

**Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo**

**Anita Eleonora Ferreira Fontes**

**Estudo da Viabilidade Técnica de Substituição do Processo de  
Separação Física por Hidroconversão na Produção de Óleos  
Básicos Lubrificantes oriundos de Petróleo Parafínico Brasileiro**

**São Paulo  
2010**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Anita Eleonora Ferreira Fontes

Estudo da Viabilidade Técnica de Substituição do Processo de Separação Física por Hidroconversão na Produção de Óleos Básicos Lubrificantes oriundos de Petróleo Parafínico Brasileiro

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Processos Industriais

Data da aprovação \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

---

Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler  
(Orientador)

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas  
do Estado de São Paulo

Membros da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler (Orientador)  
IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

Prof. Dr. Marco Antonio Farah (Membro)  
PETROBRAS

Prof. Dr. João Guilherme (Membro)  
IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

Anita Eleonora Ferreira Fontes

Estudo da Viabilidade Técnica de Substituição do Processo de  
Separação Física por Hidroconversão na Produção de Óleos Básicos  
Lubrificantes oriundos de Petróleo Parafínico Brasileiro

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de  
Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo –  
IPT, como parte dos requisitos para obtenção do  
título de Mestre em Processos Industriais

Área de Concentração: Processos Industriais

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler

São Paulo  
Julho/2010

Ficha Catalográfica

Elaborada pelo Departamento de Acervo e Informação Tecnológica – DAIT  
do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT

F683e

Fontes, Anita Eleonora Ferreira

Estudo da viabilidade técnica de substituição do processo de separação física por hidroconversão na produção de óleos básicos lubrificantes oriundos de petróleo parafínico brasileiro. / Anita Eleonora Ferreira Fontes. São Paulo, 2010.  
122 p.

Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Área de concentração: Desenvolvimento e Otimização de Processos Industriais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler

1. Extração líquido-líquido 2. Hidroconversão 3. Remoção de aromáticos 4. Fenol  
5. Óleo lubrificante 6. Petróleo parafínico 7. Brasil 8. Tese I. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Coordenadoria de Ensino Tecnológico II. Título

10-48

CDU 665.62(81)(043)

## DEDICATÓRIA

Para as minhas filhas Juliana,  
Carolina e Isabela Fontes de Melo.

## **AGRADECIMENTOS**

Começo agradecendo a minha mãe, Edimea, que sempre me incentivou à busca pelo conhecimento, mostrando-me os caminhos a serem percorridos e apoiando-me nos momentos de dificuldades e que nunca poupou esforços para fazer de mim o que sou hoje;

Agradeço as minhas filhas, Juliana, Carolina e Isabela pelo amor e incentivo nesse processo de conclusão de curso e elaboração deste trabalho;

Aos meus amigos que sempre estiveram presentes nos momentos especiais de minha vida;

Ao Professor Seckler, pela orientação e pelas sugestões dedicadas à conclusão deste trabalho;

Ao consultor sênior Marco Antonio Farah, por todo o apoio, incentivo e inestimáveis contribuições, que tanto enriqueceram, não só este trabalho, mas toda minha formação profissional.

Aos colegas das Gerências de Planta Piloto e Hidrorrefino e Processos Especiais do CENPES, que trabalharam no levantamento dos dados experimentais, utilizados nessa tese.

Por fim, à PETROBRAS pelo incentivo e apoio no desenvolvimento do trabalho.

## RESUMO

Apesar dos avanços tecnológicos que ocorreram neste último século, vários equipamentos e técnicas de refino utilizadas por refinarias ao redor do mundo não mudaram muito ao longo das últimas décadas. Nesse contexto encontra-se atualmente a produção de óleos básicos parafínicos, os quais constituem a base para a formulação dos lubrificantes industriais e automotivos. No Brasil, essa produção ocorre em três refinarias da Petrobras: Duque de Caxias (REDUC), Lubrificantes do Nordeste (LUBNOR) e Landulpho Alves (RLAM). A RLAM, localizada na Bahia, é a mais antiga e utiliza como matéria-prima, um petróleo nacional (Baiano) dos campos de produção da Bahia, que é processado pela rota convencional (Rota Solvente). O comportamento deste petróleo frente a rotas alternativas se diferencia de outros crus, uma vez que ele é classificados como leve (36,5 °API), e tem a particularidade de ser altamente parafínico, se destacando da maioria dos crus nacionais que possuem menor grau API, e para os quais os maiores desenvolvimentos tecnológicos têm sido direcionados nos últimos anos. Uma desvantagem da rota convencional reside na extração líquido-líquido para a remoção de aromáticos, por utilizar fenol como solvente. O fenol é tóxico e de baixa biodegradabilidade. Outra dificuldade é que a rota convencional resulta em óleos básicos lubrificantes cujo desempenho já não acompanha os crescentes avanços da indústria automobilística. Para os óleos minerais, os básicos que têm melhores características, tanto ambientais quanto de desempenho, são os obtidos por hidroprocessamento. Diante do exposto, realizou-se um estudo em planta-piloto avaliando o óleo baiano frente a dois processos: extração de aromáticos com solvente e a hidrogenação dos mesmos, em diferentes condições operacionais, para o petróleo da RLAM com uma mesma qualidade de carga. Os resultados confirmam um desempenho superior da etapa de hidrogenação de aromáticos, independente do tipo de catalisador usado, quando comparada à extração com fenol, em função da acentuada redução de compostos aromáticos, principalmente dos poliaromáticos, e do maior rendimento do óleo.

**Palavras-chave :** Lubrificantes; Petróleo; Extração; Fenol; Hidrotratamento.



## **ABSTRACT**

### **Technical evaluation of the hydrogen refining process as a replacement for the solvent extraction route in the production of base lube oils using a brazilian paraffin crude**

Despite technological advances that occurred during the last century, various equipment and techniques used by petroleum refining industries around the world have not changed much over the last few decades. This is the context in which the paraffinic base oils, which are the basis for the formulation of industrial and automotives lubricants, find themselves. PETROBRAS produces lubricant base oil in three of its refineries: Duque de Caxias (REDUC) Lubricants Northeast (LUBNOR) and Landulpho Alves (RLAM). The RLAM refinery is located in Bahia, is the oldest and second in terms of volume output. This refinery processes only Brazilian national crude by a conventional refining scheme known as the solvent route. The Bahia crude oils are classified as light (36.5 °API) and have the peculiarity of being highly paraffinic, in contrast to most nationals crude oils which are of lower API grade and which have been the targets for the major technological developments in recent years . A disadvantage of the conventional route resides in its liquid-liquid extraction step for removal of aromatics, due to the use at phenol as solvent. Phenol is a pollutant of low biodegradability. Futhermore, the lubes base oils obtained by conventional routes show lower performance than required by present day automotive industry. Usually superior characteristics of mineral oils are obtained by hydroprocessing. Given the above, we conducted a pilot scale study with the Bahia crude oil, in which two processes for aromatics removal were compared: solvent extraction and hydrogenation. The results confirm superior performance of aromatics hydrogenation, regardless of the type of catalyst system used, compared to the extraction with phenol, due to the low aromatic, mainly polyaromatic, in the base oil and the improved oil yield.

**Keywords** : Lubricants; Petroleum; Extraction ; Hidrotreatment; Phenol.

## Lista de ilustrações

Figura 1	Esquema de Produção de Óleo Lubrificante	8
Figura 2	Composição de um corte de petróleo usado como carga para produção de óleos lubrificantes	13
Figura 3	Esquema de produção óleos básicos por rota solvente	15
Figura 4	Mecanismo da extração	19
Figura 5	Diagrama temperatura e composição	20
Figura 6	Relação entre coeficiente de distribuição e massa molar	21
Figura 7	Desenho de um extrator centrífugo	23
Figura 8	Esquema da extração realizada em único estágio	29
Figura 9	Esquema da extração realizada em múltiplos estágios em corrente cruzada	29
Figura 10	Esquema da extração realizada em múltiplos estágios em contra corrente	29
Figura 11	Esquema da extração de aromáticos realizada na RLAM	30
Figura 12	Esquema para extração com furfural ou fenol de óleos lubrificantes usando extrator centrífugo	33
Figura 13	Esquema proposto de produção óleos básicos	51
Figura 14	Influência da temperatura, velocidade espacial e pressão parcial de hidrogênio sobre a conversão de aromáticos	54
Figura 15	Equilíbrio termodinâmico da hidrogenação de aromáticos para uma pressão parcial de hidrogênio de 10 MPa (100 kgf/cm <sup>2</sup> ) e diferentes temperaturas	56
Figura 16	Densímetro	60
Figura 17	Viscosímetro	63
Figura 18	Desenho esquemático das UHDTs	71
Figura 19	Variação dos compostos aromáticos com o teor de solvente adicionado ao processo	80

Figura 20	Variação do teor de compostos saturados com a dosagem de solvente	81
Figura 21	Variação do índice de viscosidade (IV) com a dosagem de solvente	82
Figura 22	Variação do rendimento do óleo refinado com o aumento da dosagem de solvente	83
Figura 23	Variação do índice de viscosidade (IV) com o rendimento do óleo refinado	84
Figura 24	Equilíbrio termodinâmico da hidrogenação de aromáticos para uma pressão de hidrogênio de 13 MPa (130 kgf/cm <sup>2</sup> ) e diferentes temperaturas	87
Figura 25	Variação do teor dos compostos saturados para uma pressão de hidrogênio de 13 MPa (130 kgf/cm <sup>2</sup> ) e diferentes temperaturas	89
Figura 26	Correlação do Teor de Saturados com a Temperatura de Reação	91
Figura 27	Variação do índice de viscosidade (IV) com a temperatura de reação	91
Figura 28	Variação do índice de viscosidade (IV) e do teor de saturados com o rendimento do óleo básico antes e após o hidrotratamento	92
Foto 1	Unidade de laboratório do CENPES de extração líquido-líquido	69
Foto 2	Unidade Piloto de Desparafinação no Cenpes	76

## Lista de Tabelas

Tabela 1	Classificação do petróleo quanto ao °API	6
Tabela 2	Classificação proposta por Tissot e Welte para o petróleo	7
Tabela 3	Classificação API de Óleos Básicos	9
Tabela 4	Importância dos compostos presentes nos óleos básicos	10
Tabela 5	Índice de viscosidade (IV) de hidrocarbonetos	11
Tabela 6	Comparação dos básicos do grupo I e II	12
Tabela 7	Efeitos da extração no óleo refinado	19
Tabela 8	Propriedades dos solventes	25
Tabela 9	Tipos de reações de hidrogenação	36
Tabela 10	Produção de lubrificantes em unidades de hidrorrefino x reações mais importantes	45
Tabela 11	Faixa de variação do índice de viscosidade de acordo com a composição do óleo básico	65
Tabela 12	Dados experimentais de caracterização do PNM80	67
Tabela 13	Condições operacionais dos testes de HDT	75
Tabela 14	Condições operacionais e resultados dos testes no processo de extração de aromáticos com fenol	78
Tabela 15	Remoção dos compostos aromáticos na extração com fenol	80
Tabela 16	Correlação RSO e teor de saturados	81
Tabela 17	Caracterização da carga e óleos obtidos por Hidrotratamento	85
Tabela 18	Conversão dos compostos aromáticos no hidrotratamento	88

Tabela 19	Dados do programa de balanço químico do CENPES	93
Tabela 20	Comparação entre os óleos refinado e hidrotratado	95
Tabela 21	Comparação entre os processos de extração de aromáticos e hidrotratamento	97

## Lista de abreviaturas e siglas

ASTM	“American Society for Testing Materials”, Sociedade Americana que desenvolve métodos padronizados para ensaios em materiais
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
API	“American Petroleum Institute”
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello da PETROBRAS
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo.
GTL	“Gas to liquid”, tecnologia que transforma gás em combustíveis, lubrificantes e parafinas
HCC	Hidrocraqueamento
HDA	Reação de Hidrogenação de Aromáticos
HDC	Hidroconversão
HDM	Reação de Hidrodesmetalização
HDN	Reação de Hidrodesnitrogenação
HDO	Reação de Hidrodesoxigenação
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Processo de Hidrotratamento
HO	Reação de Hidrogenação de Olefinas.
HPC	Hydrocarbon Publishing Company
IFP	Instituto Francês de Petróleo
IV	Índice de Viscosidade
IR	Índice de Refração
MEC	Metil etil cetona
MIBC	Metil isobutil cetona
NMP	N-metil pirrolidona
PEV	Curva de pontos de ebulição verdadeiros
RMN	Ressonância magnética nuclear
RSO	Relação Solvente-Óleo
SFC	Cromatografia em fluido supercrítico
SI	Sistema internacional

## Lista de símbolos

AP	aromáticos pesados
Ca	teores em percentagem de carbono aromático [%]
Cn	teores em percentagem de carbono naftênico [%]
Cp	teores em percentagem de carbono parafínico [%]
$d_{20}$	densidade do produto a 20 °C
E	extrato
K	coeficiente de distribuição
L	comprimento
LHSV	liquid hourly space velocity – velocidade espacial volumétrica, [m <sup>3</sup> /(m <sup>3</sup> cat.h)]
$n_{20}$	índice de refração a 20 °C
PC	propriedade da carga
PL	parafinas leves
PR	propriedade do refinado
R	refinado
RPM	rotação por minuto
RSO	razão solvente-óleo
XET	rendimento extrato / 100
$\rho$	massa específica
P	pressão [kgf/cm <sup>2</sup> ]
t	tempo
V	volume da substância
$\mu$	viscosidade
$\tau_{yx}$	tensão, fluxo de quantidade de movimento (x) na direção (y)
$(X_C)_S$	fração molar do componente C na solução S

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	1
1.1	O petróleo e a sociedade	1
1.2	Os óleos básicos para lubrificantes	2
1.3	A produção de óleos básicos lubrificantes no Brasil	3
1.4	O escopo deste trabalho	4
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b>	4
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	4
3.1	Petróleos	4
3.1.1	Classificação do petróleo quanto ao °API	5
3.1.2	Composição química	6
3.2	Óleos básicos	7
3.3	A evolução dos processos de produção dos óleos básicos	12
3.4	Rota solvente	16
3.4.1	Destilação atmosférica e destilação a vácuo	17
3.4.2	Desasfaltação a propano	17
3.4.3	Desparafinação	17
3.4.4	Extração de aromáticos com solvente	18
3.4.4.1	Método de extração por furfural	30
3.4.4.2	Método de extração com fenol	32
3.4.5	Hidroacabamento dos óleos	35
3.5	Rota de hidroprocessamento	35
3.5.1	Hidrotratamento	38
3.5.1.1	Reações de hidrotratamento	40
3.5.2	Hidrocraqueamento	42
3.5.3	Hidroisomerização	44



3.6	Processo GTL.....	46
3.7	Re-refino.....	47
3.8	Tendências mundiais.....	48
3.9	Proposição do novo esquema de produção óleos básicos na RLAM.....	50
3.10	Análise das variáveis operacionais do processo de hidrotratamento .....	52
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>58</b>
4.1	Procedimento experimental.....	58
4.2	Métodos de determinações e análises .....	59
4.2.1	Densidade .....	60
4.2.2	Viscosidade .....	60
4.2.3	Composição química / Teor de saturados .....	63
4.2.4	Espectrometria de massas .....	64
4.2.5	Ponto de fluidez.....	64
4.2.6	Índice de refração (IR).....	64
4.2.7	Curva de destilação simulada (DS) .....	65
4.2.8	Índice de viscosidade (IV).....	65
4.2.9	Teor de enxofre (S).....	66
4.2.10	Teor de nitrogênio total.....	66
4.3	Caracterização da carga.....	66
4.4	Unidade de Extração de Aromáticos .....	68
4.4.1	Variáveis operacionais da extração de aromáticos com fenol .....	69
4.5	Plantas piloto de hidrotratamento .....	70
4.5.1	Variáveis operacionais do hidrocessamento .....	74
4.6	Unidade Piloto de Desparafinação .....	75
4.7	Caracterização dos produtos.....	77
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>77</b>

5.2	Testes em unidade laboratório de extração de aromáticos com o refinado....	77
5.3	Testes em unidade piloto de hidrogenação .....	84
5.3.1	Balanços químicos .....	93
5.4	Comparações entre os óleos hidrotratados e refinados .....	94
5.5	Testes em unidade piloto de desparafinação .....	97
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>99</b>
<b>7</b>	<b>RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>101</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>102</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 O petróleo e a sociedade

A importância do petróleo em nossa sociedade, tal como está atualmente organizada, é extensa e fundamental. Além de ser uma das principais fontes de energia utilizadas pela humanidade, os produtos derivados dessa matéria-prima são usados para a manufatura de inúmeros bens de consumo e, deste modo, tem um papel cada dia mais presente e relevante na vida das pessoas.

A concepção de um mundo sem as comodidades e benefícios oferecidos pelo petróleo implicaria na necessidade de uma total mudança de mentalidade e hábitos por parte da população, numa total reformulação da maneira como a nossa sociedade funciona (MARIANO, 2001).

A etapa de refino é considerada uma importante parte dessa indústria, pois sem a separação do petróleo em diversos componentes, este possuiria pouco ou nenhum valor prático e comercial.

O valor do refino dentro da cadeia produtiva do petróleo não se resume ao ponto de vista estratégico. Nas questões ambientais, as refinarias são grandes geradoras de poluição. Elas consomem grandes quantidades de água, solventes e energia, produzem grandes quantidades de despejos líquidos, liberam diversos gases nocivos para a atmosfera e produzem resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição (MARIANO, 2001).

Sabemos que o petróleo não deixará de apresentar a importância que possui ao longo dos próximos anos, e que as refinarias vão continuar a existir, pelo menos enquanto as reservas de petróleo forem exploradas e continuarem a produzir. Assim sendo, faz-se necessária a integração da variável ambiental no planejamento, na concepção e, acima de tudo, na operação das refinarias.

Apesar dos avanços tecnológicos que ocorreram neste último século, infelizmente, vários dos equipamentos e técnicas de refino utilizadas por muitas refinarias ao redor do mundo são relativamente primários, não tendo mudado muito ao longo das últimas décadas (MARIANO, 2001). Nesse contexto, encontra-se atualmente a produção de óleos básicos lubrificantes parafínicos, que constituem a base para a formulação dos óleos lubrificantes industriais e automotivos.

## 1.2 Os óleos básicos para lubrificantes

A principal função do lubrificante é formar uma película para impedir o contato direto entre duas superfícies, reduzindo o atrito e evitando o desgaste. Proteger as superfícies contra corrosão, auxiliar a vedação, permitir transferência de calor e evitar a formação de depósitos são algumas das atribuições adicionais de um óleo lubrificante (LASTRES, 2004).

Os lubrificantes se constituem de um tipo de derivado de petróleo de maior interesse econômico e ambiental que os derivados obtidos da mesma faixa de ebulição do petróleo, por possuírem maior valor agregado que os óleos combustíveis e poderem ser reaproveitados após processo de re-refino.

Nos últimos anos, os crescentes avanços da indústria automobilística, juntamente com as legislações ambientais cada vez mais restritivas, vêm requerendo a utilização de óleos lubrificantes de mais alto desempenho. (TAKAMURA, 2005)

A evolução das especificações para óleos de motor exige, cada vez mais, o uso de básicos de menor viscosidade (redução do consumo de combustível), baixa volatilidade (redução do consumo de óleo) e melhor estabilidade térmica e à oxidação (extensão do período de troca) (LASTRES, 2004). Os óleos minerais utilizados para tal aplicação são classificados pelo American Petroleum Institute (API) pelos grupos I, II ou III, sendo que, quanto maior o número do grupo, mais rigorosa são as especificações requeridas para esses óleos e, conseqüentemente, o grau de refino utilizado na sua produção.

Normalmente os básicos que possuem essas características são os óleos minerais obtidos por hidroprocessamento e os sintéticos (polialfaolefinas), enquanto os oriundos dos processos convencionais, baseados na rota solvente, não apresentam esse mesmo desempenho (MAZZO, 2009) .

As polialfaolefinas são classificadas como óleos básicos sintéticos, denominadas de óleos de Grupo V pelo API, e são produzidas a partir das reações de polimerização das alfa-olefinas (MAZZO, 2009).

Do ponto de vista ambiental, alguns processos convencionais utilizam ainda o fenol como solvente, sendo que ele possui a capacidade de penetrar rapidamente na pele e é potencialmente fatal se ingerido (PRÓ-QUÍMICA,1999). Anualmente,

toneladas de fenol são perdidas para o meio ambiente devido a emissões fugitivas ou evaporativas. Por outro lado, a utilização do hidroprocessamento envolve o emprego de catalisadores e de grandes quantidades de hidrogênio, além de altas pressões e temperaturas (consumo de energia). Além dos produtos tratados, as reações de hidrogenação também dão origem a correntes de gases combustíveis leves, gás sulfídrico e amônia, sendo que o seu impacto ambiental também deve ser avaliado (MARIANO, 2001).

Outro ponto importante a ser ressaltado é que a melhoria na qualidade dos óleos básicos minerais, citada pela literatura, não se reflete em grande diferença no preço de comercialização dos diferentes produtos (LNG, 2009).

### 1.3 A produção de óleos básicos lubrificantes no Brasil

No Brasil a produção de óleos básicos lubrificantes ocorre em três refinarias da Petrobras: Duque de Caxias (REDUC), Landulpho Alves (RLAM), Lubrificantes do Nordeste (LUBNOR) (FREITAS, 2001).

A Refinaria Landulpho Alves Mataripe (RLAM), localizada no Distrito de Mataripe – Bahia, é a mais antiga e a segunda em termos de capacidade de processamento de lubrificantes; responsável por aproximadamente 17% da produção nacional de lubrificantes e 80% da produção total de parafinas. Utiliza como matéria-prima petróleos nacionais dos campos de produção da Bahia, que são processados pela rota convencional (Rota Solvente) (NOGUEIRA, 2000).

Os crus baianos são classificados como óleos leves (36,5°API) e têm a particularidade de serem altamente parafínicos (FREITAS, 2003), se diferenciando da maioria dos crus nacionais.

Tendo em vista o cenário internacional de exigência por produtos de melhor qualidade e menor impacto ambiental, é desejável substituir a rota convencional na RLAM pelo hidroprocessamento. No entanto, o comportamento dos óleos leves e muito parafínicos frente ao hidroprocessamento foi pouco explorado, uma vez que nesta última década, especialmente no Brasil, o elenco de petróleos processados tem-se voltado para óleos pesados, sendo que as grandes modificações tecnológicas têm sido direcionadas para esse novo cenário (SILVA, 2007).

#### 1.4 O escopo deste trabalho

Assim sendo, neste trabalho o hidroprocessamento será avaliado, a partir de experimentos em escala piloto, como uma alternativa de processo à etapa de extração de aromáticos com fenol para as condições encontradas na RLAM, isto é, para um petróleo leve e altamente parafínico.

Logo, são enfatizadas duas questões básicas a serem discutidas nesse estudo: uma vez que os maiores desenvolvimentos tecnológicos estão direcionados para petróleos pesados, o desempenho do hidroprocessamento será diferente para crus altamente parafínicos como o baiano? Qual o valor do rendimento do produto hidrotratado com qualidade superior?

Por todas essas considerações, esse nos parece ser um momento extremamente oportuno para uma abordagem técnica da substituição da etapa de extração de aromáticos com solvente da RLAM por uma alternativa, como o hidroprocessamento.

## 2 OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo avaliar aspectos técnicos que envolvem a substituição da tecnologia de separação-física, ou seja, extração líquido-líquido, pela hidroconversão na etapa de remoção de aromáticos dos óleos básicos lubrificantes. A carga utilizada, nesses dois processos, é obtida a partir do processamento de um petróleo nacional altamente parafínico (baiano).

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Petróleos

O petróleo pode ser definido como uma mistura de compostos de ocorrência natural que consiste, predominantemente, de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, de derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos. A alta proporção de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que os hidrocarbonetos são seus principais constituintes, podendo chegar a mais de 90% de sua composição (ZÍLIO, PINTO, 2002).

A composição global do petróleo pode ser definida pelo teor de:

- hidrocarbonetos saturados, que compreende alcanos de cadeia normal e

ramificada (parafínicos) e cicloalcanos (naftênicos);

- hidrocarbonetos aromáticos, que incluem moléculas aromáticas puras, cicloalcano-aromáticos (naftenoaromáticos) e, usualmente, compostos cíclicos de enxofre;
- resinas e asfaltenos, que são componentes policíclicos, de alta massa molar, compreendendo além dos átomos de carbono e de hidrogênio, os de nitrogênio, enxofre e oxigênio. Os asfaltenos são insolúveis em alcanos leves e, assim, precipitam com n-pentano. As resinas são solúveis em n-pentano, mas também são muito polares, separando-se pela adição de propano, sendo fortemente retidas por sílica gel quando é realizada uma cromatografia líquida, a não ser que um solvente polar seja usado como fase móvel (ZÍLIO, PINTO, 2002).

Os diferentes tipos de óleos existentes na natureza apresentam uma diversidade de valores de densidade e viscosidade. A densidade é uma das características mais importantes para se determinar como o fluido vai se comportar durante o processo de produção, ou seja, durante o escoamento dentro do reservatório e em tubulações. Já a viscosidade, além de ser importante para o escoamento do petróleo, é um dado de grande valor para o refino (MOTHÉ, JUNIOR, 2008).

### 3.1.1 Classificação do petróleo quanto ao °API

O valor da densidade do petróleo indica os conteúdos de frações leves e pesadas dos óleos crus, pois se trata de uma propriedade aditiva em base volumétrica. A densidade de um produto é definida como a relação entre sua massa específica a uma dada temperatura e a massa específica de um padrão, à mesma ou diferente temperatura (FARAH, 2008).

Uma vez que a densidade é uma das propriedades dos líquidos, a indústria do petróleo utiliza a expressão °API (grau API), do American Petroleum Institute, como referência para a densidade do óleo medida em relação à água, com o intuito de identificar rapidamente se o óleo é leve, médio, pesado ou ultra pesado (MOTHÉ, JUNIOR, 2008). A sua definição é:  $^{\circ}\text{API} = 141,5 / d_{15,6/15,6} - 131,5$ , onde  $d_{15,6/15,6}$  = densidade relativa do produto a 15,6/15,6 °C.

O grau API permite utilizar uma escala com uma variação mais ampla, ou seja, para os petróleos seu valor varia entre 10 e 50 enquanto que a densidade para a mesma faixa varia entre 0,7800 e 0,9900 (FARAH, 2008).

Quanto maior o grau API, mais leve será o petróleo e maior mercado ele terá. Abaixo, é apresentada a classificação quanto ao grau API sugerida por Farah (2008).

**Tabela 1** - Classificação do petróleo quanto ao °API

DENSIDADE (°API)	CLASSIFICAÇÃO
API > 40	Extra-leve
40 > API > 33	Leve
33 > API > 27	Médio
27 > API > 19	Pesado
19 > API > 15	Extra-pesado
API < 15	Asfáltico

Fonte: Farah (2008)

O petróleo baiano, matéria-prima desse estudo, possui grau API igual a 36,5 e é classificado como óleo leve pela Tabela acima.

### 3.1.2 Composição química

A composição química do petróleo é importante em todas as fases da indústria do petróleo, desde a exploração até distribuição, incluindo o refino. Na exploração, os geoquímicos caracterizam quimicamente o óleo para relacioná-lo à rocha-mãe e medir o seu grau de evolução, permitindo tirar conclusões, não só sobre sua origem, como também para avaliar as condições de sua produção. Por outro lado, os refinadores necessitam conhecer a quantidade e qualidade das diversas frações, que são fortemente dependentes de sua composição química (FARAH, 2008).

Uma antiga classificação do petróleo o descrevia na classe parafínica, quando ocorria predominância destes tipos de hidrocarbonetos e, na classe asfáltica, se a maior concentração era de hidrocarbonetos naftênicos e aromáticos. Uma classe intermediária abrangia crus nos quais havia um equilíbrio. Era baseada no teor de parafínicos de um resíduo que possuía temperatura de ebulição acima de 210 °C



(exemplo:  $> 5\%$  = parafínico;  $< 3\%$  = asfáltico; valores entre  $3\%$  e  $5\%$  = intermediário) (FARAH, 2008).

A classificação proposta por Tissot e Welte (1978) é a mais aceita e considera o conteúdo químico de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos e também de compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, asfaltenos e resinas que ocorrem na fração com ponto de ebulição superior a  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Tabela 2.

Baseia-se no tipo de hidrocarboneto que predomina nesta fração, subdividindo-se em seis classes.

**Tabela 2 - Classificação proposta por Tissot e Welte para o petróleo**

Tipo de Petróleo	Concentração no Petróleo (Ponto Inicial de Ebulição $>210\text{ }^{\circ}\text{C}$ )		Teor de Enxofre no Óleo (%m)
Parafínicos	S $> 50\%$ AA $< 50\%$	P $> N$ e P $> 40\%$	< 1
Parafínicos- Naftênicos		P $\leq 40\%$ e N $\leq 40\%$	
Naftênicos		N $> P$ e N $> 40\%$	
Aromáticos Intermediários	S $\leq 50\%$ AA $\geq 50\%$	P $> 10\%$	> 1
Aromáticos Asfálticos		P $\leq 10\%$ e N $\leq 25\%$	
Aromáticos Naftênicos		P $\leq 10\%$ e N $\geq 25\%$	Geralmente < 1

Fonte: Farah (2008)

Legendas: S = saturados; P = parafínicos; N = naftênicos;  
AA = aromáticos + resinas + asfaltenos

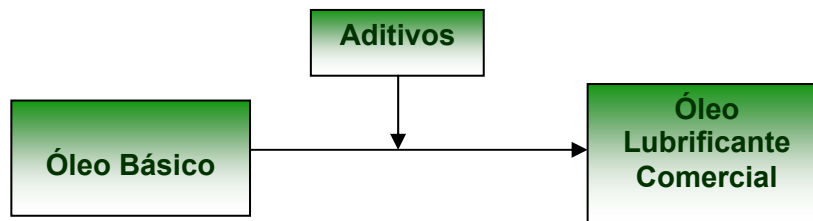
Conforme a classificação apresentada acima, o cru baiano é denominado de parafínico, por possuir teor de saturados (S) maior que  $80\%$  e de parafínico (P) superior a  $40\%$  em um destilado com ponto inicial de ebulição acima de  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2 Óleos básicos

A principal função do lubrificante é a formação de uma película entre duas superfícies que se movem relativamente entre si. Em função disso, o atrito entre as partes é reduzido a níveis mínimos quando comparado ao contato direto, exigindo uma menor força e evitando o desgaste dos corpos. (LASTRES, 2004).

Com a evolução dos lubrificantes, estes passaram a acumular novas funções como proteção contra a corrosão, auxílio à vedação, transferência de calor e retirada de produtos indesejáveis do sistema, entre outras (ATEC, 1999).

Os óleos lubrificantes automotivos são formulados com óleos básicos (acertar viscosidade) e aditivos (melhorar ou adicionar características de desempenho), cujas características e funções serão discutidas a seguir.



**Figura 1-** Esquema de Produção de Óleo Lubrificante  
Fonte : Elaborado pela autora

Os óleos básicos são considerados a matéria-prima fundamental para a produção dos lubrificantes comerciais, sendo obtidos na faixa de destilação do gasóleo, ou seja, geralmente em temperaturas superiores a  $370^{\circ}\text{C}$ , e em condições específicas de refino. Possuem massa molar entre 300 a 700 (moléculas contendo de 20 a 50 átomos de carbono) e têm na sua composição misturas de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, além de hetero-compostos, tais como: sulfetos alifáticos e aromáticos, mercaptans, tiofenos e compostos nitrogenados (FONTES, 2007).

