

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Extração supercrítica do resíduo da destilação atmosférica usando CO₂ como solvente

AUTORES:

Raquel Santos Macedo, Fernando L. Pellegrini Pessoa, Ana Mehl, Silvia M. C. da Silva

INSTITUIÇÃO:

Escola de Química -UFRJ

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DO RESÍDUO DA DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA USANDO CO₂ COMO SOLVENTE

Abstract

In this present work, the extraction process of the atmospheric residuum (RAT) using CO₂ at supercritical conditions as solvent was studied. The process objective is to separate light fraction present in RAT because of its higher commercial value. In the process simulation the software UniSim® Design Suite R370.1 was used. The influence of six process variable was studied: propane (C₃H₈) fraction in solvent, flow relation between solvent-RAT, column operation pressure, solvent and RAT feedstock temperature and number of stages in the column. The vacuum distillation process was also studied for comparison because it is the most common RAT processing in the refineries.

The studied process is usefulness to contribute to the demand of new technologies that can extract light fraction from ultra-heavy and bituminous crude oil, which characterized the current scenario of the global oil production, like the Brazilians. Besides that, it could be useful for enhance the environmental problems that the world is passing through, because it uses a non-inflammable and low toxic solvent. Moreover, there is a lower cost to recover the solvent in comparison to the conventional extraction process.

Introdução

Sabe-se que hoje o mundo enfrenta grandes problemas ambientais. Para evitar e/ou diminuir esses problemas, as instituições responsáveis implementam leis, cada vez mais rigorosas, e fiscalizam de uma forma mais severa os principais causadores desses impactos, dentre eles, a indústria de Petróleo e Gás Natural. Simultaneamente à nova visão sobre o meio ambiente, observa-se a crescente descoberta e exploração de poços com petróleo ultra-pesados e betuminosos que apresentam grande proporção de frações pesadas. Além disso, tem-se a redução das reservas de óleo leve aliada ao aumento considerável da sua demanda. Todos esses aspectos acabam por estimular a indústria de petróleo a desenvolver processos robustos para o processamento das matérias-primas e resíduos provenientes dos óleos crus pesados (Koroishi, 2007) permitindo obter ao máximo as frações nobres presentes nesses petróleos usando uma “tecnologia limpa”.

Tendo em vista este cenário, a extração supercrítica do resíduo da destilação atmosférica (RAT) pode ser uma alternativa que contribua positivamente, pois ele usa um solvente não inflamável, com baixa toxicidade e permite o aproveitamento de correntes de CO₂ que seriam emitidas à atmosfera. Além disso, há um menor gasto energético na recuperação do solvente, frente a processos de extração convencionais.

O objetivo deste trabalho é estudar o processamento do resíduo da destilação atmosférica (RAT) em uma coluna de extração utilizando como solvente o dióxido de carbono em condições supercríticas. Este processo visa remover frações leves que ainda estão presentes no RAT, pois são as que possuem maior valor agregado. A avaliação foi feita por simulações do processo no *software* UniSim® Design Suite R370.1.

A utilização de fluido supercrítico foi escolhida pois o fluido exibe propriedades físico-químicas intermediárias entre as de um gás – alta difusividade – e de um líquido – elevada

capacidade de solvatação - favorecendo o seu uso como solvente (Jiménez, 2006). É um fluido que se encontra em condições acima da sua pressão e temperatura crítica. O comportamento desta fase pode ser descrita como um gás denso. Esta região pode ser observada no diagrama de fases apresentado na figura 1.

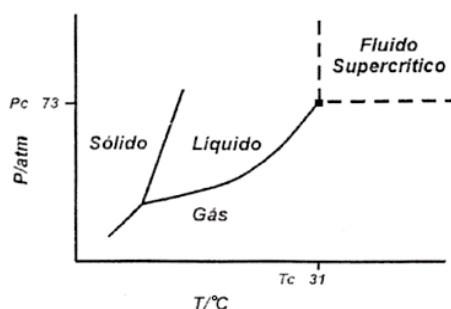


Figura 1: Diagrama P x T, identificando região supercrítica para o CO₂

A princípio, um grande conjunto de substâncias poderia ser utilizado como solvente supercrítico mas, em função dos custos, da magnitude das respectivas variáveis críticas e propriedades de transporte, que diferem para cada composto, substâncias como: dióxido de carbono, metano, etano, propano, n-hexano, etanol, solventes halogenados e mesmo a água, têm sido utilizados. A opção pelo CO₂ como solvente está relacionada ao fato dele facilmente atingir condições supercríticas (tabela 1) e ter vantagens como não ser inflamável, baixa toxicidade, baixo custo e a alta pureza.

