

# CARACTERIZAÇÃO DA NAFTA PETROQUÍMICA PARA A PRODUÇÃO DE AROMÁTICOS

L.B. MEIRELLES<sup>1</sup>, S.M.C. da SILVA<sup>1</sup> e K. RAJAGOPAL<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: raja@eq.ufrj.br

**RESUMO** – A nafta é a matéria prima principal para a indústria petroquímica e ainda é seu insumo mais viável economicamente. É classificada quanto a suas características químicas em dois grandes tipos: a parafínica (LAN), indicada para a produção de olefinas, com teor máximo de parafina de 78% e densidade média de 0,6802 g/cm<sup>3</sup> e a naftênica (HAN), adequada para a obtenção de aromáticos, com teor máximo de 65% de parafinas e densidade média de 0,735 g/cm<sup>3</sup>. A produção de olefinas a partir do gás e óleo de folhelhos ao invés de nafta é um processo mais barato nos Estados Unidos e resulta em um preço bem menor de nafta LAN. As especificações importantes para a distinção entre as naftas são a densidade e o teor de alcanos. A medida experimental do teor de alcanos da nafta é dispendiosa. É muito útil o conhecimento da massa molar da nafta, que é uma característica que pode traduzir o seu tipo e a qualidade com maior facilidade.

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria petroquímica é responsável por transformar matérias primas do processamento do petróleo e gás natural em produtos industriais e de consumo para diversas necessidades e finalidades da sociedade. É uma atividade relativamente recente, há 80 anos não existia e a principal matéria prima da indústria química era o carvão para produzir o acetileno. Segundo Perrone (2010), os primeiros produtos petroquímicos básicos foram obtidos pela extração de olefinas leves (eteno e propeno) dos gases de craqueamento. Posteriormente, as frações de etano e propano também foram extraídas dos gases de refinaria ou do gás natural, através do craqueamento a vapor ou pirólise.

A partir de 1950, os europeus começaram a usar cargas líquidas como a nafta na pirólise. As primeiras unidades petroquímicas brasileiras foram instaladas em São Paulo na década de 1950. Perrone (2010), relata que inicialmente foi produzido etileno e propileno, a partir dos gases residuais da refinaria de Cubatão (SP) e, em seguida, a partir de uma unidade de pirólise de nafta.

Atualmente, a principal matéria prima do setor é a nafta petroquímica, sendo produzida principalmente por destilação direta do petróleo, por craqueamento catalítico ou hidrocrackeamento do gasóleo de vácuo (chamada nafta sintética) e através da reação de Fischer Tropsch do metano.

De acordo com Leionard (2009), existem atualmente no país quatro polos petroquímicos, localizados respectivamente em São Paulo, Bahia, Rio Grande do Sul e Rio de Janeiro. Os três primeiros utilizam a nafta petroquímica (70% produzidos pela PETROBRAS e o restante

importado) como matéria-prima, enquanto o polo do Rio de Janeiro utiliza líquidos do gás natural (NGL) extraído do gás do Bacia de Campos pela PETROBRAS.

Os produtos petroquímicos básicos são as olefinas leves (etileno, propeno e butadieno), produzidas pelos processos de craqueamento a vapor (Steam Cracker) ou craqueamento catalítico fluido (FCC), e os aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos) produzidos por reforma catalítica.

A principal rota para a produção das olefinas leves, especialmente do etileno, é o craqueamento a vapor de hidrocarbonetos, as reações envolvem a quebra de ligação, e uma substancial quantidade de energia é necessária para a formação da dupla ligação. As cargas para a alimentação são primordialmente a nafta petroquímica, o gasóleo e condensados. No caso da nafta como alimentação, é necessário uma corrente com elevado teor parafínico, acima de 75% para facilitar o craqueamento. Para cargas gasosas, são utilizadas principalmente o etano para a obtenção do etileno, em menor extensão também são empregados como alimentação o propano, o butano, ou uma misturas destes, e o GLP. A vantagem de usar o etano é o alto rendimento de etileno com mínima formação de subprodutos.

Moreira (2006), descreve o processo de FCC como a quebra (cracking) de moléculas pesadas presentes nos gasóleos e resíduos na alimentação, por ação de um catalisador, à base de alumino-silicatos, em altas temperaturas. A ruptura das ligações possibilita o formação de moléculas leves, principalmente compostos de 3 a 12 átomos de carbono (propeno, GLP e gasolina), devido à seletividade do catalisador usado. As reações provocam também a formação, em menor escala, de gases leves ( $C_1$  e  $C_2$ ), gasóleos leve e pesado, e coque, o qual deposita-se na superfície do catalisador.

