

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

CARACTERIZAÇÃO DE CORRENTES DE RESÍDUOS PESADOS DE PETRÓLEOS OBTIDAS PELO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

Winter, A.¹; Sbaite, P.¹; Batistella, C. B.¹; Maciel Filho, R.¹; Wolf Maciel, M. R.¹; Medina, L.²; Gomes, A.²; Kunert, R.²; Mathias Leite, L.F.³; Pontes Bittencourt C³.

¹ – Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), wolf@feq.unicamp.br

² – CENPES/PETROBRAS

³ – CENPES/PDAB/LPE/PETROBRAS

Resumo – O processo de destilação molecular é um processo de separação que não utiliza solventes e opera em pressões relativamente baixas, permitindo que se trabalhe também com temperaturas baixas. Com isso, a degradação de propriedades de interesse dos compostos que estão sendo destilados é diminuída. Neste processo, a separação e purificação de produtos de alto peso molecular e compostos termicamente sensíveis é eficiente. O processo envolve, basicamente, duas etapas: evaporação e condensação, as quais ocorrem em câmaras a vácuo, permitindo que as moléculas se desprendam e se movimentem devido à inexistência de ar. Grandes quantidades de petróleo brutos são processados todos os dias em refinarias e, conseqüentemente, grandes quantidades de resíduos são obtidas. Estes resíduos possuem baixo valor comercial e, por isso, devem ser tratados. Uma caracterização química mais detalhada destes resíduos se faz necessária para melhorar as rotas de processamento de petróleos, principalmente dos petróleos nacionais, por se tratarem de petróleos pesados com características peculiares. Assim, o objetivo deste trabalho é caracterizar as amostras de resíduo de vácuo do petróleo nacional Delta, através do uso do destilador molecular. Este trabalho é de grande importância para a otimização dos processos de refino, avaliação do desempenho de novos produtos e para a produção de asfalto.

Palavras-Chave: Petróleo Pesado; Destilação Molecular; Asfalto

Abstract – The molecular distillation process is a separation process that does not use solvent and operates in relatively low pressures and, consequently low temperatures. With this, the material degradation is negligible. In this process, the separation and purification of product with high molecular weight and thermal sensitive materials is efficient. The process involves basically, two stages: evaporation and condensation, which occur in vacuum chambers, that allow the molecules to move freely, due to air inexistence. High amounts of crude oil are processed every day in the refineries and, consequently, great amount of residues are obtained. These residues have low commercial value and therefore they must be treated. A detailed chemical characterization of these residues makes necessary to improve the routes for processing the oils, mainly of the national oils, which are heavy ones. Thus, the objective of this work is to characterize the samples of residue of vacuum of the Brazilian oil Delta, through the use of molecular distillator. This work is important for optimizing refining processes, for evaluating the performance of new products and for asphalt production.

Keywords: Heavy Oil; Molecular Distillation; Asphalt

1. Introdução

O aumento da disponibilidade nacional de petróleos pesados vem estimulando o desenvolvimento de novas tecnologias e alternativas para o refino destes petróleos. As grandes quantidades de petróleos brutos processados em refinarias produzem grandes quantidades de resíduos que possuem baixo valor comercial.

Uma caracterização química mais detalhada destes resíduos é necessária, para melhorar as rotas de processo e promover estes materiais, com o objetivo de agregar valor ao resíduo. Assim, o objetivo deste trabalho é caracterizar as amostras de resíduos da coluna de vácuo do petróleo nacional Delta através do processo de destilação molecular.

Este trabalho é de grande importância para a otimização dos processos de refino, avaliação do desempenho de novos produtos e para a produção de asfalto. O destilador molecular de filme descendente foi usado.

2. Estudo Experimental

A destilação molecular é um processo robusto para esta aplicação. Este processo é um caso particular de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas e, conseqüentemente, as temperaturas utilizadas são também diminuídas, assim, a separação e purificação de produtos de alto peso molecular e termicamente sensíveis é eficiente (Batistella et al., 2000; Batistella e Wolf Maciel, 1998).

