

DESASFALTAÇÃO DE RESÍDUOS DE PETRÓLEO EM CONDIÇÕES SUBCRÍTICAS E SUPERCRÍTICAS

V. O. CARDENAS-CONCHA¹, L. LODI¹, L. C. MEDINA², M. R. WOLF-MACIL¹, e R. MACIEL-FILHO¹

¹ Universidade Estadual de Campinas/Universidade Federal de São Paulo, Faculdade de Engenharia Química

² Processos de Valoração de Petróleo, CENPES/PAP/TPAP
E-mail para contato: viktor.cardenas.c@gmail.com

RESUMO – A produção de lubrificantes parafínicos tipo I é de interesse no setor petrolífero brasileiro, implicando na identificação de novas cargas. Nesse sentido, a caracterização de petróleos se faz necessário, definindo assim, seu potencial para combustíveis, asfalto ou lubrificantes. Sendo assim, foi desenvolvida uma unidade piloto de desasfaltação no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) da FEQ/UNICAMP em parceria com o CENPES/PETROBRAS. O processo de desasfaltação tem como finalidade remover asfaltenos, resinas e demais componentes pesados do resíduo de petróleo. Neste trabalho foram realizadas extrações em condições subcríticas e supercríticas, utilizando o propano como solvente e como matéria prima, resíduo atmosférico proveniente de um petróleo brasileiro, previamente caracterizado. Os parâmetros avaliados foram temperatura e pressão de extração. Os produtos obtidos foram o ODES (óleo desasfaltado) e RASF (resíduo asfáltico), os quais foram analisados.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o Brasil encontra-se perto de uma grande demanda do consumo de asfalto, devido à reconstrução ou à construção de novas estradas e o investimento em tecnologia para garantir esta demanda, não somente no aspecto quantitativo, mas também visando melhorar a qualidade do asfalto é imprescindível. Isto pode ser feito ajustando seus processos de produção, avaliando cada vez melhor as cargas mais adequadas e estudando aditivos mais eficazes.

Paralelamente, tem sido objetivo constante garantir a produção de lubrificante tipo I, através da Rota Solvente, o que implica na identificação de novas cargas para alimentação das unidades existentes, já que o petróleo Baiano, principal fonte de lubrificante nacional, está com seu ciclo de produção em franco declínio. Há unidades específicas no Brasil para produção de óleo lubrificante por esta rota.

Os enfoques hoje devem ser os óleos pesados e ultrapesados quanto ao potencial destes óleos para a produção de Óleo Lubrificante e Asfalto, valorando estes óleos (detecção de potencial intrínseco).

Assim, como fatores motivadores na realização deste trabalho podem ser citados: Valoração do Asfalto, Valoração do Petróleo (melhoria na etapa do processo de caracterização do óleo lubrificante e upgrade) e Nacionalização de Tecnologia, assim como o estudo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Asfalto é uma combinação bastante complexa de compostos orgânicos de elevada massa molecular e com alta razão carbono/hidrogênio. Contém, ainda, pequenas quantidades de metais, tais como níquel, ferro ou vanádio. É obtido como resíduo não volátil da destilação de óleo cru, a partir da destilação a vácuo (procedimento convencional útil para óleos não tão pesados) ou a partir da destilação molecular (procedimento novo para óleos pesados e ultrapesados, desenvolvido por Maciel Filho e Wolf Maciel, 2002).

É interessante observar as terminologias americanas e as britânicas para o asfalto. Os Americanos comumente aplicam este termo, enquanto que britânicos o chamam de betumem (Robson e Pohl, 1973). As crescentes solicitações a que vem sendo submetidos os pavimentos em geral, aumentam os estudos sobre misturas asfálticas destinadas a combater problemas como deformações permanentes excessivas e trincamentos por fadiga. As misturas de alto módulo (MAM) são uma nova família de materiais que apresentam um comportamento melhor que os tradicionalmente utilizados, apresentando resistência a deformações permanentes e à fadiga e, a baixas temperaturas, a camada é menos rígida que a dos betumes tradicionais, principalmente pelo uso de ligantes especiais. Ao mesmo tempo, tem-se o interesse em melhorar as cargas para produção de óleos lubrificantes, provenientes da desasfaltação.