Estudos indicam que a adição de uma pequena quantidade de um composto adequado pode melhorar significativamente o poder de solvência do fluido (Li et al., 2003), são os chamados cossolventes. Sabe-se que o propano (C₃H₈) solubiliza cadeias parafínicas e isoparafínicas e ao mesmo tempo precipita as resinas e asfaltenos. Ele é muito utilizado em processos de extração, pois apresenta boa solvência aliada à boa seletividade. Por isso, optou-se por usá-lo como cossolvente neste estudo.

Tabela 1: Propriedades críticas do CO₂ e C₃H₈

	T _c (°C)	P _c (bar)
CO ₂	31	73
C ₃ H ₈	97	43

Metodologia

O fluxograma simplificado do processo (figura 2) constitui-se da alimentação de RAT no topo da coluna e entrada de solvente pelo fundo, escoando em contra corrente com a carga. Como corrente de saída tem-se, no topo, o produto concentrado em frações leves (pseudo-componentes de menor ponto de ebulição) e, no fundo, o resíduo asfáltico. Para separação e recuperação do solvente basta reduzir a pressão para sair da condição supercrítica. O líquido então é recolhido no fundo e um vaso separador, por gravidade, e o solvente, recolhido no topo, volta ao processo.

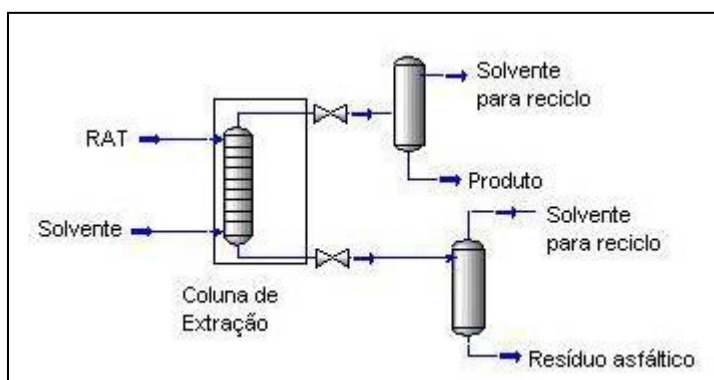


Figura 2: Fluxograma do processo de extração com fluido supercrítico (EFS)

Como não é possível obter a composição exata do resíduo da destilação atmosférica (RAT) utilizou-se uma curva de destilação (figura 3) obtida através da ASTM D2287. A partir destes dados o programa forneceu uma mistura de pseudo-componentes que foram usados na simulação e nomeados a partir de seus pontos de ebulição normais. Suas características foram estimadas e encontram-se na tabela 2.