O processo envolve, basicamente, duas etapas: evaporação e condensação. Neste processo, a superfície de evaporação e a superfície de condensação estão separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas. Por não existir, praticamente, retorno das moléculas evaporadas para a fase líquida (não há equilíbrio líquido-vapor), a destilação molecular é considerada um processo de não equilíbrio (Hickman, 1943).

Quatro resíduos do vácuo foram caracterizados com o destilador molecular. Cada etapa de destilação foi conduzida em uma pressão constante (10^{-3} mbar) e produziu um corte de destilado e outra de resíduo. Neste trabalho, somente as amostras de resíduo foram analisadas. O resíduo de vácuo era proveniente do petróleo Delta. As temperaturas do corte usadas no destilador atmosférico eram: 420 e 545°C e as temperaturas sub-atmosféricas usadas no destilador molecular variaram de 80-340°C.

Os destiladores moleculares são constituídos, basicamente, por um evaporador (onde o destilando é espalhado em uma fina camada) com facilidades para aquecimento, e de um condensador, com facilidades para resfriamento, ambos sob pressão da ordem de 0,01 a 0,001 mmHg. Os sistemas periféricos são constituídos por bombas dosadoras, bombas succionadoras, ambas responsáveis pelo fluxo de material no destilador, e de um sistema de geração de vácuo constituído, normalmente, por dois ou mais estágios.

2.1. Asfalto

Asfalto ou Betume é uma família de materiais betuminosos utilizados em inúmeras aplicações, destacando-se: pavimentação, impermeabilização e usos elétricos. O produto é encontrado em muitos petróleos, e deles se separa por destilação.

Atualmente, em pavimentação, o derivado de petróleo usado como ligante dos agregados minerais denomina-se, no Brasil, cimento asfáltico de petróleo (CAP), nos EUA *asphalt cement* e na Europa *bitumen*. O cimento asfáltico de petróleo ou CAP é um líquido muito viscoso, semi-sólido ou sólido à temperatura ambiente, que apresenta comportamento termoplástico.

2.2. Processo de Produção

O processo básico para produção do CAP é a destilação, que pode ocorrer em um ou dois estágios, dependendo do petróleo processado. O processo de desasfaltação a solvente produz resíduo asfáltico que pode ser empregado como corrente constituente do CAP.

Petróleos pesados, destilados em um só estágio, produzem um CAP de consistência adequada para a pavimentação. Quando se processa petróleo intermediário, o resíduo de vácuo, da destilação em dois estágios, dependendo das condições de pressão e temperatura, pode apresentar consistência de CAP. Isto justifica o interesse da avaliação da destilação molecular neste uso.

As propriedades consideradas para as análises do asfalto neste trabalho, após o processo de destilação molecular são: penetração ASTM D5, viscosidade ASTM D4402 e ponto de amolecimento ASTM D36.

2.3. Misturas de Alto Módulo

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 a fadiga e, a baixas

temperaturas, a camada é menos rígida que a dos betumes tradicionais, principalmente pelo uso de ligantes especiais. A possibilidade do uso do processo de destilação molecular para obter estas matérias é o objetivo deste trabalho.

2.4. Parâmetros Usados para Avaliar a Qualidade dos Ligantes Asfálticos

O CAP pode ser classificado em duas importantes categorias:

- Classe **S** - oriundos de destilação direta (**Straight run**) considerados bons para pavimentação;
- Classe **W** - oriundos de destilação direta, mas a partir de petróleos parafínicos (**Wax**) também considerados bons para pavimentação. Se a diferença de temperatura (ΔT) é menor que 8°C, a seguinte aproximação é usada para classificar os cimentos asfálticos nas classes S ou W:

$$\Delta T = (T_{13.000 P} - T_{PA}) \text{ } ^\circ\text{C} \quad (1)$$

$$[\Delta T] \leq 8^\circ\text{C} \quad (2)$$

onde T_{PA} = temperatura do ponto de amolecimento

$T_{13.000 P}$ = temperatura em que a viscosidade assume o valor de 13.000 P

Se o parâmetro ΔT da equação 2 é satisfeito, o CAP apresenta comportamento do tipo S, caso contrário apresenta comportamento tipo W. Este parâmetro tem correlação com o teor de parafinas cristalizáveis.