Eles podem ser classificados, primariamente, como minerais ou sintéticos, em função da fonte ou do processo pelo qual são produzidos. Os óleos minerais são obtidos através da destilação e do refino do petróleo, sendo classificados em parafínicos ou naftênicos, dependendo do tipo de hidrocarboneto predominante em sua composição. Os óleos básicos sintéticos são produzidos através de reações químicas de polimerização das alfa-olefinas (MAZZO, 2009), onde se busca obter produtos com propriedades adequadas às funções lubrificantes. Em geral, os básicos sintéticos têm como vantagens sobre os básicos minerais, maior estabilidade térmica e à oxidação, melhores propriedades a baixas temperaturas e menor volatilidade. A estabilidade do óleo lubrificante é influenciada por diversos itens de composição do óleo básico, que por sua vez, dependem da matéria-prima de origem, do processo e da severidade do refino. Em particular, existe uma grande

influência de compostos aromáticos, sulfurados e nitrogenados sobre a velocidade de degradação dos óleos lubrificantes, além de fatores externos. Os básicos sintéticos são isentos desses contaminantes o que promove o seu melhor desempenho. Em contrapartida, os básicos minerais são muito mais baratos do que os sintéticos.

Os principais requisitos para especificação dos óleos básicos durante a sua produção e para posterior comercialização dos mesmos são a viscosidade, ponto de fulgor (mede a inflamabilidade do óleo, importante para o manuseio e utilização do produto com segurança), ponto de fluidez e o índice de viscosidade (IV). O IV é um critério numérico que representa a intensidade da variação da viscosidade de um óleo a diferentes temperaturas (FREITAS, 2003).

A partir de 1992, o Instituto Americano de Petróleo (API), entidade que define os níveis de desempenho dos óleos automotivos, classificou os óleos básicos em cinco categorias. Na Tabela 3 é apresentada a última versão dessa classificação, publicada em 1995 (HENDERSON, 2007).

**Tabela 3 – Classificação API de Óleos Básicos**

BASES MINERAIS PARAFÍNICAS			BASE SINTÉTICA	DEMAIS BASES MINERAIS E SINTÉTICAS
GRUPO I	GRUPO II	GRUPO III	GRUPO IV	GRUPO V
Teor de Saturados $\leq 90$	Teor de Saturados $> 90$	Teor de Saturados $> 90$	Poli-Alfa-Olefinas (PAO)*	Ésteres Sintéticos
Teor de Enxofre $\geq 0,03$	Teor de Enxofre $< 0,03$	Teor de Enxofre $< 0,03$		Óleos Naftênicos
Índice de Viscosidade entre 80 a 119	Índice de Viscosidade entre 80 a 119	Índice de Viscosidade $\geq 120$		Outros

\* As PAO utilizadas em aplicações de motores automotivos de petróleo, com faixa de viscosidade variando de 4,0 a 9,0 cSt, apresentam IV entre 120 e 138.

Fonte : HENDERSON (2007)


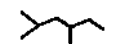
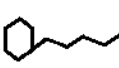
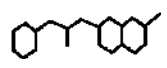

Os óleos minerais parafínicos se enquadram nos grupos I ao III. Tal classificação é baseada na composição do básico e retrata a evolução das

especificações de óleos de motor, ou seja, são requeridos baixos teores de enxofre por questões ambientais (emissões) e maior durabilidade e economia de combustível, características influenciadas pela composição do óleo. Podemos verificar, que para óleos desses grupos, quanto maior o número do grupo melhor é o básico (HENDERSON, 2007).

Essa composição irá influir nas suas propriedades físicas e químicas levando à produção de óleo de diferentes características. No quadro abaixo, Tabela 4, observamos, que cada composto possui características distintas. Como exemplo, verificamos que os compostos normais parafínicos possuem elevado índice de viscosidade mas em contrapartida também apresentam ponto de fluidez alto, o que não é desejável limitando a presença desses compostos. Os compostos parafínicos ramificados, por sua vez, promovem simultaneamente o aumento do índice de viscosidade com o ponto de fluidez menor do que os normais parafínicos, sendo benéfica a sua presença no óleo básico em quantidades elevadas (ONG, 2008).

A resistência à oxidação, citada na Tabela 4, refere-se a um importante teste de desempenho que indica o tempo de vida útil do lubrificante. Compostos nitrogenados e aromáticos comprometem a estabilidade à oxidação do óleo.

**Tabela 4** – Importância dos compostos presentes nos óleos básicos

Compostos	Índice de Viscosidade	Ponto de Fluidez	Resistência a Oxidação	Importância para o óleo básico
Normais - parafínicos 	Elevado	Elevado	Elevado	Importante
iso-parafínicos 	Bom	Médio	Elevado	Grande
mono-naftênicos 	Médio	Médio	Bom	Mediana
Poli-naftênicos 	Baixo	Baixo	Baixa	Nenhuma
Aromáticos 	Muito Baixo	Muito Baixo	Baixa	Nenhuma

Fonte : ONG (2008)

Em 1994, Sequeira apresentou dados de índices de viscosidade, medidos em alguns hidrocarbonetos que estavam contidos em um óleo básico e foram separados

para essa medição. Pode-se observar na Tabela 5, que os hidrocarbonetos normais parafínicos apresentam elevados valores de IV (175) e que os compostos naftênicos com somente 1 anel, tiveram bons resultados enquanto os dinaftênicos, mostraram queda acentuada do mesmo.

**Tabela 5** – Índice de viscosidade (IV) de hidrocarbonetos

<b>Tipo de Hidrocarboneto</b>	<b>IV</b>
Normal Parafínico	175
Parafínico Ramificado	155
Alquil Mononaftênico	142
Alquil Dinaftênico	70
Alquil Aromático e Aromático	50

Fonte: SEQUEIRA (1994)

A composição química dos básicos do Grupo I, que são obtidos por rota solvente, apresenta-se com uma larga faixa de compostos, tais como: n-parafínicos, parafínicos ramificados, naftênicos, aromáticos e compostos polares. Os óleos do grupo II e III, por outro lado, devido ao seu processo de obtenção (hidroconversão), possuem uma faixa estreita de compostos, que se concentram principalmente, em parafínicos ramificados, parafínicos e compostos naftênicos (ONG, 2008).

Os óleos de grupo II e III também tendem a apresentar uma faixa de distribuição de massa molar mais estreita, quando comparado ao Grupo I, o que representa impacto positivo no desempenho do óleo, quanto à volatilidade e fluidez nas baixas temperaturas.

Para a mesma viscosidade cinemática, os básicos do grupo II apresentam melhor desempenho nos testes de alta (Índice de Viscosidade) e baixa temperatura (ponto de fluidez), como pode ser observado em alguns dados típicos mostrados na Tabela 6, abaixo (ONG, 2008).

**Tabela 6** – Comparação dos óleos básicos do Grupo I e II

<b>GRUPO</b>	<b>I</b>	<b>II</b>
<b>Visc. @ 40 °C, cSt</b>	<b>29,1</b>	<b>26,4</b>
<b>Visc. @ 100 °C, cSt</b>	<b>5,0</b>	<b>5,0</b>
<b>Índice de Viscosidade</b>	<b>95</b>	<b>116</b>
<b>Ponto de Fluidez, °C</b>	<b>-6</b>	<b>-18</b>

Fonte: ONG (2008)

Como podemos observar, algumas propriedades físico-químicas dos básicos dos grupos I e II são significativamente diferentes, tais como: índice de viscosidade e o ponto de fluidez.

No cenário mundial, as especificações têm se tornado cada vez mais restritivas para os óleos de motor. Assim, para atender aos crescentes avanços da indústria automobilística, os óleos básicos devem apresentar menor viscosidade (redução do consumo de combustível), menor volatilidade (menor consumo de óleo lubrificante) e maior estabilidade térmica e à oxidação (resistência a temperaturas mais elevadas e extensão do período de troca). Utilizando-se exclusivamente os básicos do grupo I, não se consegue formular produtos com desempenho atualmente demandados pela indústria automotiva. Isso ocorre devido principalmente às limitações das unidades produtoras desses básicos (rota solvente), que em geral promovem apenas separações físicas, processos que restringem a obtenção desses novos requisitos com rendimentos adequados no óleo. Além disso, como o mercado global tem migrado para os básicos grupos II, III e IV, as companhias de aditivos têm direcionado seus desenvolvimentos para esses produtos, tornando cada vez mais difícil fazer aprovações de produtos formulados com básicos do grupo I (LASTRES, 2004).

McGregor (2009) apresentou dados mostrando como a viscosidade do lubrificante afetava a economia do combustível do motor. Quanto maior o valor da viscosidade do óleo, maior a resistência ao escoamento e menor a eficiência de bombeamento, ocasionando maior impacto de cisalhamento no motor e, conseqüentemente, maior consumo de combustível.

### 3.3 A evolução dos processos de produção dos óleos básicos

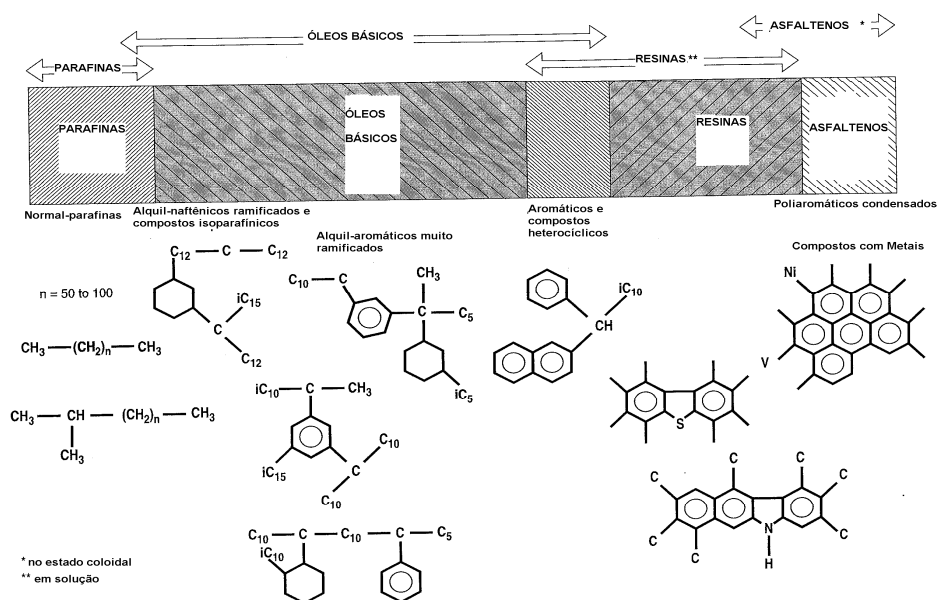
A tecnologia para produção de óleos básicos tem passado por muitas fases.

Dados antigos, de 1400 A.C., mostram que gorduras animais eram utilizadas como lubrificantes em eixos de carruagens (SAPRE et al., 2007).

A comercialização de óleos lubrificantes de base mineral começou em 1800. O processo inicial era restrito à separação por ponto de ebulição. (SAPRE et al., 2007)

Impulsionado pelo crescimento da indústria de automóveis, surgiu a demanda por melhores lubrificantes. Nessa época, os fabricantes descobriram que os óleos oriundos do petróleo bruto, quando comparados às gorduras animais, davam origem a produtos de superior desempenho e passaram a refinar o cru em cortes mais bem definidos na destilação, ajustando-os pela variação de viscosidade. Por volta de 1923, a Society of Automotive Engineers (SAE) classificou os óleos de motores pelo valor da viscosidade: leve, médio e pesado. Os óleos de motor não continham nenhum aditivo e tinham que ser substituídos a cada 1500 km (KRAMER et al., 2003).

Na Figura 2, podemos observar um exemplo de um corte de petróleo usado como carga para a produção de óleos básicos. Apenas uma parte do mesmo é importante na composição do óleo básico, as outras devem ser removidas pois conferem características não desejáveis, tais como: as parafinas, resinas, asfaltenos e aromáticos.



**Figura 2** - Composição de um corte de petróleo usado como carga para produção de óleos lubrificantes

Fonte: Curso IFP - Universidade PETROBRAS – ENSPM (2007)

A partir de 1920, aumentou o número de refinadores de petróleo que passaram a processar os óleos básicos visando melhorar seu desempenho. Nessa época, três rotas de processamento eram muito populares (KRAMER et al., 2003):

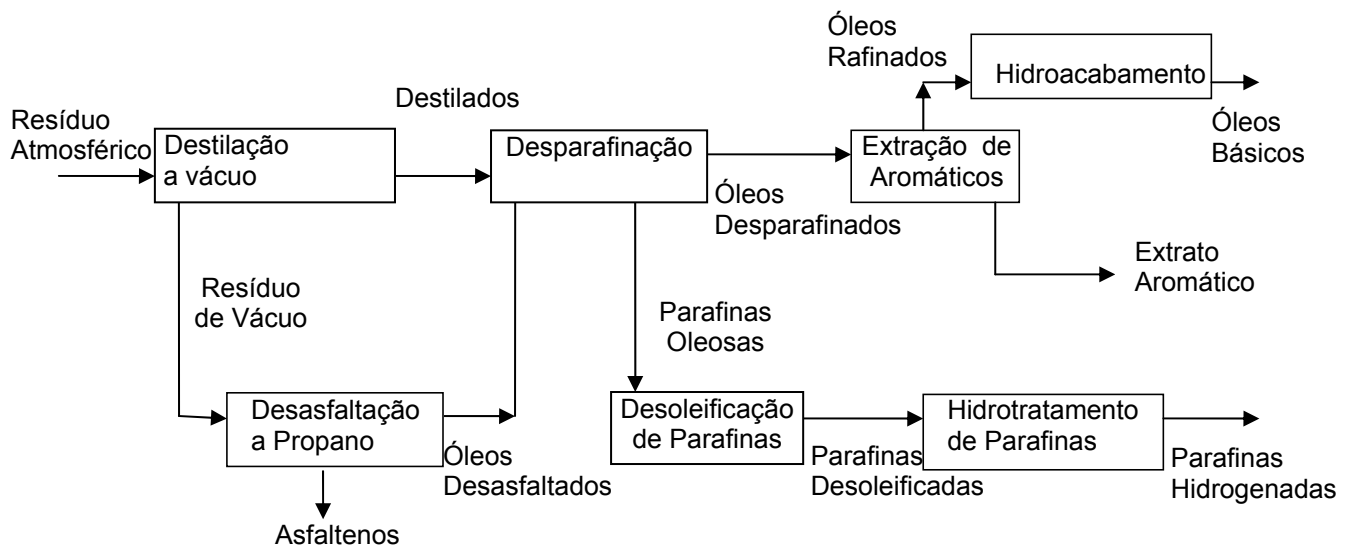
1. O tratamento com argila foi usado para adsorver alguns dos piores componentes que afetam negativamente as propriedades dos óleos básicos, tais como: aromáticos condensados e compostos altamente polares contendo enxofre e nitrogênio. Atualmente esse processo pode ser encontrado ainda em unidades que praticam o re-refino do óleo lubrificante usado (DANG, 2006).
2. O tratamento com ácido sulfúrico concentrado foi usado para reagir com os componentes indesejáveis do óleo básico e convertê-los em uma lama, para posterior remoção. Apesar da alta eficácia na remoção dos contaminantes, esse processo era muito caro. Esta tecnologia virtualmente desapareceu da América do Norte devido aos problemas ambientais com o uso do ácido e a formação da lama (KRAMER et al., 2003).
3. O tratamento ácido associado com o tratamento com argila, foi o principal processo utilizado em unidades comerciais de re-refino de óleos lubrificantes usados. Em função de gerar resíduos prejudiciais ao meio ambiente e também não remover as grandes quantidades de aditivos que são adicionadas aos óleos de motores, ela está sendo substituída por modernas tecnologias (MORTIER,1997). Ainda se encontram publicações mostrando o seu uso no re-refino de óleos lubrificantes usados (DANG, 2006).

A extração com  $\text{SO}_2$  foi proposta no congresso internacional do petróleo em 1907, e teve sua primeira instalação industrial em 1924, sendo denominado de processo Edeleanu (CALDAS, 1985). Foi o início do processo de extração com solvente, usando o reciclo do mesmo. O  $\text{SO}_2$  no estado líquido possui bom poder de solvência e seletividade para compostos aromáticos, porém é necessária a utilização do mesmo em baixa temperatura de reação, o que restringe o seu uso para o processo de desaromatização de óleos naftênicos e outros que possuam baixo teor de parafinas. As desvantagens na sua aplicação são a toxidez, poluição do ar, corrosão e custos de manutenção relacionados. Nenhuma nova unidade para a



extração de óleos lubrificantes foi construída desde 1950 (SEQUEIRA, 1994). Em 1999, somente poucas refinarias (1 na Alemanha) ainda usavam esse solvente para produção de lubrificantes naftênicos (MANG, DRESSEL, 2007).

Em 1930, o processamento com solventes surgiu como uma tecnologia viável em função de promover a melhora da qualidade do óleo mineral usando tecnologia razoavelmente segura (reciclo de solvente). Atualmente muitos fabricantes de óleos básicos ainda usam essa rota de processamento (KRAMER et al, 2003). Em 2009, aproximadamente 31 % dos óleos básicos da América do Norte era produzida por essa rota. Esses óleos básicos são comumente classificados no Grupo I (Tabela 3). O esquema desta rota é apresentado na Figura 3, onde pode ser vista uma seqüência de processos (destilação, desasfaltação, desparafinação, desaromatização e hidroacabamento do óleo e hidrotreamento das parafinas) utilizados na produção do óleo lubrificante e da parafina. Os processos baseados na rota solvente serão apresentados em mais detalhes a seguir.



**Figura 3** - Esquema de produção óleos básicos por rota solvente

Fonte : Elaborado pela autora

Nesse esquema, denominado de rota solvente, são utilizados processos de hidrogenação no tratamento final do óleo e da parafina. O objetivo principal é o de

melhorar a cor dos produtos finais, ocasionando maior estabilidade desses produtos.

Os solventes e equipamentos usados para obter óleos básicos pela rota solvente têm evoluído com o tempo, porém a estratégia básica não tem se modificado desde 1930. As duas principais etapas são (KRAMER et al., 2003):

1. Remover aromáticos por extração com solvente.
2. Remover parafinas por resfriamento e precipitação na presença de diferentes solventes

Cabe ressaltar que conforme o tipo de petróleo, mais ou menos parafínico, pode-se fazer a extração de aromáticos antes ou depois da desparafinação. Na RLAM por usar um cru altamente parafínico como o Baiano a remoção de parafinas é feita inicialmente (FREITAS, 2003).

Recentemente, processos como hidrotreatamento, hidrocraqueamento catalítico, desparafinação catalítica e a moderna hidroisomerização de hidrocarbonetos parafínicos melhoraram significativamente a qualidade dos óleos básicos, sendo utilizado principalmente no processamento de gasóleos pesados que possuem baixo conteúdo de parafinas e elevado teor de aromáticos.

### 3.4 Rota solvente

Mundialmente, os óleos básicos lubrificantes são produzidos a partir de um grupo restrito de crus, selecionados de acordo com sua natureza química, e processos de refino específicos. A origem do petróleo utilizado e o tipo de processo selecionado são determinantes para a qualidade dos produtos finais. A classificação proposta por Tissot e Welte, bem como os dados de composição e os diversos fatores de caracterização são as formas de realizar essa seleção de carga.

A primeira etapa empregada na produção de óleos básicos é a destilação atmosférica e a vácuo, seguida de outros processos de refino que separam ou modificam os compostos químicos presentes nas frações lubrificantes, podendo ser utilizados isoladamente ou em combinação (FREITAS, 2003).

A rota solvente é a mais utilizada para obtenção de óleos do grupo I, onde também se produzem paralelamente parafinas e extratos aromáticos.

### 3.4.1 Destilação atmosférica e destilação a vácuo

O processo é iniciado com uma destilação atmosférica do petróleo (Figura 3), que produz GLP, naftas, querosene, óleo diesel e um resíduo atmosférico. Este último serve como carga para uma segunda torre a vácuo, de onde são extraídas, de acordo com a faixa de viscosidade, as frações denominadas de “Spindle”, Neutro Leve, Neutro Médio, Neutro Pesado e o resíduo de vácuo. A unidade de destilação a vácuo tem como papel principal produzir os cortes destilados de vácuo com viscosidades e pontos de fulgor definidos de tal forma que, ao final do processamento, sejam obtidos óleos básicos especificados quanto a estas propriedades. Controla-se também a cor, principalmente dos cortes mais pesados, que são os mais sujeitos a contaminações na torre de vácuo por arraste de *asfaltenos*. Os *asfaltenos* são prejudiciais ao desempenho das unidades subseqüentes, sendo por isso removidos na etapa inicial de produção de óleo básico denominado “Bright Stock”.

### 3.4.2 Desasfaltação a propano

O resíduo de vácuo (fundo da torre de destilação a vácuo) ainda apresenta frações lubrificantes, as quais são separadas pelo processo de extração com propano. Desta extração é que será obtido o óleo residual, “Bright stock”, do qual são extraídas as parafinas microcristalinas (ABADIE, 2002).

### 3.4.3 Desparafinação

A partir desta etapa, o processo é denominado de “desparafinação”, sendo realizado em campanhas de óleos destilados ou desasfaltados para serem desparafinados.

O objetivo é melhorar a característica de escoamento do óleo em temperaturas baixas, sendo, desse modo, removidas os hidrocarbonetos parafínicos lineares, preferencialmente os de maiores massas molares. A produção de parafinas está normalmente associada à dos básicos lubrificantes parafínicos.

Nessa etapa de refino, os cortes lubrificantes destilados são inicialmente diluídos com um solvente apropriado e posteriormente essa mistura é submetida a temperaturas baixas, em trocadores de calor especiais, de forma a cristalizar as frações parafínicas de alto ponto de fluidez. O solvente atua solubilizando a fração

óleo e como antissolvente da fração parafina, constituída majoritariamente por hidrocarbonetos parafínicos lineares que se cristalizam a baixas temperaturas. As parafinas são separadas do óleo por filtração, sendo obtidas as parafinas macrocristalinas que apresentam cristais bem definidos, na maior parte, em forma denominada de placas. Nesse tipo de parafina, encontram-se presentes, predominantemente, moléculas de hidrocarbonetos saturados lineares concentrados na faixa de C18 a C40, menores quantidades de isoalcanos. A massa molar média das parafinas macrocristalinas varia entre 250 a 500 kg/kmol e o ponto de fusão, entre 40 °C e 65 °C. A separação das parafinas é feita por filtração em filtros rotativos.

Em função das temperaturas utilizadas no processo, cristalizam-se as parafinas mais ramificadas (denominadas moles no conceito nacional) e lineares (duras). A soma dessas duas frações, acrescidas de óleo retido na torta dos filtros de desparafinação constitui a parafina oleosa.

Exemplos de solventes utilizados nesta etapa são a mistura de tolueno e Metil-etil-cetona (MEK) e a Metil-isobutil-cetona (MIBK).

#### 3.4.4 Extração de aromáticos com solvente

A etapa seguinte é a extração de aromáticos com solvente, que também é denominada de desaromatização dos óleos desparafinados. Trata-se de um processo de separação física dos compostos aromáticos que ainda estão presentes no óleo básico, realizado por extração líquido-líquido. Na Figura 4, é ilustrado o mecanismo dessa extração.

O óleo lubrificante é colocado em contato com o solvente no extrator, resultando em duas correntes:

- a) solução de refinado - pobre em solvente e rica em óleo de boa qualidade (baixo teor de aromáticos)
- b) solução de extrato - rica em solvente e pobre em óleo (alto teor de aromáticos)



**Figura 4** – Mecanismo da Extração  
Fonte: Nogueira (2004)

Uma das características de qualidade mais importantes de um óleo básico, usado como um constituinte de um óleo lubrificante de motor, é ter um elevado índice de viscosidade (IV), o que significa que sua viscosidade deve variar o mínimo possível em função da temperatura (CURSO IFP, 2007). Os solventes mais comumente utilizados nessa etapa são o furfural ou NMP. O fenol é também aplicável, mas está caindo em desuso em função da sua toxicidade (CURSO IFP, 2007).

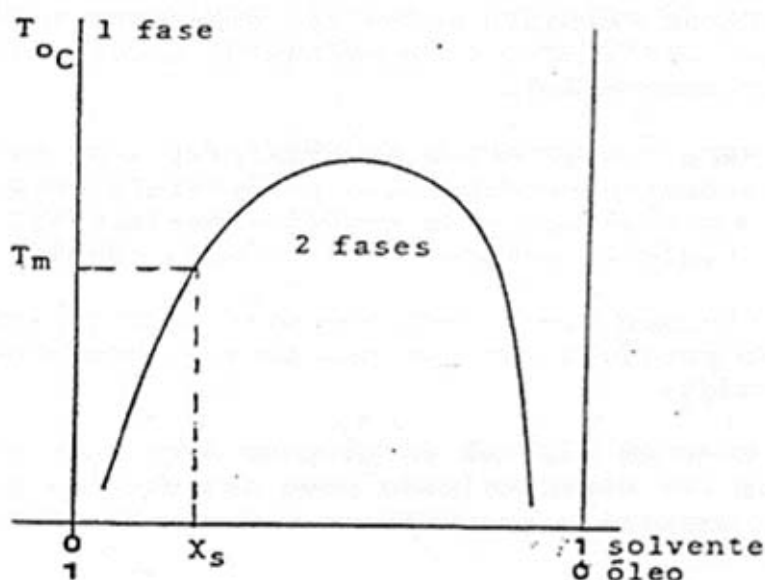
Um resumo do maior efeito da extração, nas propriedades do óleo lubrificante, é apresentado na Tabela 7 (SEQUEIRA, 1994).

**Tabela 7** – Efeitos da extração no óleo refinado

<b>Aumenta</b>	<b>Reduz</b>
Índice de Viscosidade	Teor de Aromáticos
Estabilidade a Oxidação	Varição da Viscosidade com a temperatura
Teor de Parafinas	Toxidez
Estabilidade Térmica	Resíduo de Carbono
Resposta ao Inibidor	Teor de Enxofre
Ponto De Fluidez	Teor de Nitrogenados
Melhora a Cor	

Fonte : Sequeira (1994)

O processo de extração líquido-líquido se baseia na formação de 2 fases de composições diferentes. O diagrama temperatura-composição na Figura 5, ilustra o sistema óleo-solvente envolvido. (NOGUEIRA, 2004).

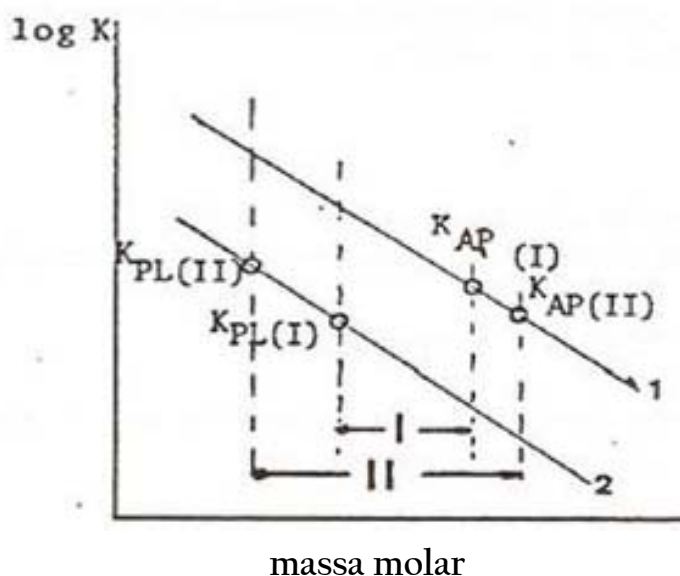


**Figura 5** – Diagrama Temperatura e Composição  
Fonte: Nogueira (2004)

Este diagrama é obtido através da produção de diversas misturas de óleo-solvente em concentrações variáveis, e em seguida determinando-se a temperatura na qual a mistura resulta na formação de uma única fase (NOGUEIRA, 2004).

O solvente deve ser cuidadosamente selecionado porque é necessário que ele extraia seletivamente os componentes aromáticos, sem solubilizar os outros hidrocarbonetos, os quais permanecerão no refinado.

Ele extrai preferencialmente compostos aromáticos, seguidos pelos naftênicos e por último compostos de baixa massa molar (parafínicos leves) (NOGUEIRA, 2004). A Figura 6, ilustra esse comportamento, representando os compostos pelas respectivas massas molares e, onde, a reta 1 representa o coeficiente de distribuição da série de aromáticos ( $K_A = (X_A)_E / (X_A)_R$ ) e a reta 2, o coeficiente de distribuição da série de parafínicos ( $K_P = (X_P)_E / (X_P)_R$ ). No gráfico são apresentados os dados de coeficiente de distribuição referentes as aromáticos pesados ( $K_{AP}$ ) e para parafínicos leves ( $K_{PL}$ ).



**FIGURA 6** – Relação entre coeficiente de distribuição e massa molar

Fonte: Nogueira (2004)

Legendas: AP= aromáticos pesados; PL= parafinas leves; E= extrato; R=refinado ;  
 K= coeficiente de distribuição;  
 $(X_C)_S$  = fração molar do componente C na solução S

Podem ser analisados por 2 casos:

1. Onde a faixa de destilação da carga é estreita, ou seja, há pequena variação da massa molar, verificamos que  $K_{AP} (I) > K_{PL} (I)$ . Nesse caso os aromáticos são extraídos sem que haja grande solubilização dos parafínicos leves.
2. Onde a faixa de destilação da carga é ampla, ou seja, há grande variação da massa molar, refletindo em  $K_{AP} (II) < K_{PL} (II)$ . Nessa condição, na extração dos aromáticos mais pesados, verificamos que também serão extraídos os parafínicos leves (NOGUEIRA, 2004).

Os parafínicos de elevada massa molar tem pouco efeito na operação de extração, pois não são removidas nesta etapa (ver Figura 3) (NOGUEIRA, 2004).

O processo consiste na mistura dos óleos desparafinados com solvente apropriado (furfural, fenol ou N-metil-2-pirrolidona) (ver Figura 4), que solubilizam os compostos aromáticos, principalmente aqueles com mais de um anel, indesejáveis no óleo básico lubrificante por apresentarem baixo índice de viscosidade e instabilidade à oxidação. Paralelamente, ocorre uma redução nos teores de

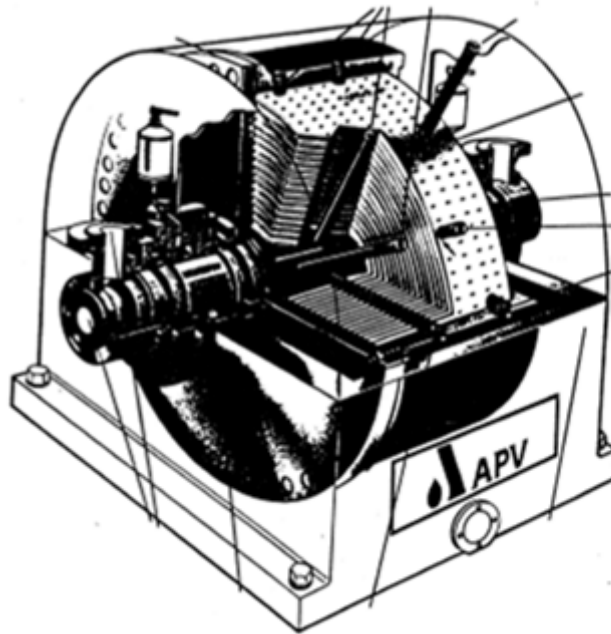
compostos nitrogenados (que também interferem na estabilidade à oxidação dos óleos lubrificantes), sulfurados e oxigenados (FREITAS, 2003).