2.1. Extração Supercrítica

Recentemente, o uso da extração com fluídos supercríticos para a remoção de compostos orgânicos de diferentes líquidos e matrizes sólidas, tem atraído a atenção dos pesquisadores. Esta técnica apresenta algumas vantagens sobre as técnicas de separação convencional, principalmente devido às propriedades físicas dos fluídos supercríticos. O processo de extração com fluídos supercríticos explora as propriedades do fluído em torno do seu ponto crítico. Na região supercrítica, as propriedades são particularmente sensíveis à temperatura e pressão, gerando grandes mudanças na densidade e consequentemente no poder de solubilização. Todas essas características fazem com que o fluído supercrítico tenha grande importância em processos de extração, pois as densidades dos solventes líquidos só podem ser alteradas pela adição de outros solventes, ou por considerável aumento na temperatura (Bruner, 1998).

Um fluido supercrítico é definido como sendo formado acima do ponto crítico, da temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c), o que pode ser visualizado em um diagrama de fases, apresentado na Figura 1.

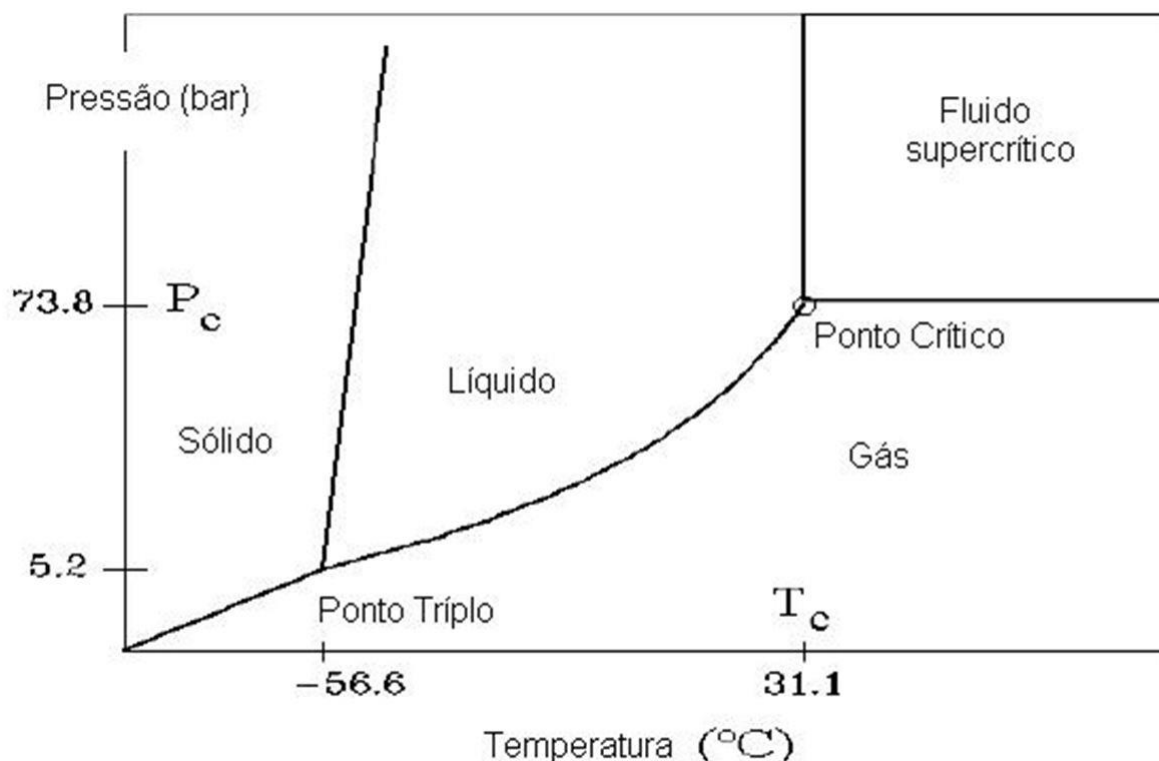


Figura 1. Diagrama de fases mostrando a região do fluido supercrítico para o dióxido de carbono

2.2. Processo de Desasfaltação a Propano Líquido

Em 1936, Wilson et al. desenvolveram um processo de separação baseado no equilíbrio de fases, que acabou se tornando a base para o processo de desasfaltação a propano ainda hoje em uso no refino de óleos lubrificantes. Embora o processo não seja de extração supercrítica conceitualmente falando-se, ele faz uso da mudança do poder de solvência de um líquido nas vizinhanças de seu ponto crítico. Uma vez que as características do propano como solvente podem ser mudadas grandemente no espaço pressão-temperatura, este solvente pode ser usado seletivamente para separar uma mistura de óleo lubrificante em parafina, asfalto, produtos pesados, naftênicos, corpos coloridos e no produto desejado que é o óleo lubrificante leve. A Figura 2 apresenta o diagrama do processo (McHugh e Krukons, 1986).

