto de vinila, que, através de polimerização, gera o PVC.

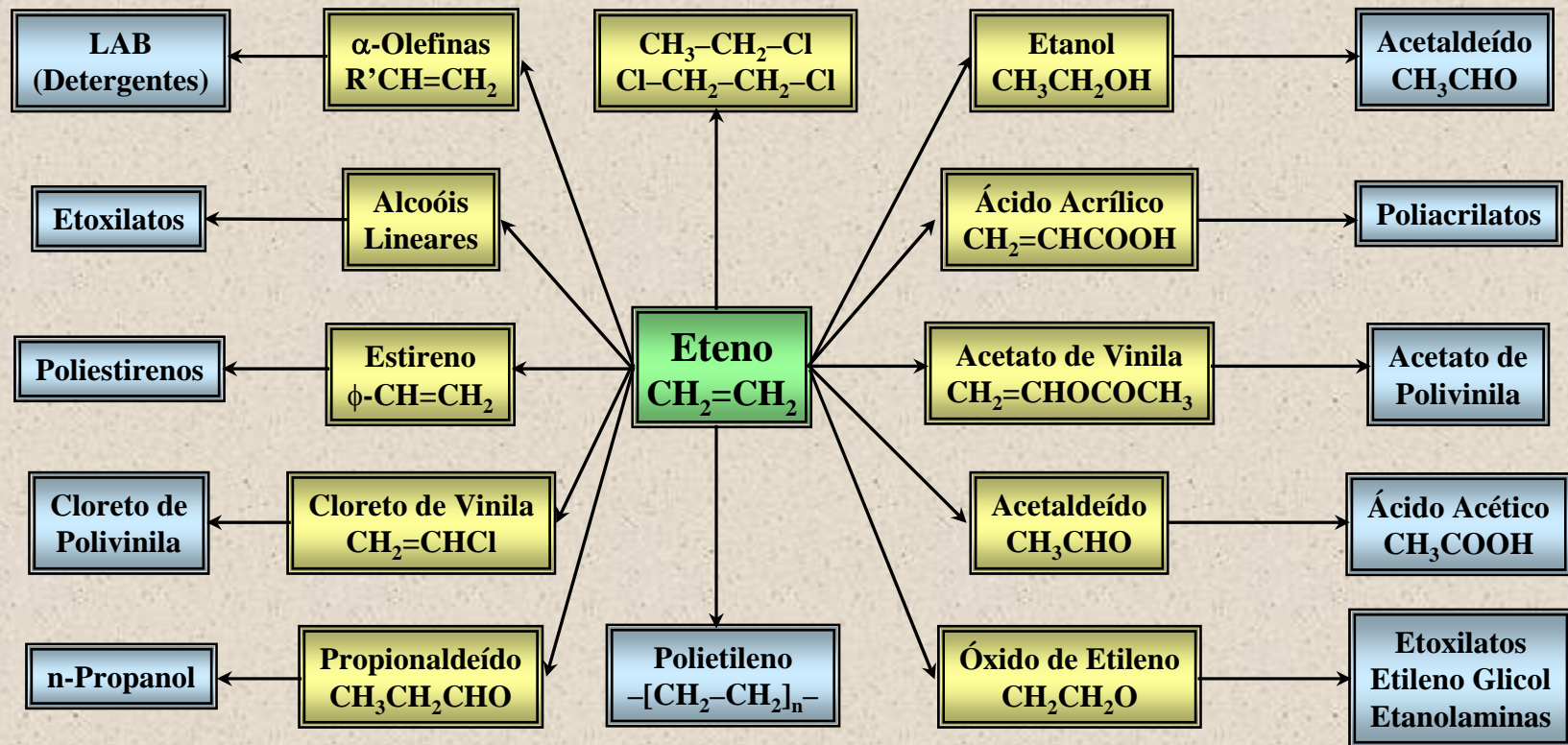


## III.1 – ETENO

- ★ Utilização de etanolaminas em diferentes atividades industriais, como na recuperação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  de gases, como inibidor de corrosão e na produção de detergentes. Em particular, as monoetanolaminas ( $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ) são usados na fabricação de detergentes em pó, enquanto que dietanolaminas e trietanolaminas [ $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  e  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ ] são empregadas como precursores de sabões para formulações de cosméticos;
- ★ Uso de etilbenzeno, produzido através da reação do eteno com o benzeno, como matéria-prima para síntese de estireno, o qual é usado para no preparo de poliestireno;
- ★ Através da reação do eteno com o ácido acético, ocorre a produção de acetato de vinila, que é utilizado para produzir acetato de polivinila e álcool polivinílico;
- ★ A reação com gás de síntese ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ) resulta no aldeído propiônico, que reage como oxigênio e fornece o ácido propiônico, utilizado como preservativo de cereais.

### III.1 – ETENO

➤ O diagrama abaixo mostra a diversidade de aplicações dos produtos sintetizados através de reações com eteno.




## III.2 – PROPENO

- Também conhecido como propileno, é a matéria-prima de maior importância na indústria petroquímica após o eteno, sendo por esse motivo denominado informalmente de “Príncipe dos Petroquímicos”.
- Trata-se de um subproduto, nunca o produto principal. Cerca de dois terços são obtidos nas refinarias e um terço no craqueamento da nafta e do etano.
- Suas reações são também muito diversificadas, incluindo:
  - ★ Oxidação, Cloração, Hidratação e Alquilação;
  - ★ Adição de ácidos orgânicos;
  - ★ Oxiacilação: Reação com ácido acético e oxigênio;
  - ★ Hidroformilação: Reação com CO e hidrogênio;
  - ★ Metátese ou Desproporcionamento Catalítica: Conversão do propeno a outras olefinas, de menor e maior peso molecular.



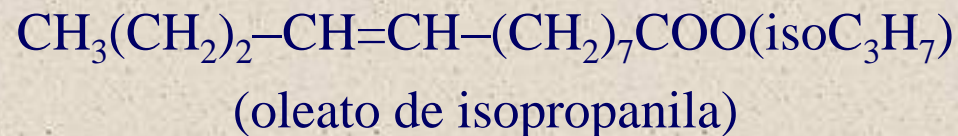
## III.2 – PROPENO

- 
- Exemplos de aplicações dos compostos oriundos das reações do propeno incluem:
    - ★ Fabricação de plásticos e resinas a partir da acrilonitrila, obtida da reação do propeno com amônia e oxigênio;
    - ★ Tratamento de água com acrilamida, obtida da conversão do propeno;
    - ★ Produção de proteína concentrada de peixe, remoção de gelo, preparo de cosméticos, solventes para resinas, vernizes, gomas e óleos, a partir do isopropanol, obtido da hidratação do propeno;
    - ★ Produção de glicerol e propileno glicol, que gera espumas de poliuretano, resinas de poliéster, cosméticos, fluidos de freio, plastificantes, xaropes e detergentes, a partir do óxido de propileno, por sua vez obtido na reação do propeno com ácido hipocloroso e  $\text{Ca(OH)}_2$  ou através de epoxidação.



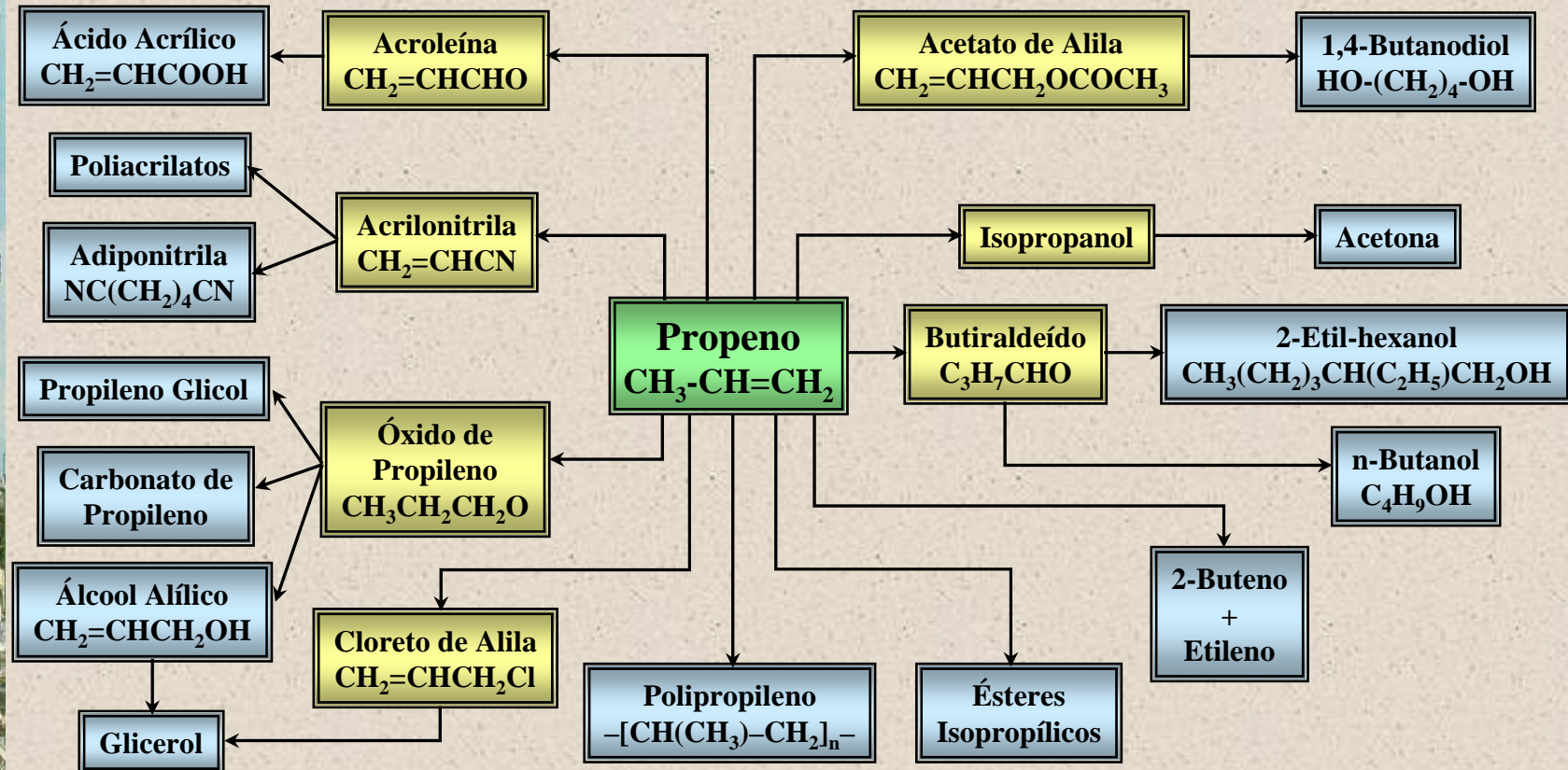
## III.2 – PROPENO

- ★ Fabricação de resinas e plastificantes a partir do álcool alílico ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ ) obtido da reação de isomerização catalítica do propeno;
- ★ Obtenção de etilacrilato, éster utilizado na produção de tintas de látex e acabamentos têxteis e de couro, a partir da acroleína ( $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ ), por sua vez obtida da oxidação catalítica do propeno com  $\text{O}_2$  ou ar atmosférico;
- ★ Obtenção de solventes e aditivos de óleo lubrificante a partir de aldeídos butíricos e isobutíricos sintetizados pela reação do propeno com  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ .
- ★ Síntese de oleato de isopropanila, éster utilizado em lubrificantes e na produção de batom.



## III.2 – PROPENO

- O diagrama abaixo mostra a diversidade de aplicações dos produtos sintetizados através de reações com propeno.