Geralmente a extração é realizada em uma torre, onde a alimentação do óleo é em contracorrente à do solvente. O óleo mais leve, denominado refinado, sai pela parte superior da torre e vai para o sistema de recuperação de solvente, antes de ir para a outra unidade operacional. Os componentes extraídos (extrato) saem pela parte inferior da torre e igualmente são enviados para um sistema de recuperação de solvente. O extrato pode ser enviado à unidade de asfalto, ou à unidade de craqueamento catalítico ou simplesmente ser misturado ao sistema de combustível da refinaria.

Em alguns casos, como na RLAM, utiliza-se um extrator centrífugo, como o observado na Figura 7. Ele é constituído de um tambor cilíndrico horizontal cuja central rotativa é composta de vários pratos perfurados concêntricos, através dos quais os dois líquidos (fase dispersa e contínua) escoam em contra-corrente sob a ação da força centrífuga. Esse extrator pertence à categoria que utiliza a ação da força centrífuga para promover a dispersão e separação das fases e trabalha em altas rotações (1800 a 3600 RPM). Apesar do seu pequeno tamanho são equipamentos que permitem trabalhar em altas vazões e promovem uma alta taxa de coalescência das gotas, originando pequeno tempo de contato entre as fases. Necessitam de baixo inventário de solvente, ocupam pequenas áreas e normalmente empregado em sistemas que necessitam de 3 a 4 estágios de separação, possuem grande flexibilidade operacional.

Esses extratores são de construção complexa necessitando de uma manutenção criteriosa e especializada e um custo operacional alto (elevado consumo de energia para manter o rotor girando em altas rotações) (NOGUEIRA, 2004).





**FIGURA 7** – Desenho de um extrator centrífugo  
 Fonte: Nogueira (2004)

Este equipamento de contato encontra aplicação em processos de:

- Extração Líquido-Líquido
- Separação Líquido-Líquido
- Reação
- Lavagem

Ampliando o valor da força gravitacional em até 3000 vezes o extrator centrífugo é capaz de promover a separação de líquidos que apresentam:

- Reduzida diferença de densidade (segundo o fabricante pode ser utilizado em sistemas cuja a diferença de densidades chegue até o limite de 0,01);
- Altas e baixas viscosidades;
- Elevada diferença de viscosidades;
- Tendência a formarem emulsão;
- Baixo coeficiente de extração.

Os extratores centrífugos necessitam de baixo inventário de solvente e de pequeno tempo de contato, sendo por isso bastante utilizados na indústria farmacêutica, onde os produtos são caros e de fácil decomposição (antibióticos e vitaminas) (NOGUEIRA, 2004).

A seqüência dos processos de desaromatização e desparafinação pode ser invertida de acordo com a composição do petróleo ou com a disponibilidade de folgas operacionais nas unidades de produção. Para óleos muito parafínicos, semelhante ao caso da refinaria RLAM, a seqüência é geralmente: desparafinação seguida de desaromatização (FREITAS, 2003).

#### 3.4.4.1 Solventes para a extração de óleos lubrificantes

O método Edeleanu, introduzido em 1900, foi o primeiro processo de extração por solventes a ser adotado no refino de óleos lubrificantes no qual se utilizou o SO<sub>2</sub> líquido. Em 1929, foi o começo do processo industrial com uso do fenol, seguido dos processos com furfural e o Duosol (processo que usa solvente duplo para extração fracionada), em 1933 e 1934, sucessivamente (SEQUEIRA, 1994).

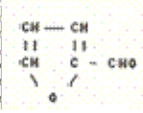
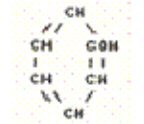
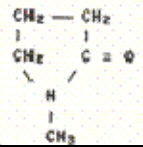
Mais recentemente, passou a utilizar o N-metil-2-pirrolidona (NMP) como alternativa de solvente.

O solvente mais utilizado foi o furfural, devido à segurança no seu manuseio do solvente e pela facilidade operacional que ele proporciona. Entretanto, a escolha do processo se faz através dos estudos globais relacionados ao cru a ser tratado, qualidade que se deseja obter nos produtos, facilidade no fornecimento de solventes, custos de construção e de operação da unidade, facilidade e dificuldade operacional e patentes (IFP, 2007).

Em geral é empregada a classe de solvente denominada polares, para remoção seletiva de aromáticos na extração dos óleos lubrificantes. É importante que a operação ocorra numa região de duas fases líquidas, porém os solventes polares apresentam uma temperatura crítica de solubilidade (TCS), o que significa que a solubilidade aumenta com a elevação da temperatura até a completa miscibilidade da mistura (NOGUEIRA, 2004) (Figura 5).

A Tabela 8 apresenta propriedades de solventes usualmente comercializados.

Tabela 8 – Propriedades de solventes

	Furfural	Fenol	NMP
<b>Estrutura Molecular</b>			
<b>Peso Molecular</b>	<b>98</b>	<b>94</b>	<b>99</b>
<b>Densidade, 25/4 °C</b>	<b>1,15</b>	<b>1,07</b>	<b>1,03</b>
<b>Viscosidade a 50 °C, Cp</b>	<b>1,15</b>	<b>3,24</b>	<b>1,01</b>
<b>Ponto de Ebulição, °C</b>	<b>161,7</b>	<b>181,7</b>	<b>201,7</b>
<b>Ponto de Fusão, °C</b>	<b>-38,7</b>	<b>41,1</b>	<b>-24,4</b>
<b>Calor Específico, BTU/lb</b>	<b>0,42</b>	<b>0,58</b>	<b>0,42</b>
<b>Toxidez</b>	<b>Moderada</b>	<b>Alta</b>	<b>Moderada</b>
<b>Poder de Solvencia</b>	<b>Bom</b>	<b>Muito Bom</b>	<b>Excelente</b>
<b>Seletividade</b>	<b>Excelente</b>	<b>Boa</b>	<b>Muito Boa</b>

Fonte: Nogueira (2004)

Observa-se que o Fenol é o que possui maior viscosidade, ponto de fusão (sólido a temperatura ambiente), calor específico e toxidez.

Por outro lado, o NMP possui o maior poder de solvencia (menor consumo de solvente) e o furfural, melhor seletividade na remoção de aromáticos (maior rendimento do óleo básico).

A escolha do solvente irá depender de suas propriedades e de fatores econômicos. O solvente deve preencher os seguintes requisitos (NOGUEIRA, 2004):

- Boa estabilidade química: manter-se estável nas condições das diversas etapas do processo como também no armazenamento, para garantir uso prolongado;
- Alta seletividade: a seletividade de um solvente de óleos lubrificantes, indica o grau de preferência com o qual os aromáticos são extraídos da carga, sendo o rendimento do óleo uma boa medida dessa propriedade.

Seletividade =  $|P_R - P_C| / X_{ET}$ , onde:

$P_R$  = Propriedade do Refinado,  $P_C$  = Propriedade da Carga,  $X_{ET}$  =  
Rendimento Extrato / 100

Rendimento Extrato = quantidade de extrato / quantidade de carga

- Alto poder de solvência: está relacionado com a capacidade do solvente

dissolver os componentes presentes na carga (influi diretamente na quantidade de solvente a ser utilizada no processo)

Poder de Solvência =  $X_{ET} / RSO$ , onde:

$X_{ET}$  = Rendimento Extrato / 100

$RSO$  = Razão Solvente-Óleo (quantidade de solvente dividido pela quantidade de óleo (carga))

- Alto poder de refino: o poder de refino é a razão entre o incremento obtido na qualidade do refinado e a relação solvente-óleo usada. Altos valores de poder de refino indicam um solvente com características desejáveis, pois um dado incremento na qualidade do óleo pode ser obtido com mínima quantidade de solvente.

Poder de Refino =  $|P_R - P_C| / RSO$ , sendo:

$P_R$  = Propriedade do Refinado,  $P_C$  = Propriedade da Carga e

$RSO$  = Razão Solvente-Óleo

- Baixa razão solvente-refinado (RSR): é a razão entre a quantidade de solvente empregado e a quantidade de óleo refinado obtido, sendo portanto função do poder de solvência e da seletividade. Para temperaturas próximas da TCS (Temperatura Crítica de Solubilidade), a seletividade diminui rapidamente e o rendimento torna-se baixo, resultando num alto valor de RSR, o que não é desejável.

Razão Solvente-Rafinado =  $RSO / X_{RT}$ , sendo:

$RSO$  = Razão Solvente-Óleo e  $X_{RT}$  = Rendimento Refinado / 100

- Fácil recuperação do solvente: deve existir uma diferença significativa entre o ponto de ebulição do solvente e o ponto inicial de ebulição do gasóleo, considerado como carga neste processo.
- Não deve ser tóxico e corrosivo.

#### 3.4.4.2 Variáveis operacionais

As principais variáveis operacionais do processo de extração são a relação solvente/óleo e a temperatura de extração.

- a) Quando se aumenta a proporção de solvente em relação ao óleo, ou seja, utiliza-se uma maior relação solvente/óleo, o rendimento de refinado diminui, porém o índice de viscosidade aumentam. Estes efeitos não são lineares, sendo mais sensíveis a baixas RSO's.
- b) Melhor qualidade do Refinado ocasiona menor rendimento do refinado
- c) Quando se eleva a temperatura de extração, aumenta a solubilidade do solvente em óleo e as qualidades melhoram, porém, a seletividade diminui.
- d) Quanto maior o poder de solvência, menor será a seletividade e menor o rendimento
- e) Quando se aumenta a temperatura a um determinado valor, denominada de crítica de solubilidade, o solvente e o óleo formam uma camada completamente uniforme, ou seja, estão completamente miscíveis. Assim, é necessário que a operação de extração seja efetuada a uma temperatura mais baixa que a mencionada.
- f) A dosagem de solvente influencia mais significativamente a qualidade e rendimento de óleo refinado que a temperatura.
- g) Para uma qualidade determinada de óleo, são obtidos maiores rendimentos estabelecendo-se menores temperaturas na operação (necessário compensar com aumento da relação solvente-óleo).

O controle operacional das unidades de extração de aromáticos em lubrificantes é feito, normalmente, através da medição do índice de viscosidade do refinado, porém, nem sempre se consegue identificar a estabilidade e a exatidão dessa operação apenas com essa característica. A medição do índice de refração, do ponto de anilina ou do teor de saturados também tem sido utilizadas como controles operacionais por apresentarem boa correlação com o teor aromático (UMEKAWA, 1977).

Entretanto, o valor absoluto do índice de refração acima mencionado varia de acordo com os tipos de óleos a serem tratados, logo não é adequado estabelecer um número fixo para essa característica. O importante é a variação (redução) dessa propriedade, pois os aromáticos tem maior índice de refração.

Para o caso de utilizar como equipamento da extração uma torre, controla-se também o gradiente de temperatura da mesma (diferença de temperatura entre o topo e o fundo da torre) (UMEKAWA, 1977). Na Rlam, o equipamento é um extrator centrífugo, que se constitui de um tambor cilíndrico cuja central rotativa é composta de vários pratos perfurados concêntricos, através dos quais os dois líquidos (fase dispersa e contínua) escoam em contra-corrente sob a ação da força centrífuga. Pertence à categoria de extratores que utilizam a ação da força centrífuga para promoverem a dispersão e separação das fases e trabalha em altas rotações.

A ampliação da região de operação, provocada pelo aumento na rotação (RPM), leva o extrator a operar em níveis de pressões mais elevadas, ocasionando uma maior sobrecarga do mesmo. Geralmente é selecionada uma rotação tal, que permita o extrator operar de forma eficiente, garantindo uma dada separação, sem no entanto realizar uma sobrecarga em termos de pressões, que possa comprometer a continuidade operacional por ocorrência de falhas ou vazamentos (NOGUEIRA, 2004).

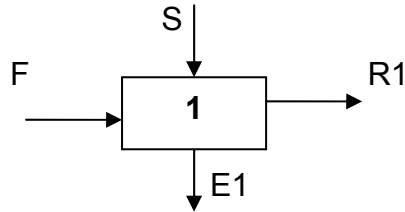
Apesar do seu pequeno tamanho são equipamentos que permitem trabalhar em altas vazões e promovem uma alta taxa de coalescência das gotas, originando pequeno tempo de contato entre as fases. Necessitam de baixo inventário de solvente e ocupam pequenas áreas. Sua construção é complexa necessitando de uma manutenção criteriosa e especializada. Apresentam elevado custo operacional devido ao alto consumo de energia para manter o rotor girando em altas rotações (NOGUEIRA, 2004).

#### 3.4.4.3 Número de estágios de equilíbrio

O tipo de equipamento da extração pode variar quanto ao número de estágios de equilíbrio. Ele pode ser projetado para ter apenas um ou múltiplos estágios, sendo que nesse último caso, o fluxo também pode ser realizado de maneiras diferentes, tais como: corrente cruzada e contra corrente.

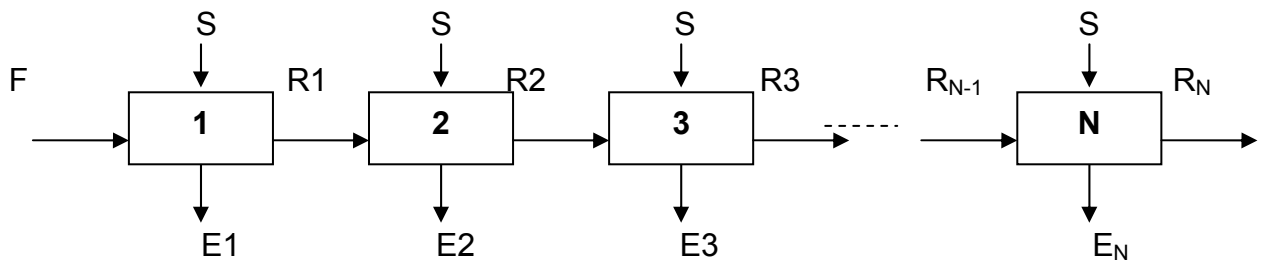
A seguir, são apresentados esses esquemas associados as variações no fluxo das correntes.

- a) Estágio único – Esse é o projeto das unidades de laboratório do CENPES, onde foram levantados os dados da extração de aromáticos utilizados nesse estudo.



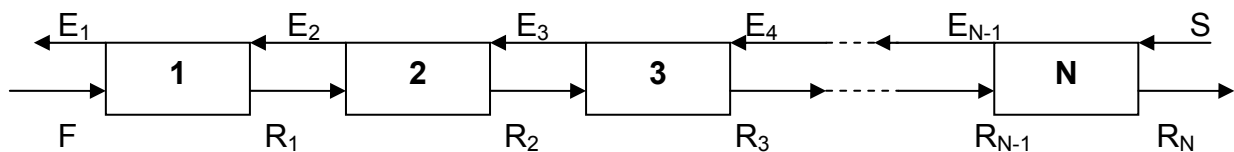
**FIGURA 8** – Esquema da extração realizada em único estágio  
Fonte : Elaborado pela autora

- b) Múltiplos estágios em corrente cruzada



**FIGURA 9** – Esquema da extração realizada em múltiplos estágios em corrente-cruzada  
Fonte : Elaborado pela autora

- c) Múltiplos estágios em contra-corrente:



**FIGURA 10** – Esquema da extração realizada em múltiplos estágios em contra-corrente  
Legendas: F = carga; S = solvente; R = óleo refinado; E = extrato aromático

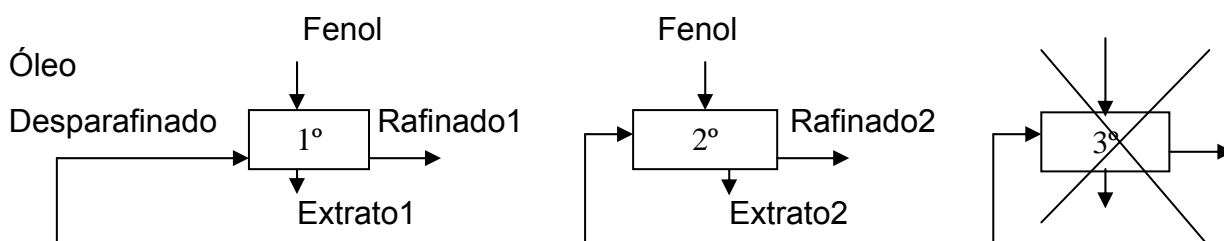
N = número de estágios de equilíbrio

Fonte : Elaborado pela autora

O efeito do aumento do número de estágios (operando em contra corrente), desde que seja mantida constante a qualidade do refinado, está na obtenção de maiores rendimentos do óleo refinado, quando comparado em unidades com apenas

1 estágio. Porém existe um número ótimo de estágios, a partir do qual, mais estágios pouco benéficos trazem ao processo (NOGUEIRA, 2004).

A RLAM possui três extratores centrífugos, sendo que apenas dois operam com a configuração em paralelo (vide desenho abaixo). O terceiro permanece fora de operação, ou seja, desligado. Ele somente será acionado quando faltar algum dos outros dois equipamentos (MELO & NOGUEIRA, 2001).



**FIGURA 11** – Esquema da extração de aromáticos realizada na RLAM  
Fonte : Elaborado pela autora

Os extratores da unidade industrial de extração de aromáticos da RLAM estão há mais de 15 anos em operação (MELO&NOGUEIRA, 2001).

Em 2001, Melo e Nogueira, realizaram um estudo visando obter melhoria do processo de desaromatização da RLAM por aumento do número de estágios de equilíbrio. Nessa época, foi demonstrado que, em função das condições operacionais (RSO e temperatura) usadas e associadas aos valores de rendimento e de qualidade do óleo refinado, o número de estágios de equilíbrio de cada extrator centrífugo da RLAM estava próximo de 1 (MELO&NOGUEIRA, 2001).

#### 3.4.4.4 Método de extração por furfural

Furfural é o solvente utilizado na produção de óleos lubrificantes da Refinaria Duque de Caxias (REDUC), sendo um exemplo típico daquele que pode ser utilizado isoladamente na extração. Ele apresenta grande poder para solubilizar aromáticos existentes no óleo e uma elevada seletividade. Como é pequena a modificação do seu desempenho em função da temperatura, o mesmo é apropriado para o tratamento de óleo contendo parafina ou com alta viscosidade, sendo bastante flexível para processar vários tipos de óleos. Além disso, a toxicidade é menor que a do fenol, e o perigo durante seu manuseio é também pequeno. É igualmente fácil a operação de recuperação do mesmo, por ser relativamente baixo o seu ponto de



ebulição. Entretanto, por ser um composto de elevada reatividade, oxida-se e polimeriza-se facilmente e, em temperaturas superiores a 220 °C, é instável e decompõe-se. Ocorre também polimerização em temperatura abaixo de 220 °C, no equipamento de extração, o produto formado pela polimerização sai do sistema juntamente com o extrato (SEQUEIRA, 1994).

No processo de extração, para evitar a entrada de ar para dentro do sistema, em muitos casos utiliza-se uma torre de desaeração das cargas, sendo também o processo realizado em uma atmosfera de gás inerte. Mesmo que se efetue a operação com maior cuidado, não se pode evitar por completo, a polimerização e diz-se que a perda de solvente causada pelo produto formado na polimerização é de 0,3 kg/kL em relação ao óleo tratado (UMEKAWA, 1977).

Em ambiente ácido, onde há formação de aldeídos, ácidos orgânicos, etc., pela oxidação do furfural, aumentam as reações de polimerização. É utilizada a injeção de substâncias alcalinas (por exemplo, solução aquosa de carbonato de sódio) para manter o pH do solvente num determinado valor (4,5 - 6) e minimizar a perda do mesmo, além de evitar a corrosão do equipamento (por exemplo: linha de vapor do sistema de recuperação de solventes) (UMEKAWA, 1977).

A unidade de extração de furfural é constituída por sistemas de extração e recuperação de solventes. No passado utilizava-se na REDUC extração por coluna com recheio. A partir de meados de 1950, o equipamento mudou para a torre de discos rotativos (RDC). O RDC apresenta maior eficiência de extração e para se obter o mesmo desempenho, a altura e o volume da torre de extração podem ser menores, e em conseqüência, o custo de construção é menor com pequeno volume de líquido que permanece na torre. Há casos ainda em que se utiliza o sistema de extração centrífugo (Podbielniak) que apresenta pouco volume de líquido permanente (CALDAS, 1985).

É necessário definir adequadamente a temperatura de extração, a razão de solvente e o gradiente de temperatura para especificar o produto final quanto a suas propriedades, numa operação mais econômica. Em geral, a temperatura de extração é de 37,78 a 121 °C e a quantidade de solvente de 100 a 500 % em volume em referência a carga (SEQUEIRA, 1994).

#### 3.4.4.4 Método de extração com fenol

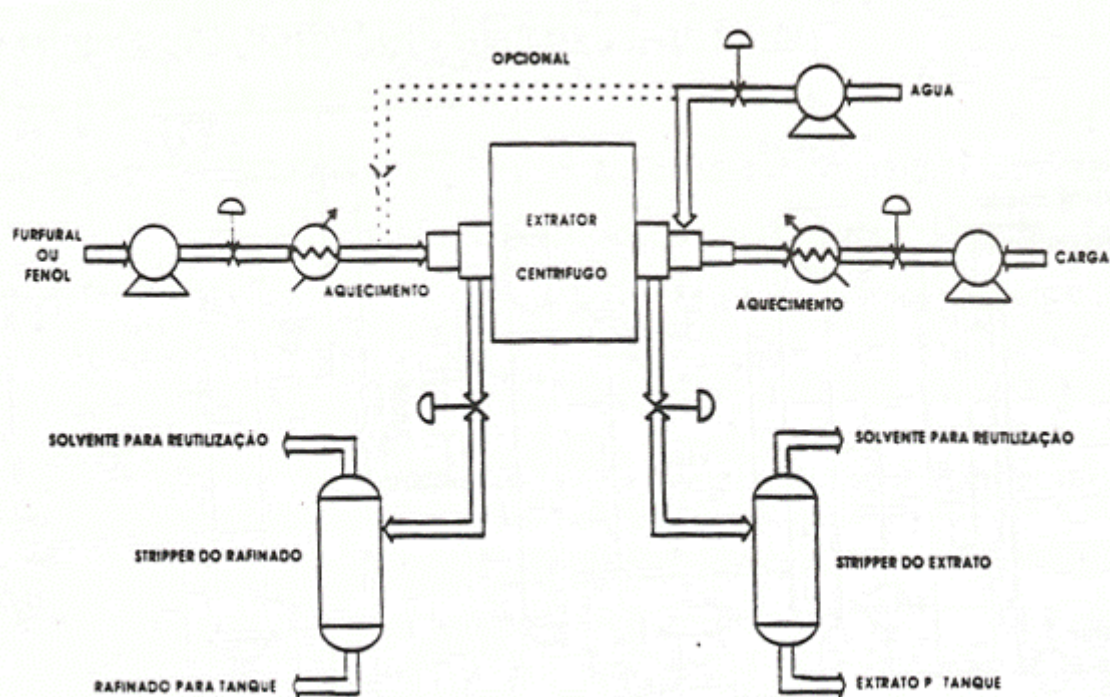
Em 1985, um estudo de comparação de solventes realizado no Centro de Pesquisa da Petrobrás, mostrou que o solvente furfural não é indicado para o processamento de cargas altamente parafínicas como as oriundas da RLAM, devido à sua baixa solubilidade nos óleos em referência. Essa alternativa requer condições muito severas de processamento (altas temperaturas e relações solvente-óleo) (NOGUEIRA et al, 1993).

A patente original descrevendo a utilização do fenol para a extração líquido-líquido é datada de julho de 1908. Foi seguida em 1922 pela patente Polonesa, e em 1926, pelas patentes Inglesa e Alemã. Em 1928, Stradford e colaboradores como a Imperial Oil Ltda., verificaram que esse processo, como descrito nas primeiras patentes, dava resultados muito pobres e em 1929, ele solicitou uma nova patente envolvendo o fenol anidro (CALDAS, 1985).

No Brasil, o processo de extração com fenol é empregado na produção de óleos básicos lubrificantes, na planta de lubrificantes da RLAM (Bahia). Nessa unidade, utiliza-se um extrator centrífugo e um diagrama típico de uma unidade desse estilo é apresentado na Figura 12.

O solvente fenol possui solubilidade e estabilidade superior ao furfural. Industrialmente é pequeno o número de unidades industriais que utilizam esse solvente em comparação com a extração por furfural. Isso ocorre devido a ele ser sólido na temperatura ambiente, ter elevada toxicidade e ser difícil a sua separação do refinado, em função de apresentar baixa densidade (UMEKAWA, 1977).

O fenol é mais adequado para a extração de cargas muito parafínicas, que exigem altas temperaturas da extração, como os óleos oriundos do petróleo baiano (SEQUEIRA, 1994).



**FIGURA 12** – Esquema para extração com furfural ou fenol de óleos lubrificantes usando extrator centrífugo

Fonte: Caldas (1985)

Devido à sua alta solubilidade, costuma-se efetuar uma injeção de água, para evitar a extração em excesso e melhorar a seletividade. Essa adição de água é feita na camada de extrato, da parte inferior da torre de extração, e desse modo consegue-se que o óleo separado do extrato, retorne para a torre, elevando-se a eficiência da extração (SEQUEIRA, 1994).

Nesse caso, os fatores operacionais são semelhantes aos da extração por furfural, sendo acrescido apenas o controle do volume de água a ser injetado. A água forma um azeótropo com uma parte do fenol, que é recuperado por ser um composto relativamente estável (UMEKAWA, 1977).

Quando se usa o fenol como solvente na extração de aromáticos, geralmente são utilizadas relações solvente-óleo variando de 0,5:1 a 5:1 e temperaturas de 37,78 a 106 °C (HARRISON, 1982). Na RLAM, o equipamento utilizado é o extrator centrífugo (Podbielniak), que apresenta pouco volume de líquido permanente.

A perda de solvente é de aproximadamente 0,3 kg/m<sup>3</sup> em relação ao óleo tratado. Alguns refinadores têm efetuado a extração com utilização do fenol para

fora do sistema, e dependendo do caso, um tratamento diferenciado das águas que contém fenol, em função do rigoroso regulamento de controle da poluição em todos os países (SEQUEIRA, 1994).

#### 3.4.4.5 Método de Extração com NMP

Muitas unidades de desaromatização a furfural e, principalmente as que utilizam fenol, devido à toxidez do solvente, foram convertidas para uso do N-metil-pirrolidona (NMP).

As principais razões citadas para essa conversão são: aumento significativo na capacidade de refino, redução no custo de energia, uso de crus de qualidade marginal, redução custos de manutenção, toxidez e perdas de solvente (SEQUEIRA, 1994).

Um estudo realizado em 1993 com os óleos destilados da RLAM (NOGUEIRA et al, 1993), que teve como objetivo a troca do solvente fenol, mostrou ser interessante essa substituição pelo NMP em função do seu uso impactar em:

1. Utilizar menores relações solvente-óleo e apresentar ganhos de rendimento de óleo refinado quando comparado ao processo com o fenol, mostrando vantagens econômicas no seu uso;
2. Quanto à qualidade de refinado, com o NMP são obtidos óleos com maiores teores de nitrogênio e os menores de compostos poliaromáticos quando comparado fenol, refletindo em desempenho semelhante do óleo no processo com o fenol.

Harrison (1982) apresentou os valores limites de concentração de produtos químicos na atmosfera, estabelecidos pela "AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS", que impactam na exposição dos trabalhadores na jornada de trabalho sem provocar efeito adverso. Foram 5 e 2 mg/kg, para o fenol e furfural, respectivamente. O NMP não possui valor limite fixado, porém tem sido recomendado pelo seu fabricante 200 mg/kg, baseado no poder de irritação dos olhos.

Os investimentos necessários para efetuar essa troca de solvente fenol por NMP são referentes a modificações na metalurgia de tubulações e equipamentos, na extratora e no sistema de recuperação do solvente (SEQUEIRA, 1994).

A PETROBRAS declinou dessa troca na época, em função do valor dos investimentos, do preço superior do solvente e pelas diferenças na qualidade do produto (maior teor de nitrogenados) (NOGUEIRA, 1993).

A Agência de Proteção ao Meio Ambiente do Estado da Califórnia, em 2005, através da Proposição 65, lista o NMP como produto com potencial de toxidez. (PROPOSITION 65, 2008).

Logo, a substituição do fenol pelo NMP, atualmente não se apresenta atrativa porque não elimina os problemas de qualidade do óleo básico, bem como não soluciona totalmente as questões de saúde ocupacional e meio ambiente, uma vez que a toxidez do NMP também está sendo avaliada.

#### 3.4.5 Hidroacabamento dos óleos

O processo denominado de hidroacabamento tem a função de melhorar a estabilidade e a cor dos óleos, através da hidrogenação de compostos aromáticos, sulfurados e oxigenados. Trata-se de um processo de hidrogenação catalítica realizado em condições operacionais brandas (baixa pressão e temperatura).

#### 3.5 Rota de hidrocessamento

O Hidroprocessamento é um processo de hidrogenação catalítica, através do qual frações de petróleo são hidrogenadas sob pressão e temperatura elevadas, em presença de catalisadores específicos, escolhidos em função do objetivo que se tem com essa etapa do refino.

Na indústria de refino, o Hidroprocessamento recebe diferentes denominações em função das reações predominantes e das condições operacionais empregadas (SILVA, 2007).

Exemplos de reações que ocorrem no hidrocessamento, associado ao seu objetivo, podem ser observados na Tabela 9 (ARAÚJO, 2008).


Nesse estudo, o hidrocessamento será utilizado com foco na redução do teor de aromáticos do óleo básico, ou seja, são desejadas as reações de conversão de aromáticos, denominadas de hidrodessaromatização (HDA). Desse modo, serão avaliadas as condições em que tais reações serão favorecidas, a fim de que sejam reproduzidas nos testes em planta-piloto.

**Tabela 9 – Tipos de reações de hidrogenação**

Sigla	Objetivo	Reação desejada	Efeitos
HDS	Hidrodessulfurização	$RCH_2SH + H_2 \Rightarrow RCH_3 + H_2S$	Melhoria da qualidade dos produtos quanto ao teor de enxofre (S) e corrosividade.
HO	Saturação das olefinas	compostos contendo $C=C + H_2 \Rightarrow CH-CH$	Melhoria da estabilidade do óleo
HDN	Hidrodensnitrogenação	compostos de N + $H_2 \Rightarrow NH_3$	Remoção dos compostos nitrogenados gerando melhoria da qualidade de produtos quanto à cor e à estabilidade à oxidação.
HDO	Hidrodessoxigenação	compostos de O + $H_2 \Rightarrow H_2O$	Remoção dos oxigenados. Pequena importância para esse estudo, em função da baixa concentração de compostos oxigenados comumente presentes no petróleo bruto e também nos diversos derivados de petróleo.
HDA*	Hidrodessaromatização	compostos contendo $C_6H_6 + 3H_2 \Rightarrow C_6H_{12}$	Saturação dos compostos aromáticos
HC	Hidroconversão	craqueamento (quebra) de moléculas	Transformam hidrocarbonetos de alta massa molar em hidrocarbonetos de baixa massa molar.
HDM	Hidrodemetalização	remoção de metais como níquel e vanádio	Proteção do catalisador com conseqüente redução do seu custo, devido maior tempo de vida útil.
HDW	Hidrodessparafinação	craqueamento seletivos de parafinas	Redução do ponto de fluidez do óleo
HIDW	Hidroisodessparafinação	isomerização de parafinas lineares em	Redução do ponto de fluidez do óleo

Importante ressaltar que as reações de saturação dos compostos aromáticos são as que possuem maior dificuldade para ocorrerem no hidrocessamento, conforme observado na ilustração abaixo:

Saturação de Olefinas > HDS > > HDN > Saturação de Aromáticos

  
 Aumento da dificuldade de ocorrer a reação

Verifica-se também, na representação acima, que as reações de saturação de olefinas são as mais fáceis de acontecer, sendo exotérmicas e rápidas e ocorrendo, desse modo, em baixas temperaturas (200 °C a 250 °C) (ARAÚJO, 2008).