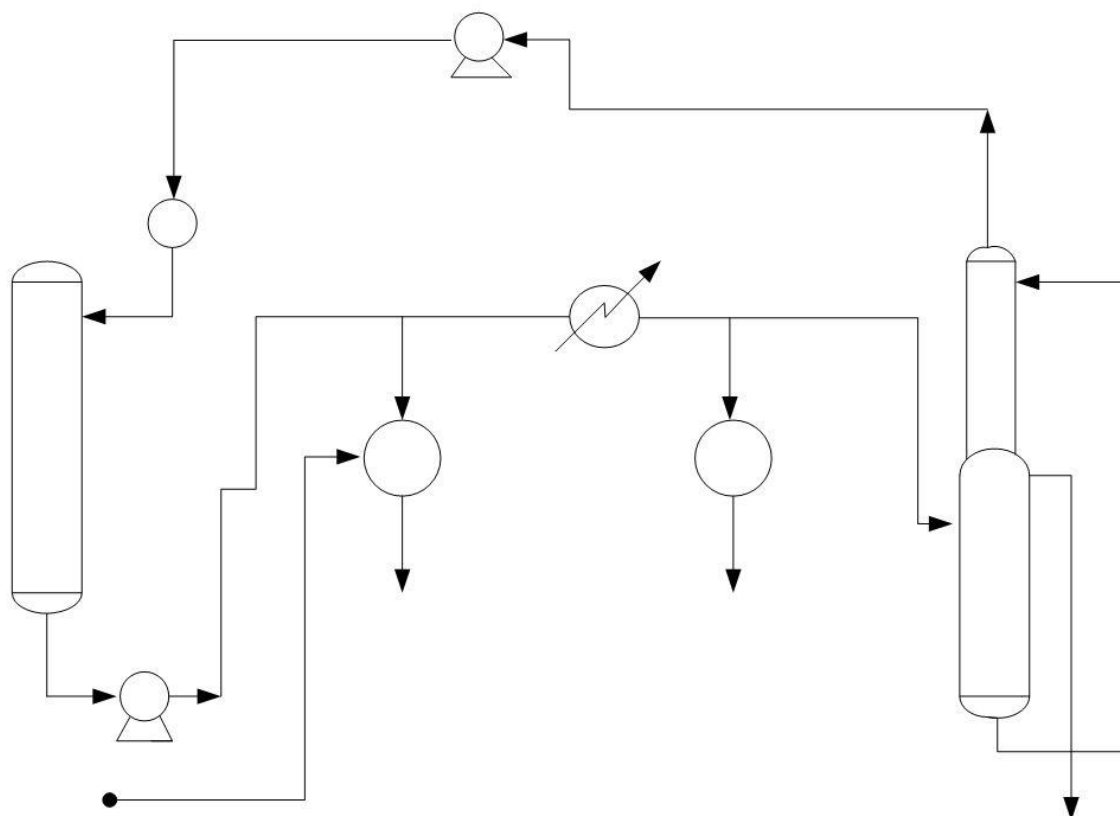


Figura 2. Diagrama esquemático do processo de refino de óleo lubrificante por propano

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Material

Resíduo de petróleo, usou-se um resíduo atmosférico (RAT) de petróleo proveniente da Replan (refinaria de Paulínia).

Solvente, usou-se o propano como solvente de extração (Liquigás), avaliou-se seu desempenho nas condições subcríticas e supercríticas.

3.2. Aparato Experimental

Unidade de extração supercrítica, constituída basicamente de uma coluna de extração (3L), uma coluna de separação, trocadores de calor, válvulas, bombas entre outros acessórios (Figura 3).