Para aromáticos produzidos através da reforma catalítica, Brasil et al (2011) destaca que a alimentação é a nafta de destilação direta (Nafta DD) ou a nafta de coqueamento hidrotratada (NHK), o objetivo do processo é a geração de uma corrente na faixa da destilação da nafta com elevado teor de hidrocarbonetos aromáticos, a chamada nafta reformada, a qual pode ser misturada a outras correntes de nafta com origem na refinaria para a formulação da gasolina, (a fim de aumentar o seu número de octano) ou pode seguir para processos de separação e purificação dos compostos aromáticos, visando a produção do benzeno, tolueno e xilenos com alta pureza, que podem ser comercializados diretamente como produtos finais ou usados na fabricação de petroquímicos de segunda geração. As rotas tecnológicas existentes atualmente para a reforma catalítica definem os seguintes tipos de processos: semi-regenerativo (SR), cíclico e com regeneração contínua de catalisador (CCR), dependendo da frequência de regeneração do catalisador. No processo SR, os catalisadores são regenerados fora do processo normal de operação, enquanto que o CCR é característico pela regeneração e reposição dos catalisadores durante a operação normal.

A disponibilidade da nafta petroquímica possui alguns entraves, devido ao seu deslocamento para a formulação da gasolina. Um estudo da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM, 2007) estima que em 2020 cerca de 40% da produção nacional de nafta será usada na produção da gasolina, ou seja, 5,2 milhões de toneladas de nafta. Outro fator que também diminui a oferta é o aumento de processamento de petróleo nacional, em substituição ao petróleo importado, podendo impactar em um decréscimo no rendimento de nafta de 12%. Moreira (2008), descreve que os petróleos mais leves, com maior grau API, possuem maior

rendimento em nafta de destilação direta (DD) do que os petróleos mais pesados, como o Marlim. Desse modo, a produção de nafta está intimamente relacionada à utilização de crus mais leves e ao aumento da capacidade de refino no país. A utilização de crus mais leves não é uma alternativa provável, pois a maioria dos campos recentemente descobertos é em geral de petróleo de alta densidade e a participação desses crus na carga das refinarias brasileiras deverá crescer ainda mais no futuro próximo. Além disso, a parafinicidade média da nafta pode apresentar uma queda de dois pontos percentuais entre 2006 e 2020 devido a essa mudança do perfil dos óleos crus para as refinarias, segundo a metodologia de estudo da ABIQUIM (2007).

Uma alternativa atrativa para a indústria petroquímica consiste na utilização de líquidos extraídos do gás ou óleo de folhelhos no steam cracking. Esta aplicação tornou viável nos Estados Unidos com aumento dramático da produção de óleo e gás de folhelhos (“wet shale gas” e “shale oil”) com novas tecnologias de baixo custo. De acordo com Bentek (2011), é esperado uma produção de 3,1 MMBD de líquidos do gás natural em 2016. A descoberta de grandes reservas de xisto nos diversos países, possibilita o aumento da disponibilidade do gás para a indústria petroquímica a preços mais competitivos para o processo, cerca de três a quatro vezes menores que a utilização da nafta, e favorecendo a substituição da nafta pela correntes com alto teor de parafínicos. Desta forma, o principal destino da nafta petroquímica seria para unidade de reforma, que é favorecido pelas características do petróleo nacional, que possui maior teor de naftênicos.

O craqueamento de LAN apresenta vantagens em relação a produção de butadieno e aromáticos, pois esta tecnologia produz uma quantidade 10 vezes maior de gás de priólise, que é utilizado para a produção de aromáticos, quando comparado ao craqueamento do etano, principalmente proveniente do gás natural, e 2,5 maior quando comparado ao propano como alimentação. Para a produção do butadieno, o craqueamento de LAN produz aproximadamente 3 vezes mais que a corrente C<sub>4</sub> comparado ao processamento de etano ou propano. A consequência destes fatos reflete no preços desses produtos, como benzeno, tolueno, xilenos e butadieno.