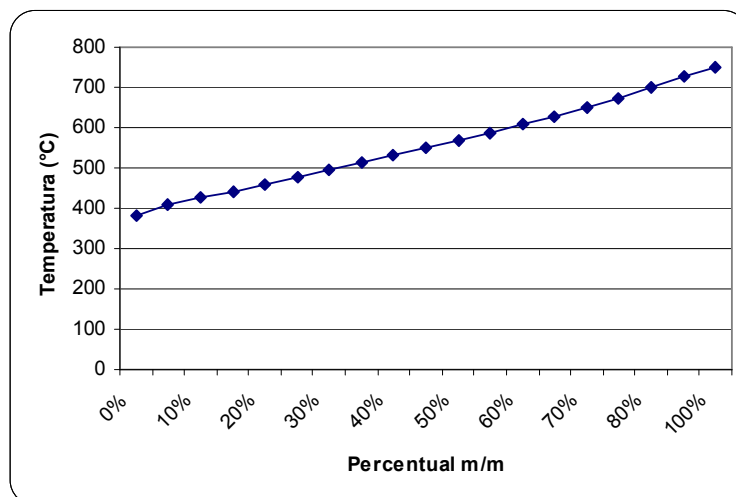


Figura 3: Gráfico da curva de destilação do RAT

Tabela 2: Pseudocomponentes gerados pelo software e algumas de suas propriedades

Nome do Componente	Massa Molar	Fração molar inicial	Ponto de Ebulição Normal (°C)	Massa Específica (kg/m³)	Tc (°C)	Pc (kPa)
NBP_470	457,59	0,1105	469,8712	913,3668	618,8400	949,5759
NBP_504	504,44	0,1683	503,5198	924,0020	645,6333	849,045
NBP_542	562,67	0,1326	541,9196	934,1766	675,166	741,4648
NBP_581	620,71	0,1155	580,8361	948,8383	706,7507	659,6874
NBP_619	685,01	0,1041	619,0583	962,8459	737,4972	587,7264
NBP_657	750,63	0,0914	657,4710	976,4508	768,1043	522,5124
NBP_695	815,73	0,0783	695,4081	989,4991	798,0915	464,4960
NBP_736	884,89	0,0742	735,5568	1002,996	829,6286	409,4713
NBP_778	962,98	0,1252	777,539	1018,055	863,0186	360,584

Para obtenção da pressão e temperatura críticas, fator acêntrico e entalpia o software utilizou o modelo de Lee-Kesler e para massa molar foi utilizado a Correlação de Twu (tabela 3). O pacote termodinâmico escolhido utiliza a equação de estado cúbica de Peng-Robinson uma vez que ele é o mais indicado para sistemas que operam com hidrocarbonetos. A regra de mistura proposta por van der Waals foi utilizada para o cálculo dos parâmetros de interação binária.

Tabela 3: Alguns dos modelos utilizados pelo software para obtenção de propriedades

Propriedade	Modelo
Massa Molar	Twu (correlação de propriedade crítica)
Densidade Específica	Constante Watson K
Temperatura crítica	Lee_Kesler
Pressão crítica	Lee_Kesler
Fator Acêntrico	Lee_Kesler
H Ideal	Lee_Kesler

A carga de RAT usada foi de 1000 kg/h e a vazão por componente encontra-se na tabela 4.

Tabela 4: Dados de operação da carga (RAT) usados em todos os casos estudados

Vazão Total (kg/h)	1000
NBP-470 (kg/h)	75,2577
NBP-504 (kg/h)	126,5083
NBP-542 (kg/h)	111,0476
NBP-581 (kg/h)	106,7038
NBP-619 (kg/h)	106,1355
NBP-657 (kg/h)	102,1138
NBP-695 (kg/h)	95,0642
NBP-736 (kg/h)	97,7244
NBP-778 (kg/h)	179,4447

Para escolha das condições de operação foi feito um estudo na literatura para observar os valores comumente utilizados. Para cada conjunto de simulações optou-se por estabelecer valores de variáveis estudadas em simulações anteriores, que obtivesse melhor desempenho de extração de leves (para o caso daquelas que já haviam sido estudadas). As seguintes variáveis foram avaliadas: fração molar de propano no solvente (0%; 2% e 5%); relação volumétrica solvente-carga (5:1, 10:1 e 15:1); pressão de operação da coluna (80 bar, 120 bar, 180 bar e 250 bar); temperaturas das correntes de entrada: RAT (80°C, 150°C, 250°C, 300°C e 380°C) e solvente (80°C, 100°C, 120°C e 150°C) e o número de estágios teóricos na coluna (5, 10 e 20).

Resultados e Discussão

Na avaliação de concentração de propano no solvente, observou-se que, para concentrações maiores, têm-se um melhor desempenho de extração de leves, como pode-se verificar na figura 4. Estes resultados indicam o bom desempenho do propano como cosolvente para este sistema. Para o percentual mássico de 5% propano e 95% dióxido de carbono as condições de temperatura e pressão críticas do solvente, fornecidas pelo *software*, são, respectivamente, 30,12°C e 70,04 bar.

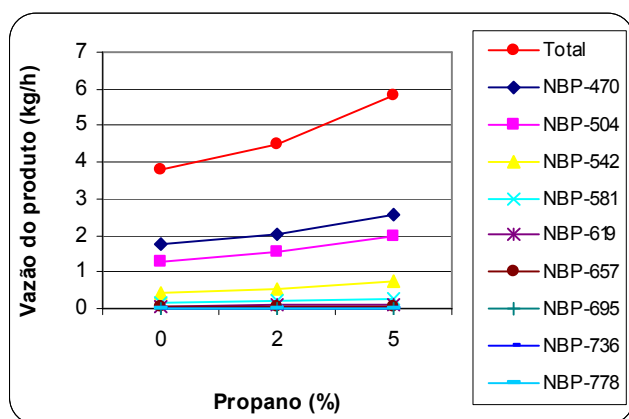


Figura 4: Gráfico vazão x percentual C_3H_8 no solv.