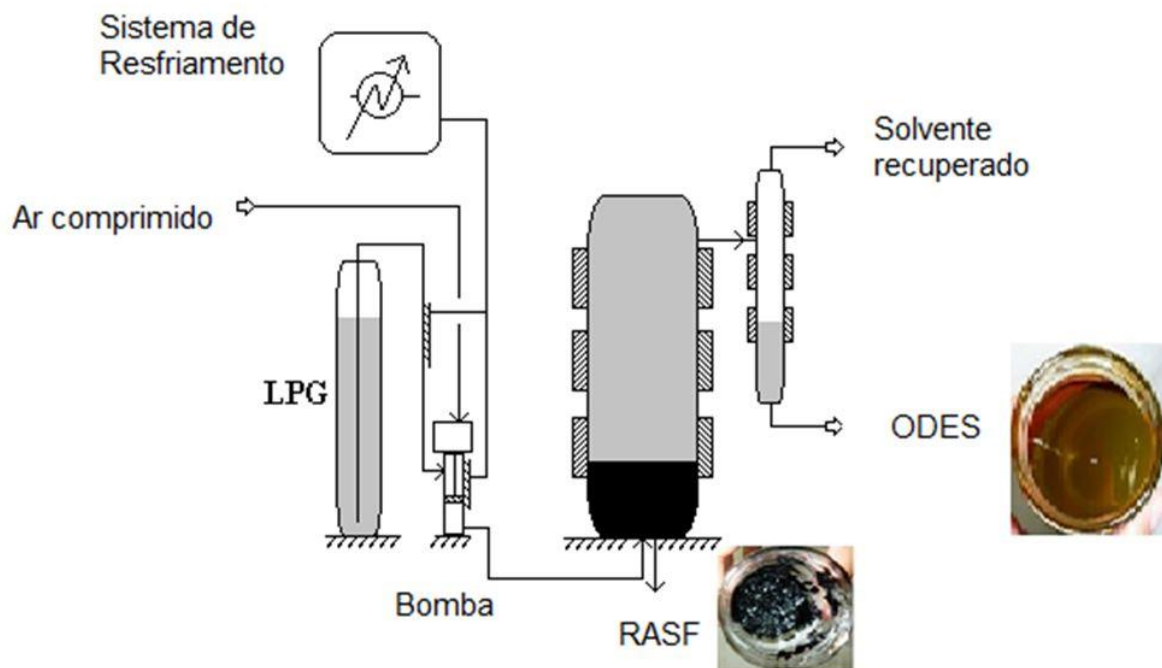


Figura 3. Fluxograma da planta piloto de extração

4. RESULTADOS E CONCLUSÕES

Caracterizou-se uma amostra de RAT, a qual serviu como matéria prima no processo de extração. A Tabela 1, apresenta a caracterização da amostra, a qual servirá como base para uma posterior análise dos resultados encontrados nas diferentes condições.

Tabela1. Caracterização da matéria prima (RAT)

ANÁLISES	RAT
Enxofre (%)	0,7268
Vanádio (ppm)	17,5
Ferro (ppm)	7,1
Níquel (ppm)	11,2
Número de separabilidade	5,23
Asfaltenos (%)	1,77
Massa Molar (g/gmol)	2188

O processo de extração é realizado numa planta piloto construída pelo grupo de extração do LOPCA/LDPS em parceria com PETROBRAS e a empresa AUTIC. Testou-se um resíduo atmosférico, utilizando o propano como solvente de extração em diferentes condições de extração (subcríticas e supercríticas). A Tabela 2 apresenta as condições de operação usadas no processo de desasfaltação.

Tabela 2. Condições operacionais utilizadas no processo de extração com propano

VARIÁVEIS	CONDIÇÕES	
	SUBCRÍTICAS	SUPERCRÍTICAS
Temperatura (°C)	65	120
Pressão (bar)	60	80
Volume da carga (mL)	800	800
Tempo de extração (min)	60	60

As Tabelas de 3 a 4 são referentes aos resultados obtidos nas extrações, usando o RAT como matéria-prima em condições subcríticas e supercríticas.

Observado-se a Tabela 3, verifica-se que as análises de percentagem de enxofre e metais teve uma maior concentração na corrente de fundo (RASf), o que é de interesse para o processo. Percebe-se que a análise de número de separabilidade apresenta um valor de 3,24, indicando a concentração de moléculas de asfaltenos nesta corrente. Em contrapartida, a corrente de ODES apresenta uma baixa concentração de enxofres e metais, indicando uma baixa seletividade para estes componentes, além disso, não foi detectado asfaltenos no ODES, o qual é de grande interesse. Indicando o baixo valor da massa molar média da corrente de ODES em relação a corrente de RASf.

Tabela 3. Resultados da análise da matéria-prima (RAT) e das correntes da extração subcrítica com propano como solvente.