Este trabalho foi motivado pelos impactos da maior disponibilidade do gás de folhelhos e tem por objetivo avaliar o uso da nafta petroquímica na reforma catalítica e como a atual caracterização da nafta impacta na qualidade desse processo, e se a metodologia fundamentada na determinação da massa molar das frações da nafta tem importância para o setor. O presente estudo tem avaliado os principais métodos para a predição da massa molar, bem como as condições adequadas

## **2. PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DA NAFTA PETROQUÍMICA**

A nafta é uma fração do óleo cru com ponto de ebulição entre 30°C e 200°C, e constitui tipicamente 15-30 % em massa do petróleo. Inclui hidrocarbonetos na faixa de C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, pequenas quantidades de enxofre e nitrogênio, metais usualmente não estão presentes.

As especificações da nafta costumam variar de acordo com o local onde é comercializada, no Brasil, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) regulamenta os parâmetros que devem ser determinados e qual método deve ser utilizado. Segundo a ANP, a nafta para grau petroquímico deve ser caracterizada quanto a densidade à 15°C (ASTM D 4052), enxofre total (ASTM D

4294), total de parafinas, olefinas, aromáticos, e naftênicos (ASTM D 5134), curva de destilação (ASTM D 86), pressão de vapor (ASTM D 323), cloro (ASTM D 4919 A), teor de arsênio e chumbo. Outros requisitos de qualidade fundamentais configuram a ausência de venenos para o catalisador (metais como cobre, chumbo, arsênio), materiais agressivos ao meio ambiente (teor de cloretos e de mercúrio) e não ser corrosivo (avaliado pelo teor de enxofre). Entretanto, o valor desta corrente está relacionada com os parâmetros mais importantes para o processo, como a composição, o ponto de ebulição, a densidade e os teores de contaminantes.

Quanto às características químicas, a nafta é avaliada em termos dos hidrocarbonetos, sendo classificada em termos de parafinas (P), olefinas (O), naftênicos (N) e aromáticos (A), e consequentemente qualificada como nafta parafínica (LAN) ou naftênia (HAN), e que são determinantes para o destino do seu processamento. Os hidrocarbonetos mais simples constituem as parafinas ou alcanos (alifáticos saturados), e são divididos em dois grupos: as n-parafinas (cadeias lineares) e as i-parafinas (cadeias ramificadas). De acordo com Santos e Aitani (2004), o ponto de ebulição aumenta em média de 25°C-30°C para cada átomo de carbono na molécula, e o ponto de ebulição de uma n-parafina é sempre maior que o da i-parafina com o mesmo número de carbonos. A densidade também aumenta com o aumento do número de carbono. As olefinas ou alcenos são os hidrocarbonetos alifáticos insaturados que, assim como as parafinas, possuem cadeias lineares ou ramificadas, mas são caracterizadas por uma ou mais ligação dupla. Os naftênicos ou cicloalcanos são hidrocarbonetos cíclicos saturados e contém pelo menos um anel em sua estrutura. O seu ponto de ebulição e sua densidade são maiores que as parafinas com um mesmo número de carbonos. Os aromáticos contém um anel polinsaturado, possuem ponto de ebulição e densidade maiores que as parafinas e os naftênicos com um mesmo número de carbonos. A reatividade das ligações insaturadas fazem do aromáticos BTX (benzeno, tolueno e xilenos) produtos de alta demanda na indústria petroquímica.

A composição dos hidrocarbonetos, o ponto de ebulição e a concentração de impurezas da nafta impactam diretamente na sua qualidade. A distribuição de P, O, N e A determina o quanto rica é a alimentação, pois no processo de reforma catalítica, os naftênicos são transformados em aromáticos com alta seletividade, permitindo alcançar um alto número de octano com facilidade. As parafinas tem baixa octanagem, portanto necessitam de um processo muito severo para atingir as condições requeridas, e ainda assim apresentaria um baixo rendimento e a deposição de coque na superfície do catalisador é significativa. Desta forma, avaliação de quanto adequada é a carga usualmente é feita com basenas taxas de N+A ou N+2A. Santos e Aitani (2004) relatam que a temperatura do reator diminui com o aumento do rendimento de reformado quando a alimentação aumenta na proporção N+A.