### III.3 – BUTENOS E BUTADIENO

- Os butenos e o butadieno são obtidos como subprodutos dos processos de refino de petróleo e da produção do eteno, através de reações de craqueamento catalítico ou térmico.
- Apesar de servirem como matéria-prima para menos produtos químicos que aqueles gerados a partir do etileno ou propileno, os produtos obtidos dessas olefinas são importantes em volume, e incluem o metil-t-butil-éter, a adiponitrila, o 1,4-butanodiol e o polibutadieno, dentre outros.
- Na indústria, os butenos são mais usados em processos químicos que o butadieno, o qual é mais empregado na síntese de polímeros, especialmente na produção de borracha sintética.
- Dos n-butenos, obtém-se o 2-butanol, do qual se obtém a metiletilcetona, usada como solvente.



### III.3 – BUTENOS E BUTADIENO

- Da oxidação dos butenos, obtém-se o anidrido maléico, um modificador das propriedades dos plásticos e de óleos secantes, e também intermediário para a síntese de inseticidas e regulador do crescimento de plantas.
- O óxido de buteno, produzido a partir da reação do buteno com o HOCl, é utilizado nas indústrias farmacêutica e agroquímica. Quando hidrolisado, fornece o butilenoglicol, que é utilizado na produção de plastificantes e na obtenção de produtos farmacêuticos, detergentes e defensivos agrícolas.
- O isobuteno ou isobutileno [  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  ] reage com o metanol ou etanol, produzindo metil-t-butil-éter (MTBE) ou etil-t-butil-éter (ETBE), compostos usados na gasolina em substituição ao chumbo tetraetila.



### III.3 – BUTENOS E BUTADIENO

- O butadieno ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) é usado na obtenção do cloropreno [ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$ ], que, quando polimerizado, fornece uma excelente borracha *neoprene* resistente a óleo e solventes.
- A partir do butadieno ou da sua reação com ácido adípico [ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ ] e amônia, obtém-se a hexametilenodiamina [ $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ ], usada na fabricação de *Nylon 6/6*.
- Outras reações incluem a oxidação, hidratação, metátese, isomerização, dimerização, oligomerização, epoxidação e carbonilação das olefinas.



## III.4 – AROMÁTICOS

- Os principais compostos aromáticos envolvidos na síntese de produtos petroquímicos são o benzeno, o tolueno e os xilenos (*BTX*'s), obtidos principalmente nas unidades de reforma e craqueamento catalítico das refinarias.
- A reatividade dos compostos *BTX*'s, que garante sua utilidade na indústria, está relacionada ao anel benzênico. De uma maneira geral, os compostos aromáticos são susceptíveis a reações de substituição eletrofílica.
- As reações possíveis abrangem alquilação ou desalquilação, cloração, nitração, oxidação, hidrogenação, metátese e carbonilação, que geram produtos principais ou intermediários, os quais podem sofrer reações semelhantes para síntese de outros produtos.



## III.4 – AROMÁTICOS

- Apresentam-se, a seguir, alguns produtos derivados das reações dos compostos *BTX*'s e suas aplicações.
- ★ Etilbenzeno ( $\phi\text{-C}_2\text{H}_5$ ), utilizado como solvente, em corantes e na produção de estireno ( $\phi\text{-CH=CH}_2$ ), por sua vez matéria-prima para elastômeros, plásticos e resinas;
  - ★ Cumeno [  $\text{CH}_3\text{-CH}(\phi)\text{-CH}_3$  ], usado na obtenção do fenol ( $\phi\text{-OH}$ ), por sua vez empregado no preparo de resinas epóxi e policarbonatos, ácido acetilsalicílico, plastificantes, herbicidas e aditivos de óleos lubrificante e gasolina;
  - ★ Nitrobenzeno ( $\phi\text{-NO}_2$ ), usado na síntese de anilina ( $\phi\text{-NH}_2$ ), empregada na indústria farmacêutica, na fabricação de borracha e corantes e em materiais fotográficos;
  - ★ Clorobenzeno ( $\phi\text{-Cl}$ ), usado na produção de fenol, anilina, DDT e outros produtos agroquímicos;
  - ★ Linear-alquíbenzenos, em especial, o dodecilbenzeno ( $\phi\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ ), matéria-prima na fabricação de detergentes biodegradáveis;



## III.4 – AROMÁTICOS

- ★ Ciclohexano, usado na fabricação de resinas e fibras de *Nylon*. Sua oxidação produz ácido adípico, que, juntamente com seus ésteres, é usado no preparo de *Nylon* 6/6;

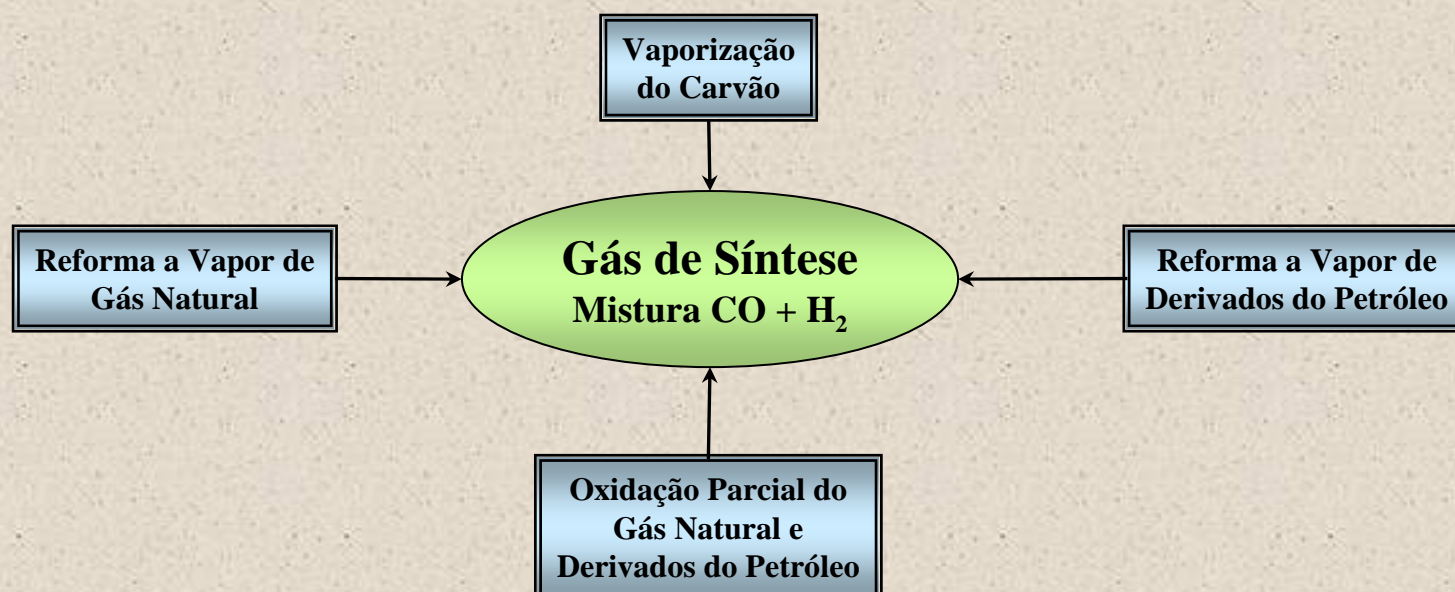


- ★ Metilbenzenos (tolueno e xilenos): Podem ocorrer naturalmente na nafta e nas frações mais pesadas do petróleo, bem como estar presentes nas correntes dos processos de reforma catalítica e craqueamento da nafta para a produção de eteno.
- ★ Os metilbenzenos são úteis, por exemplo, na síntese de ácido benzóico ( $\phi\text{-COOH}$ ), benzaldeído ( $\phi\text{-CHO}$ ), cloreto de benzila ( $\phi\text{-CH}_2\text{Cl}$ ), cianeto de benzila ( $\phi\text{-CH}_2\text{CN}$ ) e ácido fenilacético ( $\phi\text{-CH}_2\text{COOH}$ ).
- ★ A nitração do tolueno pode gerar dinitrotolueno e ortonitrotolueno, do qual pode-se sintetizar a toluidina. Dos xilenos, podem-se obter o anidrido ftálico, o ácido tereftálico e o dimetiltereftalato.



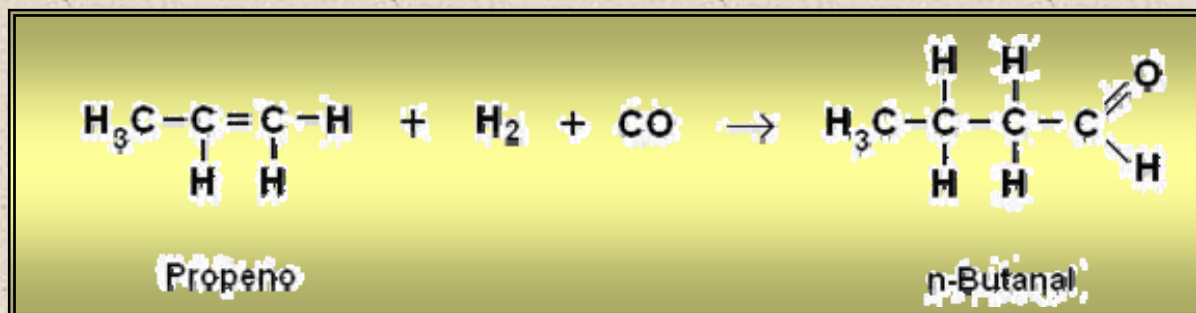
## III.5 – GÁS DE SÍNTESE

- Produzido principalmente pela reforma a vapor do gás natural, o gás de síntese é um termo usado para misturas de  $H_2$  e  $CO$ . A reforma é o processo de produção mais importante quando o metano é a fonte de carbono e hidrogênio. É obtido também a partir do esterco, do carvão e de resíduos de óleo cru.
- A proporção entre  $H_2$  e  $CO$  na mistura é variável e depende do tipo de carga, do método de produção e do destino a ser dado ao gás.



## III.5 – GÁS DE SÍNTESE

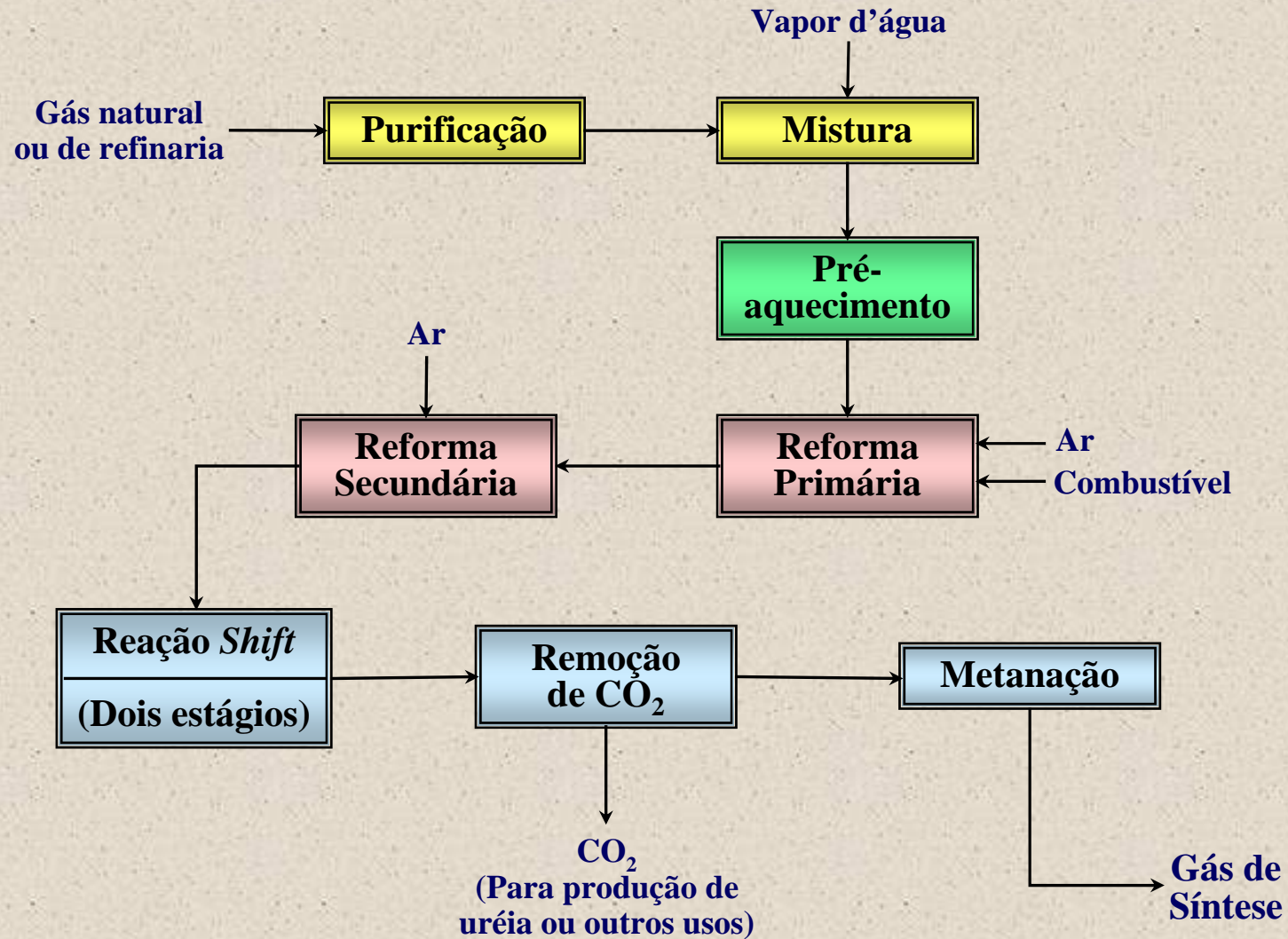
- Trata-se de um intermediário importante, sendo usado na forma de mistura como fonte de monóxido de carbono e hidrogênio em diversas reações de produção, tais como:
  - ★ Produção de metanol e amônia, as duas substâncias químicas mais importantes baseadas no gás de síntese;
  - ★ Oxidação parcial de óleos pesados e resíduos;
  - ★ Síntese de vários hidrocarbonetos, de gases à nafta e gasóleos.
- A mistura de CO e H<sub>2</sub> é ainda utilizada em reações “oxo”. Essas reações envolvem a adição do monóxido de carbono e hidrogênio à dupla ligação de olefinas para formar aldeídos. Por exemplo:





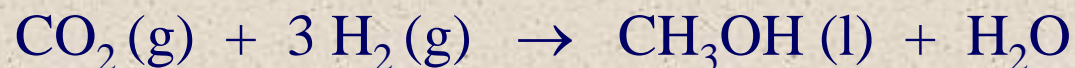
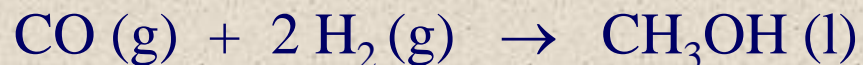
## III.5 – GÁS DE SÍNTESE

➤ Produção do gás de síntese:



## III.5 – GÁS DE SÍNTESE

- O metanol é produzido através de uma reação catalítica entre os constituintes reativos do gás de síntese. Geralmente, adiciona-se  $\text{CO}_2$  ao processo para consumir o excesso de hidrogênio normalmente presente no gás de síntese, na proporção de 3:1 em relação ao  $\text{CO}$ . As reações seguintes representam a síntese de metanol :

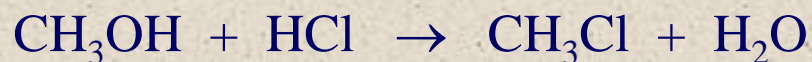


- O metanol pode então ser usado com diversos fins industriais, entre eles:
- ★ Oxidação catalítica para síntese de formaldeído ( $\text{H-CO-H}$ ):

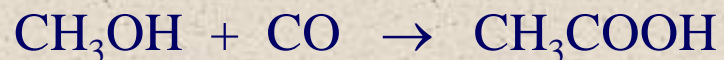


## III.5 – GÁS DE SÍNTESE

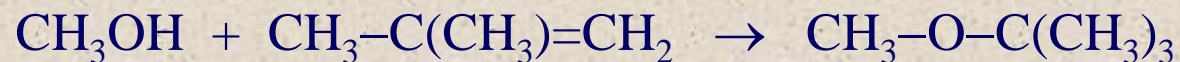
- ★ Reação com HCl em fase vapor para produção de cloreto de metila ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ):



- ★ Reação de carbonilação para produção de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ):

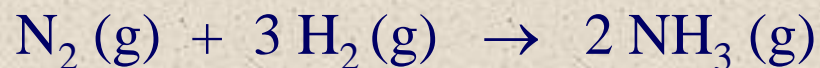


- ★ Reações de adição com isobuteno ou isoamilenos para produção de éteres:



## III.5 – GÁS DE SÍNTESE

- A amônia é produzida através da reação do hidrogênio com o nitrogênio atmosférico.

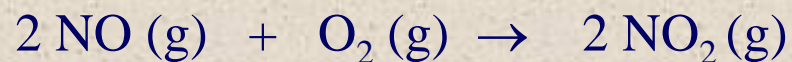
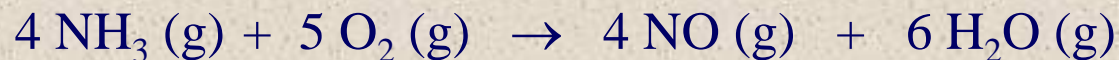


- Dentre as aplicações industriais da amônia, citam-se:

- ★ Reação com  $\text{CO}_2$  para produção de uréia:



- ★ Oxidação com ar para produção de ácido nítrico:



## III.5 – GÁS DE SÍNTESE

- ★ Oxidação com NaClO (processo *Rashig*) ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (processo *Puck*) para produção de hidrazina (H<sub>2</sub>N–NH<sub>2</sub>):

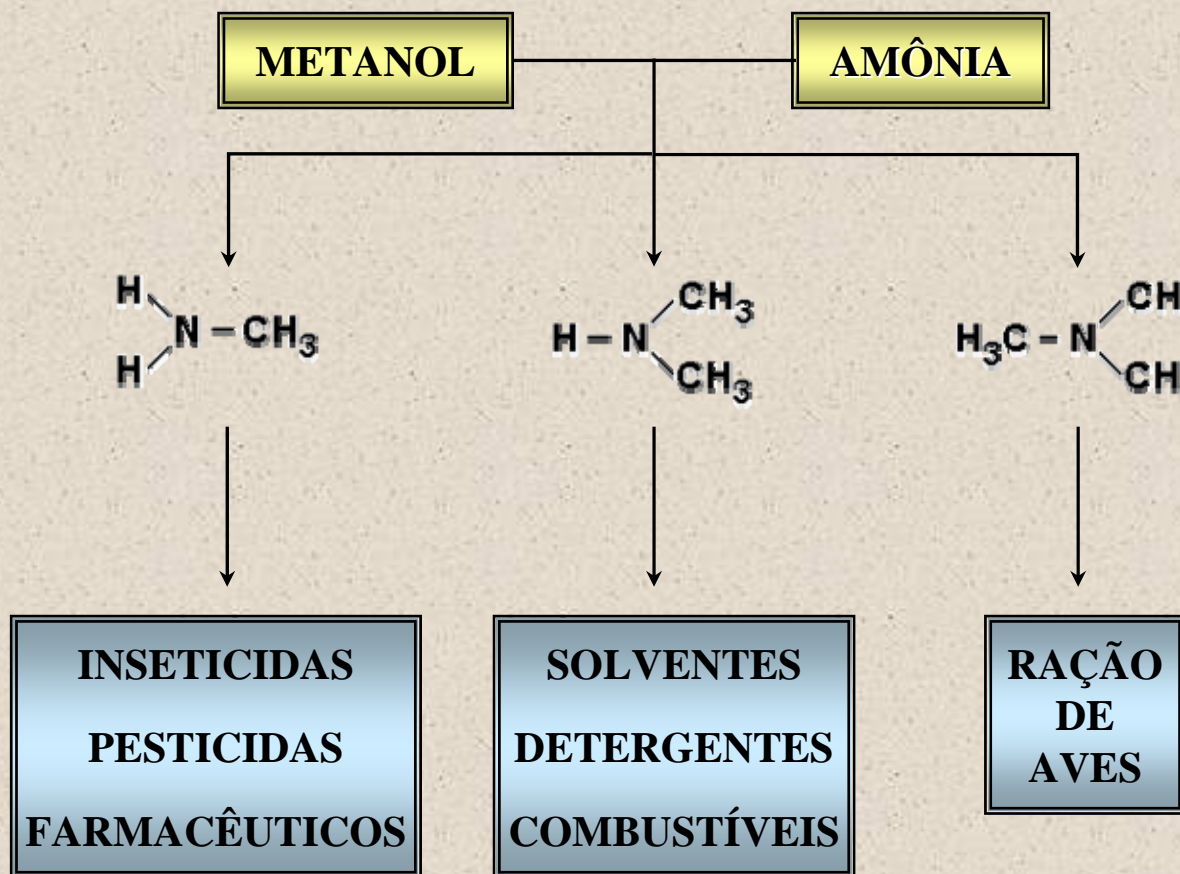


- A amônia pode também ser alquilada com haletos de metila ou metanol para produzir metilaminas. Com metanol, a seguinte seqüência reacional ocorre :



## III.5 – GÁS DE SÍNTESE

➤ Produção e aplicação de metilaminas:




## III.6 – POLÍMEROS

- Polímeros são macromoléculas que apresentam unidades químicas simples repetidas (*meros*), formadas a partir de moléculas reativas que apresentam pelo menos um grupo funcional, denominadas monômeros.
- Os polímeros sintéticos contribuem para o conforto e bem-estar da vida e representam o item de maior destinação da indústria petroquímica.
- São usados em três grandes campos: plásticos, fibras e elastômeros, em diversas indústrias, tais como elétrica, automobilística, eletrônica, de utensílios domésticos, dentre outras.
- A importância dos polímeros na sociedade moderna está relacionada com as substituições, em muitas aplicações, de materiais naturais e metais por materiais poliméricos sintéticos.



## III.6 – POLÍMEROS

- 
- Os polímeros podem ser descritos como lineares ou ramificados, e a seguinte classificação genérica pode ser estabelecida:
    - ★ Quanto à estrutura química, baseada na composição química do mero;
    - ★ Quanto ao método de preparação, baseado no processo de síntese utilizado (adição ou condensação);
    - ★ Quanto à utilização, podendo-se ter polímeros termoestáveis, termoplásticos, fibras, elastômeros, plásticos de engenharia, etc.;
    - ★ Quanto ao tipo de processo usado, podendo-se ter polimerização por massa, solução, suspensão ou (micro)emulsão.
  - Quanto ao tipo de monômero presente na estrutura do polímero, podemos ter:
    - ★ Homopolímeros: Formados por apenas um tipo de monômero;
    - ★ Copolímeros: Formados por mais de um tipo de monômero.



## III.6 – POLÍMEROS

- Quanto à estrutura dos copolímeros, podemos ter:
  - ★ Estrutura em bloco: A-A-A-A-B-B-B
  - ★ Estrutura alternativa: A-B-A-B
  - ★ Estrutura aleatória: A-B-B-A-A-A-B
  
- Citam-se ainda estruturas poliméricas obtidas através do processo de *grafting*, que consiste na criação de sítios ativos na estrutura principal do polímero, aos quais diferentes monômeros são adicionados, formando uma ramificação. Com a ramificação, as propriedades físicas do polímero são afetadas.
  
- Existem também as estruturas com ligações cruzadas (crosslinking), que possuem duas ou mais cadeias poliméricas ligadas em um ou mais pontos da estrutura linear que não suas extremidades. As ligações cruzadas ocasionam perda de mobilidade e não podem ser moldadas.