Quanto à reversibilidade, pode-se dizer que as reações reversíveis são: HDA e HDN (temperaturas muito altas). As irreversíveis nas condições de operação usuais de operação do hidroprocessamento são as seguintes: HDS, HO, HC HDM e HDO.

Geralmente, os catalisadores que apresentam os melhores resultados para as reações de HDA, HDO e HDN são os de NiMo. Nas reações de HDS, os catalisadores bimetálicos de CoMo (sulfetos), suportados em  $\gamma$ -alumina, são os mais adequados. Para o HDW, é o catalisador de metal nobre suportados em zeólitas (SILVA, 2007).

No item 3.5.1, serão apresentadas maiores informações sobre essas reações.

Na Tabela 9, é possível verificar que o hidroprocessamento engloba diversos processos catalíticos de hidrogenação. Outra forma usada para interpretação do mesmo é dividido-lo em dois grandes grupos de processos, de acordo com a severidade das condições operacionais e do sistema catalítico: hidrotratamento (HDT) e hidrocraqueamento (HCC) (GRANGE E VANHAEREN, 1997; TOPSØE et al., 1996).

Nesses dois processos todas as reações apresentadas na Tabela 9, podem ocorrer. A diferença é a intensidade com que as mesmas se realizam, ou seja, no HCC, se trabalha com condições de temperaturas e pressões bem elevadas, quando comparadas ao HDT, sendo preferido para cargas que contenham grande quantidade de contaminantes, principalmente aromáticos.

São processos conhecidos desde antes de 1950, mas somente a partir de 1960 têm sido direcionadas para a produção de óleos básicos.

Na produção dos lubrificantes, por ser prioritária a remoção de componentes indesejáveis tais como aromáticos e outros compostos que reduz o índice de viscosidade, o hidroprocessamento está se tornando de grande importância porque converte esses contaminantes em compostos desejáveis e também em subprodutos de alto valor (SEQUEIRA, 1994).

Logo, as primeiras unidades de hidroprocessamento tinham o objetivo de substituição da etapa de desaromatização pelo hidrotratamento, onde as principais reações eram as de: saturação de aromáticos (HDA); dessulfurização (HDS) e desnitração (HDN) (KRAMER et al., 2001).

Com o objetivo de distinguir o papel do processo de hidrotratamento dentro da área de Hidroprocessamento, passamos a descrever alguns dos processos mais importantes de hidrogenação catalítica, destacando suas principais diferenças.

### 3.5.1 Hidrotratamento

O processo de hidrotratamento (HDT) tem como finalidade melhorar as propriedades da fração de petróleo, permitindo a sua utilização direta na produção de derivados ou em processos catalíticos subseqüentes. O produto da unidade tem essencialmente a mesma faixa de destilação da carga, embora possa existir a produção secundária de produtos mais leves por hidrocraqueamento (HENDERSON, 2007).

Na indústria de refino, de um modo geral, realiza-se o hidrotratamento de cargas basicamente por dois motivos (SILVA, 2007):

- (i) Adequar as características do produto à qualidade desejada;
- (ii) Proteger catalisadores de diversos processos, através do pré-tratamento da carga.

Diversas das reações mostradas na Tabela 9 podem ser consideradas durante o processo de HDT, dependendo da severidade da unidade, sendo destacadas:

- (i) Hidrogenação de compostos organo-sulfurados (hidrodessulfurização – HDS), organonitrogenados (hidrodesnitrogenação – HDN) e organo-oxigenados (hidrodesoxigenação – HDO), o que leva à geração dos hidrocarbonetos livres dos heteroátomos e à formação de  $H_2S$ ,  $NH_3$  e  $H_2O$ , respectivamente.
- (ii) Hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos em hidrocarbonetos cíclicos saturados (HDA), os quais são chamados de naftênicos.
- (iii) Hidrogenação de olefinas e diolefinas (HO), ou seja, saturação de hidrocarbonetos com duplas ligações simples e conjugadas, respectivamente.
- (iv) Hidrogenação de compostos hidrocarbonetos organo-metálicos com remoção dos metais, que ficam depositados no catalisador (SILVA, 2007).



Nessas condições, as reações de craqueamento são minimizadas, ocorrendo de forma apenas incipiente; ou seja, praticamente não há conversão de moléculas pesadas em moléculas leves. Dessa forma, as faixas de destilação dos produtos são praticamente as mesmas das cargas, com a remoção dos contaminantes e a saturação das moléculas, acarretando principalmente na redução da densidade dos produtos hidrotratados, quando comparados com a carga (GOMES, 2007, SILVA, 2007, TOPSØE et al., 1996).

A maioria das reações de HDT envolvem liberação de calor devido à saturação de aromáticos e de duplas ligações (ARAÚJO, 2008).

A severidade da unidade de hidrotratamento é função de três parâmetros: temperatura média de operação, pressão parcial de hidrogênio e velocidade espacial. Quanto maiores a temperatura e a pressão parcial de hidrogênio e quanto menor a velocidade espacial, maior será a severidade de operação. As restrições cinéticas determinam um limite inferior para a temperatura, enquanto que as restrições metalúrgicas, os danos ao catalisador e as limitações termodinâmicas das reações reversíveis de desidrogenação impõem um limite superior (SILVA, 2007).

Esse processo é aplicado em uma grande variedade de frações do petróleo, visando obter um produto mais adequado à finalidade a que se destina. Essas cargas incluem derivados leves como naftas, médios como querosene de aviação, gasóleos leves e lubrificantes, bem como pesados da faixa de gasóleos pesados e resíduos. Cada uma das reações envolvidas no processo está relacionada com alguma característica importante de especificação dos derivados (SILVA, 2007).

Os efeitos positivos na qualidade dos derivados são imensos. Os compostos organonitrogenados são causadores de instabilidade quanto à oxidação em derivados de petróleo, conduzindo à formação de borras durante a estocagem. As reduções dos teores de enxofre e de aromáticos, especialmente dos teores de poliaromáticos, são consideradas imprescindíveis na redução de emissões veiculares de  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$ . Alguns compostos sulfurados, além de serem fontes de poluição ambiental, também são causadores de corrosão (HYDROCARBON PUBLISHING COMPANY, 2000).

O hidrotratamento de óleos básicos visa sobretudo a redução de aromáticos e leva também à melhoria da qualidade em termos de índice de viscosidade, que

ocasiona boa estabilidade do mesmo. A diminuição da aromaticidade resulta em menores valores de densidade e de viscosidade no óleo, sendo que essa última propriedade é muito desejada atualmente, pois favorece a formulação de óleos acabados e está ligada também à redução do consumo dos combustíveis, ou seja, estão associadas à performance e eficiência do motor (LASTRES, 2004).

### 3.5.1.1 Reações de hidrotratamento

Para um melhor entendimento sobre a composição da carga do processo de Hidrotratamento (HDT), torna-se necessário apresentar as principais características das reações e entender como as mesmas acontecem.

Para reações irreversíveis as conversões dos reagentes podem, em princípio, aumentar até a conversão total em uma dada temperatura de reação. Isto não ocorre com as reações reversíveis, onde existe uma conversão máxima que pode ser atingida em cada condição de temperatura e pressão parcial de H<sub>2</sub> (HYDROCARBON PUBLISHING COMPANY, 2000).

Como observado no item 3.5, as reações de hidrogenação de aromáticos (HDA), foco principal desse estudo, são reversíveis. A conversão de equilíbrio depende da temperatura e da pressão parcial de H<sub>2</sub>. Sendo essas reações exotérmicas, o aumento da temperatura resulta em conversões de equilíbrio mais baixas. Por outro lado, o aumento da pressão parcial de H<sub>2</sub> favorece o aumento da conversão de equilíbrio (STANISLAUS E COOPER, 1994).

Sapre e Gates (1981) publicaram as constantes das taxas de reação pseudo-primeira ordem para hidrogenação de compostos aromáticos, tais como o benzeno, bifenil, naftaleno e 2-fenilnaftaleno a 325 °C e 75 bar, em catalisador de Co-Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as quais são  $2,8 \times 10^{-6}$ ,  $3,00 \times 10^{-6}$ ,  $5,78 \times 10^{-5}$  e  $7,04 \times 10^{-5}$  m<sup>3</sup>/(kg de catalisador.s), respectivamente. Observa-se que o naftaleno e os compostos de naftaleno substituídos são uma ordem de grandeza mais reativos do que o benzeno e os compostos de benzeno substituídos. Além disso, de acordo com o trabalho de Lapinas et al. (1991), a hidrogenação do anel naftalênico do fluorantreno é uma ordem de grandeza mais rápida do que a hidrogenação do anel de benzênico do fluoreno.

Girgis e Gates (1991) apresentaram um estudo sobre reatividade de diversos aromáticos (fenantreno, pireno e fluorantreno) na temperatura de 350 °C e pressão de 171 bar, usando catalisador de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Korre et al. (1995) avaliaram a hidrogenação de diversos compostos aromáticos (naftaleno, fenantreno, antraceno, pireno e criseno) na temperatura de 350 °C e pressão de 68 bar, usando catalisador de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para todos os aromáticos estudados, as seqüências de reações propostas indicam uma hidrogenação preferencial de fora para dentro, ou seja, com os anéis externos sendo os primeiros a serem convertidos em naftênicos.

Dentro da mesma classe de hidrocarbonetos, as diferenças encontradas nas taxas das reações, analisadas de forma relativa, sugerem uma forte dependência com as condições operacionais e com o tipo de catalisador utilizado (SILVA, 2007).

Quanto as outras reações, verifica-se que as de hidrogenação de olefinas e diolefinas (HO) são altamente exotérmicas, dessa forma quando o teor desses hidrocarbonetos na carga é alto, deve-se dar atenção especial ao controle de temperatura do reator.

As reações de Hidrodessulfurização (HDS) são exotérmicas e irreversíveis. Os compostos sulfurados como mercaptans, sulfetos e dissulfetos alifáticos são mais reativos do que os sulfetos aromáticos. Porém, existem grandes divergências entre os resultados encontrados pelos pesquisadores com relação à comparação da reatividade dos diversos compostos cíclicos, o que sugere uma forte dependência com as condições da reação, tais como: pressão, temperatura, concentração de reagentes, hidrogênio e presença de prováveis compostos inibidores da reação, como o sulfeto de hidrogênio (SILVA, 2007).

As reações de Hidrodesoxigenação (HDO) são exotérmicas e irreversíveis. Apenas as etapas de hidrogenação dos anéis insaturados dos compostos organo-oxigenados são reversíveis. Os compostos oxigenados são relativamente fáceis de serem hidrodesoxigenados, porém essas reações não são muito estudadas porque os teores de oxigênio nos petróleos convencionais são baixos, exceção pode ser feita aos petróleos nacionais.

As reações de hidrodesnitrogenação (HDN) também são exotérmicas e irreversíveis. As características das reações de HDN implicam que a posição do

equilíbrio da reação de hidrogenação pode afetar a taxa de remoção de nitrogênio, assim um equilíbrio de hidrogenação desfavorável resultaria em mais baixas quantidades de compostos nitrogenados hidrogenados que sofreriam hidrogenólise. Dessa forma, a prática comum é usar pressões parciais de hidrogênio mais elevadas para se obter taxas mais altas de HDN (SILVA, 2007).

Em relação aos catalisadores, os mais utilizados nos processos de HDT são os sulfetos mistos de um metal do grupo VIB (Mo ou W) e um metal do grupo VIII (Co ou Ni), sendo as combinações mais comuns Co-Mo, Ni-Mo e Ni-W. O suporte mais empregado é a  $\gamma$ -alumina e freqüentemente são adicionados promotores para melhorar o seu desempenho, sendo os mais comuns sílica e fósforo. De uma maneira geral, os catalisadores de Co-Mo normalmente apresentam maior atividade para HDS, ao passo que os de Ni-Mo e Ni-W são mais seletivos para HDN e HDA (SILVA, 2007).

### 3.5.2 Hidrocraqueamento

O hidrocraqueamento (HCC) é um processo que necessita de condições operacionais bastante severas, geralmente ocorrendo em temperaturas superiores a 400 °C (HYDROCARBON PUBLISHING COMPANY, 2000). O objetivo principal é produzir frações mais leves do que a carga através de reações de craqueamento, que envolvem a quebra da estrutura da cadeia carbônica das moléculas. A vantagem adicional do HCC em relação a outros processos de craqueamento, como o craqueamento térmico ou catalítico em leito fluidizado decorre da adição de hidrogênio. Dessa forma, os produtos gerados possuem uma elevada relação hidrogênio/carbono, responsável por uma melhoria na qualidade, até mesmo na fração residual não convertida. Dentro do grupo denominado de hidrocraqueamento, pode ser realizada uma subdivisão em termos da severidade das condições operacionais e do grau de conversão desejado. Em geral, o hidrocraqueamento (HCC) opera com severidades mais altas e visa a converter grande parte (em alguns casos, até a totalidade) das moléculas pesadas em produtos mais leves, tais como nafta, querosene de aviação, óleo diesel e na produção de óleos lubrificantes de alta qualidade (PACHECO, 2008). Em função desse processo reduzir a carga em frações mais leves, e eventualmente melhorar a qualidade da fração não convertida, é utilizado preferencialmente no processamento de petróleos pesados.

Esse processo envolve a utilização de catalisadores bifuncionais com sítios metálicos e ácidos, onde os sítios ácidos catalisam as reações de craqueamento, isomerização e desalquilação, enquanto que os sítios metálicos promovem as reações de desidrogenação, hidrogenação e hidrogenólise. As reações de hidrocrackeamento ocorrem em temperaturas muito mais altas que as de hidrotratamento (>400 °C) e na presença de catalisadores especiais contendo sítios ácidos, à base de sílica-alumina ou de zeólitas (ARAÚJO, 2008).

O hidrocrackeamento (HCC) por ser projetado para operar em condições de elevada pressão (~20 Mpa) e temperatura, é um processo muito flexível podendo processar também cargas como Gasóleos de Vácuo, Óleo Leve de Reciclo, Gasóleo Pesado de Coque, Óleo Desasfaltado ou suas misturas, apresentando altos ou baixos índices de viscosidade (IV), o que proporciona uma maior flexibilidade no que se refere a qualidade da matéria - prima (petróleo) (HENDERSON, 2007).

Na etapa de hidrocrackeamento, ocorre a saturação de aromáticos, além das reações de dessulfurização, desnitração, deciclicação de naftênicos e craqueamento propriamente dito (quebra das moléculas de alto massa molar em moléculas menores de alto valor comercial). O gasóleo não convertido nessa etapa (UCO – Unconverted Oil) possui maior valor comercial quando comparado a um gasóleo convencional e normalmente é utilizado como carga na produção de lubrificantes de alto desempenho ou também como carga na fabricação de produtos petroquímicos (SEQUEIRA, 1994).

Freitas (2003) apresentou dados de unidades de HCC para produção de lubrificantes a partir de processamento de petróleos pesados utilizando pressões no reator da ordem de 19,6 MPa (200 kgf/cm<sup>2</sup>).

#### 3.5.2.1 Reações de hidrocrackeamento

No hidrocrackeamento de aromáticos, as reações que ocorrem nas condições de hidrocrackeamento podem ser resumidas como: saturação parcial ou completa dos anéis aromáticos, transferência de grupo alquil (transalquilação), isomerização, ciclização e desalquilação. A extensão da saturação sofrida pelos aromáticos depende do equilíbrio hidrogenação-desidrogenação, o que reflete as condições operacionais. A atividade extremamente alta exibida pelos catalisadores comerciais zeolíticos permite trabalhar sob condições operacionais apropriadas a uma

saturação profunda dos aromáticos (HYDROCARBON PUBLISHING COMPANY, 2000).

A abertura de anel naftênico em hidrocraqueamento resulta de múltiplos eventos. O hidrocraqueamento de compostos naftênicos é realizado através de uma série de reações de isomerização, abertura de anel e desalquilação (HYDROCARBON PUBLISHING COMPANY, 2000).

### 3.5.3 Hidroisomerização

A isomerização consiste no deslocamento de um íon hidreto ( $H^+$ ) ou de um grupamento ( $CH_3^+$ ) para outro carbono na molécula, próxima do ponto de ocorrência da carga positiva. A tendência é de transformação de íons carbênios primários em secundários ou terciários. Desde que a formação do íon carbênio terciário mais estável é favorecida, as taxas de reação de hidrocraqueamento são muito maiores para componentes cíclicos na carga positiva, onde o íon carbênio pode ser formado diretamente por desidrogenação no sítio metálico. Por outro lado, os normais parafínicos necessitam passar por rearranjos ou isomerização, a fim de alcançar uma condição mais estável do íon carbênio. Daí, o processo de hidrocraqueamento tenderá a formar um produto de hidrocraqueamento não convertido mais concentrado em compostos parafínicos, em relação à composição da carga, em outras palavras, quando a conversão aumenta, todos os produtos de HCC tornam-se mais parafínicos e menos aromáticos e naftênicos (HYDROCARBON PUBLISHING COMPANY, 2000).

As reações de isomerização de parafínicos e naftênicos são reversíveis e a quantidade de isômeros formados decresce com o aumento da temperatura. DUFRESNE et al. (1987) ressaltam que a seletividade é alta na faixa de temperatura mais baixa (150 a 300 °C), o que tem conseqüências importantes no processo de isomerização. Entretanto, a seletividade é menos significativa na região de temperatura de operação de 350 a 450 °C.

Durante o processamento de gasóleos pesados de destilação a vácuo, as reações preferenciais no processo de hidrocraqueamento severo são as de profunda saturação de aromáticos, desalquilação, abertura de anéis cíclicos e hidrocraqueamento de parafínicos. Por outro lado, no processo de hidrocraqueamento brando, as reações de saturação parcial de aromáticos e

desalquilação são mais importantes. A desalquilação de cadeias laterais em compostos naftênicos e aromáticos, bem como, a reação de abertura de anéis de polinaftênicos são as mais rápidas do HCC. Stork (1997) destaca que os poliaromáticos são convertidos preferencialmente em relação aos polinaftênicos, que, por sua vez, são mais reativos do que os parafínicos (SILVA, 2007).

Os processos de desparafinação a solvente têm sido substituídos pela hidrodesparafinação (HDW), onde parafínicos lineares são seletivamente hidrocraqueadas em leito catalítico especial. A hidrodesparafinação evoluiu para a hidroisomerização de parafínicos com a vantagem de produzir básicos com índices de viscosidade mais elevados (ARAÚJO, 2004).

A hidroisodesparafinação, em substituição à desparafinação à solvente, tem se tornado uma alternativa bastante efetiva e difundida no mundo, e diferentemente da desparafinação convencional (solvente), que separa fisicamente os cristais de parafinas, a hidroisodesparafinação transforma as moléculas parafínicas em parafinas ramificadas de baixo ponto de fluidez, contribuindo para o aumento do rendimento de lubrificantes (HENDERSON, 2007).

O hidrocraqueamento de petróleos pesados, associado ao processo de hidroisodesparafinação ou hidroisomerização de parafínicos (HIDW – Hidroisodewaxing), permite não só a produção de óleos básicos do grupo II, como também do grupo III de elevado índice de viscosidade e baixo ponto de fluidez com desempenho semelhantes aos dos óleos de base sintética (ONG, 2008).

Na Tabela 10, abaixo, é apresentada uma comparação das reações mais importantes requeridas nos processos de HDT e HCC para a produção de óleos lubrificantes. Os objetivos do tipo de processo estão associados diretamente com o tipo de carga processada.

**Tabela 10** - Produção de lubrificantes em unidades de hidrorrefino x reações mais importantes

Processo	HDS	HDN	HDA	HO	HC	HDM
HDT	x	x	x	x		x
HCC	x	x	x	x	x	x

Cabe ressaltar que a natureza da carga influencia diretamente as condições operacionais da unidade. Características tais como faixa de destilação e constituição em termos de olefinas, compostos de enxofre, compostos de nitrogênio, aromáticos mononucleares, aromáticos polinucleares e metais, são determinantes na escolha do catalisador mais adequado e das condições operacionais que devem ser empregadas para se atingir a qualidade desejada dos produtos (SILVA, 2007).

### 3.6 Processo GTL

A tecnologia GTL (“gas to liquid”) possibilita a conversão do gás natural para produtos de alto grau de purificação como combustíveis de aviação, óleo diesel, parafinas, óleos básicos, nafta, olefinas e álcoois. A importância dessa tecnologia está na possibilidade de conversão do gás natural, que é encontrado em abundância no mundo, em produtos de maior valor agregado (GLENN, 2001).

A tecnologia é baseada na reação de síntese de “Fischer-Tropsch”. Em 1923 os alemães Franz Fischer e Hans Tropsch inventaram um processo para conversão do gás de síntese (hidrogênio e monóxido de carbono) em hidrocarbonetos. Durante a Segunda Guerra Mundial, alemães e japoneses utilizaram-na para gerar combustíveis que substituíssem os produtos de petróleo indisponíveis. Procedimento idêntico foi adotado pela África do Sul, quando o Reino Unido impôs severas restrições à exportação de óleo para aquele país, em represália ao regime do “apartheid” (GLENN, 2001).

Posteriormente, duas grandes companhias de petróleo se associaram, Sasol e Chevron, visando a aproveitar a enorme quantidade de gás produzida na Nigéria, que era degradada e queimada em “flare” (ERASMUS & NIEROP, 2001).

Catar e Austrália são os países considerados como centros de referência da tecnologia GTL, porque as grandes companhias de exploração de petróleo como a Texaco e a Shell se instalaram nessas localidades, devido à presença de reservas de gás natural (FERREIRA, BOMTEMPO & ALMEIDA, 2002).

Os processos de conversão de gás natural em produtos líquidos podem ser classificados em duas diferentes tecnologias (FERREIRA, BOMTEMPO e ALMEIDA, 2002): conversão direta do gás, ou conversão através do gás de síntese (“Syngas”).



Conversão Direta (FERREIRA, BOMTEMPO e ALMEIDA, 2002) - Utiliza catalisadores específicos para transformar quimicamente a molécula do metano, o principal constituinte do gás natural, em substâncias de cadeia mais complexa. Requer elevada energia de ativação, em razão da elevada estabilidade da molécula de metano. Apesar de não apresentar o custo associado à produção do gás de síntese, esta tecnologia ainda vem se mostrando economicamente inviável e de difícil controle.

Conversão através do Gás de Síntese (FERREIRA, BOMTEMPO e ALMEIDA, 2002) - Caracteriza-se por apresentar uma etapa preliminar de transformação do gás natural em gás de síntese (monóxido de carbono e hidrogênio). Duas rotas podem ser desenvolvidas nesta etapa: reforma a vapor ou oxidação parcial do gás natural. Atualmente um novo processo vem sendo estudado: a reforma por membrana catalítica.

Os óleos básicos gerados por essa tecnologia são de excelente qualidade, pois são constituídos apenas de hidrocarbonetos parafínicos e seus isômeros, isentos de compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e de contaminantes metálicos. Tais básicos de alto valor comercial, enquadrados nas especificações da API como óleos do grupo III, apresentam índice de viscosidade superior a 140 e teor de saturados maior ou igual a 99 %, e concorrem no mercado com a polialfaolefina (PAO) em diversas aplicações (GLENN, 2001).

### 3.7 Re-refino

O processo de re-refino normalmente leva à produção de óleos básicos do grupo II, utilizando como matéria-prima o óleo usado e um esquema de processamento incluindo as seguintes etapas: Pré-flash, Desasfaltação Térmica e Hidrotratamento em dois estágios. Quando se emprega essa rota, a qualidade dos óleos obtidos pode ser comparada à dos básicos obtidos num 1º refino (no caso do Brasil, o 1º refino equivale a rota solvente) (nesse caso os óleos básicos apresentam índices de viscosidade variando de 100 a 117). Por outro lado os custos de energia do re-refino, são considerados menores, quando comparados aos custos do 1º refino, e a maioria dos óleos produzidos encontra-se em consonância com os requisitos de toxidez e ambientais (FONTES, 2007).

Verifica-se que a rota de hidroprocessamento vem crescendo como uma alternativa tecnológica para o parque de refino e que, de maneira simplificada, pode ser dividida entre dois grandes processos, o hidrotreatamento (HDT) e o hidrocrackeamento (HCC).

A diferença entre eles está no seu grau de severidade, ou seja, o HCC utiliza maiores valores de temperatura e pressão do que o HDT, e é preferencialmente aplicado quando se utiliza cargas de difícil processamento, ou seja, oriundas de petróleos pesados.

Outra rota tecnológica, que atualmente encontra-se em destaque para a produção de óleos básicos é o GTL, que utiliza como matéria-prima o gás natural.

O re-refino dos óleos usados, é uma alternativa para produção de óleos básicos de boa qualidade, além de estar alinhada com a manutenção da qualidade do meio ambiente.

### 3.8 Tendências mundiais

Os crescentes avanços da indústria automobilística, juntamente com as legislações ambientais cada vez mais restritivas, vêm requerendo a utilização de óleos lubrificantes de mais alto desempenho. A evolução das especificações para óleos de motor exige, cada vez mais, o uso de básicos de menor viscosidade (redução do consumo de combustível), baixa volatilidade (redução do consumo de óleo) e melhor estabilidade térmica e à oxidação (extensão do período de troca) (CRICHTON, 2003).

Para formulação de lubrificantes de baixas viscosidade e volatilidade, torna-se necessário utilizar básicos de alta parafinicidade e elevado índice de viscosidade. Normalmente os básicos que possuem essas características são as polialfaolefinas e óleos minerais obtidos por hidrorrefino, que não só permite obter básicos minerais do Grupo II, com índice de viscosidade entre 95 e 105, como também óleos não convencionais do Grupo III, com índice de viscosidade na faixa de 120 a 140 ou acima (SWIFT & COX, 2003).

A produção de óleos básicos do grupo I está em declínio nos Estados Unidos. Observa-se que, desde 1990, a produção e utilização de óleos do Grupo II vêm crescendo em detrimento dos básicos do Grupo I. Em 2003, o mercado americano

contribuiu com 24 % da produção mundial de óleos básicos, sendo cerca de 52 % de óleos dos Grupos II e III (ICIS-LOR, 2004).

As publicações internacionais cada vez mais ressaltam o desenvolvimento e lançamento no mercado de óleos básicos minerais de altíssimos índices de viscosidade, tal como XHVI (Extra High Viscosity Index) ou UHVI (Ultra High Viscosity Index), pertencem ao grupo III, sendo também denominados óleos básicos não convencionais, de alto valor comercial e excelente desempenho, principalmente na Europa. São obtidos pelos processos de hidrodessparafinação (HDW), GTL ou pelo hidrocessamento bastante severo. Tais produtos podem substituir os óleos sintéticos em aplicações como óleos de motor (ciclos diesel e Otto), óleos de transmissão automática, óleos de engrenagem e óleos industriais (hidráulicos e outros), com vantagem econômica (TAKAMURA, 2005).

Na Europa, desde 1970, um número crescente de refinadores vem obtendo óleos do Grupo III a partir de hidrotreamento e hidrocraqueamento de gasóleos e/ou hidroisomerização de parafínicos, havendo, no final de 2000, dez companhias produzindo cerca de 415.000 t/ano de básicos do Grupo III (VHVI). A produção antecipada de óleos de Grupo III na Europa levou as companhias a não investirem na produção de óleos do Grupo II, uma vez que a oferta equilibrada de óleos dos Grupos I e III torna possível obter por mistura óleos equivalentes aos de Grupo II, que representam 6 % da produção e 8 % da demanda de óleos básicos do leste europeu (ICIS-LOR, 2004).

Na Ásia, em meados da década de 90, algumas companhias japonesas, começaram a produzir óleos básicos dos Grupos II e III, sendo a produção consumida na região da Ásia/Pacífico e alguma quantidade exportada para a Europa, Oriente Médio e África (ICIS-LOR, 2004).

Em 2004, o evento DA ICIS-LOR – “The 8th World Base Oils Conference” – em LONDRES- discutiu aspectos atuais inerentes à qualidade, processos de produção e mercado global de óleos lubrificantes básicos e acabados, bem como as tendências futuras de cada um desses segmentos.

Pode-se resumir o seguinte cenário nesta área:

- Novas regras estabelecidas principalmente por organismos governamentais, seguidos pelo avanço da indústria automobilística,

obrigam as companhias de petróleo e de aditivos, a realizarem investimentos, para atenderem aos novos requisitos de qualidade, desempenho e de adequação a leis ambientais dos seus produtos (ANWAR et al, 2000).

- Para atendimento a estes requisitos, são necessárias alterações na qualidade dos óleos lubrificantes, demandando cada vez mais a utilização de óleos básicos de menor viscosidade, maior índice de viscosidade, menor volatilidade (Noack), melhor performance em baixas temperaturas (menor CCS), menores teores de enxofre, nitrogênio e melhor estabilidade à oxidação. Os óleos básicos dos grupos II e III, apresentam esse desempenho e normalmente são obtidos por hidrorrefino seguido de uma desparafinação catalítica ou hidroisomerização (BILLON ; FRANCK; PERIES, 1975).
- Quanto aos aditivos, vem-se exigindo redução nos teores de fósforo, enxofre e cinzas, ocasionando impactos diretos ou restrições na utilização de inibidores de oxidação, detergentes, e de agentes anti-desgaste. Existe também pressão para redução ou eliminação de outros elementos, tais como, molibdênio, cobre e boro (CRICHTON,2003).

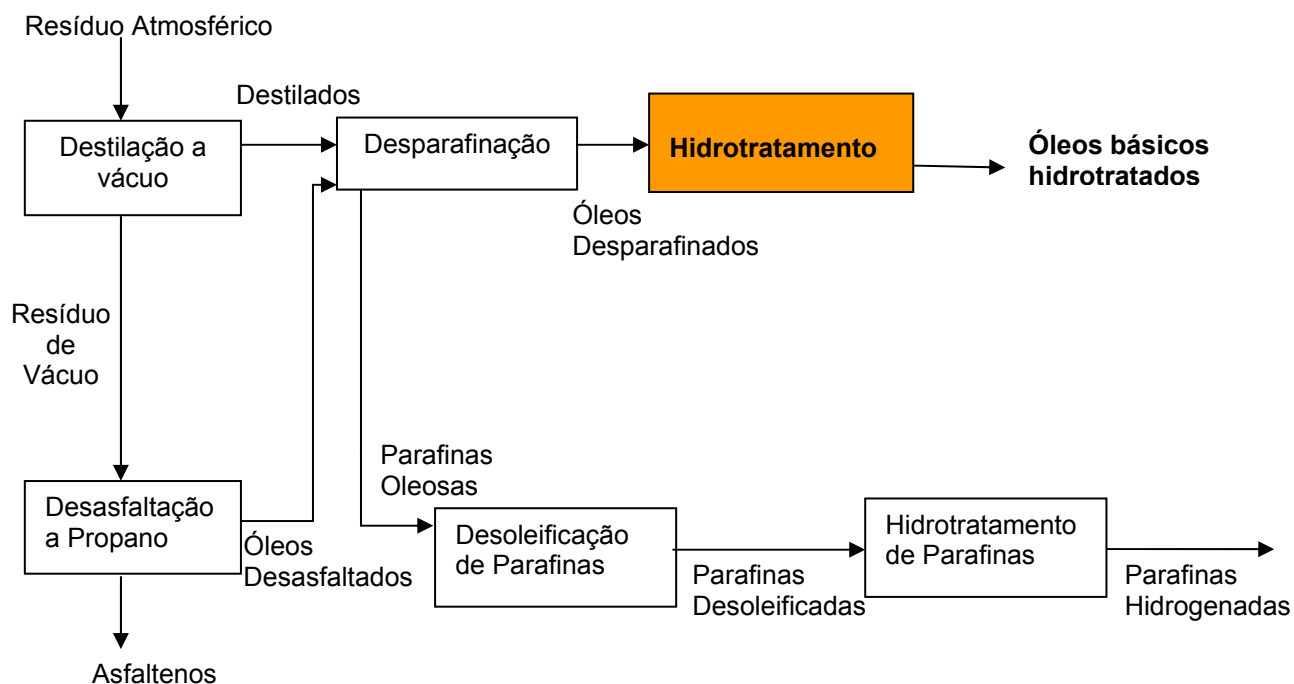
Face ao cenário atual (especificações de óleo de motor mais restritas e legislações ambientais mais rigorosas) verifica-se que é muito importante obter possíveis alternativas de processos a extração com fenol e também uma abordagem a ser adotada para garantia de bons resultados no segmento de óleos lubrificantes da RLAM (posicionamento estratégico, qualidade e quantidade).