A composição dos hidrocarbonetos não afeta muito a composição do reformado. O reformado consiste principalmente de hidrocarbonetos parafínicos e aromáticos uma vez que grande parte dos naftênicos são convertidos na reação. A relação entre o valor do número de octano e a concentração de aromáticos não é linear. Deste modo, independente da composição da alimentação, quando o processo está operando com um nível do número de aromáticos constante, a concentração de parafinas e aromáticos normalmente são fixadas em um limite estreito. Santos e Aitani (2004) mostra que a relação entre o número de aromáticos e a pressão requerida no processo, de tal forma que em pressões elevadas, a concentração de produtos craqueados de alta octanagem (iso-parafinas C<sub>5</sub> e C<sub>6</sub>) aumentam, e subsequentemente menos aromáticos são requeridos para especificação de aromáticos no produto.

A densidade da carga depende da sua faixa de destilação e está associada à sua natureza química: uma carga rica em hidrocarbonetos parafínicos terá uma densidade mais baixa que uma rica em hidrocarbonetos naftênicos, à 20 °C pode variar entre 0,71 e 0,78 sendo o destino a reforma catalítica.

Os contaminantes presentes nas cargas típicas da reforma, constituem os compostos como enxofre, nitrogênio, oxigênio, cloro e metais, que prejudicam a atividade do catalisador, além das olefinas, que aceleram a deposição do coque. Por este motivo, é importante o prévio hidrotratamento da carga.

### **3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA NAFTA PETROQUÍMICA**

A técnica mais utilizada para a avaliação da qualidade da nafta com base na composição de hidrocarbonetos é a cromatografia gasosa. Neste método de separação, a amostra é injetada junto com corrente de gás carreador, usualmente o hélio, e passa através de uma coluna capilar permitindo o transporte de diferentes moléculas a diferentes taxas. A coluna possui diâmetros de 0,1 mm-0,5mm e uma faixa de comprimento de poucos mais de 100 m. Um detector de ionização de chama é necessário e um detector de sinal proporcional a concentração de cada hidrocarboneto como componente de saída da coluna. Este método necessita em média de 4 horas para obtenção dos resultados, e conhecido como análise PONA.

A densidade é facilmente determinada em densímetros, de forma rápida e precisa. As técnicas para avaliar os teores de contaminantes apresentam um alto custo e a determinação da faixa de destilação, também não são obtidas de maneira simples. Desta forma, outros meios de caracterização da carga podem ser pesquisados a fim de simplificar e diminuir os custos associados a estes processos.

Uma maneira simples e rápida de caracterizar a carga e que deve ser avaliado a importância da sua determinação, é a predição da massa molar. Para frações mais parafínicas, a massa molar é maior que as naftênicas, e as frações com maior teor de aromáticos possuem menor massa molar.

A massa molar pode ser determinada experimentalmente, ou através da utilização de correlações específicas, entretanto as correlações existentes na literatura apresentam altos erros associados, e usualmente utilizam como parâmetro de entrada a temperatura de ebulição, a viscosidade e a massa específica. Na maioria dessas estimativas que usam uma propriedade ou um conjunto delas, os resultados apresentam um desvio padrão de 18 g/mol ou um valor maior em relação ao valor real, dependendo da faixa de condições dos dados utilizados. A viscosidade e o ponto de ebulição têm uma histórica dificuldade de serem determinados para frações de óleos pesados. Desta forma, os métodos experimentais têm sido mais utilizados.

Para determinar a massa molar experimentalmente, a ASTM (American Society Testing and Materials) International normaliza os principais métodos experimentais para frações do petróleo, entre eles estão o método por crioscopia (ASTM D 2224), medidas da viscosidade em duas diferentes temperaturas (ASTM D-2502) e da pressão de vapor (ASTM D 2503), por destilação simulada (ASTM D 2878) e por cromatografia de permeação em gel (ASTM D 6474). O último procedimento consiste em uma tecnologia robusta, de alta precisão mas que demanda tempo e elevado custo.



O método largamente empregado nos laboratórios é o descrito na ASTM D 2224-78 e que foi descontinuada em 1989. De acordo com o referido documento, o método é aplicável somente a amostras que tem massa molar média entre 150 g/gmol e 700 g/gmol, que são suficientemente solúveis no solvente (ciclohexano) e possuem abaixamento do ponto de congelamento de pelo menos 0,4°C. A amostra é preparada utilizando aproximadamente 50 mL de ciclohexano, 2 g – 3 g de agente dessecante e determinada quantidade variável de soluto. O aparato experimental necessita de um banho de resfriamento, termômetro, agitador, um tubo externo e um interno. Consistindo de um procedimento manual, no qual o operador controla a redução de temperatura até que a amostra seja super resfriada e ocorra o início da cristalização. Cada medida necessita de um tempo médio de 10 minutos, além do tempo de preparo do sistema.