No estudo da relação volumétrica entre o solvente e a carga obtiveram-se resultados melhores quanto maior a relação solvente-carga utilizada, conforme se verifica pela elevação da vazão de leves no produto (figura 5). Isso pode ser explicado pela maior quantidade de solvente presente, ou seja, maior volume de solvente para solubilizar um mesmo volume de RAT.

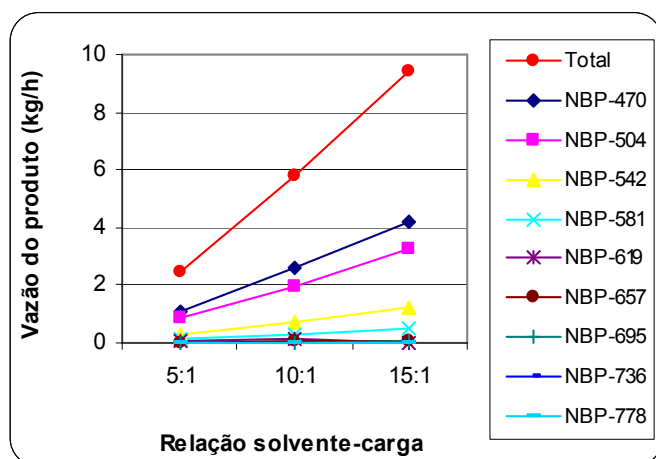


Figura 5: Gráfico vazão x relação solvente-carga

Como é possível verificar na figura 6, as simulações de avaliação da influência da pressão no processo apresentaram variações significativas nos resultados. Para este estudo foi considerado perda de carga desprezível na coluna. Observou-se que a obtenção de leves aumentou significativamente ao se elevar a pressão. Entre as simulações de 120 bar e 180 bar houve um crescimento da vazão mássica total de 25 vezes (de 0,37 kg/h para 9,58 kg/h). Uma grande diferença também ocorreu quando a pressão se elevou de 180 bar para 250 bar, onde a vazão total chegou a 68,17 kg/h. Isso se deve provavelmente porque, ao se elevar a pressão, houve um aumento da densidade do solvente que acarretou num maior poder de solvatação do mesmo.

Deve-se ressaltar, no entanto, que pressões elevadas acarretam elevado gasto energético e um alto custo operacional, devendo ser feito uma avaliação mais criteriosa envolvendo a relação custo-benefício que a condição de operação venha a oferecer.

Condições de operação:

Relação Solvente-Carga: 10:1

Pressão da coluna: 180 bar

Temperatura do RAT: 220°C

Temperatura do Solv.: 100°C

Nº de estágios teóricos: 10

Condições de operação:

Percentual C_3H_8 no solv.: 5%

Pressão da coluna: 180 bar

Temperatura do RAT :220°C

Temperatura do Solv.: 100°C

Nº de estágios teóricos: 10

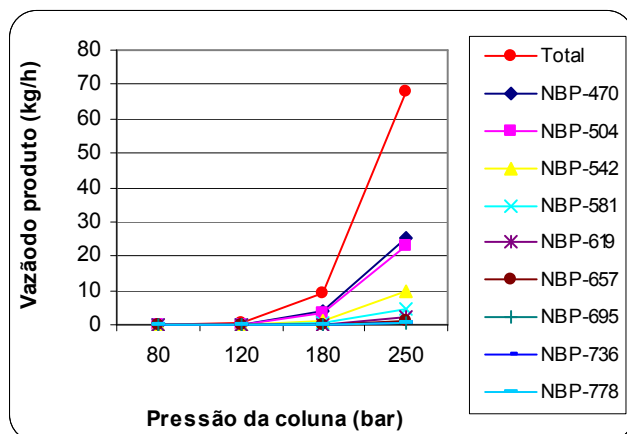


Figura 6: Gráfico vazão x pressão

Nas simulações envolvendo variação de temperatura, tanto do solvente (figura 7) quanto da carga (figura 8), observou-se uma diminuição da obtenção de leves ao se elevar a temperatura. Este decréscimo ocorreu provavelmente pela diminuição da densidade do solvente ao se elevar a temperatura, havendo diminuição da solvência do mesmo.