## III.6 – POLÍMEROS

- Os plásticos podem ser termoplásticos ou termoestáveis. São relativamente rígidos e possuem alto peso molecular, sendo facilmente moldáveis sob pressão.
- Os polímeros sem aditivos são chamados de resinas. Com a adição de aditivos, passam a ser denominados de plásticos. Por exemplo, materiais como PVC e polietileno são chamados de resinas quando saem dos reatores, e plásticos quando recebem os produtos que vão melhorar suas qualidades.
- As fibras possuem baixa elongação e alta resistência à deformação. Com a baixa absorção de umidade, sua elasticidade é inferior à dos plásticos e elastômeros.
- Os elastômeros são hidrocarbonetos insaturados de alto peso molecular, formados por longas cadeias flexíveis que possibilitam uma elasticidade reversível.



## III.6 – POLÍMEROS

- Os processos de síntese de polímeros ocorrem através de reações de adição, iniciadas por um radical livre e terminadas pela adição de um inibidor, obtendo-se polímeros sem eliminação de moléculas pequenas; ou ainda por reações de condensação de duas moléculas com eliminação de moléculas pequenas.
- As técnicas de polimerização abrangem sínteses em:
  - ★ Solução: Consiste na dissolução do monômero em um solvente orgânico;
  - ★ Massa: Caracterizada pela ausência de um solvente;
  - ★ Suspensão: Promovida com a dispersão do monômero em um líquido sob agitação mecânica. Empregam-se iniciadores solúveis no monômero e estabilizadores para evitar a aderência da cadeia de polímeros;
  - ★ (Micro)emulsão: Usa-se um agente emulsificante, formador de agregados que absorvem as gotas de monômero a ser polimerizado por algum indutor apropriado, como calor ou radiação ultravioleta. A distribuição de tamanho das partículas é tal que a dispersão pode ser caracterizada como uma emulsão ou microemulsão.



## III.6 – POLÍMEROS

- Um dos mais importantes aspectos do domínio da tecnologia de fabricação e da produção qualitativa dos manufaturados de plásticos é a boa qualidade dos moldes.
- Industrialmente, a fabricação de plásticos ocorre através dos seguintes métodos:
  - ★ Extrusão: Método de fabricação de objetos de forma definida. A extrusora consiste em um parafuso que roda dentro de um cilindro aquecido, em relação ao qual mantém uma folga muito pequena. As etapas consistem em Resina → Fundição → Moldagem → Solidificação.



## III.6 – POLÍMEROS

- ★ Moldagem por Injeção: Consiste no amolecimento do material em um cilindro aquecido. A injeção se dá a alta pressão no interior de um molde. A forma final ocorre na etapa de resfriamento. É o método empregado na fabricação de brinquedos, baldes e peças.
- ★ Moldagem a Sopro: Sua concepção é semelhante à usada na fabricação de garrafas de vidro. Após a aplicação de ar sob pressão no molde, ocorre o resfriamento. Tem aplicações mais diversas, não estando limitada à produção de garrafas ou outros recipientes.
- ★ Calandragem: Método de fabricação que consiste na passagem do plástico entre rolos aquecidos, produzindo filmes de melhor qualidade que aqueles obtidos por extrusão.



## III.6.1 – TERMOPLÁSTICOS

- Os termoplásticos são materiais poliméricos de cadeia linear ou ramificada que se tornam macios quando aquecidos e podem ser moldados sob pressão.
- Os termoplásticos têm substituído diversos produtos de origem natural, como papel, madeira e aço, e seu consumo cresceu em função de alguns fatores:
  - ★ Leveza, dureza, resistência à corrosão e fácil manuseio;
  - ★ Preços competitivos, comparados com os das fontes naturais;
  - ★ Limitação da oferta de materiais provenientes de fontes naturais;
- São bastantes utilizados na indústria automobilística, o que é justificado pela tentativa de diminuir o peso dos automóveis, para reduzir também o consumo de gasolina. São empregados ainda em embalagens e no crescente mercado de tubulações. O maior problema, no entanto, é o destino dos resíduos.



## III.6.1 – TERMOPLÁSTICOS

### Polietileno

- Polímero produzido a partir do eteno, matéria-prima abundante, sendo o termoplástico mais usado.
- Possui baixo custo e apresenta flexibilidade e resistência a ataques químicos.
- O polietileno de baixa densidade (PEBD) é formado através de reações a baixas pressões, catalisadas por compostos do tipo *Zigler*. Por possuir baixa cristalinidade, é um polímero mais flexível. Pode ser aplicado em folhas e filmes poliméricos.
- O polietileno de alta densidade (PEAD), de cadeias lineares e mais compacto, é formado através de reações com radicais livres a altas pressões. Pode ser usado como material constituinte de garrafas plásticas e tubos de irrigação, bem como no transporte de produtos corrosivos.



## III.6.1 – TERMOPLÁSTICOS

### Polietileno

- O grau de cristalinidade do polímero determina seu comportamento mecânico e térmico, caracterizando-o como material amorfo ou cristalino.
- O grau de cristalinidade confere a rigidez necessária às fibras: quanto mais regulares, maior o grau de cristalinidade.
- Assim, resinas de polietileno linear, por exemplo, podem ser trabalhadas com o objetivo de promover uma melhoria em suas propriedades de impacto e rompimento, com aplicações em filtros, fios, cabos, folhas e tubos.

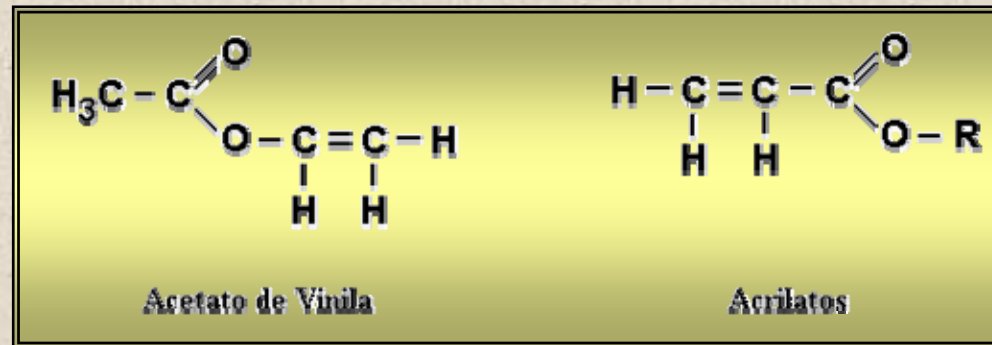




## III.6.1 – TERMOPLÁSTICOS

### Copolímeros do Eteno

- EVA: Eteno + Acetato de vinila.




- Produzidos sob alta pressão no mesmo reator de PEBD, são materiais mais permeáveis a gases e vapor d'água (PE) e menos estáveis ao calor, apresentando baixa resistência química. Seu maior mercado são os filmes extrudados e embalagens.
- Outros copolímeros importantes do eteno são obtidos com o ácido acrílico e os acrilatos de metila e etila. O copolímero de eteno e acrilato de metila tem aplicações em filmes, folhas, perfis de extrusão, tubos e materiais moldados a sopro.



## III.6.1 – TERMOPLÁSTICOS

### Polipropileno

- 
- Quando o propileno ( $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ ) é polimerizado com radicais livres ou alguns iniciadores iônicos, uma mistura de três estereoisômeros é formada, segundo a posição do grupo metila na molécula. Tais isômeros são classificados da seguinte forma:
    - ★ Atáticos, com distribuição aleatória dos grupos metila;
    - ★ Isotáticos, com a disposição de todos os grupos metila em apenas um lado da cadeia polimérica;
    - ★ Sindiotáticos, com a distribuição regularmente alternada dos grupos metila em ambos os lados da cadeia.
  - Apresenta alta cristalinidade, resultando resinas de melhor qualidade.
  - Possui boas resistências elétrica e química, baixa absorção de água e resistência ao calor ( $100^\circ\text{C}$ ).
  - Aplicações: Indústrias automobilística e de fibras.

## III.6.1 – TERMOPLÁSTICOS

### Policloreto de vinila (PVC)

- Produzido pela polimerização do cloreto de vinila ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ ), o PVC é um homopolímero cuja estrutura pode ser rígida ou flexível.
- Possui excelente resistência a ataque químico e abrasão.
- O tipo flexível aumenta cerca de 4,5 vezes de tamanho por extensão.
- Os produtos feitos de PVC rígido são duros e não podem ser estendidos.
- Sua cristalinidade é baixa.
- O PVC pode ser aplicado em toalhas de mesa, móveis, fios e cabos, tubos de irrigação, conexões e garrafas moldadas a sopro.



## III.6.1 – TERMOPLÁSTICOS

### Poliestireno

- Produzido pela polimerização do estireno ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\phi$ ), o homopolímero poliestireno é uma resina clara e transparente.
- Sua estrutura rígida e quebradiça apresenta facilidade de fabricação, estabilidade térmica e baixo custo.
- Possui boas propriedades de escoamento, permitindo a realização de moldagem por injeção.
- A reação de polimerização pode-se dar através de iniciadores do tipo radicais livres ou através de catálise de coordenação.
- Os polímeros produzidos são atáticos, e encontram aplicações em embalagens, *containers*, brinquedos e utensílios domésticos.



## III.6.1 – TERMOPLÁSTICOS

### Poliestireno

- Sua copolimerização com outros monômeros é possível, gerando importantes materiais. Entre eles, citam-se:
  - ★ Resina SAN, copolímero de estireno e acrilonitrila;
  - ★ Plástico de engenharia ABS, copolímero de estireno, acrilonitrila e butadieno;
  - ★ Resina SBR, copolímero de estireno e butadieno, a mais importante borracha sintética.



## III.6.1 – TERMOPLÁSTICOS

### Plástico Acrílico

- O plástico acrílico é a denominação do produto de polimerização do metacrilato de metila  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3]$ , o qual pode ser produzido pela reação da acetona com  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{CH}_3\text{OH}$ .
- Aplicações: coberturas transparentes, paredes divisórias, bacias sanitárias, banheiras e portas de box.
- É também usado como método de fabricação de folhas e na produção de pratos, olhos artificiais, lentes de contato e até dentaduras artificiais.



## III.6.1 – TERMOPLÁSTICOS

### Resinas de Engenharia

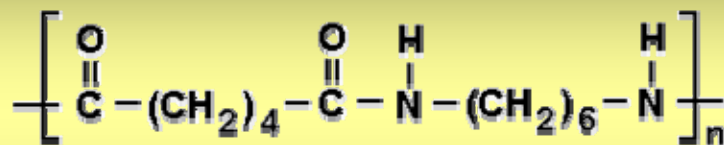
- As resinas de engenharia possuem propriedades especiais, tais como alta estabilidade térmica, boa resistência a intempéries e a ataque químico e boas propriedades elétricas. Sua moldagem se dá por injeção utilizando metais.
- Neste grupo, incluem-se o *Nylon*, policarbonatos, poliacetato de vinila, poliacetais, poliésteres termoplásticos e polietersulfonas.
- O *Nylon* é produzido a partir da condensação de aminoácidos, diácidos e diaminas, ou pela abertura do anel de lactamas. Os polímeros assim obtidos, no entanto, são mais utilizados na produção de fibras sintéticas, e não como plásticos. Dentre os tipos mais importantes, citam-se o *Nylon 6/6*, o *Nylon 6* e o *Nylon 11*. Os números são uma referência ao número de átomos de carbono presentes numa unidade repetitiva do polímero.



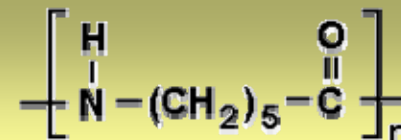
## III.6.1 – TERMOPLÁSTICOS

### Resinas de Engenharia

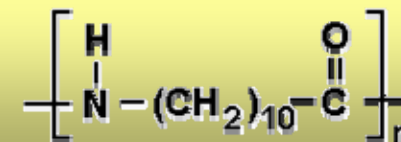
- O *Nylon* é produzido a partir da condensação de aminoácidos, diácidos e diaminas, ou pela abertura do anel de lactamas. Os polímeros assim obtidos, no entanto, são mais utilizados na produção de fibras sintéticas, e não como plásticos.
- O *Nylon* possui alta força de impacto e rigidez e é facilmente processado. Pode ser reforçado com vidro para lhe conferir estabilidade e pode ser substituto de metais em algumas aplicações. Outros usos são em mancais de direção e partes moldadas de automóveis.