### 3.9 Proposição do novo esquema de produção óleos básicos na RLAM

No esquema abaixo, Figura 13, é apresentada a proposta da substituição da etapa de extração líquido-líquido de aromáticos pelo hidrotreatamento, objetivo desse estudo. Essa rota é denominada de rota mista por ainda haver uso de solvente no processo de desparafinação.

No novo esquema também está prevista a retirada da unidade de hidroacabamento da seqüência de processos de produção do óleo básico no conjunto de lubrificantes da RLAM. Como observado no item 3.5.1, no HDT ocorrem

tanto reações de redução dos compostos aromáticos, bem como as de remoção de contaminantes, tais como compostos nitrogenados, sulfurados e oxigenados. Estas últimas conferem melhora na cor e na estabilidade do óleo, não sendo portanto necessária a etapa de hidroacabamento do mesmo.



**Figura 13** - Esquema proposto de produção óleos básicos  
Fonte : Elaborado pela autora

Os consumos adicionais de utilidades (água, vapor, energia elétrica) da nova unidade de HDT poderão ser supridos pela parada de duas unidades existente, extração de aromáticos e hidroacabamento do óleo, reduzindo o custo do investimento desse projeto.

Para a RLAM, baseado nas citações de POWERS et al (1994), a produção de lubrificantes por essa rota deverá ter como benefício também uma maior flexibilidade no processamento de diferentes tipos de cargas, além da saturação de muitos dos aromáticos presentes na carga, sendo convertidos em naftênicos, e da grande redução do teor de enxofre e nitrogênio dos óleos.

Outra grande vantagem da implantação da rota de hidrocessamento para produção de lubrificantes na RLAM, em detrimento da rota solvente, é a não geração do extrato aromático, uma vez que o mesmo é convertido pelas reações de hidrogenação, acarretando aumento da produção de óleos lubrificantes.

O hidroprocessamento teve sua grande expansão a partir da década de 90 e está se tornando a mais importante rota de produção de óleos básicos no mundo, possuindo atualmente só nos Estados Unidos uma participação de aproximadamente 70 % (SBA, 2008).

### 3.10 Análise das variáveis operacionais do processo de hidrotratamento

Na substituição da etapa de extração de aromáticos por hidrogenação, podem ser relacionados os objetivos a serem atingidos para o produto obtido no processo:

- redução dos compostos aromáticos para valores menores que 10% em massa, com conseqüente aumento de teor de saturados e do índice de viscosidade;
- maximizar a quantidade de produto obtido em relação a carga processada (rendimento), diminuindo o nível de craqueamento que porventura possa ocorrer no processo de hidrogenação. A comparação da faixa de destilação do produto com a carga, será o indicador de nível de craqueamento do processo, ou seja quanto mais baixos forem os pontos iniciais de ebulição, menor será o rendimento do óleo básico.

Desse modo, o desempenho do processo será avaliado em termos dessas variáveis: redução do percentual do teor de aromáticos e rendimento.

No item 3.5, foram apresentados os tipos de hidroprocessamento usados para a produção de lubrificantes. Baseado nas reações de redução de aromáticos, verifica-se que as mesmas ocorrem tanto no Hidrotratamento como no Hidrocraqueamento, sendo que a diferença entre esses processos está na severidade das condições operacionais e conseqüentemente no nível de craqueamento do produto. No item 3.5.1, observa-se que, por definição, o produto da unidade de Hidrotratamento tem essencialmente a mesma faixa de destilação da carga, embora possa existir a produção secundária de produtos mais leves por Hidrocraqueamento.

Em função de ser utilizada matéria-prima oriunda de petróleo leve (36,5 °API) e não desejar produzir frações mais leves do que a carga, para não diminuir o rendimento do óleo, esse estudo será direcionado para o processo de Hidrotratamento.

No Hidrotratamento ocorrem várias reações conforme apresentadas na seção 3.5.1.1, e como o foco principal do nosso processo é reduzir aromáticos, serão abordadas, nos parágrafos seguintes, as reações de hidrogenação de aromáticos (HDA). Essas reações são lentas e ocorrem ao longo de todo o leito catalítico, um bom desempenho é obtido nas seguintes condições:

- Pressão parcial de Hidrogênio - um valor elevado é importante para evitar a reversibilidade dessa reação;
- Temperatura – um elevado valor da temperatura acompanhado de pressão alta são importantes para garantir a conversão desejada e para evitar a formação de compostos aromáticos por deshidrogenação de anéis naftênicos;
- Velocidade espacial (VE) – um valor baixo é desejável para maximizar a conversão, assim sendo, baixa vazão de carga deve ser empregada.

É importante ressaltar que as reações de hidrogenação dos hidrocarbonetos aromáticos (HDA) consistem na saturação parcial ou total dos anéis aromáticos na presença de hidrogênio. Com os catalisadores comumente em uso (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) são necessárias pressões parciais muito elevadas (acima de 9 kPa ou 90 kgf/cm<sup>2</sup>) e altas temperaturas (330 °C – 380 °C) a fim de favorecer as reações diretas de hidrogenação. A otimização de tal processo não pode prescindir de um conhecimento dos aspectos termodinâmicos e cinéticos que governam o sistema e das reatividades das diversas classes de compostos (ARAÚJO, 2008).

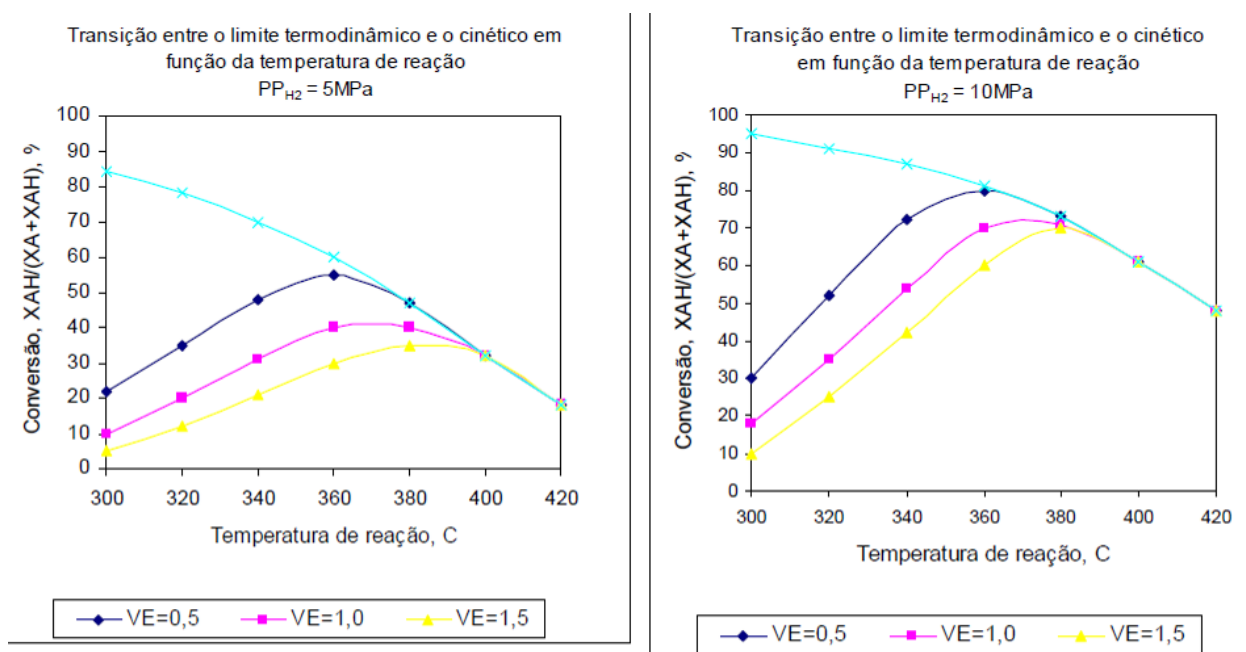
Conforme ilustrado na Figura 14, com dados de teores de aromáticos totais obtidos em uma unidade de hidrogenação industrial para uma carga real, observa-se que:

- existe um valor máximo para a conversão de aromáticos em hidrocarbonetos saturados numa faixa de temperatura;
- esse máximo (limiar) define a passagem do controle cinético ao controle termodinâmico da reação;

- abaixo desse limiar (baixa temperatura), a hidrogenação é controlada pela cinética (velocidade da reação), ou seja, aumentando-se a temperatura, aumenta-se a conversão de aromáticos;
- acima desse limiar (alta temperatura), o efeito do equilíbrio é dominante, ou seja, a conversão dos hidrocarbonetos aromáticos apresenta um avanço máximo;
- o limiar de temperatura varia ao se variar a vazão (tempo de residência) e a pressão parcial de hidrogênio.

Em particular, com o aumento da pressão parcial, o limite entre controle cinético e controle do equilíbrio se desloca para temperaturas mais elevadas e aumenta progressivamente a conversão que se obtém, porque esta medida desloca o equilíbrio da reação em direção aos produtos.

A redução da velocidade espacial, por outro lado, favorece o equilíbrio e aproxima a conversão obtida do limite termodinâmico



**Figura 14** -Influência da temperatura, velocidade espacial e pressão parcial de hidrogênio sobre a conversão de aromáticos totais

Fonte: Araújo (2008)

Legenda: Unidade da VE =  $1h^{-1}$

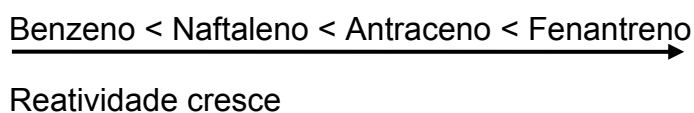
O uso da cromatografia em fase líquida (HPLC) ou da cromatografia supercrítica em fase fluida (SFC) permite subdividir os compostos aromáticos em



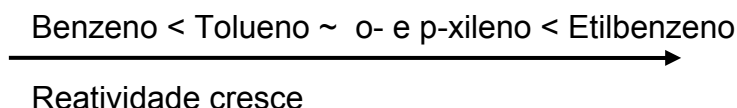
quatro (4) grupos principais: monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos e poliaromáticos (4 ou mais anéis).

A reatividade dos hidrocarbonetos aromáticos depende fundamentalmente do número de anéis dos quais é constituída a molécula e de seu grau de condensação. Em particular, quanto maior é o número de anéis aromáticos condensados, maior a reatividade do composto (GIRGIS AND GATES, 1991).

Em resumo, no caso dos compostos aromáticos, a reatividade cresce com o aumento do número de anéis. O benzeno é o aromático mais resistente à hidrogenação (saturação) (GIRGIS AND GATES, 1991).



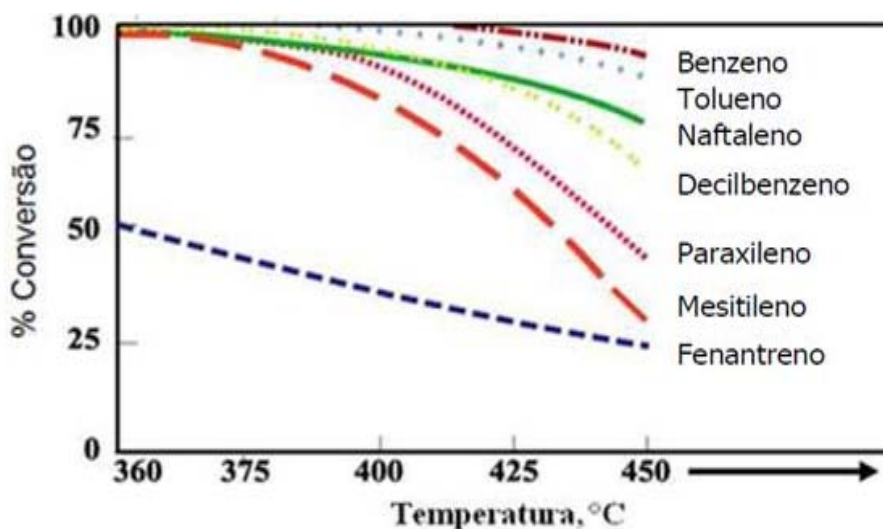
A reatividade dos aromáticos melhora com a adição de substituintes, em função do deslocamento da nuvem eletrônica sobre o anel aromático.



A conversão dos compostos poliaromáticos não requer temperaturas muito elevadas no interior do reator (320 °C), mas a hidrogenação dos monoaromáticos é muito escassa (lenta) com os catalisadores comerciais comuns, se não forem adotadas temperaturas superiores a 350 °C e velocidade espacial muito baixa (<1 h<sup>-1</sup>). Esta se apresenta como um processo limitante na hidrogenação dos hidrocarbonetos aromáticos (ARAÚJO, 2008).

A Figura 14 mostra a influência da temperatura sobre as constantes de equilíbrios de vários hidrocarbonetos aromáticos contendo de 1 a 4 anéis (DUFRESNE et al, 1987). A conversão é definida como a percentagem volumétrica de aromáticos da carga que é convertida a hidrocarbonetos saturados.

Conforme citado anteriormente, podemos observar nessa Figura, que são conseguidas as maiores taxas de conversão para os compostos aromáticos que contém grande número de anéis (ex.: fenantreno, mesitileno e paraxileno). Para os compostos como o benzeno (1 anel) e o tolueno (2 anéis), com poucos anéis, essa taxa é significativamente reduzida e pouco influenciada pela temperatura.



**Figura 15** - Equilíbrio termodinâmico da hidrogenação de aromáticos para uma pressão parcial de hidrogênio de 10 MPa (100 kgf/cm<sup>2</sup>) e diferentes temperaturas (DUFRESNE et al, 1987).

Fonte: Araújo (2008)

No hidrotratamento, também podem existir a produção secundária de produtos mais leves por hidrocraqueamento.

O hidrocraqueamento convencional de aromáticos polinucleares produz hidrocarbonetos cíclicos de mais baixa massa molar com pequenas quantidades de parafínicos. Moléculas condensadas contidas nos gasóleos pesados são parcialmente hidrocraqueadas na superfície externa do catalisador, levando à formação de hidrocarbonetos de menor massa molar (HYDROCARBON PUBLISHING COMPANY, 2000).

As reações de grupos alquil ligados aos anéis aromáticos dependem fundamentalmente do tamanho da sua cadeia. Aromáticos contendo grupo metil ou etil são saturados parcialmente ou completamente aos compostos naftênicos, sendo que a desalquilação pode suceder-se em pequena extensão. Entretanto, cadeias

laterais contendo grupos  $C_3^+$  sofrem desalquilação e esses compostos aparecem no produto como hidrocarbonetos alifáticos saturados. Por exemplo, o composto tetrametil-benzeno e moléculas substituídas similares passam por desalquilação, na qual o grupo alquil é removido do anel cíclico e eliminado na forma de isobutano, embora pouca ou nenhuma abertura de anel possa ocorrer (HYDROCARBON PUBLISHING COMPANY, 2000).

Aromáticos e naftênicos com cadeias mais longas também sofrem desalquilação, porém, nesse caso, produtos de reações de ciclização são encontrados em quantidades consideráveis. Esse fenômeno é bem conhecido e foi publicado por Sullivan et al. (1964).

Korre et al. (1997) sugerem um mecanismo em série para o hidrocraqueamento de aromáticos, que começa com a hidrogenação de um anel aromático, seguida de isomerização do grupo ciclohexil da molécula para metil-ciclopentil, com posterior abertura do anel, podendo, finalmente, ocorrer a desalquilação. A taxa de desalquilação cresce com o aumento do comprimento da cadeia do grupo alquil substituinte, sendo que a completa desalquilação é favorecida.

Segundo Korre et al. (1997), a reatividade de hidrogenação aumenta com o número de anéis aromáticos. A hidrogenação de um anel interno é favorecida em relação aos anéis externos, mas as transformações subseqüentes prosseguem em menor velocidade em relação aos anéis terminais.

Vários trabalhos têm sido publicados sobre o hidrocraqueamento de compostos aromáticos contendo anéis de 5 átomos de carbono, tais como fluorantreno e fluoreno. Lapinas et al. (1987) estudaram o hidrocraqueamento de fluorantreno na faixa de temperatura de 310 °C a 380 °C e pressão total de 153 bar, usando um catalisador de NiMo/zeólita. Um esquema das reações propostas para o hidrocraqueamento é apresentado e as constantes de taxas de reação obtidas na temperatura de 380 °C. Os principais produtos de hidrocraqueamento de fluorantreno são: 1-fenil-tetralina, 2-fenil-tetralina, 2-fenil-metil-indano, tetralina e benzeno.

Lapinas et al. (1991) também investigaram a hidrogenação e o hidrocraqueamento de fluoreno na faixa de temperatura de 335 a 380 °C e pressão total de 153 bar, usando os catalisadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de NiMo/zeólita.

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Procedimento experimental**

O presente trabalho foi constituído de testes em unidade piloto de hidrogenação e em unidade de laboratório de extração líquido-líquido, tendo como carga um óleo destilado oriundo dessa refinaria.

Para contemplar os objetivos propostos, planejou-se inicialmente realizar testes na unidade de laboratório de extração líquido-líquido de aromáticos do CENPES, com a carga desparafinado Neutro Médio e o solvente fenol. O intuito foi obter dados desse processo para realizar posteriormente uma comparação como o hidrotratamento. A unidade de laboratório (1 estágio de equilíbrio) foi programada para produzir um óleo refinado com características semelhantes ao obtido atualmente em escala industrial (Grupo I) e também para se avaliar o potencial de remoção de compostos aromáticos em maiores relações solvente-óleo.

Posteriormente, foram selecionados em planta piloto de hidrogenação as melhores condições operacionais que proporcionem maximização de rendimento com a melhora da qualidade do produto.

Isso foi feito para apenas um tipo de óleo desparafinado.

A carga selecionada para esses estudos foi o desparafinado Neutro Médio (PNM-80), obtido a partir do processamento do petróleo Baiano na RLAM, em janeiro de 2008. Dos óleos que possuem especificação para serem utilizados como óleos lubrificantes de motor, esse possui aproximadamente 71,4 % de compostos saturados, teor mais baixo que o outro corte produzido, denominado de leve (74,5 %). A avaliação completa dessa carga foi realizada conforme as análises detalhadas a seguir.

Foram estudados o efeito da relação solvente-óleo (4 níveis) na etapa de extração de aromáticos e na temperatura (4 níveis) do hidrotratamento, buscando verificar os níveis ótimos de controle possíveis.

A elevação do ponto de fluidez, por formação de compostos parafínicos na rota de hidroprocessamento, conforme discutido no item 3.5, resultou na especificação dessa propriedade do óleo através do processo de desparafinação a solvente.

#### 4.2 Métodos de determinações e análises

A qualidade dos óleos lubrificantes deve ser assegurada por uma série de ensaios de controle. A grande variedade de usos, bem como o contínuo desenvolvimento de tecnologia das formulações, exigem uma constante revisão dos métodos usados, para isso são usados testes físicos e químicos e análise instrumental.

As características físicas e químicas são determinadas por testes relativamente simples e servem para verificar a uniformidade do produto e o seu enquadramento nas especificações. Os resultados obtidos nesses testes físicos e químicos constituem a análise típica do óleo.

Há uma grande diversidade de métodos de caracterização de hidrocarbonetos, cujas respectivas vantagens e desvantagens foram apresentadas por ALTGELT E BODUSZYNSKI (1994). A metodologia mais adequada para avaliar cada propriedade de uma dada amostra é função de uma série de fatores, tais como: precisão, exatidão e faixa de validade dos métodos, complexidade para sua realização (disponibilidade de recursos humanos e materiais), comparação da quantidade necessária e da quantidade disponível de amostra para sua realização. No desenvolvimento deste estudo, procurou-se utilizar metodologias padronizadas internacionalmente que exigissem menores quantidades de amostra para sua realização. Desta forma, procurou-se gerar o menor volume possível de produtos em cada teste, minimizando-se o tempo de duração de cada experimento.

Para gerar as informações associadas ao hidroprocessamento, torna-se necessário caracterizar as reações de HDA. Além disso, algumas análises complementares também foram realizadas para subsidiarem a análise de consistência dos dados. Assim sendo, em cada corrida da programação experimental foram caracterizados a carga e os produtos gerados durante as etapas de hidroprocessamento (em cada condição de temperatura) e durante a etapa de extração de aromáticos. Cada amostra foi caracterizada de acordo com os métodos,

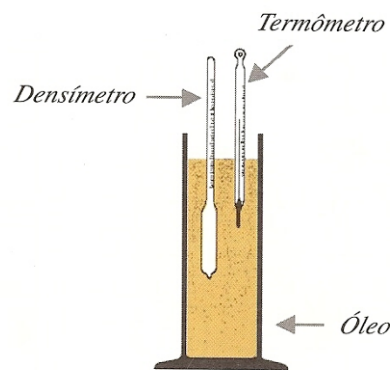
sendo que alguns ensaios fundamentais utilizados nesse estudo, para a caracterização de óleos básicos são apresentados a seguir.

#### 4.2.1 Densidade

A maior parte dos produtos líquidos de petróleo são manipulados e vendidos com base em volumes, porém, em alguns casos pode ser necessário conhecer a massa bruta. Para tal, podemos usar o valor da densidade, que é o massa do produto dividido pelo volume que ele ocupa a uma dada temperatura padronizada (ATEC, 1999).

O aumento de temperatura provoca uma expansão de volume do produto (dilatação), com a conseqüente queda de densidade. O método de realização da densidade fornece uma resposta a uma temperatura de referência para o produto, que no Brasil é de 20 °C em relação a água (produto de referência) a 4 °C (ATEC, 1999).

O padrão utilizado para realização deste ensaio é o ASTM D 4052 (LIMA & PEREIRA, 2005) e baseia-se em densímetro de imersão, como o ilustrado na Figura 16.



**Figura 16** – Densímetro  
Fonte : Lima (2007)

#### 4.2.2 Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade utilizada como requisito de qualidade aplicável a quase todos os derivados do petróleo, combustíveis e lubrificantes, com exceção do GLP e da gasolina. Ela representa a resistência ao escoamento de uma substância, sendo ainda utilizada para traduzir características de lubrificação e como

referência para facilidade de nebulização dos derivados. A propriedade mais adequada para esta última finalidade é a tensão superficial, definida como a força que deve ser aplicada ao fluido para formar uma superfície de área unitária. No entanto, devido à dificuldade de se dispor desta propriedade a um baixo custo, emprega-se a viscosidade para este fim, uma vez que estas duas propriedades apresentam ótima correlação para produtos de mesma natureza química (FARAH, 2008).

A determinação da viscosidade cinemática de frações de petróleo é feita a partir da aplicação da lei de Poiseuille, a qual mostra que, para regime laminar e permanente, a viscosidade de um fluido newtoniano de massa específica ( $\rho$ ), a uma pressão ( $P$ ), é proporcional ao tempo decorrido ( $t$ ) para que um dado volume da substância ( $V$ ) escoe em um dado comprimento ( $L$ ) através de um tubo capilar de raio ( $R$ ). A unidade da viscosidade cinemática no sistema internacional (SI) é  $m^2/s$  (FARAH, 2008).

$$\nu = \frac{\pi}{8} P R^4 \frac{1}{\rho V L} t$$

A determinação da viscosidade cinemática é feita em aparelhos denominados viscosímetros, através de ensaios onde se registra o tempo necessário ao escoamento por gravidade de um volume determinado de líquido através de um capilar. Isto é feito sob controle preciso e reproduzível de temperatura e de desnível da amostra no viscosímetro. A viscosidade é, então, calculada a partir do tempo de escoamento da amostra e do fator de calibração do viscosímetro.

Este método de análise fornece boa característica de precisão apresentando repetibilidade entre 0,35% e 1,3% do valor médio e reprodutibilidade entre 0,4% e 4,0% do valor médio de acordo com o tipo do produto e temperatura do ensaio. A norma Brasileira para sua execução é a MB-293 e a norma ASTM é a D – 445 (FARAH, 2008).

Dispõem-se de diversos tipos de viscosímetros de diferentes calibres para a determinação da viscosidade cinemática. Estes viscosímetros devem ser selecionados em função da faixa de viscosidade, tendo como critério adicional a faixa de tempo de escoamento mínimo de 200 segundos e máximo de 1000 segundos, por razões de se ter maior precisão (FARAH, 2008).

A viscosidade absoluta de petróleo e derivados não é determinada com a mesma frequência que a viscosidade cinemática. Ela é usualmente utilizada em operações de produção de petróleo, onde se determina a viscosidade absoluta de emulsões ou do petróleo desidratado. Também se emprega a viscosidade absoluta para alguns produtos mais pesados, como os lubrificantes, devido à necessidade de medidas reológicas sob pressão e, como os asfaltos, devido à sua condição de fluido não-newtoniano (FARAH, 2008).

O modelo de escoamento proposto por Newton estabelece que a tensão de cisalhamento ( $\tau_{yx}$ ) é proporcional ao negativo do gradiente local de velocidade  $\left(-\frac{dv_x}{dy}\right)$  ao longo do eixo perpendicular à direção do movimento do fluido. Isto é válido para gases e para a maioria dos líquidos simples, que tomam o nome de fluidos newtonianos. A constante de proporcionalidade é denominada viscosidade absoluta ou dinâmica, sendo função da natureza, da pressão e da temperatura do fluido. Se ( $\mu$ ) representa a viscosidade absoluta ou dinâmica do fluido, tem-se:

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{dv_x}{dy}$$

A equação acima pode ser interpretada como se o fluido em movimento adquirisse uma quantidade de movimento na sua camada mais inferior e transferisse parte desta quantidade para suas vizinhanças mais próximas, fazendo com que esta camada se mantivesse em movimento. Esta transferência ocorreria de camada a camada do fluido ao longo da direção (y). A tensão ( $\tau_{yx}$ ) pode ser entendida como o fluxo de quantidade de movimento (x) na direção (y) e a viscosidade ( $\mu$ ) como o atrito interno entre as camadas do fluido na direção (y), que se opõem ao seu movimento na direção (x) (FARAH, 2008).

Os viscosímetros mais usuais no Brasil são os tipos Cinemático, sendo que ainda é utilizado em alguns laboratórios o viscosímetro Saybolt (ATEC, 1999).

O viscosímetro cinemático é constituído basicamente por um tubo capilar de vidro com diâmetro determinado para cada faixa de viscosidade. O valor da viscosidade é encontrado multiplicando-se o tempo de escoamento do líquido entre dois traços de referência por uma constante (k) vinculada ao diâmetro capilar. A viscosidade cinemática é uma referêncai de uso mundial para classificação de



lubrificantes de vários tipos, sendo seu resultado é expresso em centistokes (cSt) (ATEC, 1999).

As determinações podem ser feitas em qualquer temperatura na qual o fluido presente no viscosímetro de tubo capilar seja Newtoniano.



**Figura 17 – Viscosímetro**  
Fonte : Lima (2007)

#### 4.2.3 Composição química / Teor de saturados

Essa técnica determina a distribuição dos tipos de hidrocarbonetos presentes nas amostras, quantificando ao mesmo tempo o total de compostos saturados, monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos e poliaromáticos por cromatografia em fluido supercrítico (SFC).

Esta metodologia foi desenvolvida pela PETROBRAS com base no método ASTM D-5186-03 (2003). A análise é realizada em um cromatógrafo a fluido supercrítico Hewlett-Packard G1205A, com detector de ionização por chama de hidrogênio e colunas de CLAE (HP hydrocarbon group separation de 250mm x 4,6mm, de sílica 5 $\mu$ m, SI46) (PACHECO, 2008).

A quantificação do tipo de hidrocarbonetos aromáticos é fundamental para avaliação da resposta aos testes de desativação do catalisador em termos de reações de HDA.

#### 4.2.4 Espectrometria de massas

Método Chevron baseado em Teeter (1985). Esse ensaio analítico está implementado para amostras contendo hidrocarbonetos entre C<sub>12</sub> e C<sub>36</sub>, com ponto de ebulição entre 175 e 565 °C.

A espectrometria de massas analisa uma mistura de compostos pertencentes a diferentes tipos de substâncias com agrupamento de classes de compostos (Group-Type Mass Spectrometry - GT-MS)(ALTGELT E BODUSZYNSKI, 1994).

#### 4.2.5 Ponto de fluidez

Indica a menor temperatura na qual o óleo é capaz de fluir por efeito da gravidade. O ponto de fluidez é importante nas aplicações em que o óleo trabalha em temperaturas baixas, como é o caso de lubrificantes para compressores de refrigeração e motores automotivos em climas muito frios. Para que haja o processo de lubrificação, o óleo precisa estar fluido, principalmente quando da partida dos equipamentos.

O ponto de fluidez de uma base sintética está entre -30 to -70 °C, enquanto o de uma base parafínica hidrodesparafinizada (Grupo III) é -12 °C (WU, HO E FORBUS, 2006).

O ponto de fluidez é determinado pela norma ASTM D97 (ou ABNT NBR 11349) – Produtos de Petróleo – Determinação do ponto de fluidez (Test Method for Pour Point of Petroleum Products). O resultado é obrigatoriamente um múltiplo de 3 °C ou 5 °F (ATEC, 1999).

#### 4.2.6 Índice de refração (IR)

O índice de refração é definido como a razão entre a velocidade da luz (para um dado comprimento de onda) no ar e no meio em análise. Foi adotado o método ASTM D-1218-02 (2007), aplicável para valores entre 1,3300 e 1,5000 e temperaturas de 20 a 30 °C. Esta análise é realizada em refratômetro digital modelo ATRW-2 do fabricante Schimdt+Haensch. O IR está correlacionado ao tipo de hidrocarbonetos presentes no derivado de petróleo, sendo que para um mesmo número de átomos de carbono, os aromáticos são os que apresentam os maiores valores de índice de refração. Assim, uma variação nessa propriedade pode ser

diretamente associada ao teor de aromáticos, sendo um indicativo da atividade catalítica para as reações de HDA (PACHECO, 2008).

#### 4.2.7 Curva de destilação simulada (DS)

Esta análise, definida pelo método ASTM D-2887-03 (2003), consiste na obtenção da distribuição da faixa de ebulição através da simulação pelo uso da cromatografia gasosa. Neste método, realiza-se em uma coluna cromatográfica a eluição dos hidrocarbonetos componentes da amostra em ordem crescente de ponto de ebulição.