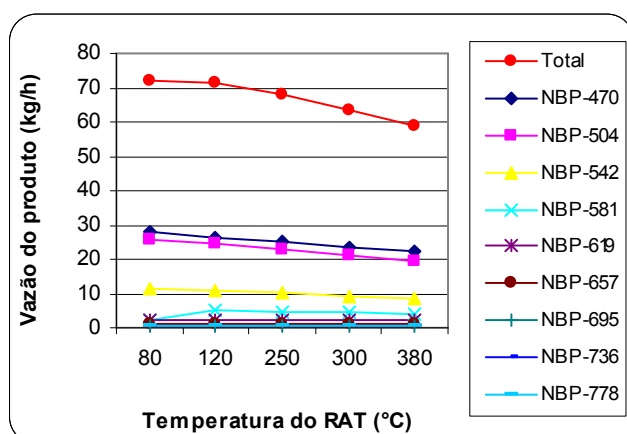


Figura 7: Gráfico vazão x temperatura do RAT

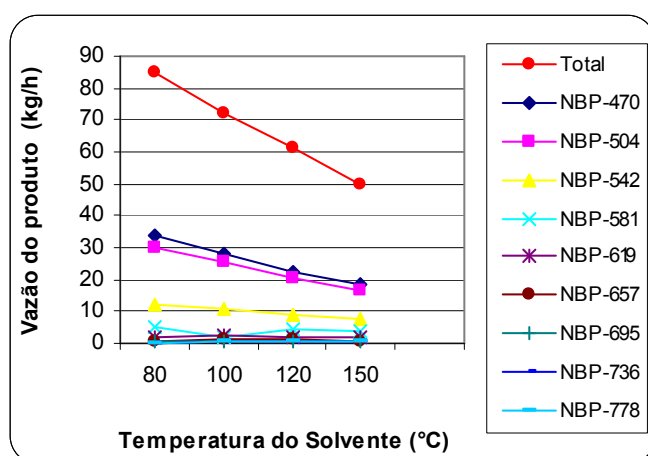


Figura 8: Gráfico vazão x temperatura do solvente

Condições de operação:

Percentual C_3H_8 no solv.: 5%

Relação Solvente-Carga: 15:1

Temperatura do RAT: 220°C

Temperatura do Solv.: 100°C

Nº de estágios teóricos: 10

Condições de operação:

Percentual C_3H_8 no solv.: 5%

Relação Solvente-Carga: 15:1

Pressão da coluna: 250 bar

Temperatura do Solv.: 100°C

Nº de estágios teóricos: 10

Condições de operação:

Percentual C_3H_8 no solv.: 5%

Relação Solvente-Carga: 15:1

Pressão da coluna: 250bar

Temperatura do RAT: 80°C

Nº de estágios teóricos: 10

A variação do número de estágios teóricos na coluna não acarretou diferenças significativas nos resultados, conforme indicado na figura 9. Para a vazão mássica total observa-se uma elevação de 0,11% entre as simulações de 5 e 20 estágios. Concluiu-se que o menor número de estágio utilizado foi suficiente para a saturação do soluto no solvente.

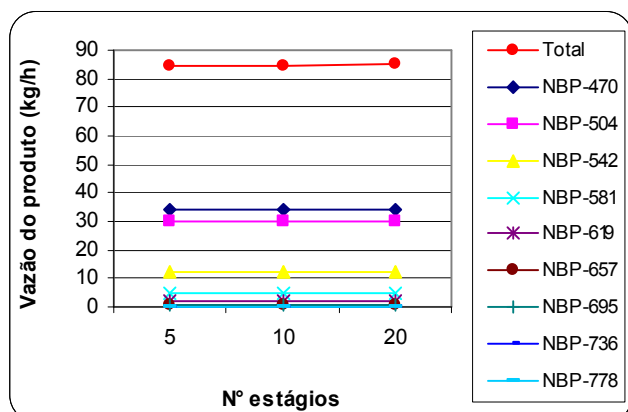


Figura 9: Gráfico vazão x N° estágios

Condições de operação:

Percentual C_3H_8 no solv.: 5%

Relação Solvente-Carga: 15:1

Pressão da coluna: 250 bar

Temperatura do RAT: 80°C

Temperatura do Solv.: 80°C

O processo de destilação a vácuo foi simulado a título de comparação, uma vez que é a unidade onde, em geral, o RAT é processado. Este processo apresentou melhor capacidade de separar frações mais leves, como se pode observar na figura 10, onde se tem os percentuais de recuperação total e de cada pseudocomponente. A vazão total do produto apresentada pela destilação a vácuo foi 35% maior do que a EFS, que é bastante significativo.