*Nylon 6/6*



*Nylon 6*



*Nylon 11*

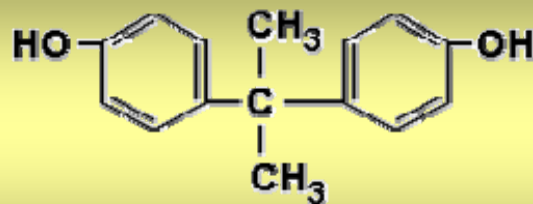




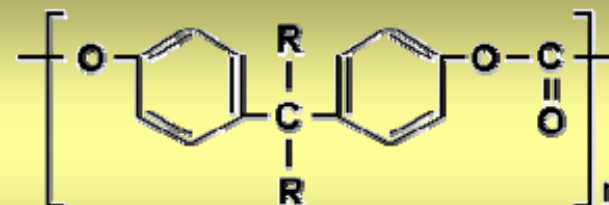
## III.6.1 – TERMOPLÁSTICOS

### Resinas de Engenharia

- Os policarbonatos são considerados como poliésteres do ácido carbônico e podem ser sintetizados pela reação entre o sais de sódio e Bisfenol-A com o fosgênio. O fosgênio é um gás obtido pela reação entre cloro e monóxido de carbono.
- Os policarbonatos são materiais transparentes e resistentes a quebra, calor, luz e oxidação. Podem ser moldados por injeção e sopro e suas aplicações incluem globos de luz de rua, capacetes de segurança, coletores de luz solar e óculos de sol.



Bisfenol A



Polycarbonato



## III.6.1 – TERMOPLÁSTICOS

### Resinas de Engenharia

- O poliacetato de vinila, produzido a partir da polimerização do acetato de vinila, é obtido através de processos de suspensão ou emulsão.
- É um material polimérico altamente ramificado, amorfo e atático. É incolor, inodoro e atóxico.
- Suas aplicações incluem adesivos, revestimentos e em tratamentos têxtil.
- No entanto, o poliacetato de vinila não pode ser usado para plásticos moldados em virtude de sua baixa temperatura de moldagem.



## III.6.1 – TERMOPLÁSTICOS

### Resinas de Engenharia

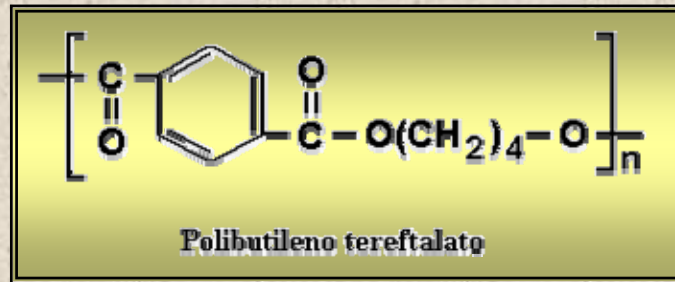
- Os poliacetais são produzidos a partir da polimerização do formaldeído em condições cuidadosamente controladas. São polímeros de alta cristalinidade, alta resistência ao impacto e alto limite de fadiga.
- As aplicações dos poliacetais são variadas, incluindo maçanetas de portas, engrenagens, mancais e recipientes para aerossóis.
- A reação prossegue da seguinte forma:



## III.6.1 – TERMOPLÁSTICOS

### Resinas de Engenharia

- Os poliésteres termoplásticos são materiais produzidos pela condensação de ácido tereftálico com etileno glicol ou 1,4-butanodiol.

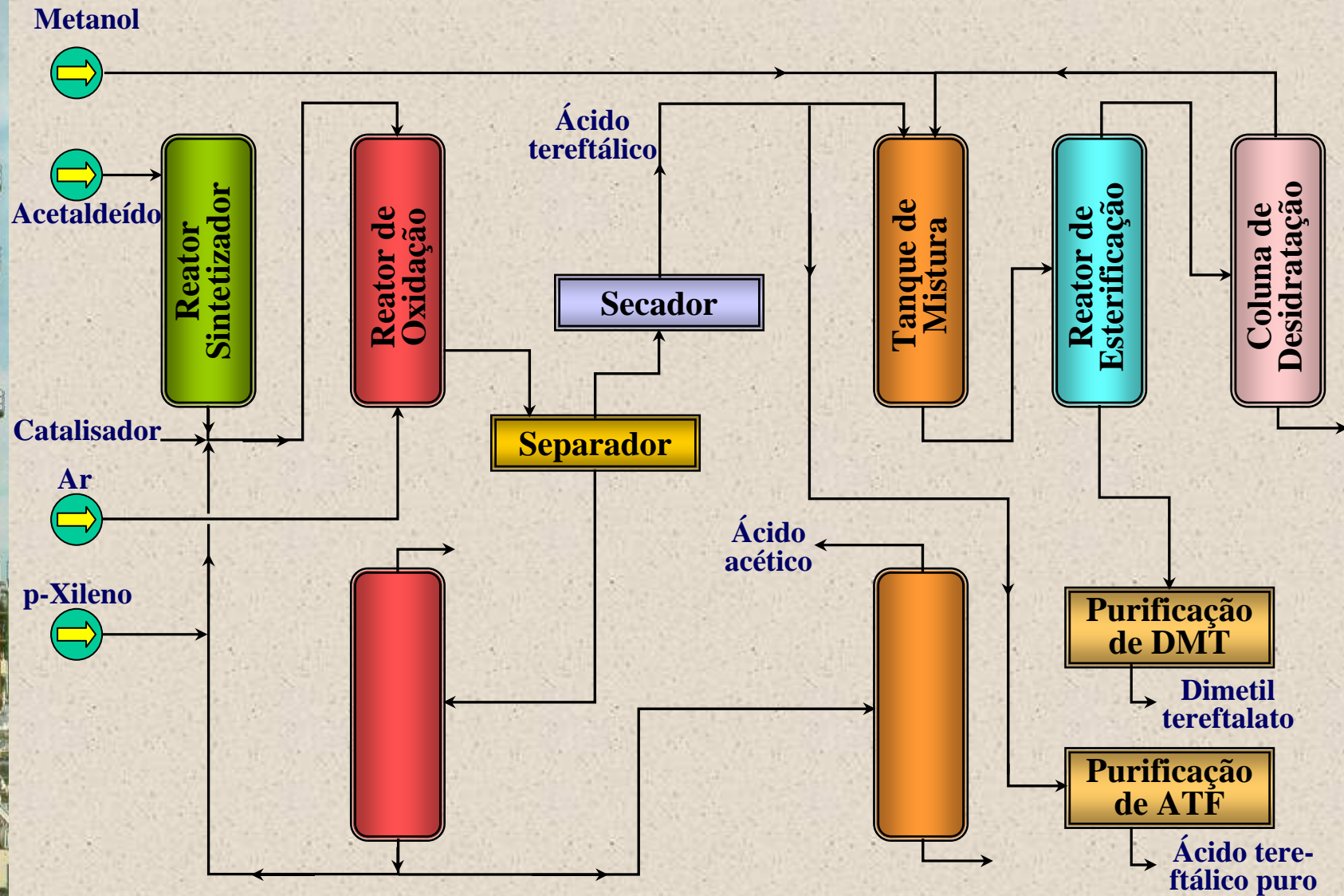


- Devido a suas propriedades de resistência química e a abrasão, baixo poder de absorção de umidade e baixa permeabilidade a gás, esses poliésteres são bastante usados em fitas magnéticas.
- Em especial, cita-se o polietileno tereftalato (PET), largamente utilizado como matéria-prima de garrafas plásticas. Assim como o *Nylon*, o PET também pode ser empregado na produção de fibras sintéticas.



# III.6.1 – TERMOPLÁSTICOS

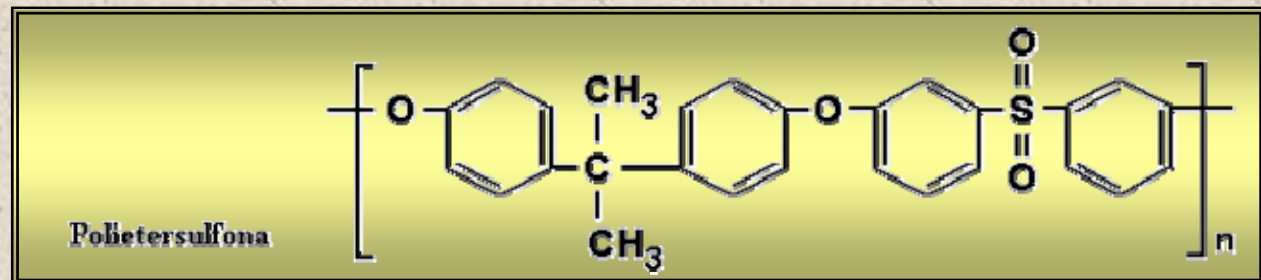
## Processo *Inventa AG* para Produção de PET



## III.6.1 – TERMOPLÁSTICOS

### Resinas de Engenharia

- Finalmente, as polietersulfonas são produzidas pela reação entre os sais de sódio ou potássio do Bisfenol A com 4,4-diclorodifenilsulfona ( $\text{Cl}-\phi-\text{SO}_2-\phi-\text{Cl}$ ), apresentando propriedades semelhantes às dos policarbonatos.
- As sulfonas se caracterizam pelo grupamento  $\text{SO}_2$ . As polietersulfonas delas obtidas constituem uma classe de materiais termoplásticos de engenharia geralmente usados em aplicações realizadas sob temperaturas em torno de  $200^\circ\text{C}$ , mas podem ser usados em baixa temperatura sem qualquer mudança em suas propriedades físicas.



## III.6.2 – TERMOESTÁVEIS

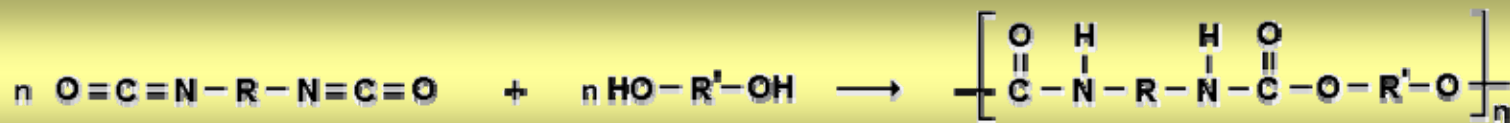
- Os materiais termoestáveis são redes poliméricas com longas cadeias moleculares ligadas de forma cruzada, o que lhes confere rigidez e formação de uma estrutura tridimensional.
- A polimerização é irreversível e o reaproveitamento de material não é possível.
- Seu consumo é inferior ao dos termoplásticos, mas há um constante desenvolvimento da tecnologia empregada em sua fabricação.
- A fibra de vidro situa-se entre os materiais termoestáveis mais utilizados.
- No grupo dos termoestáveis, incluem-se muitos plásticos sintetizados através de reações de condensação, como as poliuretanas, resinas epóxi e resinas fenólicas.



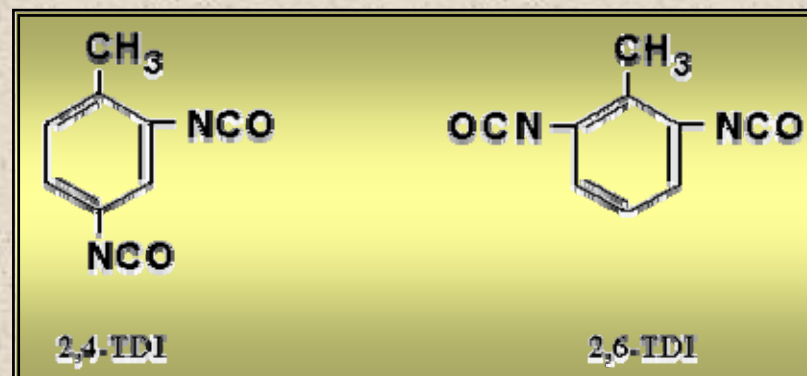
## III.6.2 – TERMOESTÁVEIS

### Poliuretanas

- As poliuretanas são produzidas através de falsas reações de condensação, na medida que não há formação de subprodutos. A *condensação*, dessa forma, se dá com a interação química entre um diisocianato e um poliol, como no exemplo seguinte:



- Dependendo do poliol utilizado, as poliuretanas podem ser rígidas ou flexíveis.
- Na produção de espumas flexíveis, costumam-se empregar diisocianatos de tolueno (TDI).