As especificações para o CAP segundo a ANP são encontradas nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1- Especificação de CAP – Classificação por viscosidade – ANP

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	VALORES		
		CAP-7	CAP-20	CAP-40
Viscosidade a 60°C	P	700 a 1500	2000 a 3500	4000 a 8000
Viscosidade Saybolt Furol				
-a 135°C	s	100 mín	120 mín	170 mín
-a 177°C	s	15 a 60	40 a 150	40 a 150
Efeito do calor e do ar (ECA) a 163°C, 5 h				
- Variação em massa	%	1,0 máx	1,0 máx	1,0 máx
- Relação de viscosidade		4,0 máx	4,0 máx	4,0 máx
- Ductilidade a 25°C	cm	50 mín	20 mín	10 mín
Índice de suscetibilidade térmica		(-1,5) a (+1)	(-1,5) a (+1)	(-1,5) a (+1)
Penetração 100g, 5s, 25°C	dmm	90 mín	50 mín	30 mín
Ponto fulgor	°C	220 mín	235 mín	235 mín
Solubilidade em tricloroetileno	% massa	99,5 mín	99,5 mín	99,5 mín

Tabela 2 - Especificação de CAP - Classificação Por Penetração – ANP

CARACTERÍSTICAS	UNID	VALORES			
		CAP 30/45	CAP 50/60	CAP 85/100	CAP 150/200
Penetração (100 g, 5s, 25°C)	0,1mm	30 a 45	50 a 60	85 a 100	150 a 200
Ductilidade a 25°C	cm	60 mín	100 mín	100 mín	100 mín
Efeito do calor e do ar a 163°C por 5h: Penetr.	(1)	50 mín	50 mín	47 mín	40 mín
Variação em massa	%	1,0 máx	1,0 máx	1,0 máx	1,0 máx
Índice de suscetibilidade térmica		(-1,5) a (+1)	(-1,5) a (+1)	(-1,5) a (+1)	(2)
Ponto fulgor	°C	235 mín	235 mín	235 mín	220 mín
Solubilidade em tricloroetileno	% massa	99,5 mín	99,5 mín	99,5 mín	99,5 mín
Viscosidade Saybolt Furol a 135°C	s	110 mín	110 mín	85 mín	70 mín

2.5. Índice de Suscetibilidade Térmica

Suscetibilidade térmica é a variação da consistência do CAP com a variação da temperatura. Os valores do IST indicam se o CAP é suscetível a variações de temperatura, o valor “0” significa suscetibilidade térmica adequada, e valores abaixo de -1 significa que o CAP varia consideravelmente com a temperatura.

Vários estudos foram realizados para determinar a consistência mais adequada e expressar sua variação com a temperatura. Pfeiffer e Van Doormaal (1963) desenvolveram uma relação baseada na variação da penetração com a temperatura e com o tempo de aplicação de carga, no entanto considera-se o tempo constante. As equações são as seguintes:

$$\log(Pen) = A * T + C \quad (3)$$

Como o valor de A é muito baixo, Pfeiffer e Van Doormaal criaram um fator multiplicativo expresso pelo IST:

$$A = \frac{\log(Pen_{35^{\circ}C}) - \log(Pen_{25^{\circ}C})}{35 - 25} \quad (4)$$

or

$$A = \frac{\log(Pen_{15^{\circ}C}) - \log(Pen_{25^{\circ}C})}{15 - 25} \quad (5)$$

O IST pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$IST = \frac{20(1 - 25 * A)}{1 + 50 * A} \quad (6)$$