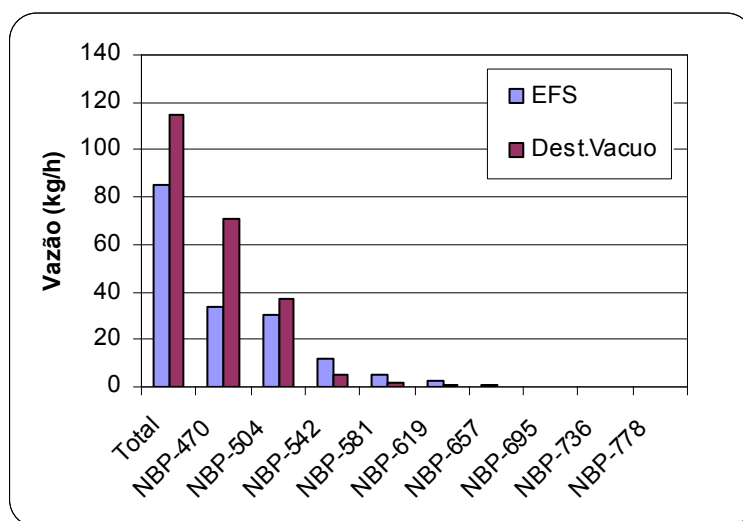


Figura 10: Gráfico comparativo EFS e Destilação a vácuo

Conclusões

O processo de extração com fluido supercrítico mostrou-se eficaz em sua proposta de separar frações mais leves do resíduo da destilação atmosférica. A presença de propano (C_3H_8) como cossolvente ajudou no processo, pois aumentou a obtenção de leves. A relação solvente-carga indicou melhores resultados para maiores proporção de solvente. A pressão de operação da coluna foi a variável que apresentou maior discrepância nos resultados, sugerindo que ela é um parâmetro importante na elaboração de projetos como este. Tanto maiores as pressões simuladas, maior foi a obtenção de leves. Deve-se, entretanto, verificar a questão energética para validação dos benefícios obtidos ao se operar em elevadas pressões. A temperatura de alimentação do RAT e do solvente apresentou resultados semelhantes sendo indicado fazer as alimentações em temperaturas baixas,

atentando, todavia, aos limites de temperatura crítica do solvente e condições de escoamento. Por último, o estudo do número de estágios teóricos na coluna mostrou que, para as condições estudadas neste projeto, um número pequeno de estágios (cinco), a princípio, foi suficiente para saturação do soluto no solvente.

O processo de destilação a vácuo mostrou-se mais eficiente pois forneceu uma maior vazão de produto e separação de leves. No entanto, a questão ambiental deve ser levada em consideração. Para atender às legislações vigentes e futuras, sem interromper o processo de refino, este processo se apresentou como uma alternativa bastante útil. Propõe-se uma avaliação utilizando outros modelos termodinâmicos pois os parâmetros de interação binária (k_{ij}) entre os pseudocomponentes e o CO_2 foram iguais. Estudos posteriores envolvendo a questão energética e econômica podem avaliar a viabilidade de implantação do processo na indústria do petróleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 13, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Referências Bibliográficas

- LI, Q., ZHANG, Z., ZHONG, C., LIU, Y., ZHOU, O., Solubility of solid solutes in supercritical carbon dioxide with and without cosolvents. *Fluid Phase Equilibria* 207, 183–192, 2003.
- KOROISHI, E. T., QUIRINO, F. A. B., RIVAROLA, F. W. R., MEDINA, L. C., CONCHAS, V. O. C., FILHO, R. M., MACIEL, M. R. W., Representação das curvas de equilíbrio para o processo de desasfaltação supercrítica. 4º PDPETRO, Campinas, SP, 2007.
- JIMÉNEZ, M.G., Modeling the phase equilibrium of multicomponent systems involving solids, supercritical fluids, and cosolvents. Tese de mestrado – University of Puerto Rico, Mayagüez Campus, 2006.