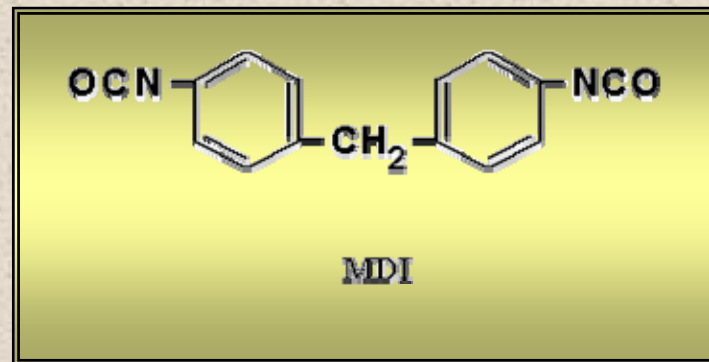




## III.6.2 – TERMOESTÁVEIS

### Poliuretanas

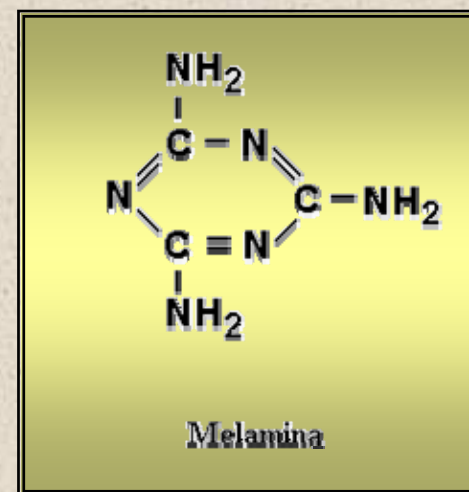
- Outro exemplo de diisocianato usado na síntese de poliuretana é o MDI, diisocianato de metileno, empregado na produção de espumas rígidas.
- A reação de produção de MDI inicia-se com a interação entre anilina e formol, seguida da reação da diamina assim formada com fosgênio para produzir o diisocianato.



## III.6.2 – TERMOESTÁVEIS

### Resinas de Uréia e Melamina

- As resinas de uréia e melamina pertencem ao grupo das resinas “amino” ou aminoplásticos, que são materiais poliméricos produzidos pela condensação de formaldeído com uréia (composto uréia-formol) ou melamina (composto formol-melamina).
- A uréia ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ) é obtida da reação entre amônia e  $\text{CO}_2$ .
- A melamina é um composto heterocíclico, formada a partir de três moléculas de uréia ou a partir da cianamida ( $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ ) sob altas pressões e temperaturas.



## III.6.2 – TERMOESTÁVEIS

### Resinas de Uréia e Melamina

- As resinas formadas são duras, fortes e quebradiças, com boas propriedades elétricas.
- Podem ser utilizadas para tratamento têxtil para aumentar a resistência ao encolhimento.
- Outras aplicações incluem adesivos para madeira aglomerada, fabricação de caixas de rádio, placas de fórmica, coberturas de pratos e botões.



## III.6.2 – TERMOESTÁVEIS

### Resinas Fenólicas

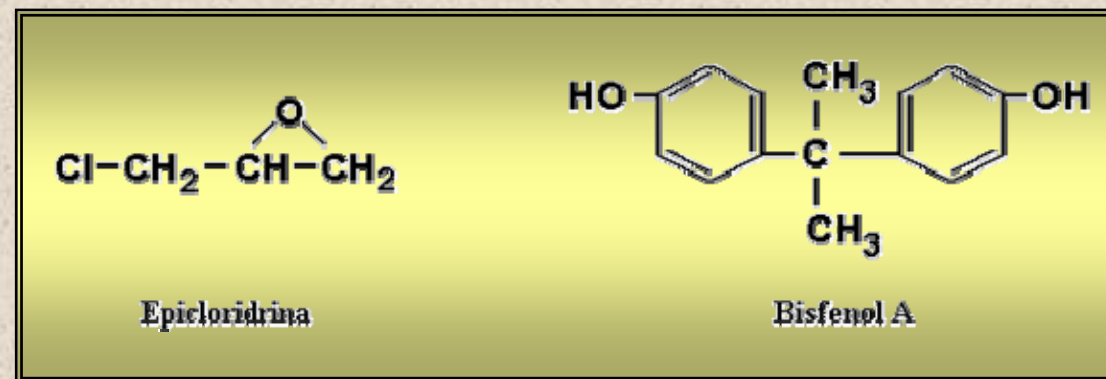
- As resinas fenólicas são produzidas a partir da reação entre o fenol e o formol.
- A reação pode ser catalisada por ácidos ou bases, produzindo-se resinas conhecidas como *novalacs* ou *resols*, respectivamente.
- São as resinas mais antigas e importantes dentre os materiais termoestáveis, de destacadas dureza e rigidez.
- São ainda bastante resistentes a ataques ácidos e a umidade, e excelentes isolantes térmicos, resistindo até a 150°C.
- Suas aplicações incluem a fabricação de chaves e controles remotos, alças, manivelas, materiais aglutinantes, adesivos e materiais de isolamento e componentes de automóveis.



## III.6.2 – TERMOESTÁVEIS

### Resinas Epóxi

- As resinas epóxi são sintetizadas a partir da reação entre a epicloridrina e um difenol. Geralmente, emprega-se o Bisfenol A.



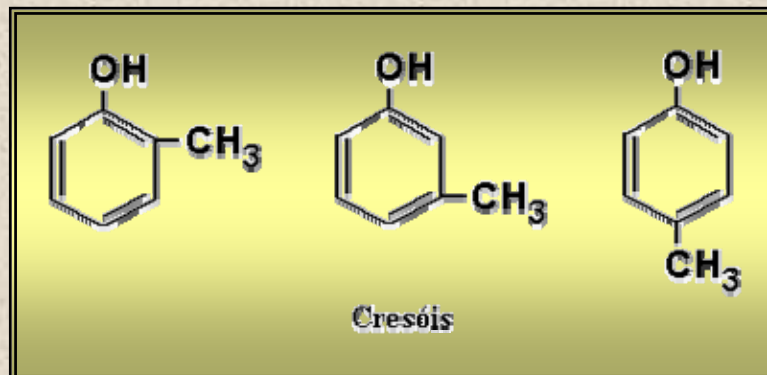
- Cresóis (metilfenóis constituídos de núcleo benzênico com radicais metila) e outros bisfenóis também são usados na síntese de resinas epóxi.



## III.6.2 – TERMOESTÁVEIS

### Resinas Epóxi

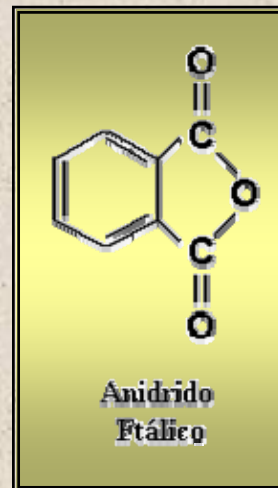
- Os cresóis são obtidos do petróleo e do carvão, utilizados como desinfetantes, na preparação de resinas fenólicas, na preparação de herbicidas ou como antioxidantes de alimentos.
- As resinas epóxi, assim, são usadas em revestimentos de superfícies, em acabamentos de utensílios domésticos e adesivos, revestimentos de produtos enlatados e tambores.
- São ainda usadas em tintas de automóveis, plásticos reforçados para construção e laminados.



## III.6.2 – TERMOESTÁVEIS

### Resinas Alquílicas

- Resinas alquílicas são produzidas a partir da reação entre um poliol, como um diálcool, e o anidrido ftálico. Ácidos graxos insaturados podem também ser usados na síntese.
- A resina assim obtida é do tipo poliéster e geralmente insaturada, possuindo alta resistência mecânica.
- Suas aplicações incluem tintas de navios, automóveis e exteriores de casas.



### III.6.3 – FIBRAS

- As fibras são polímeros que possuem um comprimento 100 vezes maior que sua largura e podem ser de origem natural ou sintética.
- As fibras naturais (seda, linho, algodão e lã) são compostos de celulose.
- As fibras sintéticas são derivadas do petróleo, produzidas a partir da polimerização de monômeros com alto ponto de fusão, alta cristalinidade, estabilidade térmica moderada e força tensora mediana.
- As mais importantes fibras sintéticas são os poliésteres, as poliamidas (*Nylon*) e os poliacrilatos.
- A fabricação consiste basicamente na conversão física de um polímero linear, de cadeia relativamente desordenada, em um estado de filamentos contínuos.





### III.6.3 – FIBRAS

- Os processos de produção de fibras incluem:
  - ★ Fiação em Fusão: Polímeros que podem ser fundidos são extrudados através dos orifícios de uma fiandeira, produzindo monofilamentos ou multifilamentos.
  - ★ Fiação em Solução: Utiliza-se um solvente, iniciando-se com a filtração do material, seguida de degaseificação e evaporação final do solvente na fiandeira.
- Provenientes de resinas de engenharia, as fibras de poliéster são polímeros de condensação obtidos na reação entre etilenoglicol e ácido tereftálico. Existe a possibilidade de mistura com fibras naturais. Suas aplicações incluem fibras de vestuário, móveis e cordonéis de pneus e plásticos de bandejas de fornos, garrafas de bebidas e recipientes para alimentos.



### III.6.3 – FIBRAS

- As fibras de poliamida são também provenientes das resinas de engenharia, sendo os *Nylon's* os tipos mais expressivos. O *Nylon 6/6* foi a primeira fibra sintética que apareceu no mercado, sendo produzida a partir da reação entre ácido adípico e hexametilenodiamina. Suas aplicações incluem cordonéis de pneus, vestuário, pára-quedas, cordas e cintos de segurança. A escolha de um *Nylon* é ditada por considerações econômicas, exceto em aplicações especiais.
- As fibras acrílicas usam acrilonitrila como um dos monômeros na polimerização e possuem propriedades semelhantes às da lã. Quando copolimerizado com o cloreto de vinila, o acrílico apresenta propriedades menos inflamáveis que as demais fibras sintéticas. Suas aplicações incluem materiais para cobertores, suéteres, roupas de proteção e cobertores de hospitais.



### III.6.4 – ELASTÔMEROS

- Os elastômeros ou borrachas sintéticas são polímeros de alto peso molecular com propriedades físicas e mecânicas semelhantes às da borracha natural.
- São polímeros altamente amorfos em seu estado natural, apresentando mobilidade segmentada e elasticidade reversível.
- Possuem ainda estabilidade química, alta resistência a abrasão, força e boa estabilidade dimensional. Podem-se também promover ligações cruzadas na estrutura polimérica original a fim de melhorar essas propriedades.
- O mais importante monômero usado para borracha sintética é o butadieno.



### III.6.4 – ELASTÔMEROS

- A borracha natural, ou látex, é um elastômero constituído de unidades de isopreno  $[H_2C=C(CH_3)-CH=CH_2]$ , conferindo-lhe propriedades excepcionais de alta força e resiliência.
- O polibutadieno é o polímero mais importante para fabricação da borracha sintética, devido a sua disponibilidade, facilidade de polimerização com outros monômeros e habilidade de se misturar com borrachas natural e sintéticas. Pode ser aplicado na fabricação de pneus por abrasão.
- A borracha estireno-butadieno (SBR) é a mais importante borracha sintética usada em pneus, em função de suas boas propriedades mecânicas e físicas. Pode ser usada ainda na fabricação de calçados, adesivos e revestimento de carpetes. É obtida pela copolimerização entre estireno e butadieno, por emulsão ou em solução.