#### 4.2.8 Índice de viscosidade (IV)

O índice de viscosidade é um critério numérico que representa a intensidade da variação da viscosidade de um óleo a diferentes temperaturas.

Quando se aquece um líquido, sua viscosidade usualmente decresce, ele se torna mais fluido e oferece menor resistência ao movimento. Ao ser resfriado, ao contrário, ele se encorpa, tornando-se mais viscoso (ARAÚJO,2004).

A natureza do petróleo (parafínico ou naftênico) faz com que este fenômeno ocorra com intensidade diferente, ou seja, a alteração da viscosidade para uma mesma diferença de temperatura é maior nos básicos naftênicos que nos parafínicos. Quanto maior seu valor, menor é a variação em função da temperatura (ATEC,1999).

Não há limites rígidos entre os três tipos de óleos, porém uma divisão aceitável é (ATEC,1999) mostrada na Tabela 11.

**Tabela 11** – Faixa de variação do índice de viscosidade de acordo com a composição do óleo básico

<u>Predominância do Tipo de Óleo</u>	<u>Índice de Viscosidade</u>
Aromático	Menor que zero
Naftênico	0 a 40
Base Mista	40 a 80
Parafínico	80 a 105
Sintéticos ou minerais multiviscosos	Maior que 105

#### 4.2.9 Teor de enxofre (S)

A análise do teor de enxofre é muito importante para avaliação da qualidade do óleo básico (ver Tabela 3) e da resposta dos testes em termos de reações de hidrodessulfurização. A determinação de teor de S (enxofre) é realizada em derivados de petróleo de acordo com a norma ASTM D2622, por espectrometria de Fluorescência de Raios-X, com aplicação na faixa de 0,0005 a 5,0 % (m/m).

#### 4.2.10 Teor de nitrogênio total

A análise do teor de nitrogênio permite avaliar a resposta dos testes em termos de reações de hidrodesnitrogenação. A determinação do teor de nitrogênio total é feita por quimiluminescência, segundo os métodos ASTM D-5762-02 (2002) (teores de 40 a 10000 µg/g) e ASTM D-4629-02 (2002) (teores de 0,3 a 100 µg/g), com a determinação da repetibilidade e da reprodutibilidade funções dos teores das amostras analisadas.

Nos laboratórios das plantas piloto são utilizados em suas análises um equipamento Antek 7000N para o método ASTM D-4629 (2002) e um equipamento Antek 9000 para o método ASTM D-5762 (2002).

### 4.3 Caracterização da carga

A caracterização experimental do óleo desparafinado Neutro Médio (PNM80), carga do processo de Hidrotratamento e da Extração líquido-líquido, é apresentada na Tabela 12. As análises físico-químicas disponíveis (23 respostas) somadas à metodologia de cálculo de distribuição de carbono (3 respostas) e de índice de viscosidade (1 resposta) perfazem um total de 27 repostas de caracterização. As análises analíticas podem ser divididas entre macropropriedades (densidade, índice de refração, viscosidade, ponto de fluidez e curva de destilação) e composicionais (saturados e aromáticos por cromatografia em fluido supercrítico e classes molar por espectrometria de massas).

**Tabela 12**– Dados experimentais de caracterização do PNM80

<b>Nº</b>	<b>Análises Físico-Químicas</b>	<b>Nº de Respostas</b>	<b>Unidades</b>	<b>Ensaio</b>
1	Densidade 20/4°C	1	---	ASTM D-4052-96
2	Índice de Refração a 20°C	1	---	ASTM D-1747-99
3	Temperaturas da destilação simulada.	9	°C	ASTM D-2887-03
4	Viscosidade cinemática a duas temperaturas	2	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445-03
5	SFC (Saturados, Mono, di, tri e poliaromáticos - c/ + de 4 anéis)	5	% massa	ASTM D-5186-03
6	Ponto de Fluidez	1	°C	ASTM D-97
7	Teores de parafínicos e de naftênicos	2	% massa ou % volume	Espectrometria de Massas Método Chevron baseado em Teeter, 1985
8	Teor de nitrogênio total	1	mg/Kg	ASTM D-4629-02
9	Teor de enxofre	1	% massa	ASTM D2622
<b>Nº</b>	<b>Método de Cálculo</b>	<b>Nº de Respostas</b>	<b>Unidades</b>	<b>Ensaio</b>
8	Teor de Carbono Aromático, Naftênico e Parafínico	3	% massa	Método n.d.M. ASTM D-3238-95
9	Índice de Viscosidade	1	---	

Legenda: ASTM – American Society for Testing and Materials.  
SFC = Cromatografia em Fluido Supercrítico.

Dentre as análises de caracterização composicional mais importantes, destacam-se a cromatografia em Fluido Supercrítico, a qual discrimina os compostos saturados (parafínicos e naftênicos) dos hidrocarbonetos aromáticos e também fornece informações mais específicas sobre os tipos de compostos aromáticos com dois ou mais anéis condensados.

Na determinação da composição da carga, a distinção entre hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos é realizada pela espectrometria de massas.

O método de cálculo n.d.M. (ver Tabela 12 n° 8), é assim denominado porque requer três propriedades físicas, a saber: o índice de refração a 20 °C (n<sub>20</sub>), a densidade a 20 °C (d<sub>20</sub>) e a massa molar, além do teor de enxofre que não deve exceder 2 %m. Esse é um dos mais antigos métodos para prever composição de frações de petróleo (1951) e foi incluído no manual da American Society for Testing and Materials – ASTM. A metodologia calcula os teores em percentagem de carbono parafínico (C<sub>p</sub>), aromático (C<sub>a</sub>) e naftênico (C<sub>n</sub>). A aplicabilidade do método se restringe às frações mais pesadas do que a gasolina ou com massa molar superior a 200kg/kmol. Adicionalmente, o método deve ser usado para correntes em que a soma dos teores de carbono aromático e naftênico seja inferior a 75 %, sendo que percentagem de carbono aromático não deve ser superior a 1,5 vezes o teor de carbono naftênico.

Riazi (2005) avaliou o método n.d.M. (ASTM D3238-95, 1995) para 70 frações de petróleo com massa molar entre 230 e 570 g/mol, utilizando dados experimentais de composição de parafínicos, aromáticos e naftênicos, sendo que os desvios absolutos médios encontrados foram bastante satisfatórios, da ordem de 0,064 %, 0,086 % e 0,059 % para carbonos parafínicos, naftênicos e aromáticos, respectivamente.

#### 4.4 Unidade de Extração de Aromáticos

As unidades de extração líquido-líquido do CENPES são compostas de 4 extratores de vidro encamisados, sendo 1 extrator com capacidade de 3 litros e os outros de 5 litros. O aquecimento das linhas e dos extratores é feito através de um banho de circulação com capacidade de 7,5 litros. A amostra é inserida no extrator com auxílio de funil e é homogeneizada pela ação controlada de um agitador elétrico, que está acoplado ao extrator. Na Foto 1, essas unidades podem ser observadas.

Desde 1977, essas unidades atendem as demandas de assistência técnica na operação das unidades industriais de lubrificantes das refinarias da PETROBRAS.



**Foto 1** – Unidade de laboratório do CENPES de extração líquido-líquido  
Fonte : Elaborado pela autora

A unidade de extração de laboratório do CENPES opera em batelada (1 estágio), sendo possível a realização de testes simultâneos com diferentes razões solvente-óleo a uma mesma temperatura. No interior da camisa dos extratores circula o fluido térmico que fornece calor a mistura óleo mais solvente. Os dados obtidos nesta unidade são usados para levantar curvas de equilíbrio dos diversos sistemas óleo-solvente, bem como para determinar correlações, que permitam estimar condições de operações em unidades industriais (NOGUEIRA, 2004).

Especificada a qualidade de óleo refinado a ser produzido, utiliza-se em unidade de bancada (1 estágio), condições mais severas de processamento para compensar a falta de estágios, levando a produção de extratos mais leves, e conseqüentemente com menores rendimentos de óleos refinados (NOGUEIRA, 2004).

#### 4.4.1 Variáveis operacionais da extração de aromáticos com fenol

No capítulo 3, item 3.4.4.2, foi apresentado que a dosagem de solvente influencia mais significativamente na qualidade e rendimento de óleo refinado que a

temperatura, desse modo, para o processamento do óleo desparafinado Neutro Médio, foram selecionados um conjunto de quatro relações solvente-óleo (RSO (%m/m) = 1,6; 2,0; 4,0; 7,0) para uma dada temperatura (60 °C). A temperatura e os intervalos de relações solvente-óleo foram fixados levando em consideração as condições operacionais usuais de processamento na unidade industrial.

#### 4.5 Plantas piloto de hidrotratamento

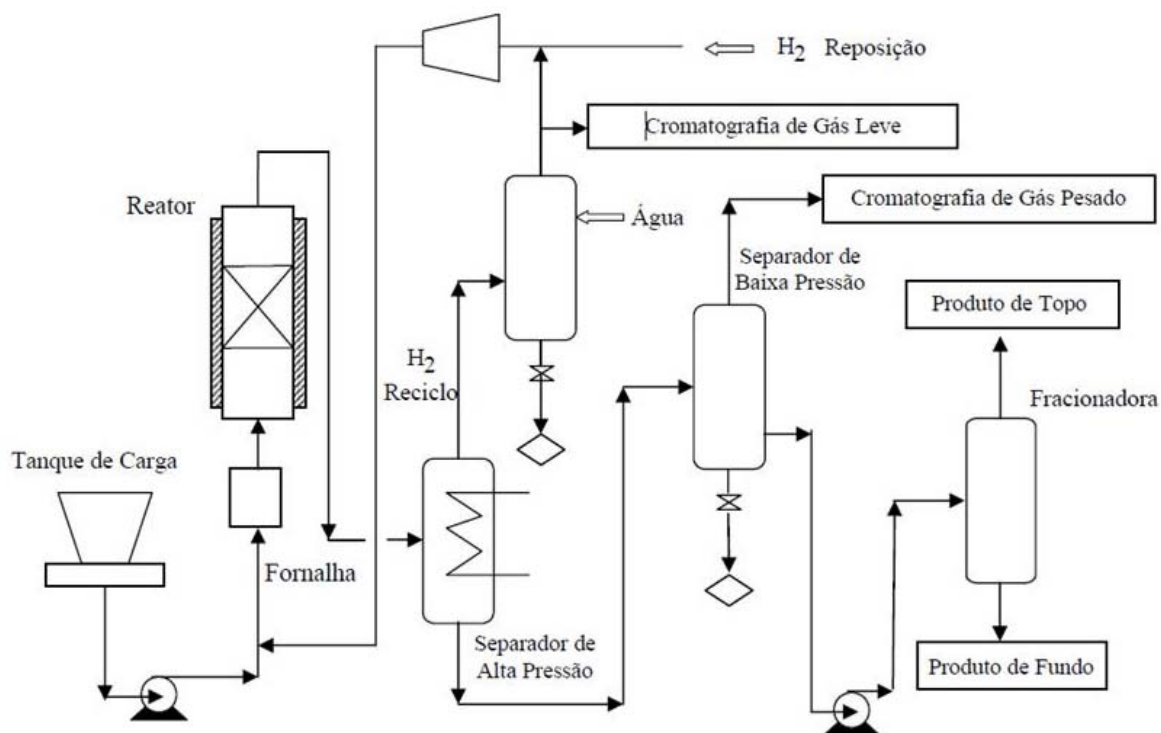
Para a realização dos processos é prevista a utilização de unidade piloto de hidroprocessamento.

A Gerência de Engenharia e Operação de Plantas Piloto do CENPES dispõe atualmente de quatro unidades piloto de hidroprocessamento, dedicadas à realização de estudos relacionados à avaliação de catalisadores, doravante denominadas UHDTs. A configuração geral destas unidades é bastante semelhante, pois utilizam reatores iguais e intercambiáveis, diferindo entre si basicamente por conta dos sistemas de separação do produto hidrotratado, conforme relatado adiante (PACHECO, 2008).

As unidades operam com apenas um reator e escoamento ascendente. Suporta pressões de até 200 bar e temperaturas até 500 °C e possuem conexões para receber hidrogênio ou nitrogênio (PACHECO, 2008). Na seção de reação, os reatores consistem de tubos de aço inox com diâmetro interno de 2,1 cm, equipados com um poço de termopares e apresentando volume total de aproximadamente 200 ml. Os testes são conduzidos com o reator operando de forma isotérmica e com escoamento ascendente, de modo a garantir o molhamento completo do leito catalítico.

O esquema típico da unidade piloto para hidrogenação, é mostrado na Figura 18.





**Figura 18** – Desenho esquemático das UHDTs  
 Fonte: Silva (2007)

A carga é colocada em um tanque aquecido, que fica sobre uma balança eletrônica com precisão de 0,1 g, confinada no interior de uma capela, para minimizar as interferências do ambiente com a leitura do massa. Posteriormente, a carga é impulsionada por bomba dosadora de precisão sendo a vazão controlada pela taxa de decréscimo de massa da balança. A carga é então misturada com uma corrente de hidrogênio e passa por uma fornalha de pré-aquecimento. Posteriormente, a mistura é encaminhada para o reator já carregado com catalisador e injetada em escoamento ascendente, para garantir que todo o leito catalítico esteja molhado, evitando desse modo a formação de caminhos preferenciais. O reator de hidrogenação opera isotermicamente sob rigoroso controle de temperatura, com termopares inseridos em poço axial ao leito catalítico, de forma a se obter variações inferiores a  $\pm 1$  °C. O catalisador fica inserido em uma região com quatro zonas de aquecimento. A pressão é mantida constante com precisão de  $\pm 0,1$  bar. (SILVA, 2007)

O produto é retirado na saída do reator e passa por um separador de alta pressão, onde o efluente líquido é separado do gás, rico em hidrogênio. Esse

efluente gasoso, denominado gás leve, é quantificado, lavado com água para remoção de sais de amônio e recirculado para o reator. O efluente líquido que sai do separador de alta pressão é enviado para o separador de baixa pressão, onde o gás pesado é separado do efluente líquido. O gás que sai do separador de baixa pressão é quantificado e lavado com solução de soda cáustica. A corrente líquida segue para a torre de destilação com recheios, onde o produto de topo correspondente à fração de nafta é separado do produto de fundo. O produto de topo é enviado para uma torre estabilizadora, que opera com aquecimento no fundo. Os gases leve e pesado são enviados para análise cromatográfica em linha.

Após o carregamento do reator no início da corrida, realiza-se um teste de pressão na unidade para avaliação de possíveis vazamentos. Depois de ter sido aprovado esse teste, inicia-se os procedimentos de condicionamento do sistema catalítico de acordo com as indicações fornecidas pelo fabricante.

O reator foi carregado primeiramente com material inerte (esferas de gama alumina), posteriormente o catalisador foi introduzido e cuidadosamente compactado através de vibrações da parede do reator. E, finalmente, uma outra camada de material inerte foi colocada para manter o leito catalítico confinado durante os testes sem que haja possibilidade de arraste ou fluidização.

Foram adicionados ao reator catalisadores a base de NiMo suportado em alumina para a realização de hidrotratamento.

Os catalisadores do tipo NiMo suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – zeólita são fornecidos na forma de óxido metálico e devem ser convertidos em sulfeto, que é a forma ativa, no interior do reator na etapa chamada de sulfetação. A sulfetação do catalisador ocorre pelo seu contato com uma carga oriunda de destilação direta, dopada com o agente sulfetante (composto contendo enxofre), em presença de hidrogênio a elevada pressão. O composto sulfetante é adicionado em quantidade suficiente para garantir 1,7 %m de enxofre na carga e deve possuir alta taxa de reação, a fim de que reaja rapidamente no interior do reator liberando  $\text{H}_2\text{S}$ , reagente responsável pela sulfetação dos óxidos metálicos. As cargas pesadas são geralmente aquecidas até cerca de  $90^\circ\text{C}$ , com objetivo de reduzir a viscosidade, assim o agente sulfetante é escolhido de forma a não ocorrer perdas por evaporação, por isso, o preferido é dimetildissulfeto. Como a reação de sulfetação é fortemente exotérmica, o controle

da taxa de reação é feito através da elevação gradual de temperatura (25 °C/h). O procedimento de sulfetação foi executado mantendo o catalisador em três patamares isotérmicos, a saber: o primeiro a 220 °C por 2 h, o segundo a 320 °C por 2 h e o terceiro a 350 °C por 6 h.

Ao término do processo de sulfetação, o catalisador possui uma elevada atividade inicial, com o máximo de sítios ativos, pouco ou nenhum coque depositado. Em contato com a carga de reação, o catalisador apresenta uma maior taxa de desativação no início da corrida. Por esta razão, os fabricantes de catalisadores recomendam que, após a sulfetação do catalisador, se inicie a operação com uma corrente hidrogenada, durante um período de tempo suficiente para estabilizar a unidade, até que o produto apresente variações mínimas em suas propriedades (SILVA, 2007).

A estabilização, com carga de spindle hidrogenado, foi realizada à temperatura de 330 °C, com relação entre hidrogênio e carga de 600 NL/L, pressão absoluta de 130 bar e velocidade espacial volumétrica de 1 h<sup>-1</sup>. Adicionalmente, a carga é dopada com dimetildissulfeto de modo a se obter cerca de 0,27 %m de enxofre total, a fim de evitar a dessulfetação do catalisador.

Após a etapa de estabilização da atividade catalítica, inicia-se a programação experimental com as condições operacionais definidas pelo planejamento de experimentos.

As densidades da carga e a do produto serão utilizadas para verificação da estabilidade do sistema reacional devido à sua precisão e facilidade de execução.

A cada mudança de condição operacional, realiza-se uma etapa de pré-teste, quando se acompanha a estabilização da densidade do produto hidrogenado, avaliando-se as condições de estabilidade da unidade. Durante o teste propriamente dito, as variáveis operacionais de temperatura e pressão são acompanhadas e mantidas estáveis, são medidas as vazões de hidrogênio, gases pesado e leve, e a variação da massa na balança de carga. Antes ou depois do fechamento de balanço material do teste, os gases leve e pesado são analisados por cromatografia gasosa, e os valores considerados nos balanços são as médias decorrentes de 10 análises consecutivas de cada corrente.

O CENPES utiliza um programa denominado de BALHDT, que é reponsável pelo cálculo dos balanços de massa das unidades piloto de hidrogenação. A primeira versão do programa é de 1990, tendo sido um dos resultados do acordo de transferência de tecnologia entre o Instituto Francês de Petróleo e o CENPES. O programa BALHDT calcula os rendimentos interpolando a temperatura de corte dos produtos na curva de destilação simulada (DS) do efluente líquido da unidade piloto

Os testes somente são considerados aceitáveis quando as variáveis monitoradas (pressão, temperatura, vazão de hidrogênio, vazão de carga e densidade do produto) estiverem sob controle durante todo o desenrolar do teste.

#### 4.5.1 Variáveis operacionais do hidroprocessamento

As principais variáveis operacionais medidas durante a realização dos testes são a temperatura, a pressão total, a velocidade espacial do reator, massa de carga, massa de produto líquido e as vazões de gases leves e pesados. Tendo em vista que o consumo de hidrogênio é baixo em relação ao seu volume total que circula na unidade, a precisão da sua medida experimental é baixa. Assim, o consumo de hidrogênio é obtido normalmente por correlação, amplamente usada por companhias de petróleos em projetos de unidades industriais, que não estão disponíveis na literatura. A correlação é uma soma da contribuição de hidrogenação de aromáticos, abertura de anel naftênico e hidrocraqueamento de parafínicos, expressam consumos de  $H_2$  em NL  $H_2$ /kg de carga.

Será utilizado um catalisador comercial, sendo considerada como variável operacional a temperatura da reação, e tendo como fatores relevantes a redução do teor de aromáticos e conseqüentemente a obtenção de óleos básicos de melhor qualidade para atender as novas especificações.

A medição das variáveis operacionais, os resultados analíticos de carga e produto e as cromatografias dos gases leves e pesados, permitem a realização do balanço material do teste. Os gases gerados são, então, expressos em percentagem mássica da carga. Os seguintes compostos são identificados: metano, etano, propano, butano, isobutano, pentano e isopentano, hexanos.

Baseado nas experiências obtidas em estudos anteriores, foi definida para esses testes a pressão total de  $130 \text{ kgf/cm}^2$  e a velocidade espacial igual a  $0,27 \text{ h}^{-1}$ .

A variável desse processo foi a temperatura de reação, sendo estabelecidas os valores variando de 330 °C a 380 °C, visando obter dados em condições operacionais mais severas e observar o aumento do IV nos produtos hidrotratados.

O intuito foi obter na faixa de condições operacionais utilizadas uma correlação da qualidade do produto com a temperatura

Definida a melhor condição operacional, será realizada a avaliação técnica dessa alternativa através da comparação dos desempenhos dos diferentes processos.

As condições dos quatro testes utilizados nesse trabalho encontram-se na Tabela 13. Os dois primeiros testes foram utilizados na estimativa dos parâmetros, para obtenção de óleos de grupo II (teor de saturados > 90 %m) e os últimos foram usados na tentativa de obter óleos de grupo III (Índice de Viscosidade > 120).

**Tabela 13 – Condições operacionais dos testes de HDT**

Teste	Pressão Total (kgf/cm <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)	Velocidade Espacial (h <sup>-1</sup> )
1	130	330	0,27
2	130	350	0,27
3	130	370	0,27
4	130	380	0,27

#### 4.6 Unidade Piloto de Desparafinação

Em 1978, iniciaram-se as atividades de pesquisa nos processos de desparafinação e desoleificação no CENPES. Essas atividades surgiram como uma necessidade de atender a demanda de assistência técnica na operação do parque industrial de lubrificantes (REDUC, RLAM). Baseado na experiência dos Centros de Pesquisas das companhias de petróleo norte americanas e com a finalidade de ter maior flexibilidade operacional, as unidades piloto de desparafinação foram projetadas para operar em batelada. Na Foto 2, é apresentada essa unidade, onde podem ser observados esses equipamentos.

Na etapa de filtração pode-se variar o tipo de filtro usado: funil de *büchner* ou filtro folha (*“leaf filter”*). Nesse estudo foi utilizado o funil de *büchner*.

Esta unidade possui controle automático da taxa de resfriamento e das temperaturas de filtração e de lavagem, dentro de uma faixa bastante ampla, permitindo assim grande flexibilidade e confiabilidade para sua utilização como unidade de pesquisa.

A unidade piloto de desparafinação é composta basicamente de:

- um vaso encamisado, onde ocorre a cristalização das parafinas, de capacidade igual a 3,0 litros de carga (mistura de óleo e solvente),
- um vaso encamisado de resfriamento de solvente de capacidade igual a 3,0 litros (vaso de solvente frio que pode ser usado em diluições e lavagem da torta de parafina)
- um refrigerador e um aquecedor que permitem variar a temperatura do fluido de circulação (etanol)
- bombas de circulação do fluido térmico
- painel de operação, onde se situam os comandos elétricos, controladores e indicadores das variáveis de processo.



**Foto 2** - Unidade Piloto de Desparafinação no Cenpes  
Fonte : Elaborado pela autora

#### 4.7 Caracterização dos produtos

As análises de caracterização dos produtos são as mesmas realizadas para a carga (ver Tabela 12 do item 4.3). A análise composicional da espectrometria de massas permitirá uma distinção entre os naftênicos e os para os produtos de HDT. Entretanto, a propriedade de distribuição de carbono por n.d.M. também pode ser usada para diferenciar essas duas classes de hidrocarbonetos, ainda que seja uma variável calculada.

O cálculo das propriedades dos produtos hidrotratados seguiram o procedimento utilizado com a carga.

### 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação e discussão dos resultados experimentais está dividida em três partes, de acordo com os objetivos distintos e bem definidos de cada série de experimentos conduzida.

A primeira etapa de experimentos está relacionada aos testes em laboratório na unidade de extração de aromáticos com fenol.

A segunda etapa de experimentos está relacionada ao processo piloto de hidrotratamento do óleo básico, podendo ser complementado com testes em unidade piloto de desparafinação.

O planejamento experimental destas etapas buscou identificar a capacidade desses processo na remoção dos aromáticos e o seu impacto nas outras propriedades físico-químicas e rendimento do óleo básico.

Finalmente, a terceira etapa está relacionada a comparação dos resultados de extração líquido-líquido em laboratório com o hidrotratamento, obtido em escala piloto, a fim de procurar estabelecer as diferenças entre os dois processos.

#### 5.2 Testes em unidade laboratório de extração de aromáticos com o refinado

Na Tabela 14, são apresentadas as condições operacionais da unidade de extração de aromáticos do CENPES, com os resultados obtidos no óleo refinado Neutro Médio.

**Tabela 14** – Condições operacionais e resultados dos testes no processo de extração de aromáticos com fenol

CONDIÇÕES OPERACIONAIS	ÓLEO	RAFINADO NEUTRO MÉDIO			
	DESPARAFINADO	TESTE 02	TESTE 03	TESTE 04	TESTE 06
Temperatura, °C	-	60			
Dosagem de Solvente (%m)	-	160	200	400	700
Rendimento, % m/m	-	79,4	76,3	64,6	52,8
<b>Ensaio</b>					
Densidade @ 20/4 °C	0,8953	0,8813	0,8790	0,8731	0,8678
Índice de Refração @ 20 °C	1,4979	1,4877	1,4864	1,4828	1,4798
Ponto de Fluidez, °C	-6	-3	-3	-3	-3
Viscosidade Cinemática (cSt)					
40 °C	91,71	72,06	69,77	64,41	59,37
100 °C	9,763	8,802	8,687	8,422	8,172
<b>IV</b>	<b>81</b>	<b>93</b>	<b>95</b>	<b>100</b>	<b>106</b>
Método ndM					
Ca / Cn / Cp	12,7/22,5/64,9	8,4/24,4/67,2	7,9/24,5/67,6	6,0/26,0/68,0	4,5/25,7/69,8
Cromatografia (SFC), %m					
<b>Saturados</b>	<b>71,4</b>	<b>78,4</b>	<b>78,5</b>	<b>84,7</b>	<b>87,8</b>
Monoaromáticos	13,6	12,2	11,9	9,6	8,0
Diaromáticos	9,9	6,9	7,0	4,4	3,3
Triaromáticos	3,2	1,8	1,9	0,9	0,6
Poliaromáticos	1,9	0,7	0,7	0,3	0,2
Espectrometria de Massas, %vol					
Saturados Parafínicos	25,1	26,2	27,7	27,7	29,0
Total Saturados Naftênicos	74,9	73,8	72,3	72,3	71,0
Mono / Dinaftênicos	32,8 / 19,0	34,1 / 19,6	32,6 / 19,3	34,5 / 19,0	35,4 / 18,7
Tri / Tetra-naftênicos	17,5 / 5,6	15,6 / 4,6	15,5 / 5,0	14,6 / 4,2	13,2 / 3,7
Penta / Hexanaftênicos	0,0 / 0,0	0,0 / 0,0	0,0 / 0,0	0,0 / 0,0	0,0 / 0,0
Enxofre, %m/m	0,0818	0,0285	0,0352	0,0248	0,0182
Nitrogênio Total, ppm	967	295	249	160	84
Destilação Simulada					
Pie	354	357	357	365	369
5/10	407 / 422	411 / 426	409 / 424	413 / 427	415 / 429
20/30	439 / 450	442 / 453	440 / 452	443 / 453	444 / 455
80/90	499 / 513	501 / 514	500 / 514	501 / 515	502 / 516
95/PFE	524 / 551	525 / 554	525 / 553	525 / 550	526 / 551

Legenda : Ca – teor de carbono aromático, Cn- teor de carbonos naftênicos,  
Cp – teor de carbonos parafínicos  
Dosagem de Solvente = 100 \* (massa de solvente / massa de carga) (%m)



A variável relação solvente-óleo (RSO), foi representada na Tabela 14 pela dosagem de solvente adicionado ao processo (massa de solvente/massa de carga).

A análise dos dados da Tabela 14, permitem observar que quanto maior a dosagem de solvente adicionada ao processo, o produto refinado apresenta:

- Menores valores de viscosidade;
- Maiores índices de viscosidade;
- Menores aromaticidades, evidenciadas pela diminuição dos valores de densidade e teor de aromáticos (SFC) ;
- Menores teores de enxofre e nitrogênio total;

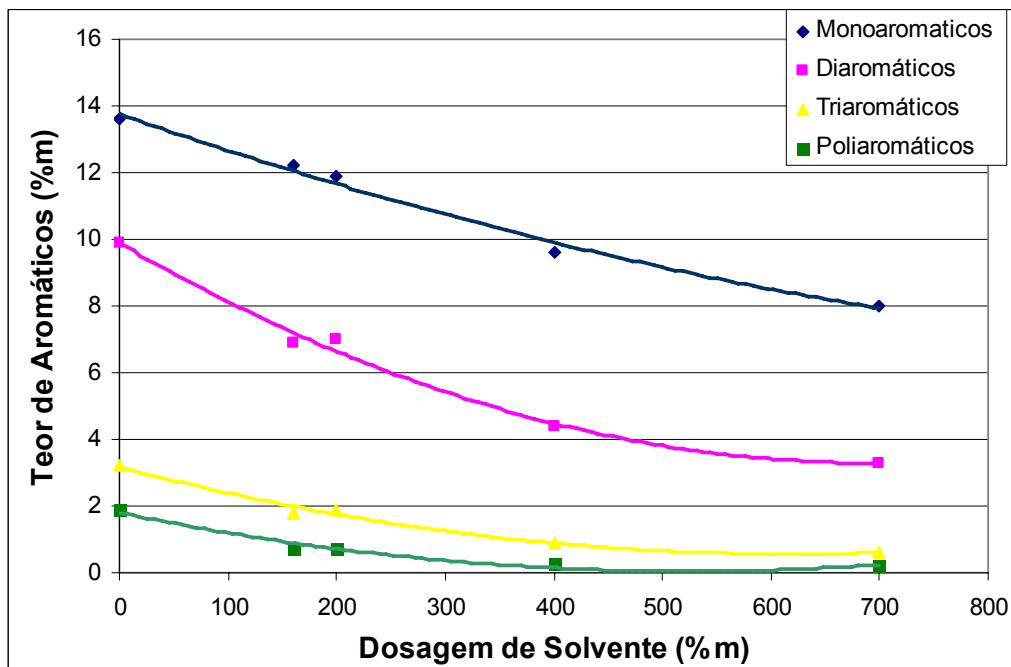
Menor rendimento do óleo básico, sem alteração da curva de destilação. A curva de destilação se mantém constante ao longo de todo processo, mostrando que por se tratar de separação física, todos os compostos extraídos possuem a mesma faixa de destilação daqueles que permaneceram no óleo refinado, apesar das outras propriedades serem diferentes, tais como, densidade, índice de refração, viscosidade, etc.

Outra informação importante é que o ponto de fluidez do produto refinado aumenta em 3 graus celsius, em relação à carga, e se mantém nesse patamar, independente do grau de severidade do processo. Para qualquer valor de RSO, o ponto de fluidez não se altera, apesar do aumento do teor de saturados. Verifica-se que os compostos parafínicos e naftênicos presentes nos saturados tendem a se manter na mesma proporção. Isso está de acordo com a citação de Nogueira (2004), segundo a qual a extração de aromáticos com fenol não afeta outros compostos, como ilustrado na Tabela 14.

Em função das informações citadas acima, supõe-se que a elevação do teor de saturados ocorrida, entre 10 a 23 % acima do valor da carga, foi suficiente para concentrar os hidrocarbonetos parafínicos lineares e desse modo favorecer a precipitação das mesmas. Como não há geração desses compostos, não ocorre alteração do ponto de fluidez.