Atualmente, existem equipamentos cujo abaixamento crioscópico é mais rápido e automatizado, permitindo uma maior precisão nas medidas e que requer menor quantidade de amostra e de solvente por análise. MEIRELLES et al (2014) tem avaliado o método crioscópico e a metodologia adequada para determinação da massa molar de hidrocarbonetos simples, como ciclohexano, n-decano, n-dodecano, n-pentadecano, n-hexadecano e esqualeno; e misturas de hidrocarbonetos complexos como o petróleo e suas frações como a nafta. Os autores também tem estudado o uso de diferentes solventes como o benzeno e o p-xileno, e os equipamentos disponíveis no mercado, o Osmomat 010 (Gonotec) e Cryette Wide Range (Precision System Inc.). O trabalho reconfirma que é viável medir a massa molar com precisão adequada usando metodologia simples, com equipamentos disponíveis no mercado,

#### **4. CONCLUSÕES**

O grande aumento da disponibilidade do gás e óleo de folhelhos na América do Norte, favorece sua aplicação como principal matéria prima para a pirólise, e aumenta sua utilização da nafta petroquímica na reforma catalítica. O craqueamento de nafta apresenta vantagens para a produção de butadieno e aromáticos, pois tem uma maior rendimento destes produz quando comparado ao craqueamento de etano ou propano. Para avaliar a qualidade da nafta para maximizar a produção de petroquímicos básicos de maior valor agregado, é necessário avaliar quais as melhores características para a produção de butadienos e aromáticos e a forma mais fácil, rápida, precisa e com menor custo para caracterizar eficientemente a fração oriunda do petróleo para tal finalidade. Os autores têm estudado o impacto da predição da massa molar da nafta, bem como os métodos existentes e as condições adequadas a fim de avaliar a sua importância.

#### **5. AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao suporte financeiro da PETROBRAS pelo projeto “Pesquisa e Desenvolvimento de Métodos de Medição, Modelagem e Simulação de Propriedades Físico-Químicas de Fluidos de Reservatórios nas Altas Pressões para Gestão Tecnológica de Gases Ácidos em Reservatórios” (Termo de Cooperação: 0050.0070891.11.9)

## 6.REFERÊNCIAS

- ABIQUIM, Associação Brasileira da Indústria Química. *Demanda de Matérias-Primas Petroquímicas e Provável Origem até 2020*, 2007.
- BENTEK ENERGY, TURNER, MASON & COMPANY, *The Great NGL Surge!* nov, 2011
- BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. *Processamento de Petróleo e Gás*. Rio de Janeiro: LTC, 2011, 288 p.
- FARAH, M.A. *Petróleo e seus derivados*. Rio de Janeiro: LTC, 2012, 282 p.
- FOSTER, J. *Can Shale Gale save the nphtha crackers?* Platts, jan, 2013.
- LEONARDI, P.L. *Introdução de Matérias Primas Renováveis na Matriz Petroquímica do COMPERJ*. Projeto final de Curso – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- MEIRELLES, L. B.; HOVELL, I.; SILVA, S. M. C.; RAJAGOPAL, K.; VIEIRA, A. J. M. *Determinação da Massa Molar por Crioscopia Utilizando o p-Xileno como Solvente*. In: Rio Oil and Gas, set., 2014
- MOREIRA, F.S. *A Integração Refino Petroquímica como Alternativa Para o Atendimento do Crescente Mercado de Petroquímicos*. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- PERRONE, O. V. *A Indústria Petroquímica no Brasil*. Rio de Janeiro: Interciência, 2010, 170 p.
- PWC. *Shale gas: Reshaping the US chemicals industry*. Oct, 2012.
- SANTOS, P. C. dos; LEITE, L. F.; SEIDL, P. R.; BORSCHIVER, S. *Integração Refino-Petroquímica: tendências e impactos*. Rio de Janeiro: Publit Soluções Editoriais, 2013, 163 p.
- SANTOS, G.J.; AITANI, A.M. *Catalytic Naphtha Reforming*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004, 620 p.
- SPEIGHT, J.G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. New York: CRC Press, 2007, 945 p.