### III.6.4 – ELASTÔMEROS

- A borracha nitrílica (NBR) é obtida pela copolimerização em emulsão aquosa entre acrilonitrila e butadieno, com a propriedade especial de ser resistente a hidrocarbonetos líquidos e óleos aromáticos. Suas aplicações envolvem atividades em que seja necessário o contato de instrumentos ou equipamentos com hidrocarbonetos de petróleo, podendo fazer parte da constituição de mangueiras e graxas.
- O poliisopreno sintético é obtido da recuperação das correntes de  $C_5$  das unidades de craqueamento catalítico das refinarias, podendo substituir a borracha natural. Possui alta força extensora e insensibilidade a mudanças de temperatura, mas apresenta baixa resistência a abrasão. Além da produção de pneus, o poliisopreno pode ser empregado em calçados, material de isolamento térmico e produtos mecânicos especializados.



### III.6.4 – ELASTÔMEROS

- A borracha butílica é obtida pela copolimerização entre isopreno e isobutileno, na proporção de isopreno de 1 a 3%. Com o aumento do teor de isopreno, ocorre aumento da resistência ao calor e diminuição da resistência a produtos químicos. Pode ser aplicada em câmaras de ar para pneus, isolamento de cabos e isolamento para ácidos.
- A borracha neopreno ou policloropreno, a mais antiga borracha sintética, é obtida da polimerização do 2-cloro-1,3-butadieno em emulsão aquosa. Quando vulcanizada, obtém-se um elastômero de alta tensão extensora, resistência a calor e excelente resistência a óleos. As principais aplicações incluem revestimento de cabos e instrumentos mecânicos.
- Outros exemplos de borrachas sintéticas incluem a borracha etileno-propileno (EPR), o transpolipentâmero (TPR) e os elastômeros termoplásticos.



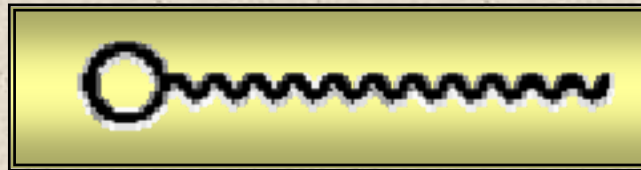
### III.6.5 – DETERGENTES

- Os detergentes foram inicialmente desenvolvidos como substitutos do sabão e, em função de mudanças nos hábitos de consumo da população, apresentaram acelerado desenvolvimento após a segunda guerra mundial.
- Os detergentes são preparados industrialmente como resultado da pesquisa e desenvolvimento de novas formulações, englobando diversos produtos, caracterizadas pelo melhoramento das propriedades tensoativas do produto final.
- Os tensoativos, principal matéria-prima dos detergentes, são derivados do petróleo que, quando introduzidos em um sistema qualquer, modificam as características físico-químicas de sua superfície ou das interfaces de separação com outros meios. Quando dissolvidos ou dispersos em um líquido, são preferencialmente adsorvidos em uma interface, modificando sua tensão interfacial.



## III.6.5 – DETERGENTES

- Os tensoativos são também conhecidos como compostos anfifílicos, devido à existência de regiões de polaridades distintas em suas moléculas.



Representação esquemática da estrutura de uma molécula tensoativa

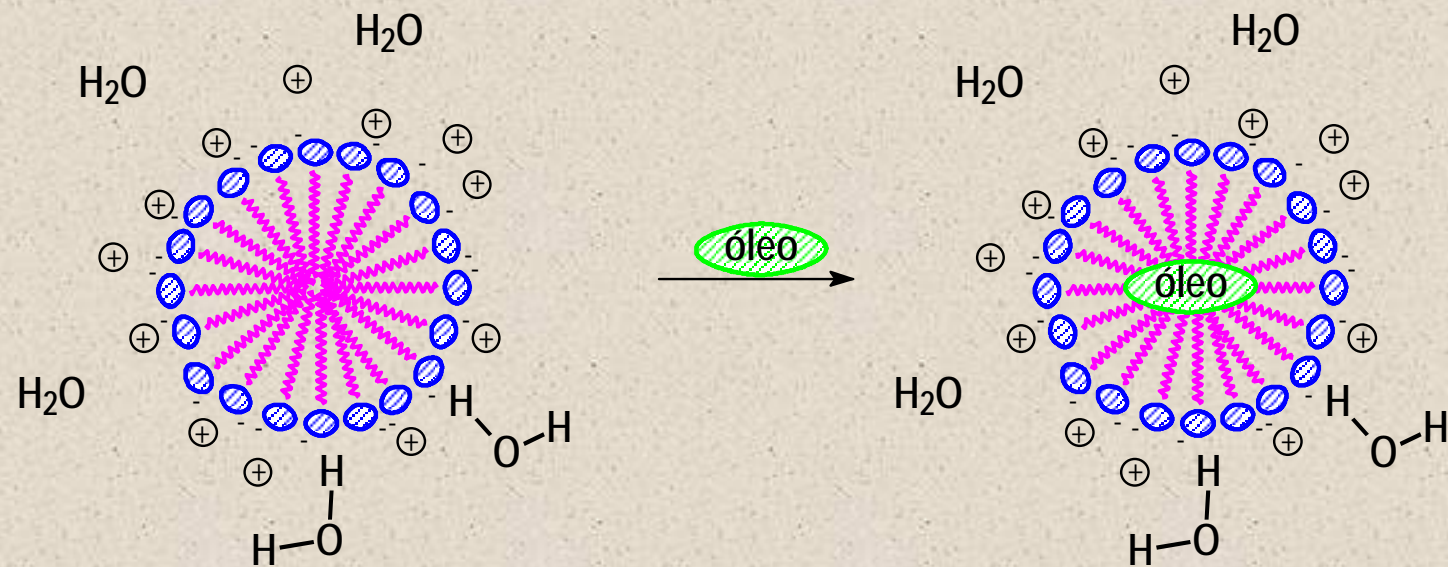
- A capacidade das moléculas tensoativas de modificar acentuadamente suas propriedades ao se adsorverem nas interfaces de sistemas dispersos é utilizada amplamente em muitos processos tecnológicos.
- A influência exercida pelas moléculas tensoativas pode ser muito diferente de acordo com a natureza química e a estrutura das fases em contato, bem como em função das condições impostas ou existentes em suas aplicações.





### III.6.5 – DETERGENTES

- Quando o tensoativo é agitado em água, ocorre a produção de uma solução opalescente que contém agregados de moléculas de tensoativo denominadas “micelas”. O fenômeno de micelização é responsável pela ação detergente, que consiste na captação de partículas de óleo pelas micelas formadas.



Micelização de gotículas de óleo

### III.6.5 – DETERGENTES

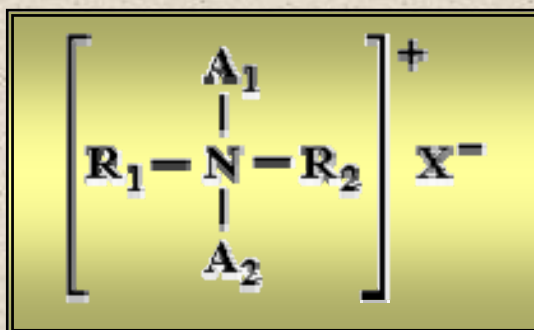
- Na produção industrial de detergentes, algumas propriedades químicas que caracterizam o produto tensoativo são mais importantes, como seu poder detergente, emulsificante ou umectante.
- A composição dos detergentes é bastante complexa, envolvendo diversos produtos químicos, cada um deles com uma ação específica.



### III.6.5 – DETERGENTES

➤ Para fins industriais, um tensoativo pode ser classificado em uma de quatro classes, em função da carga apresentada por sua cabeça polar após disposição da molécula neutra em solução aquosa. Assim, podem-se ter:

- ★ Tensoativos Catiônicos: Agentes tensoativos que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizarem em solução, fornecem íons orgânicos carregados positivamente e que são responsáveis pela tensoatividade. Apresentam bom poder emulsificante e possuem propriedades germicidas. Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são os sais quaternários de amônio de cadeia longa.



Estrutura geral de uma molécula tensoativa catiônica



## III.6.5 – DETERGENTES

- ★ Tensoativos Aniônicos: Agentes tensoativos que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizar em solução aquosa, fornecem íons orgânicos carregados negativamente e que são responsáveis pela tensoatividade. São os principais componentes dos detergentes domésticos e industriais, utilizados em misturas com outros componentes. Os principais grupos aniônicos são do tipo carboxilato, sulfonato e sulfato. Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são os sais sódicos de ácidos graxos (sabões), os alquilbenzeno-sulfonatos de sódio e os alquil-sulfatos de sódio.



Estearato de sódio



p-Dodecilbenzeno-sulfonato de sódio



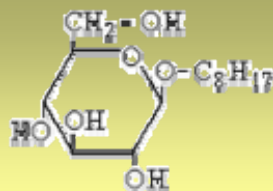
Dodecilsulfato de sódio

Tensoativos aniônicos



## III.6.5 – DETERGENTES

- ★ Tensoativos Não-iônicos: Agentes tensoativos que não fornecem íons em solução aquosa e cuja solubilidade em água se deve à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água. Possuem bom poder detergente e emulsificante, com as vantagens de produzirem pouca espuma e apresentarem melhor biodegradabilidade. Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são o nonilfenol etoxilado, os álcoois graxos etoxilados e o propilenoglicol etoxilado.



1-O-octyl-  $\beta$ -D-glucopiranosida



Brij<sup>®</sup> 99



Tensoativos Triton<sup>®</sup> X

Tensoativos não-iônicos

## III.6.5 – DETERGENTES

- ★ Tensoativos Anfóteros: Agentes tensoativos contendo em sua estrutura tanto o radical ácido como o básico. Esses compostos, quando em solução aquosa, exibem características aniônicas ou catiônicas, dependendo das condições de pH da solução. Assim, de uma maneira geral, soluções ácidas os tornam compostos catiônicos e soluções alcalinas os levam a assumir um caráter aniônico. Os exemplos mais importantes deste tipo de tensoativo são os fosfolipídeos e as betaínas, amplamente utilizadas em formulações de cosméticos.