Quanto a remoção dos aromáticos, observa-se no gráfico da Figura 19 e pelos dados da Tabela 15, que o fenol é mais eficiente para a remoção dos compostos

poliaromáticos e triaromáticos do que para a remoção de diaromáticos e monoaromáticos (dados de cromatografia (SFC)).



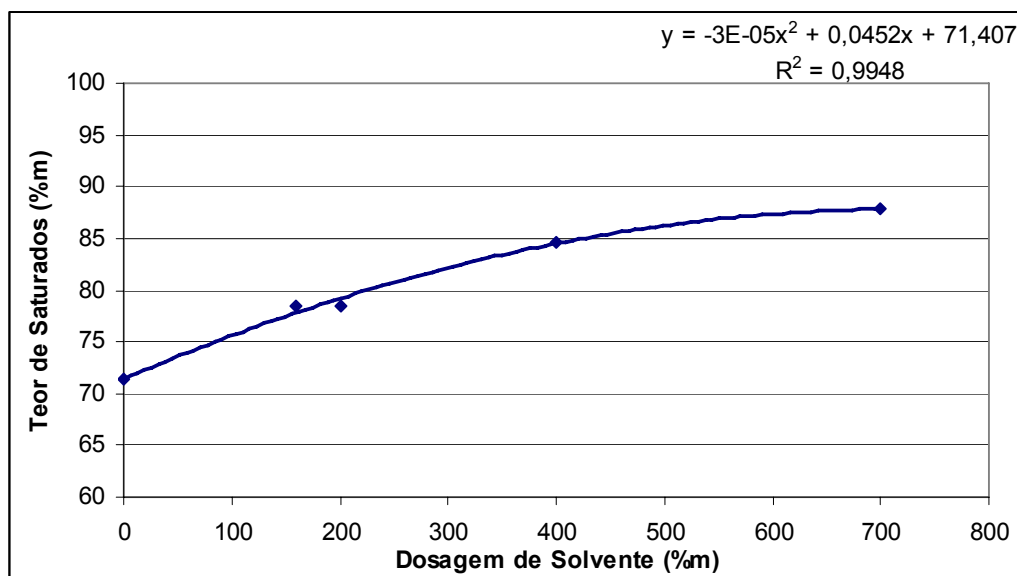
**Figura 19** - Variação dos compostos aromáticos com o teor de solvente adicionado ao processo

Fonte : Elaborado pela autora

**Tabela 15** – Remoção dos compostos aromáticos na extração com fenol

Distribuição de compostos (%m/m)	PNM80 Carga	Óleo Refinado NM Teste 6	Percentual da Remoção de Aromáticos (%)
Monoaromáticos	13,6	8,0	41
Diaromáticos	9,9	3,3	67
Triaromáticos	3,2	0,6	81
Poliaromáticos	1,9	0,2	89

Verifica-se também que nas maiores relações solvente-óleo são obtidos os maiores valores de teor de compostos saturados por cromatografia em fluido supercrítico (SFC), como observado na Figura 20.



**Figura 20** - Variação do teor de compostos saturados com a dosagem de solvente  
Fonte : Elaborado pela autora

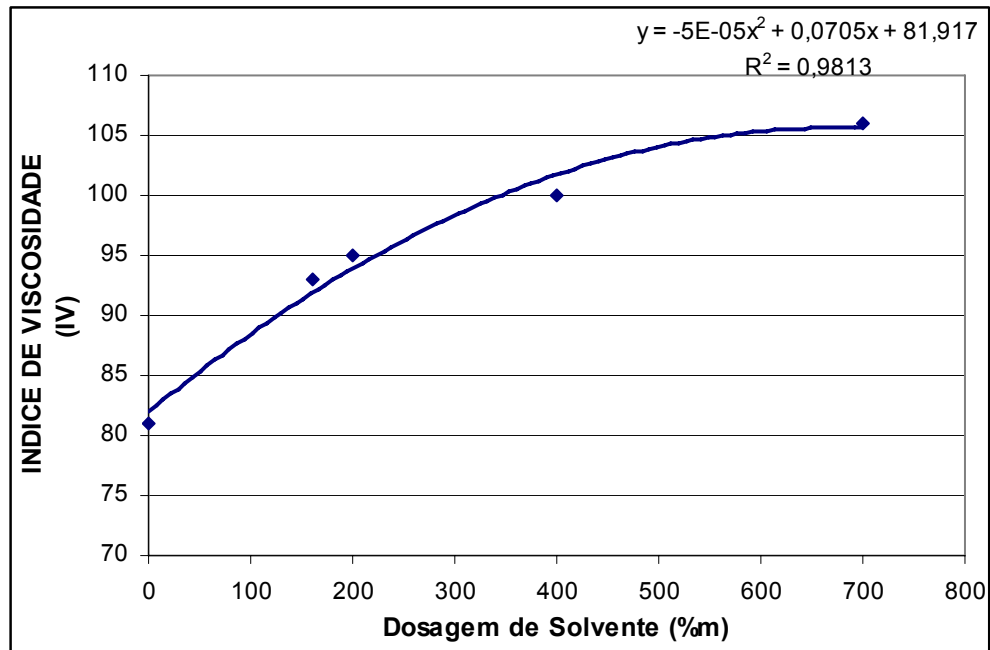
Porém, dentro do intervalo operacional trabalhado, não foi atingido o valor desejado para o teor de saturados (> 90 %m).

Utilizando os dados da Figura 20, observa-se que é possível obter uma boa correlação ( $R^2=0,9948$ ) entre essas propriedades. Com os resultados da correlação, reportados na Tabela 16, verifica-se que, para esse tipo de carga e nessa temperatura de extração (60 °C), existe uma qualidade limite de refinado, não sendo possível produzir os óleos do Grupo II ou III.

**Tabela 16** – Correlação RSO e Teor de Saturados

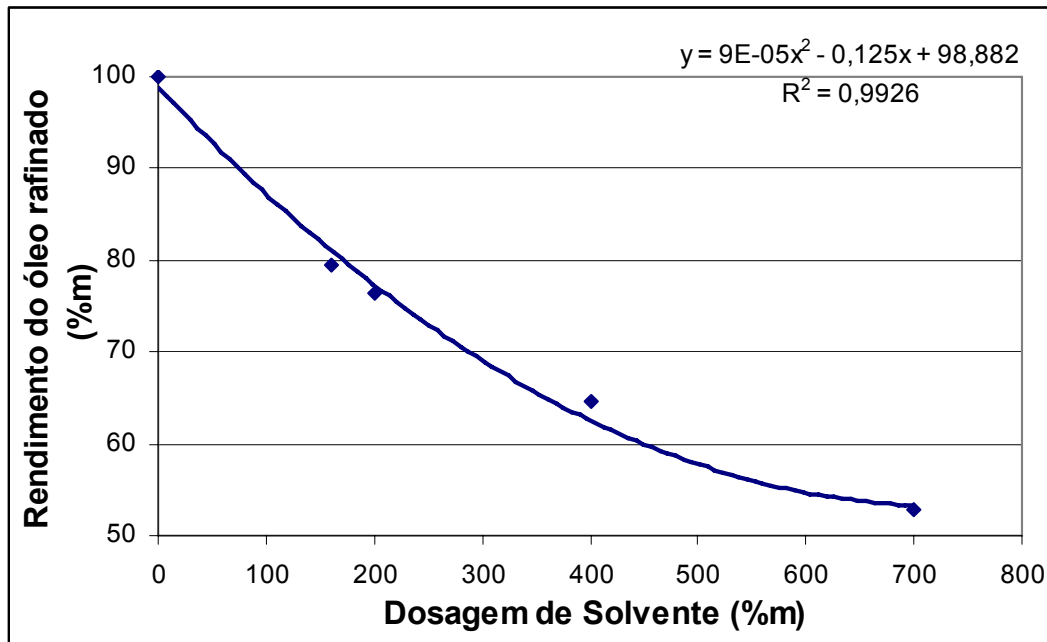
RSO (%m)	TEOR DE SATURADOS (%m)
0	71,4
160	78,4
200	78,5
400	84,5
700	87,8
800	88,4
900	87,8

A Figura 21 mostra a correlação entre e a variação do índice de viscosidade com o aumento da severidade do processo, ou seja, nesse caso para maiores valores da dosagem de solvente adicionado.



**Figura 21** - Variação do índice de viscosidade (IV) com a dosagem de solvente  
Fonte : Elaborado pela autora

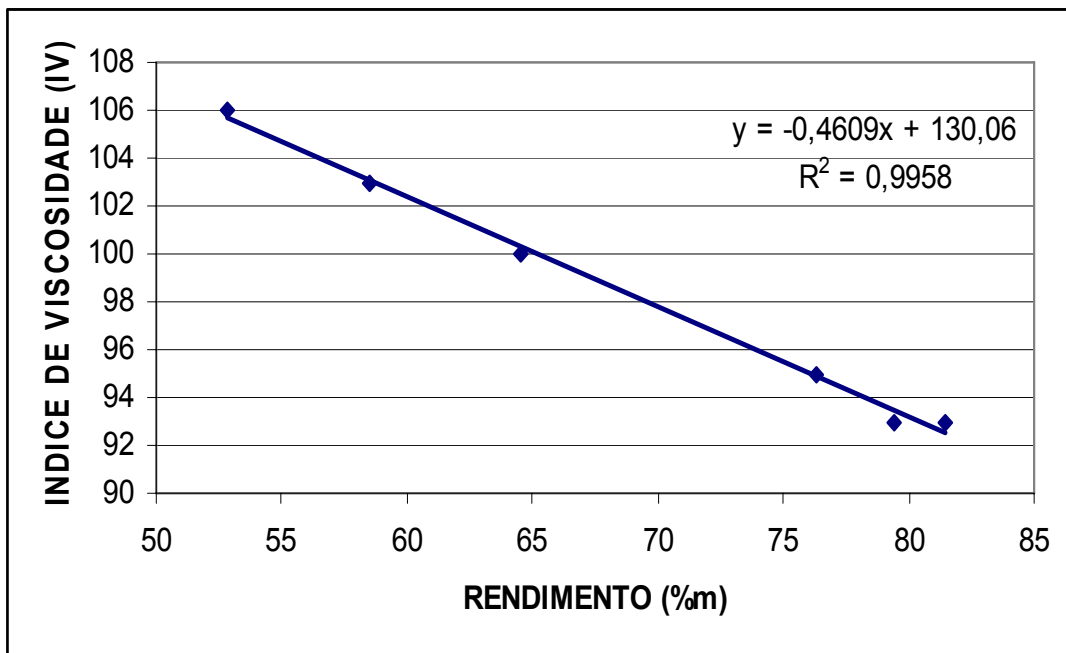
Nesse caso, novamente verifica-se a limitação quanto à qualidade do óleo refinado produzido nas condições operacionais desse teste. Esse fato pode ser melhor explicado tomando por base o item 3.4.4.1, onde Nogueira (2004) cita que a razão entre a quantidade de solvente empregado e a quantidade de óleo refinado (RSR) é função do poder de solvência e da seletividade. O gráfico ilustrado na Figura 22 mostra que, para altos valores de RSO, a seletividade diminui rapidamente fazendo com que, numa região na qual a variação do IV é pequena, ocorra queda acentuada do rendimento de refinado. A menor produção do óleo refinado ocasiona aumento da geração de extrato aromático.



**Figura 22** - Variação do rendimento do óleo refinado com o aumento da dosagem de solvente

Fonte : Elaborado pela autora

Na Figura 23, através do gráfico observamos a variação do índice de viscosidade com o rendimento do óleo refinado, sendo obtida uma boa correlação entre esses dados ( $R^2 = 0,9958$ ). Usando valores atuais da unidade industrial da RLAM para o óleo refinado NM (IV= 97 e rendimento= 74 %m), foi possível realizar uma comparação com a unidade de laboratório. Verificamos que pela correlação dos resultados da unidade do CENPES, um óleo produzido com IV= 97, apresentaria valores de rendimento igual a 72 %m. Os valores próximos de rendimentos confirmam que os extratores de laboratório, dentro da faixa de condições operacionais utilizadas, representam bem os equipamentos industriais.



**Figura 23** - Variação do índice de viscosidade (IV) com o rendimento do óleo refinado  
Fonte : Elaborado pela autora

### 5.3 Testes em unidade piloto de hidrogenação

Os produtos obtidos a partir de testes em diferentes temperaturas, foram avaliados em laboratório quanto às suas características físico-químicas e estão apresentados na Tabela 17.

**Tabela 17 – Caracterização da Carga e Óleos obtidos por Hidrotratamento**

CONDIÇÕES OPERACIONAIS	ÓLEO DESPARAFINADO	ÓLEO NEUTRO MÉDIO HIDROTRATADO			
	PNM80	TESTE 01	TESTE 02	TESTE 03	TESTE 04
Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> )	-	130			
Velocidade espacial (h-1)	-	0,27			
Relação H <sub>2</sub> /Carga (NL/L)	-	600			
Temperatura (°C)	-	330	350	370	380
Rendimentos (%m) (*)	-	97,1	89,0	63,2	59,1
<b>Ensaio</b>					
Densidade @ 20/4 °C	0,8953	0,8821	0,8674	0,8396	0,8369
Índice de Refração @ 20 °C	1,4979	1,4850	1,4769	1,4652	1,4642
Ponto de Fluidez, °C	- 6	- 3	0	6	6
Viscosidade Cinemática (cSt)					
40 °C	91,71	80,77	55,33	26,88	24,81
100 °C	9,763	9,191	7,655	5,298	5,061
<b>IV</b>	<b>81</b>	<b>86</b>	<b>101</b>	<b>133</b>	<b>135</b>
Método ndM, Ca / Cn / Cp	12,7/22,5/64,9	3,8/33,9/62,2	0,2/33,2/66,6	0,0/24,0/76,0	0,0/21,8/78,2
SFC, %p/p					
Saturados	71,4	84,4	94,5	98,6	98,5
Monoaromáticos	13,6	10,8	4,0	0,8	1,1
Diaromáticos	9,9	4,6	1,3	0,5	0,4
Triaromáticos	3,2	0,3	0,2	0,1	0,1
Poliaromáticos	1,9	0,3	0	0	0
Espectrometria de Massas, %vol					
Saturados Parafínicos	25,1	20,7	19,2	30,7	37,7
Saturados Naftênicos	74,9	79,3	80,8	69,3	62,3
Mono / Dinaftênicos	32,8 / 19,0	33,0 / 22,5	30,8 / 23,1	38,5 / 22,4	38,9 / 17,8
Tri / Tetra-naftênicos	17,5 / 5,6	16,9 / 6,2	15,7 / 7,5	8,1 / 0,3	5,6 / 0,0
Penta / Hexanaftênicos	0,0	0,6 / 0,0	3,2 / 0,5	0,0 / 0,0	0,0 / 0,0
Enxofre, %m	0,0818	0,0011	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Nitrogênio Total, ppm	967	33,7	<0,5	<0,5	<0,5
Destilação Simulada (%m)					
PIE	354,1	360,8	356,6	323,0	320,4
2 / 5	386 / 407	380 / 398	373 / 391	345 / 365	343 / 362
8 / 10	417 / 422	409 / 415	402 / 408	378 / 386	375 / 382
20 / 30	439 / 450	433 / 446	427 / 441	412 / 429	409 / 427
80 / 90	499 / 513	496 / 511	495 / 509	488 / 504	487 / 502
95 / PFE	524 / 551	521 / 548	520 / 548	516 / 547	514 / 542

\*Rendimento calculado para um produto com temperatura igual ou superior a 370°C, no ponto inicial da destilação.

Legenda : Ca – teor de carbono aromático, Cn- teor de carbonos naftênicos,  
Cp – teor de carbonos parafínicos

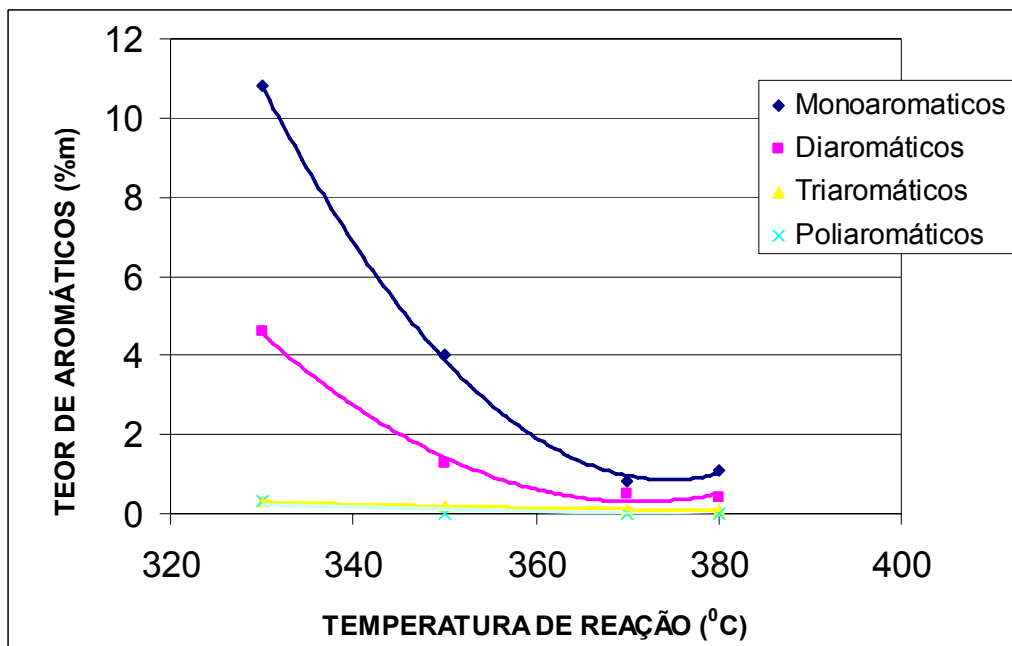
Os resultados permitem observar que quanto maior a temperatura de reação, ou seja, aumento da severidade do processo, o produto apresenta:

- Menores valores de viscosidade;
- Maiores índices de viscosidade, atingindo valores superiores a 120 (Óleo básico de Grupo III) em temperaturas próximas de 370 °C;
- Maiores pontos de fluidez;
- Maior formação de compostos mais leves (redução do rendimento do óleo básico). GOMES (2007) mostrou que no processo de hidrotreatamento as reações de craqueamento são minimizadas, ocorrendo de forma apenas incipiente, ou seja, praticamente não há conversão de moléculas pesadas em moléculas leves. Para o óleo PNM80, isso foi observado somente nas temperaturas mais baixas (330 a 350°C). Nas temperaturas superiores (370 a 380 °C), ocorre predominância de craqueamento, observado pela faixas de destilação dos produtos que foram muito alteradas em relação as da carga e pela redução acentuada do rendimento (SILVA, 2007, TOPSØE et al., 1996). Isso demonstra que para este tipo de carga, oriunda de petróleo leve e parafínico, e nas condições operacionais trabalhadas, ocorreu tanto o processo de hidrotreatamento como o de hidrocraqueamento.
- Redução acentuada da aromaticidade evidenciada pela diminuição dos valores de densidade, teor de aromáticos (SFC) e pela distribuição de carbonos pelo método n.d.M.
- Menores teores de enxofre e de nitrogênio total

Conforme discutido no item 3.5.1.1, sabe-se que as reações de hidrogenação de aromáticos (HDA) são reversíveis. Na Tabela 17, pode-se observar um pequeno aumento no teor de compostos monoaromáticos na temperatura de 380 °C, indicando um possível início de reversibilidade dessa reação acima da temperatura citada.

A Figura 24, mostra a influência da temperatura sobre as constantes de equilíbrios dos hidrocarbonetos aromáticos contendo entre 1 e maiores que 3 anéis.





**Figura 24** - Equilíbrio termodinâmico da hidrogenação de aromáticos para uma pressão de hidrogênio de 13 MPa (130 kgf/cm<sup>2</sup>) e diferentes temperaturas

Fonte : Elaborado pela autora

Conforme ilustrado na Figura 24 para o óleo Neutro Médio, e baseando-se nas citações de Dusfresne et al, observa-se que existe um valor máximo para a conversão de aromáticos na faixa de temperatura trabalhada. Esse valor está próximo da temperatura de 370 °C e nele é definida a passagem do controle cinético ao controle termodinâmico da reação, ou seja, abaixo desta temperatura (< 370 °C), a hidrogenação é controlada pela cinética (velocidade da reação), onde se aumentando a temperatura, é maior a conversão de aromáticos.

Acima desse limiar (> 370 °C), o efeito do equilíbrio é dominante, ou seja, a conversão dos hidrocarbonetos aromáticos apresenta um valor máximo.

Assim sendo, os resultados obtidos são consistentes com os limites termodinâmicos mostrados na Tabela 17.

Ainda analisando a hidrogenação dos diferentes compostos aromáticos e seguindo as experiência de Korre et al. op. cit. (item 3.10), confirmamos que a reatividade de hidrogenação aumenta com o número de anéis aromáticos, uma vez que o teor de poliaromáticos (SFC) foi igual a zero na condição operacional mais severa.

Na Tabela 18, foi calculado o potencial de conversão dos diferentes compostos aromáticos do óleo hidrotratado na temperatura de 350 °C. Com esses dados são confirmados o superior potencial de reatividade dos compostos poli e triaromáticos em relação aos monoaromáticos.

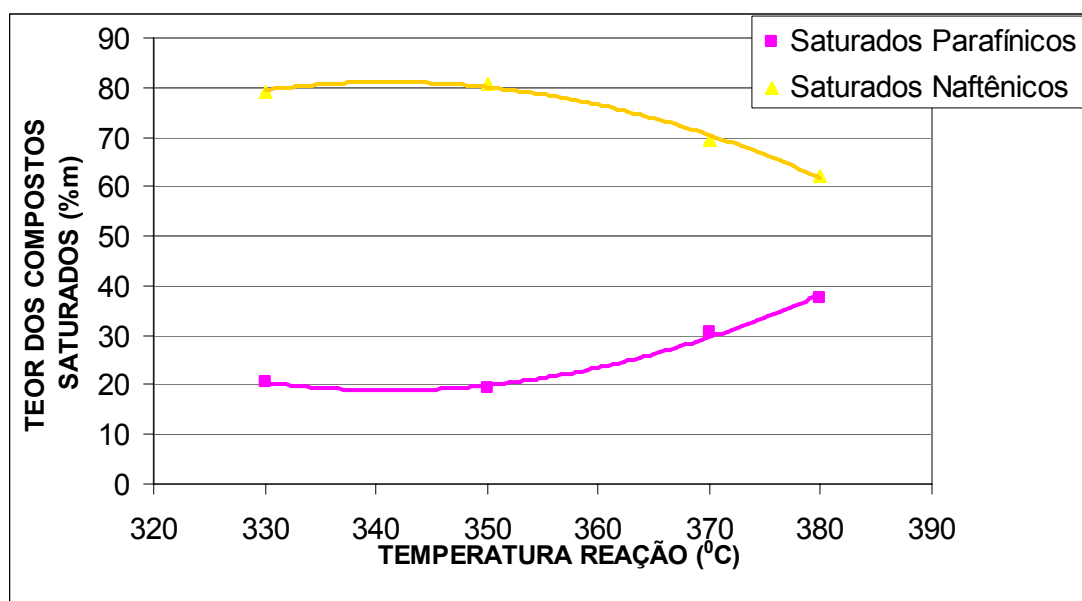
**Tabela 18** – Conversão dos compostos aromáticos no hidrotratamento

Distribuição de compostos por SFC (%m)	PNM80	Óleo Hidrotratado T=350 °C	Percentual da Conversão de Aromáticos (%)
Monoaromáticos	13,6	4,0	71
Diaromáticos	9,9	1,3	87
Triaromáticos	3,2	0,2	94
Poliaromáticos	1,9	0,0	100

Na Figura 25, são apresentados os teores de compostos saturados, sendo diferenciados por seus tipos, parafínicos e naftênicos. Nas temperaturas da reação inferiores a 350 °C, observa-se um pequeno aumento do teor dos compostos saturados naftênicos, 6 a 8 % em relação ao teor da carga, provavelmente ocasionado pela saturação dos aromáticos. Abaixo dessa temperatura, deve estar ocorrendo predominantemente à hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos em hidrocarbonetos cíclicos saturados (HDA), os quais são os compostos naftênicos.

A partir dessa temperatura limiar, observa-se que ocorre elevação acentuada da concentração dos compostos parafínicos (de 22 % a 50 % em relação a carga), acompanhado pela redução dos naftênicos (de -7 % a -17 %). Com base no item 3.5.2.2, verifica-se que no processo de hidrocraqueamento há tendência a formação de um produto de hidrocraqueamento mais concentrado em parafínicos, em relação à composição da carga, o que provavelmente deve estar ocorrendo nessa região de operação. Sabe-se que quanto maior a severidade da reação os produtos tornam-se mais parafínicos e menos aromáticos e naftênicos (HYDROCARBON PUBLISHING COMPANY, 2000), sendo nesse caso confirmado pelo aumento do ponto de fluidez do óleo hidrotratado.

A variação do teor de saturados nessa faixa de temperatura é de 38 % quando comparado a carga.



**Figura 25** - Variação do teor dos compostos saturados para uma pressão de hidrogênio de 130 kgf/cm<sup>2</sup> (13 MPa) e diferentes temperaturas

Fonte : Elaborado pela autora

A redução dos compostos naftênicos ocorre devido principalmente as reações de deciclicação de naftênicos e craqueamento propriamente dito (quebra das moléculas de elevada massa molar em moléculas menores).

Esse fato pode também ser explicado pela análises dos tipos de compostos naftênicos presentes no óleo, mostrado na Tabela 17. Pode-se verificar que aparecem compostos tetra e pentaciclonaftênicos nos testes 1 e 2, que não estavam presentes na composição da carga, e provavelmente a sua formação está associada a saturação de aromáticos. Nos testes 3 e 4, realizado a maiores temperaturas, esses compostos não existem, bem como, os tri e tetranaftênicos são sensivelmente reduzidos, sinalizando para um possível craqueamento desses compostos, com provável formação de hidrocarbonetos parafínicos.

Novamente, ressalta-se que nas condições operacionais utilizadas não era esperado obter reações de hidrocraqueamento, uma vez que são esperadas em condições operacionais muito elevadas, ou seja em temperaturas superiores a

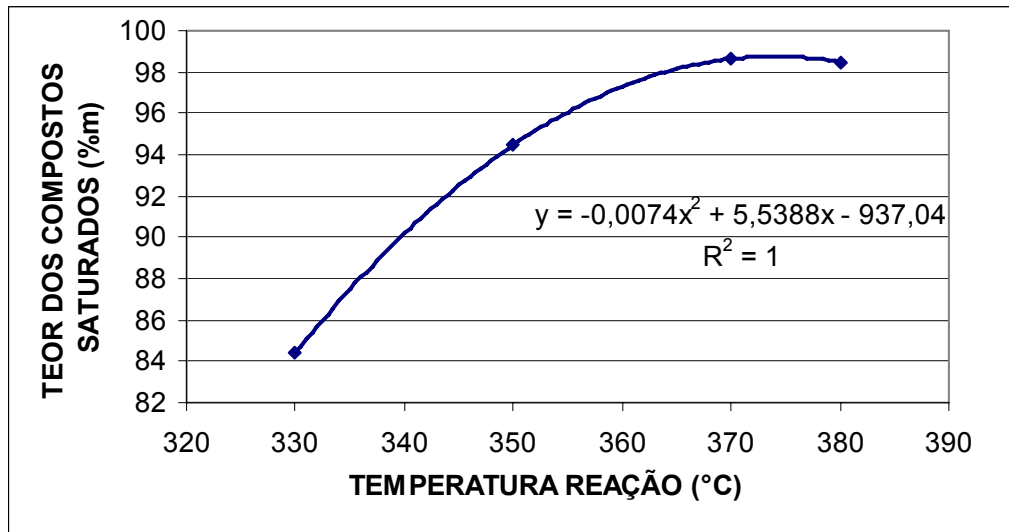
400 °C (ARAÚJO, 2008). Essa observação está relacionada com o tipo de carga utilizado, que é oriundo de um petróleo leve e altamente parafínico.

Outra importante verificação, foi a necessidade de utilizar temperatura superior a 330 °C, para especificar o produto com o teor de compostos saturados maior que 90 % em massa. Isso demonstra que apesar da carga possuir 78,5 % em massa de saturados, valor considerado relativamente próximo da especificação (90 % em massa), mesmo assim foi necessário o uso de condições operacionais severas para a elevação desse percentual. Isso pode ser justificado pelo conteúdo bem reduzido de aromáticos, mais concentrado em monoaromáticos, que tornou difícil a conversão dos mesmos (SAPRE E GATES, 1981), o que talvez não ocorresse em petróleos mais pesados e com maior teor de di, tri e poli-aromáticos.

Na Figura 26, são plotados os valores de teores de saturados do óleo hidrotratado com a variação da temperatura, sendo obtida uma boa correlação ( $R^2=1$ ) desses dados. Utilizando-se a equação, pode-se estimar a temperatura de reação na qual é possível a obtenção de um óleo básico com teor de saturados superior a 90 %m (Grupo II), sendo esse valor igual a  $T= 340$  °C.

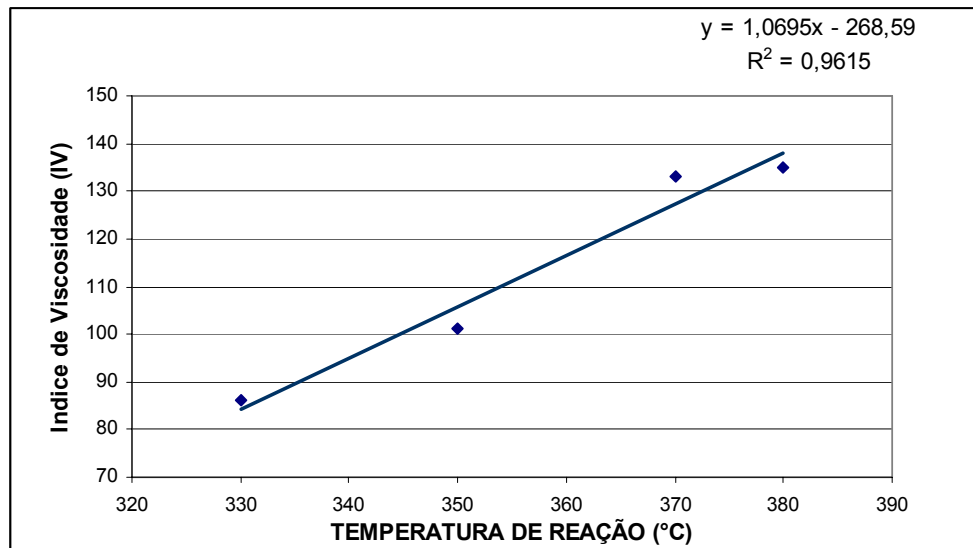
Também é observado um limite para o teor de saturados do óleo básico nas condições operacionais da unidade, aproximadamente 98,6 % em massa, acima desse valor ocorre reversibilidade da reação, ocasionado aumento dos compostos aromáticos.

Caso a unidade industrial, opere com essa temperatura ( $T= 340$  °C), provavelmente estará atuando numa região onde não há favorecimento do hidrocraqueamento, resultando, desse modo, em maior rendimento e menor ponto de fluidez do óleo básico.