O IST também pode ser calculado através do ponto de amolecimento (PA), pois o PA corresponde à temperatura em que qualquer CAP apresenta penetração igual a 800 dmm. O valor de A é calculado de acordo com a seguinte fórmula:

$$A = \frac{\log 800 - \log(Pen_{25^{\circ}C})}{PA - 25} \quad (7)$$

3. Resultados e Discussões

As temperaturas de corte do RAT (resíduo atmosférico) variaram de 420 a 560°C, enquanto que a temperatura de corte na temperatura sub-atmosférica (T_{DM}) variou de 80 a 340°C no destilador molecular. Os resultados de ponto de amolecimento, penetração e viscosidade a 135°C estão apresentados na Tabela 3.

O ponto de amolecimento e a viscosidade a 135°C para o petróleo Delta aumentam com o aumento da temperatura sub-atmosférica, evidenciando o aumento na consistência do ligante. Este comportamento é confirmado através dos resultados de penetração que diminui com o aumento da temperatura sub-atmosférica, por isso algumas penetrações foram feitas a 35°C.

O petróleo estudado apresenta potencial de uso no processo de destilação molecular com temperatura de corte do resíduo atmosférico igual a 420°C, como pode ser visto na Tabela 4. Na temperatura de corte de 560°C (RAT), os resíduos eram extremamente duros, impedindo a medida de penetração a 25°C e apresenta ponto de amolecimento bastante elevado.

Os resíduos de petróleo Delta apresentam um bom resultado do índice de suscetibilidade térmica para a temperatura de corte de 420°C e são adequados para a pavimentação.

Tabela 3 - Análises dos resíduos do petróleo Delta

T Corte (°C)	T _{DM} (°C)	PA (°C)	Penetração (dmm)	Visc. a 135°C (cP)
420	80	46,4	82	270,4
420	140	52,0	41	430
420	200	60,6	14	944
420	260	77,3	11*	4135
420	340	101,6	0*	46500
540	235	70,4	19*	2262
540	265	70,3	16*	3485
540	295	85,4	5*	8654
540	325	99,0	2*	28455

* a 35°C

Tabela 4 - Resultados de IST e enquadramento do CAP- Delta

T Corte (°C)	T _{DM} (°C)	IST	Enquadramento do CAP
420	80	-0,94	Cap 85/100
420	140	-1,14	Cap 40 ou 30/45
420	200	-1,35	10/20 alto módulo
420	260		
420	340		
540	235		
540	265		
540	295		
540	325		

4. Conclusões

Este estudo mostra a possibilidade de se obter produtos com especificações para a produção de asfaltos. Os produtos da destilação molecular se enquadram nas normas da ANP para temperaturas de corte do resíduo atmosférico de 420°C e baixas temperaturas sub-atmosféricas, fornecendo CAP 85 e 40, um aumento na temperatura sub-atmosférica, para um valor intermediário de 200°C, produz um asfalto de alto módulo, mais resistente à deformação.

O petróleo brasileiro Delta, apresentou um bom resultado, sendo possível obter asfaltos duros para o preparo de misturas de alto módulo.

5. Agradecimentos

Os autores são gratos a FINEP, PETROBRAS e CNPq pelo suporte financeiro.

6. Referências

- BATISTELLA, C. B. E WOLF MACIEL, M.R.W. *Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation*, Computers and Chemical Engineering, 22, S53-S60, (1998).
- BATISTELLA, C. B.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R. *Rigorous Modeling and Simulation of Molecular Distillators: Development of a Simulator Under Conditions of Non Ideality of the Vapor Phase*, Computers and Chemical Engineering, 24, 1309-1315, (2000).

- HICKMAN, K.C.D. *High-Vacuum Short-Path Distillation* - A Review. Chem. Rev., 34, 51-106, (1943).
- PFEIFFER, J., AND VAN DOORNAAL, P.M., J. *Institution of Petroleum Technologists*, v. 22, (1963).