Fosfolipídeos ou lecitinas

Tensoativos  
anfóteros

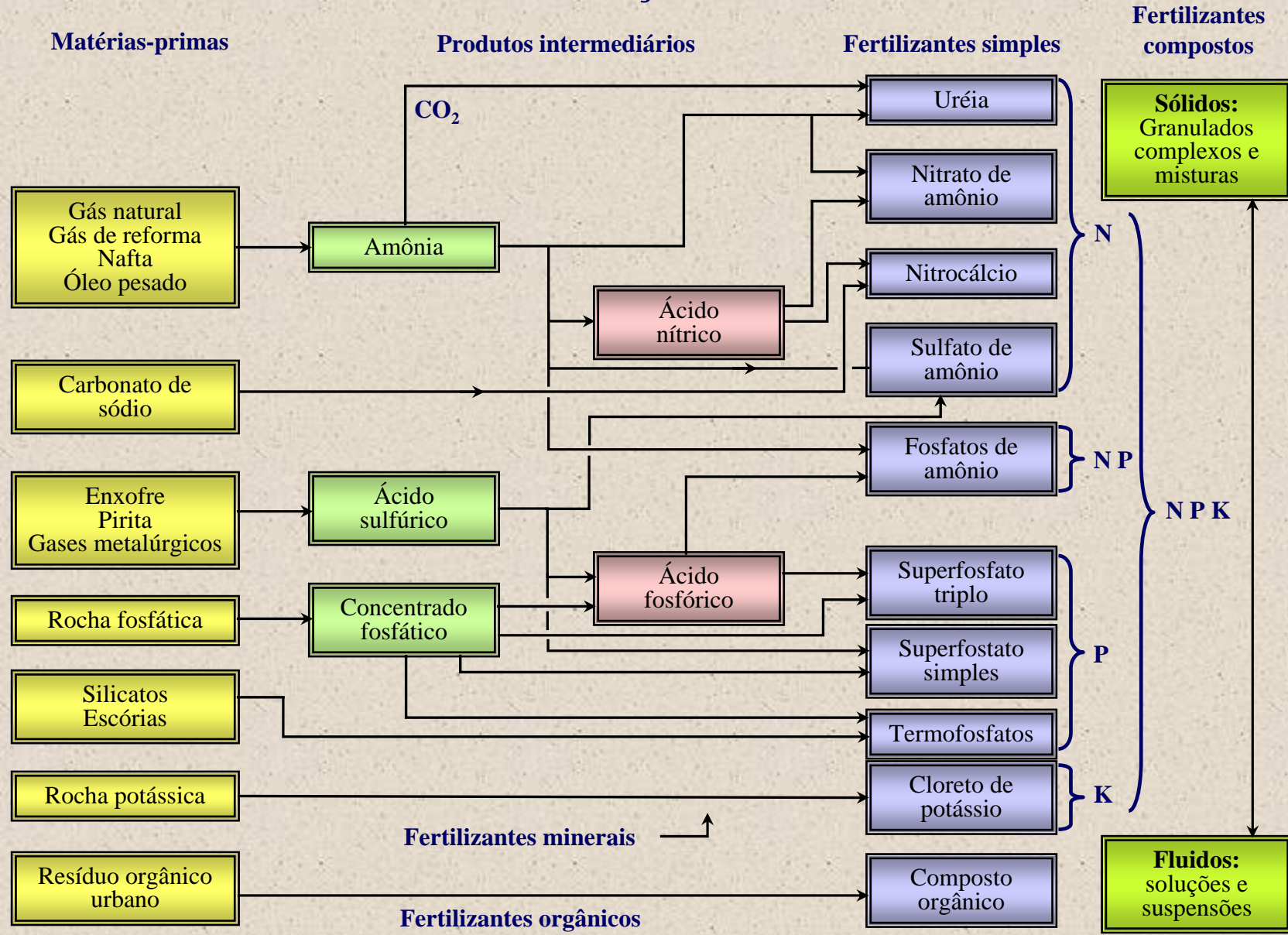
### III.6.6 – FERTILIZANTES

- Os fertilizantes são substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, que fornecem um ou mais nutrientes às plantas.
- Os fertilizantes primários produzidos pela indústria de fertilizantes possuem nitrogênio, fósforo e potássio. Cálcio, magnésio e enxofre constituem nutrientes secundários.
- De importador de produtos intermediários, fertilizantes simples e fertilizantes compostos, o Brasil desenvolveu uma indústria que atende ao consumo de complexos granulados, supre parte da demanda de fertilizantes nitrogenados e apresenta auto-suficiência na produção de fertilizantes fosfatados.
- Ocorreu, assim, a implantação de complexos industriais que geram todo o concentrado fosfático, parte do ácido fosfórico e parte da amônia necessários à indústria brasileira.



# III.6.6 – FERTILIZANTES

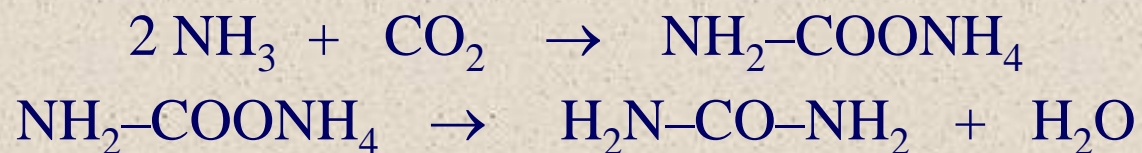
## Processos de fabricação de fertilizantes





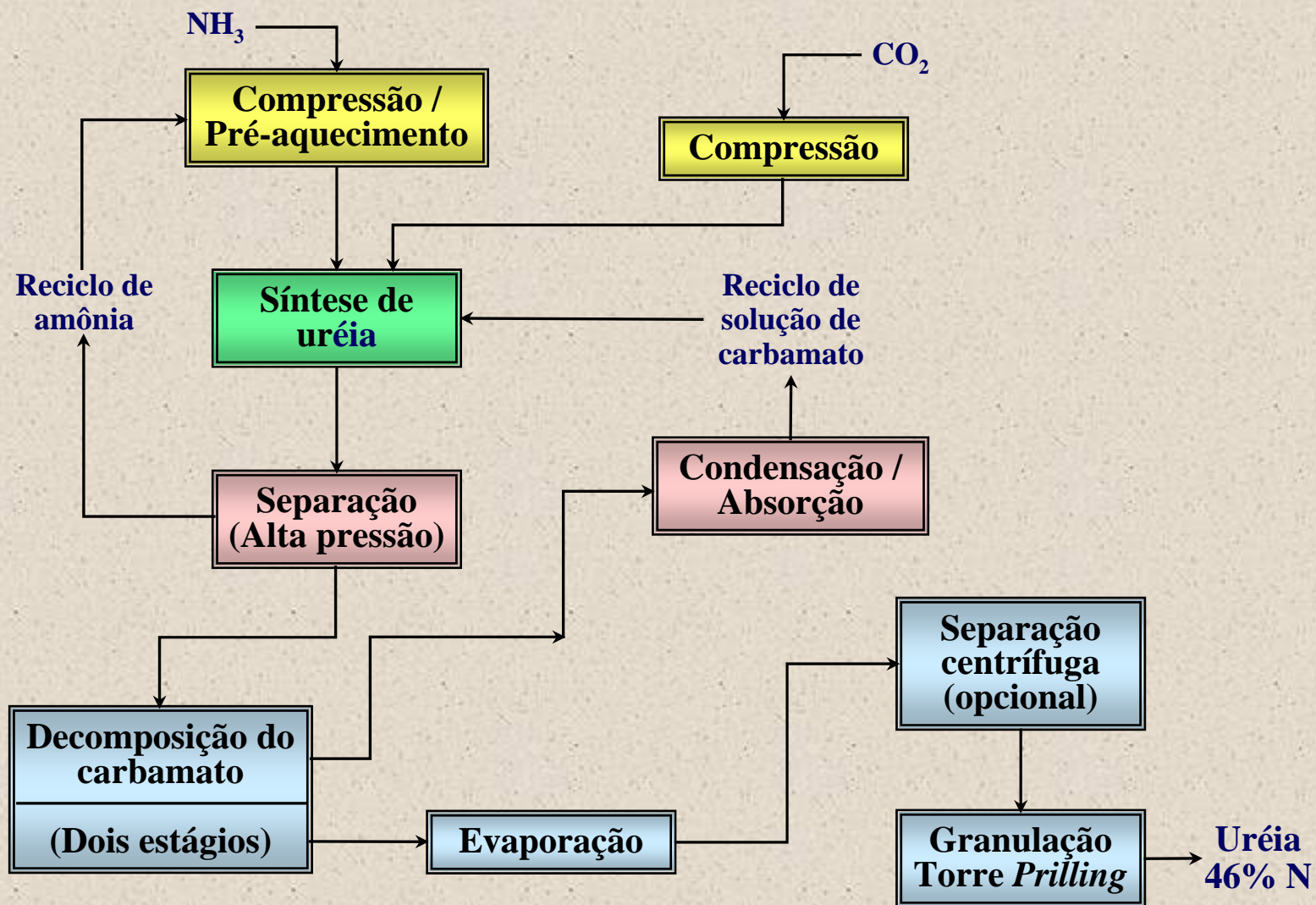
### III.6.6 – FERTILIZANTES

- Os fertilizantes nitrogenados incluem a uréia, o nitrato de amônia, o nitrato de cálcio e o sulfato de amônia. Em sua produção, amônia e ácido nítrico são obtidos como produtos intermediários.
- A produção de uréia é feita a partir da reação de amônia e dióxido de carbono. Em complexos integrados, o CO<sub>2</sub> é suprido pela própria unidade de amônia, da qual é extraído como subproduto.
- A uréia é utilizada principalmente como fertilizante, mas pode ser usada também na produção de adesivos e plásticos, bem como em ração animal.
- A formação da uréia é obtida em duas etapas, representadas conforme as seguintes reações:



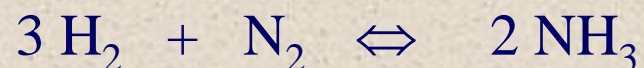
### III.6.6 – FERTILIZANTES

#### Processo de fabricação de uréia

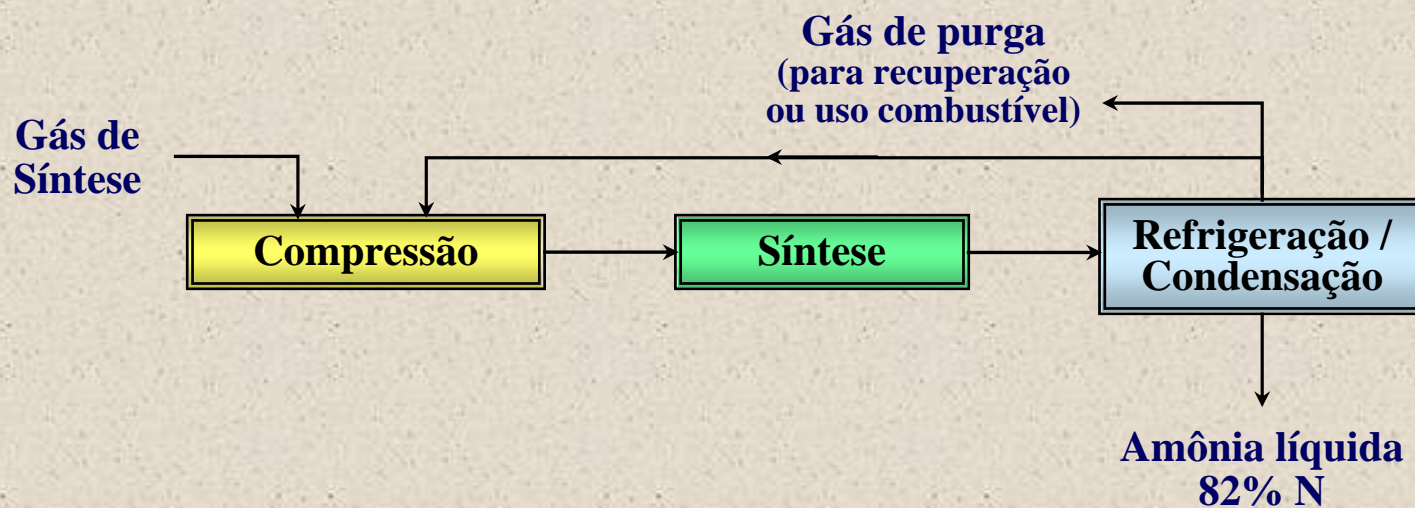


### III.6.6 – FERTILIZANTES

- Durante os processos de produção de amônia mais comuns, utilizam-se hidrocarbonetos como fonte de hidrogênio. Este hidrogênio é extraído na forma do gás de síntese e reage com o nitrogênio do ar para formar a amônia, segundo a reação global:

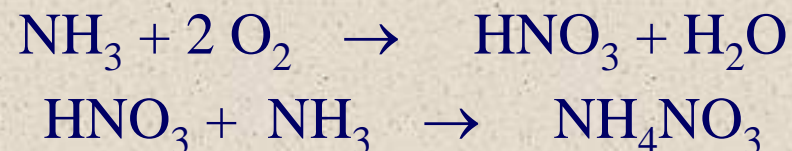


- Produção de amônia:



### III.6.6 – FERTILIZANTES

- Obtém-se também ácido nítrico pela reação de amônia com o ar atmosférico. O ácido nítrico pode ainda reagir com mais amônia para produção de nitrato de amônio, segundo as equações globais:



- Produção de ácido nítrico :