**Figura 26** – Correlação do Teor de Saturados com a Temperatura de Reação  
Fonte : Elaborado pela autora

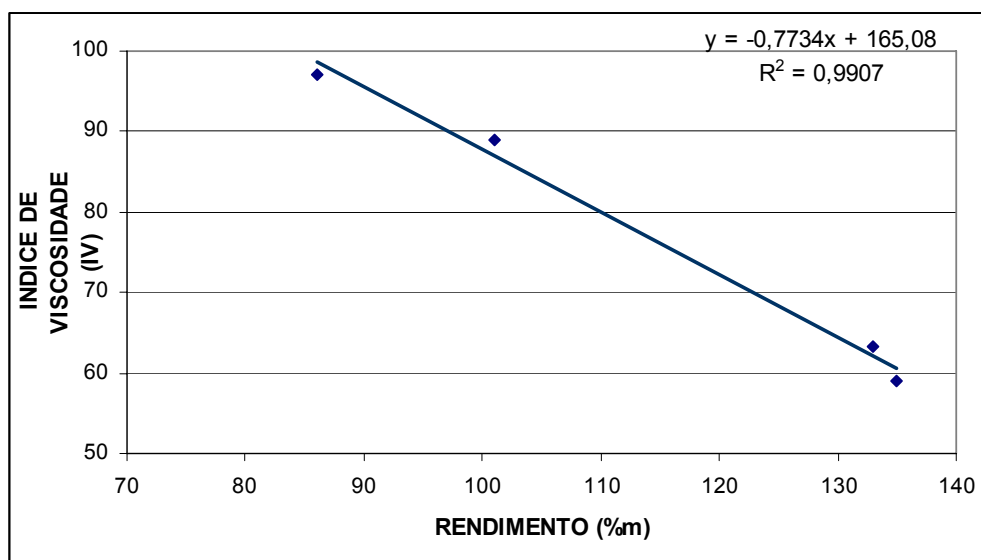
Na Figura 27, é apresentada outra correlação, do índice de viscosidade do óleo básico hidrotratado com a temperatura de reação. Usando a equação:  $IV = 1,0695x (TEMPERATURA) - 268,59$ , com o valor do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) igual a 0,9615, obtemos o valor de  $IV = 95$  na temperatura de  $340\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 27** - Variação do índice de viscosidade (IV) com a temperatura de reação.  
Fonte : Elaborado pela autora

Aplicando o valor de IV=95, na correlação dessa propriedade com o rendimento, ilustrada na Figura 28, obtemos:

$$\text{Rendimento} = (165,08 - \text{IV}) / 0,7734, \text{ onde: Rendimento} = 90,6 \% \text{m.}$$



**Figura 28** -Variação do índice de viscosidade (IV) com o rendimento do óleo básico  
Fonte : Elaborado pela autora

O objetivo foi obter o rendimento para o óleo básico com teor de saturado maior que 90 %m, sendo esse valor calculado pelas correlações, como aproximadamente igual a 90,6 %m. Para esse óleo básico, o valor do IV calculado pela equação, obtida na Figura 23, é igual a 95.

No caso de um óleo básico com qualidade superior, produzindo-se um óleo de grupo III (IV > 120), seria necessário utilizar temperaturas superiores a 360 °C, o que implica em minimizar o conteúdo de aromáticos restantes e também abrir cadeias de anéis naftênicos, ou seja, fazer uso do processo de hidrocraqueamento. Isso resultaria em menor rendimento do óleo.

A elevação acentuada do ponto de fluidez sinaliza a necessidade de remoção da parafina presente pela formação de hidrocarbonetos normais parafínicos de longa cadeia nesse processo. Essa etapa de desparafinação poderá ser realizada por uma extração à solvente ou catalítica. Qualquer uma das opções implicará em queda do rendimento do óleo básico a ser obtido.

### 5.3.1 Balanços químicos

De acordo com o item 4.4, é realizado o balanço químico dos testes ocorridos nas unidades piloto de hidrogenação. Na Tabela 19 estão reportados os dados referentes ao teste 2 (temperatura = 350 °C), no qual foi obtido o óleo básico especificado quanto ao teor mínimo de compostos saturados (90 %m), podendo ser considerado como do Grupo II. Nessa Tabela também é apresentado o consumo de hidrogênio, conforme descrito no item 4.5.

**Tabela 19 – Dados do programa de balanço químico do CENPES**

Condições operacionais		TESTE 2
Pressão Total Manométrica na Saída do Reator	kgf/cm <sup>2</sup>	130,0
Temperatura de Reação	°C	350
Relação H <sub>2</sub> /Carga Programada (Entrada)	NL H <sub>2</sub> /L carga	600
Velocidade Espacial Volumétrica Programada	h <sup>-1</sup>	0,270
<b>Rendimentos</b>		
Metano	%m	0,081
Etano	%m	0,062
Propano	%m	0,109
Butano	%m	0,152
C1-C4	%m	0,404
Nafta (PIE-150 °C)	%m	0,872
Diesel (150 – 370 °C)	%m	10,722
Óleo básico (370 °C+)	%m	89,039
H <sub>2</sub> S	%m	0,086
NH <sub>3</sub>	%m	0,117
<b>Consumo de Hidrogênio</b>		
Consumo Total	NL H <sub>2</sub> /L	110

Importante observar que o corte leve gerado na hidrogenação, no produto da fracionadora (ver Figura 18), com faixa de destilação igual a 150 – 370 °C, pode ser enquadrado como óleo diesel, influenciando positivamente no balanço econômico dessa nova unidade.

Verifica-se também que a produção de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , serão absorvidas dentro da refinaria, sendo encaminhadas para unidades de tratamento correspondentes e não representando impacto nas emissões.

#### 5.4 Comparações entre os óleos hidrotratados e refinados

A comparação entre os resultados obtidos para o óleo básico Neutro Médio, com os processos mencionados nesse estudo, é apresentada na Tabela 20.

Foram selecionados os óleos obtidos conforme a orientação descrita abaixo:

- a. extração de aromáticos: óleo básico especificado como do grupo I, obtido com rendimento e qualidade semelhante ao da unidade industrial da RLAM . Em 2001, Melo e Nogueira, apresentaram estudo em que se observou que o número de estágios de equilíbrio dos extratores da Rlam estava próximo de 1. A unidade de extração de laboratório do CENPES, por possuir apenas 1 estágio de equilíbrio, utilizou maiores relações solvente-óleo, quando comparado com a unidade da RLAM, mas manteve a qualidade e rendimento do óleo refinado semelhante ao da unidade industrial, sendo justa essa comparação.
- b. hidrotratamento: óleo básico classificado como do grupo II, com valor de IV e ponto de fluidez semelhante ao obtido na extração de aromáticos.

Verifica-se que o processo de hidrotratamento mostra desempenho superior para redução dos compostos aromáticos, em especial os triaromáticos e poliaromáticos em relação a etapa de extração com fenol. Ocorre também um grande aumento dos teores de compostos saturados (parafínicos e naftênicos), propriedade muito desejável, que reflete a melhora na qualidade do óleo básico e alteração da classificação do mesmo conforme a Tabela API (Tabela 3).

A menor aromaticidade também é evidenciada pelos inferiores valores de densidade, índice de refração e viscosidade do óleo hidrotratado, quando comparado ao óleo obtido por extração, e para um valor próximo de índice de viscosidade, mostrando novamente a superioridade do hidrotratamento.



**Tabela 20** – Comparação entre os óleos refinado e hidrotratado

	ÓLEO NEUTRO MÉDIO	
	RAFINADO	HIDROTRATADO
RENDIMENTOS (%m)	64,6	89,0
<b>Análises</b>		
Densidade @ 20/4 °C	0,8731	0,8674
I.R. 20 °C	1,4828	1,4769
Ponto de Fluidez, °C	-3	0
Viscosidade Cinemática (cSt)		
40 °C	64,41	55,33
100 °C	8,422	7,655
<b>IV</b>	<b>100</b>	<b>101</b>
Cromatografia (SFC), %m		
Saturados	84,7	94,5
Monoaromáticos	9,6	4,0
Diaromáticos	4,4	1,3
Triaromáticos	0,9	0,2
Poliaromáticos	0,3	0
Espectrometria de Massas, %vol		
Saturados Parafínicos	27,7	19,2
Saturados Naftênicos	72,3	80,8
Enxofre, %m	0,0248	< 0,0005
Nitrogênio Total, ppm	160	<0,5
Pie	365	357
5/10	413 / 427	391 / 408
20/30	443 / 453	427 / 441
80/90	501 / 515	495 / 509
95/PFE	525 / 550	532 / 548

Outra observação importante é que apesar do valor elevado de compostos saturados do óleo hidrotratado (94,5 % em massa), o índice de viscosidade é semelhante ao do óleo refinado, porém, esse último contém mais aromático. A explicação para esse fato está na diferente concentração dos compostos saturados, ou seja, o óleo hidrotratado possui menor teor de parafínicos (19,2 % em massa) quando comparado ao óleo refinado (27,7 % em massa). Conforme observado por Sequeira, em 1994, e confirmado por ONG, em 2008, sabe-se que os saturados parafínicos são os maiores responsáveis pela elevação do IV. Os mononaftênicos presentes no óleo hidrotratado tendem a contribuir moderadamente para esse

índice, sendo que os polinaftênicos tendem a piorá-lo. No óleo hidrotratado do teste 2, há presença de penta e hexanaftênicos, que causam redução do IV.

Analisando o ponto de fluidez, verifica-se que o óleo hidrotratado possui valor superior ao do refinado, característica não desejável. Essa propriedade está relacionada à concentração de compostos saturados do óleo hidrotratado, que possui elevado teor (32 % a mais que a carga) e também com a provável formação de compostos lineares (parafínicos) que precipitam na temperatura 0 °C.

Na etapa de extração, há a geração do extrato aromático (35,4 % em massa), calculado pela diferença de massa da carga e a do óleo refinado produzido) como subproduto.

No hidrotratamento não há essa produção, uma vez que ocorreu conversão dos compostos aromáticos em compostos saturados, que fazem parte da composição do óleo básico, resultando em aumento de rendimento do mesmo. Isso explica o rendimento do óleo hidrotratado ser superior ao óleo refinado, apesar de possuírem valores de IV próximos. Como subproduto da hidrogenação, temos a produção de óleo diesel.

A menor viscosidade do óleo hidrotratado obtida, está de acordo com as atuais exigências para os óleos de motores (LASTRES, 2004), que conforme apresentado no item 3.2, está associado a redução do consumo de combustível.

Com a finalidade de auxiliar a comparação entre os dois processos, foram resumidas na Tabela 21 todos os itens relevantes a cada uma dessas etapas.

**Tabela 21** – Comparação entre os processos de extração de aromáticos e hidrotratamento

Processo	Extração de Aromáticos com Fenol	Hidrotratamento
Tipos de óleos Teor de Aromáticos Poliaromáticos Teor de Nitrogenados Teor de Enxofre	Qualidade do óleo básico: Grupo I Maior Moderado Moderado Pequeno	Grupo I, II ou III Menor Não tem Muito pequeno Muito pequeno
Extrato de Aromáticos Diesel	Geração de Subprodutos: Produz Não Produz	Não Produz Produz
Fenol no Meio Ambiente	Sim	Não
Consumo de Hidrogênio	Não	Sim
Produção	Menor	Maior
Matéria-prima	Somente petróleos muito parafínicos, semelhantes ao Baiano	Mais flexível quanto ao teor de compostos parafínicos no petróleo

Foi verificado que o processo de hidrotratamento é mais flexível, podendo ser produzidos tanto óleos do Grupo I, II ou III, sendo necessários apenas ajustes nas condições operacionais. Quanto a extração de aromáticos, nas condições operacionais utilizadas, somente foi possível obter óleos de Grupo I, fato que está relacionado com o menor potencial desse processo na remoção de aromáticos.

Outros contaminantes, tais como enxofre e nitrogênio, também são sensivelmente reduzidos no hidrotratamento, resultando na produção de óleos básicos mais adequados para as novas exigências dos fabricantes de motores.

Conforme observado nos testes em planta-piloto, houve formação de parafínicos que alteraram o ponto de fluidez do óleo. Esse fato mostra a possibilidade de utilização de matérias primas menos parafínicas que o petróleo baiano no HDT, o que não seria possível na extração por se tratar apenas uma separação física.

### 5.5 Testes em unidade piloto de desparafinação

Com o intuito de avaliar o rendimento do óleo básico hidrotratado com o ponto de fluidez especificado e, semelhante ao do óleo refinado, foi realizado teste em unidade piloto de desparafinação com o óleo hidrotratado obtido no teste 2.

Os testes aconteceram conforme os procedimentos e condições operacionais da unidade de desparafinação da RLAM.

Os resultados estão apresentados abaixo:

- ✓ Rendimento do óleo desparafinado = 95 % em massa
- ✓ Ponto de Fluidez do óleo desparafinado = - 3 °C
- ✓ Índice de viscosidade do óleo desparafinado = 100

A redução do índice de viscosidade observada, era esperada uma vez que foram removidos parafínicos lineares que possuem elevado valor de IV.

Utilizando os dados de rendimento da unidade de desparafinação com os dados obtidos na unidade de hidrotreatamento, obtemos um óleo básico final especificado como do Grupo II, com rendimento igual a 85 %m. Esse valor é superior ao do óleo do Grupo I, com semelhante IV e ponto de fluidez, obtido atualmente na RLAM.

## 6 CONCLUSÕES

O petróleo baiano apresentou o seguinte comportamento na produção de lubrificantes utilizando o hidroprocessamento:

- Mostrou elevadas conversões (70 a 100%) dos compostos aromáticos em hidrocarbonetos saturados na pressão utilizada de 13 MPa/cm<sup>2</sup> (P= 130 kgf/cm<sup>2</sup>), que conforme observado na literatura são consideradas pressões moderadas (HDT) e inferiores as geralmente empregadas em unidades de HCC 20 MPa/cm<sup>2</sup> (P= 200 kgf/cm<sup>2</sup>) para produção de lubrificantes a partir de petróleos pesados.
- Outro fato importante é a ocorrência de elevado nível de craqueamento na faixa de temperaturas entre 370 °C a 380 °C (observado pela alteração da faixa inicial de destilação do óleo hidrotratado e também pela redução do rendimento) , indicando que os tipos de compostos presentes nesse cru requerem condições mais brandas para seu processamento, fato que difere no hidroprocessamento dos petróleos pesados.
- No hidroprocessamento a composição do óleo básico é diferente da obtida na rota solvente e pode ser alterada em função das condições operacionais utilizadas, sendo observada, em menores temperaturas de reação, a saturação dos aromáticos, com aumento da produção de compostos naftênicos e posteriormente, em condições de hidrocraqueamento (temperaturas elevadas), a maior formação de compostos parafínicos.
- Foi verificado um desempenho superior da etapa de hidrogenação de aromáticos, quando comparada à separação física realizada atualmente por extração com fenol na qualidade do óleo básico obtido. Este fato é muito importante, principalmente quando analisamos as reduções acentuadas de teores de enxofre, nitrogênio, aromáticos e, principalmente de compostos poliaromáticos.
- Não foi atendida a especificação do ponto de fluidez do óleo (-3 °C), que normalmente é obtida na extração de aromáticos, principalmente em condições severas de processamento no HDT. Isso mostra, ser necessário realizar uma nova etapa de desparafinação. Nesse caso a nova unidade de HDT deveria ser localizada, antes da unidade de desparafinação, a fim de evitar enviar

novamente essa corrente para essa unidade. Caberia uma avaliação econômica, considerando o aumento de carga devido à passagem de um óleo mais concentrado em parafina no HDT.

- Mesmo tendo que ser efetuada a redução da fluidez do óleo hidrotratado (desparafinação), foi verificado aumento do rendimento do óleo básico (10 pontos percentuais acima do valor industrial), com melhora na qualidade (Grupo II). Isso mostra aumento da produção de lubrificantes da RLAM, ou seja, representando mais uma vantagem para a utilização da nova rota proposta nesse estudo.
- Outro fator positivo do processo de hidrotratamento, é que ele gera como um dos subprodutos um óleo diesel com baixo teor de enxofre, produto de grande demanda, sendo motivo de programas de maximização da produção na PETROBRAS.

Importante também é a maior flexibilidade desse processo, quando comparado a rota solvente, por se tratar de uma conversão, podendo ser utilizadas matérias-primas alternativas ao petróleo parafínico baiano.

Finalmente, a rota de hidrotratamento tem a vantagem de ser mais adequada do ponto de vista ambiental do que a rota solvente, pois não há emprego do solvente orgânico fenol e não há geração de um extrato aromático como subproduto.

## 7 RECOMENDAÇÕES

A análise dos resultados e as discussões ao longo do desenvolvimento deste trabalho permitem sugerir a realização de trabalhos futuros de modo a aprofundar os conhecimentos adquiridos. Alguns possíveis pontos a serem estudados são:

- Estudo de avaliação técnico-econômica das alternativas de processo para a remoção ou conversão dos hidrocarbonetos parafínicos gerados no hidrocraqueamento, tais como, a desparafinação a solvente ou a hidroisomerização, na especificação do ponto de fluidez do óleo hidrotratado.
- Estudo da pressão no desempenho do processo, já que o presente estudo enfocou variações de temperatura em experimentos de HDT. Esse estudo pode contribuir ainda mais para a viabilização da otimização do processo, com base em um maior número de testes.
- Estudo de diferentes mecanismos de reação por classes de hidrocarbonetos ou reações e elaboração de modelo cinético empírico para as reações de saturação de aromáticos em petróleos leves e parafínicos.
- Levantamento de dados adicionais com cargas mais parafínicas, ou seja com os destilados (antes da etapa de desparafinação), para avaliação do efeito do grau de severidade do processo na qualidade das parafinas.
- Desenvolvimento de catalisadores de hidroisomerização para gasóleos parafínicos.

## REFERÊNCIAS

- ABADIE, E. **Processos de Refinação. Programa Trainees Petrobras** - Curso de Engenheiro de Processamento (CENPRO) , 2002
- ALTGELT, K. H., BODUSZYNSKI – **Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions**, Marcel Dekker, Inc., 1994.
- ANWAR, M.; KAUSHIK, R.S.; SRIVASTAVA, M.; KUMAR, M.; SAHAI, P.; GARG, M.O- **Base Oils: Quality Trends And Technology Options For Their Chemical Abstracts** 133(5/6) abstract no. 61055 (2000) Allied Publishers Ltd.
- API TECHNICAL DATA BOOK **Petroleum Refining**, Chapter 2.B.4, Report N<sup>o</sup> API-1-80, APR.18,1980.
- ARAÚJO, M. A. S. Curso de Hidrorrefino - CENPRO/2008 RH/UC/DTA, 2008
- ARAÚJO, M. A. S. Curso de Óleos Básico Lubrificantes - RH/UC/DTA, 2004
- ASTM D-1218-02 - **Standard Test Method for Refractive Index and Refractive Dispersion of Hydrocarbon Liquids**, Annual Book ASTM Stand., 2007.
- ASTM D-1747-99 – **Standard Test Method for Refractive Index of Viscous Materials**, Annual Book ASTM Stand., 1999.
- ASTM D-2622 - **Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by X-Ray Spectrometry**, 2008.
- ASTM D-2887-03– **Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography**. Annual Book ASTM Stand., 2003.
- ASTM D-3238-95 – **Standard Test Method for Calculation of Carbon Distribution and Structural Group Analysis of Petroleum Oils by the n-d-M Method**, Annual Book ASTM Stand., 1995.
- ASTM D-4052-96 – **Standard Test Method for Density of Liquids by Digital Density Meter**, Annual Book ASTM Stand., 2002.
- ASTM D-445 - **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)**. Annual Book ASTM Stand.,2003.
- ASTM D4629-2 - **Standard test method for trace nitrogen in liquid petroleum hydrocarbons by syringe/inlet oxidative combustion and chemiluminescence detection**. Annual Book of ASTM Standards, 2002.
- ASTM D-5186-03 **Standard Test Method for Determination of the Aromatic Content and Polynuclear Aromatic Content of Diesel Fuels and Aviation Turbine Fuels by Supercritical Fluid Chromatography**. Annual Book ASTM Stand., 2003.
- ASTM D-5762-02 **Standard test method for nitrogen in petroleum and petroleum products by boat-inlet chemiluminescence**. Annual Book of ASTM Standards, 2002.
- ASTM D97 - 09 **Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products**. Annual Book ASTM Stand., 2009.



- ATEC - **Lubrificantes Fundamentos e Aplicações**, vol. 1, Rio de Janeiro, Petrobras Distribuidora S.A., janeiro 1999.
- BILLON, A. ; FRANCK, J. P. ; PERIES, J. P. **Consider hidrorefining for lubes**, Institut Français du Pétrole, Rueil Malmaison, France, Hydrocarbon Processing, Setembro 1975.
- CALDAS, J.N. – Apostila de Extração Líquido-Líquido, PETROBRAS, 1985.
- CRICHTON, B.A.L. **The Impact of Hardware Technology Drivers on Lubricant Specification Development**, InternatiHonal Lubricants and Waxes Conference, NPRA, Houston, Novembro 2003
- CURSO IFP - Universidade PETROBRAS – ENSPM, 2007
- DANG, G. S. **Rerefining of used oils - a review of commercial processes Indian** Institute of Petroleum, Dehradun, India - Artigo Técnico Lubrication Science, março 2006
- DUFRESNE, P., BIGEARD P. H., BILLON, A. **New Developments in Hydrocracking: Low Pressure High-Conversion Hydrocracking**. Catalysis Today, Vol. I, pp.367-364, 1987.
- ERASMUS, H.B.; NIEROP, P.V. **Sasol: Fifty Year of Growth**. Sasol Technology (Pty) Ltd., 2001.
- FARAH, M. A. Caracterização de Petróleo e Derivados. Programa de Formação Petrobras - Curso de Engenheiro de Processamento (CENPRO) , 2008.
- FERREIRA, R. L. P.; BOMTEMPO, J.V.; ALMEIDA, E. L. F. **Estudo das inovações tecnológicas em GTL com base em patentes: o caso Shell**. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro, 2002.
- FONTES, A.E.F. **A Participação dos Básicos na Formulação dos Óleos Lubrificantes - A Evolução Tecnológica dos Óleos Lubrificantes e Aditivos Automotivos**, São Paulo AEA, outubro de 2007.
- FREITAS, F. DE L. *et al.* - **Avaliação Da Gestão E Estabelecimento De Diretrizes Para A Elaboração Do Plano Diretor Da Área De Lubrificantes E Parafinas**, Relatório Técnico PETROBRAS BRASILEIRO S.A., agosto 2001
- FREITAS, L.F. - Curso de Lubrificantes. Programa Trainees Petrobras, 2003. Curso de Engenheiro de Processamento (CENPRO).
- GIRGIS, M. J.; GATES, B. C. - **Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing** , Ind. Eng. Chem. Res. 1991,30, 2021-2058, 1991.
- GLENN, T. F. - **A US market space analysis of GTL lubricants**, National Petrochemical Refiners Association (NPRA) Lubricants & Wax Meeting. Houston, TEXAS, EUA, 8-9 Novembro, 2001.
- GOMES, J. R. – **Projeto e Montagem de Reator Piloto Pseudo-adiabático com Aplicação em Processo de Hidrorrefino**, Tese (Mestrado), UFRJ/COPPE, maio, 2007.
- GRANGE, P., VANHAEREN, X., **Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges**. Catalysis Today, v. 36, pp. 375-391, 1997.

HARRISON *Manufacturing Processes Symposium* Texaco Lubricating Oil, New York, 18 de maio de 1982

HENDERSON, H. E. *Technology developments and interchangeability with hydroprocessed base stocks lithcon petroleum*, World Base Oils Conference, ICIS-LOR, London, fevereiro 2007

HETTON, T. E. *et al. Catalytic hydroprocessing a good alternative to solvent processing*, Oil & Gas Journal, julho 1998.

HYDROCARBON PUBLISHING COMPANY (HPC) – *Advanced clean middle distillates production technology*, pp VII-162, March, 2000.

ICIS-LOR, The 8th World Base Oils Conference, Londres, March 2004.

IFP - **Processos de Produção dos Óleos Básicos Lubrificantes** Curso Universidade PETROBRAS - Rio de Janeiro – 2007

KORRE, S. C., KLEIN, M. T. e QUANN, R. J. – *Hydrocracking of polynuclear aromatic hydrocarbons*. Development of Rate Laws through Inhibition Studies. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 36, No. 6, pp. 2041-2050, 1997.

KORRE, S. C., KLEIN, M. T., QUANN, R. J. – *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Hydrogenation*. 1. Experimental Reaction Pathways and Kinetics. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 34, No. 1, pp. 101-117, 1995.

KRAMER D. C., LOK B. K., KURG R. R., ROSENBAUM J.M., ChevronTexaco Global Lubricants, *The Evolution of Base Oil Technology Industry Focus*. Machinery Lubrication Magazine. March 2003

LAPINAS, A. T., KLEIN, M. T., GATES, B. C. – *Catalytic Hydrogenation and Hydrocracking of Fluoranthene: Reaction Pathways and Kinetics*. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 26, No. 5, pp. 1026-1033, 1987.

LAPINAS, A. T., KLEIN, M. T., GATES, B. C., MACRIS, A., LYONS, E. – *Catalytic Hydrogenation and Hydrocracking of Fluorene: Reaction Pathways, Kinetics and Mechanisms*. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 30, No. 1, pp. 42-50, 1991.

LASTRES, L.F.M. **Lubrificantes e Lubrificação Interna**. Petróleo Brasileiro SA. 2004.

LIMA, A. D. M. e PEREIRA, N. F. **Manual de parafinas - qualidade e toxicologia**. Relatório Técnico Petrobras CENPES/PDAB/LPE, 2005.

LIMA, A.D.M. **Modelo de interferência para teor de óleo em parafinas de petróleo**, 2007. 130p. Tese (Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

LNG publishing company Inc. **U.S. Posted Base Oil Prices** Disponível em: (<http://www.lngpublishing.com/Baseoil/index.cfm>).

MANG, T.; DRESEL, W. **Lubricants and Lubrication** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Germany Edition 2 850 Pag. 2007

MARIANO, J.B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**, 2001. 216 p. Tese (Mestrado) - Planejamento Energético, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- MAZZO, S. **Benefits of synthetic lubricants**, EXXONMOBIL CHEMICAL, II Simposio de Lubrificantes e Aditivos, Brazil October 29, 2009
- MCGREGOR, D. Fuel Economy, AFTON CHEMICAL, II **Simposio de Lubrificantes e Aditivos**, Brazil October 29, 2009
- MELO, A.E.F.; NOGUEIRA, W.S. **Melhoria do processo de desaromatização da Rlam por aumento do número de estágios de equilíbrio** - Relatório CENPES n°37, 2001
- MORTIER, R.M.; ORSZULIK, S.T. **Chemistry and Technology of Lubricants** Edição 2, 378 p., 1997.
- MOTHÉ, C. G. ; JUNIOR, C. DA S. S. **Petróleo Pesado e Ultrapesado Reservas e Produção**, Revista TN Petróleo - Edição 57, 2008
- NATIONAL PETROCHEMICAL REFINERS ASSOCIATION (NPRA) **4th Annual Base Oils Conference**, Orlando/Florida-EUA, Dezembro 2004.
- NOGUEIRA, W. S. Curso de Extração Introdução a Extração Líquido-Líquido, 2 de setembro de 2004
- NOGUEIRA, W.S. **Planejamento da Área de Lubrificantes e Parafinas do setor de Tecnologias de Hidrorrefino, Lubrificantes e Parafinas**, Fundação Getulio Vargas, RJ, abril 2000.
- NOGUEIRA, W.S.; MIGUEL, V.P.V.; VALLE, A.A.F. **Estudo Comparativo De Solventes na desaromatização dos óleos desparafinados Neutro Leve, Neutro Médio e Bright Stock da RLAM** - Relatório CENPES/DITER n°12, 1993
- ONG, E.K. **Group III Base oils required for modern engine oil specifications** PETRONAS Base Oil (M) Sdn Bhd, October 2008
- PACHECO, M. E. **Desenvolvimento de metodologia para desativação acelerada de catalisadores de hidrotreamento em plantas piloto** - Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Setembro de 2008
- POWERS, J.R.; PRESCOTT; G. F.; WHITEMAN; J. R. **Hydrotreating process for production of base oils** - PATENTE US 5,855,767, Setembro 1994.
- PROPOSITION 65, **State Of California Environmental Protection Agency Office Of Environmental Health Hazard Assessment Safe Drinking Water And Toxic Enforcement Act Of 1986 Chemicals Known To The State To Cause Cancer Or Reproductive Toxicity** December 19, 2008
- PRÓ-QUÍMICA. **Manual para atendimento de emergências com produtos perigosos**, 3.ed. SÃO PAULO: ABIQUIM, 1999, 234p.
- RIAZI, M. R. – **Characterization and Properties of Petroleum Fractions**. First Edition, ASTM International Standards Worldwide, 2005.
- RIAZI, M. R., AL-OTAIBI, G. N. – **Estimation of viscosity of liquid hydrocarbon systems**. Fuel, Vol. 80, pp. 27-32, 2001.
- SAPRE, A. V., GATES, B. C. – **Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Reactivities and Reaction Networks**. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., Vol. 20, pp. 68-73, 1981.

SAPRE, A. V.; HILBERT, T. H.; JOSECK, E. D.; ANDRE, J.P. **Technology Solutions For Upgrading Lube Base Oil Production** - The 11<sup>th</sup> World Base Oils Conference, ICIS-LOR, London, fevereiro 2007

SBA CONSULTING LLC **The Outlook for Base Oils 2008-2012**, The 12th World Base Oils & Lubricants Conference London, United Kingdom 21 February 2008

SEQUEIRA, A. **Lubricant base oil and wax processing** – New York: CRC Press ISBN, 1994, 288 p.

SILVA, R. M. C. F. **Modelagem Composicional e Cinética de Hidrocraqueamento de Frações de Petróleo**,. xxxii, 404 p. ; il. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

STANISLAUS, A., COOPER, B. H. – **Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review**. Catal. Rev.- SCI. ENG., VOL 36, NO. 1, PP. 75-123, 1994.

STORK, W. H. J. – **Molecules, catalysts and reactors in hydroprocessing of oil fractions**. Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions, G.F. FROMENT, B. DELMON AND P. GRANGE, EDITORS, PP. 41-67, 1997.

SWIFT, S. T.; COX, X. B. **Optimizing conventional basestock quality**, International Lubricants & Waxes Meeting, NPRA, 2003

TAKAMURA P.K. **Powertrain engineering durability bench tests and simulations** -Volkswagen do Brasil, AEA, São Paulo, 2005.

TEETER, R. M. - **High-resolution mass spectrometry for type analysis of complex hydrocarbon mixtures**. **Mass Spectrometry Reviews**, Vol. 4, pp. 123-145, 1985.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. 2. ed. Rev. e aum. Berlin: Springer- Verlag, 1984. p. 375-423.

TOPSØE, H., CLAUSEN, B.S., MASSOTH, F.E., **Hydrotreating Catalysis**. In: Science and Technology, v. 11, Anderson, J.R., Boudart, M. (eds.), Springer-Verlag-Berlin-Heidelberg, New York, 1996.

UMEKAWA, T. **Refinação de óleo lubrificante** - Yokohama Refinery, Nippon Petroleum Refining Co., Sekiyu Gakkai—shi, Vol. 20 N° 6, 1977

WU, MARGARET M.; HO, SUZZY C.; FORBUS, T. RIG **Synthetic Lubricant Base Stock Processes and Products - Practical Advances in Petroleum Processing**, Springer New York, 2006 . p. 105 -129.

ZÍLIO, E. L.; PINTO, U. B. **Identificação e Distribuição dos Principais Grupos de Compostos Presentes nos Petróleos Brasileiros** Boletim Técnico PETROBRAS, Rio de Janeiro, 45 (1): 21-25, jan./mar. 2002

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)