ANÁLISES	RAT	ODES	RASf
Enxofre (%)	0,7268	0,5711	0,8497
Vanádio (ppm)	17,5	16,5	59,7
Ferro (ppm)	7,1	10,8	19,7
Níquel (ppm)	11,2	13,7	42,8
Número de separabilidade	5,23	N.D	3,24
Asfaltenos (%)	11,77	2,32	8,04
Massa molar (g/gmol)	2188	1129	2701
Viscosidade (mm ² /s a 98,9°C)	-	20,587	-

N.D: não detectado

A extração em condições supercríticas da amostra de RAT (Tabela 4) apresentou resultados já esperados e interessantes, observa-se que a corrente de ODES apresentou uma baixa concentração de metais e enxofre, em relação à extração em condições subcríticas e à corrente de RASf da mesma extração (supercrítica). Isto mostra que o propano em condições supercríticas

apresenta uma maior seletividade, no entanto, o rendimento da extração é baixo. Cabe ressaltar que este trabalho tem como finalidade a análise qualitativa e não quantitativa. Também, pode-se observar que a massa molar da corrente de ODES é baixa, indicando a seletividade do processo com propano nas 2 condições, sendo a condição supercrítica ainda mais seletiva. Observa-se a presença de asfaltenos na corrente de ODES, as quais não eram esperadas, mas o fato deve-se a uma possível contaminação nas análises, já que a extração em condições supercríticas com propano é mais seletiva.

Tabela 4. Resultados da análise da matéria-prima (RAT) e das correntes da extração supercrítica com propano como solvente.

ANÁLISES	RAT	ODES	RASF
Enxofre (%)	0,7268	0,4223	0,7511
Vanádio (ppm)	17,5	6,4	39
Ferro (ppm)	7,1	<1	7,7
Níquel (ppm)	11,2	<1	41,3
Número de separabilidade	5,23	N.D	4,77
Asfaltenos (%)	11,77	4,04	6,51
Massa molar (g/gmol)	2188	833	2264
Viscosidade (mm ² /s a 98,9°C)	-	5,2582	-

N.D: não detectado

Na Figura 4 observam-se as amostras extraídas no processo de extração utilizando o propano como solvente de extração. Cabe ressaltar que a amostra apresentada é da corrente de topo ODES.

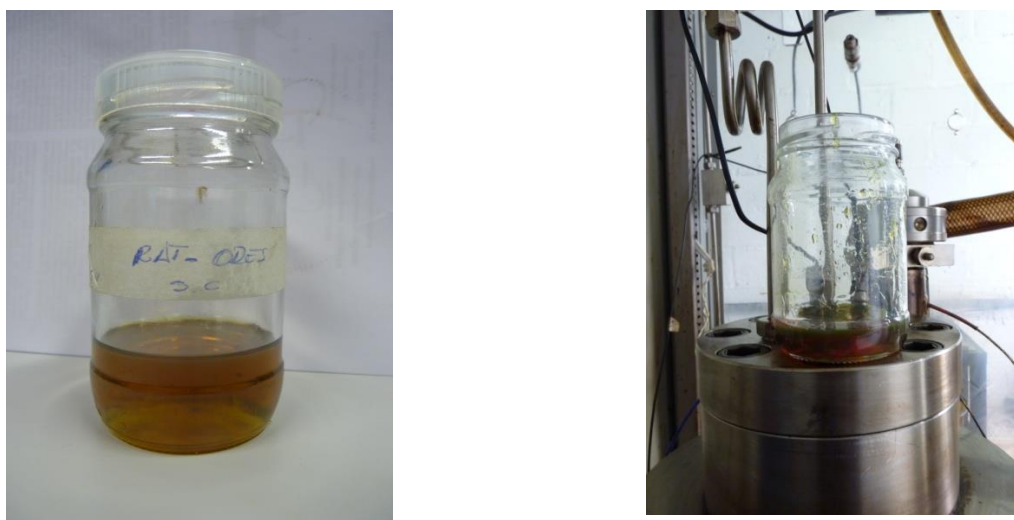


Figura 4. Amostras coletadas as extrações, produto de topo (ODES)

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fapesp (Processo 2010/12955-7 e), FINEP, CENPES/PETROBRAS, LIQUIGÁS e REPLAN.

6. REFERÊNCIAS

- BRUNNER, G., 1998, Industrial process development countercurrent multistage gas extraction (SFE) processes. The Journal of Supercritical Fluids, v.13, p.283-301.
- MACIEL FILHO, R., WOLF-MACIEL, M.R., 2002, Aplicação do Processo de Destilação Molecular em Resíduos Pesados e Ultrapesados de Petróleo. Relatório Interno, LDPS/LOPCA/FEQ/UNICAMP.
- MCHUGH, M. E KRUKONIS, V. ,1986, Supercritical Fluid Extraction- Principles and Practice, Butterworths.
- ROBSON, G.D., POHL. W., 1973, Modern Petroleum Technology, fourth edition, Applied Science Publishers Ltd.
- WILSON, R.E.; KEITH, P.C.; HAYLETT, R.E., 1936, Liquid-propane Use in dewaxing, deasphalting, and refining heavy oils. Ind. Eng. Chem., 28, 1065.