

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Desasfaltação de Resíduo de Vácuo Oriundo de Petróleos Pesados Utilizando Blendas de Solventes

AUTORES:

Marcella Baratta Ribeiro Moura, Maria José O.C.Guimarães e Peter Seidl

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química – Departamento de Processos Orgânicos

Deasphalting of Vacuum Residue From Heavy Oils Using Blends of Solvents

Abstract

The need to use heavy fractions in an efficient way in the production of nobler fractions has motivated the search for ways of separating the asphaltenes, since these molecules increase the viscosity of the fractions submitted to distillation, contribute to the formation of coke and to poisoning and deactivation of catalysts used in process such as cracking, reform, etc, besides provoking cloggings and blockages caused by its deposition, generating losses on the productivity and increases of the operational costs. So the separation of this type of substance from lighter fractions of crude oil becomes very relevant. The solvent deasphalting technique has been studied and used in some refineries, leading to satisfactory results and, in this context, the aim of this work was to analyze the influence of naphtenic solvent and *blends* of naphtenic solvents with paraffinic ones as a function of temperature in the deasphalting process of vacuum residues from Campos Basin. The *blend* containing 85% of paraffinic solvent and 15% of naphtenic solvent was the one that led to the best yield. It was also verified that the temperature did not influence the solubility of this type of vacuum residue when only naphtenic solvents as, decalin or cyclohexane, were used on deasphalting.

Introdução

A desasfaltação a solvente (DAS) fornece uma extensão da destilação a vácuo. Ela permite uma recuperação maior do óleo pesado a temperaturas relativamente baixas sem que haja reações de craqueamento ou mesmo degradação desses hidrocarbonetos pesados. A desasfaltação a solvente separa os hidrocarbonetos de acordo com a sua diferença de solubilidade enquanto que a destilação promove a separação pela diferença de volatilidade. O objetivo da DAS é extrair os hidrocarbonetos de baixa massa molecular de forma que as espécies de maior massa molecular como os compostos aromáticos, por exemplo, permaneçam em fase sólida.

Como a desasfaltação se dá a temperaturas relativamente baixas, os custos energéticos associados a este processo comparativamente ao de coqueamento retardado são menores além de não se verificarem com frequência problemas de corrosão nos equipamentos.

Após a separação e a evaporação do solvente tem-se o chamado óleo desasfaltado (DAO), que pode ser usado como corrente de alimentação da unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC), de Hidrocraqueamento, de Hidrodessulfurização direcionado para a produção de óleos lubrificantes ou mesmo para algum produto especialmente desejado (SIAUW, 1997; MEYERS, 1996). É importante que esta fração esteja com uma menor quantidade de contaminantes possível de forma a não provocar envenenamento dos catalisadores nas unidades a que forem direcionadas.

O processo de desasfaltação ocorre em um extrator no qual o óleo ou resíduo a ser desasfaltado entra em contato com solvente ou mistura de solventes (blendas). Os solventes utilizados neste tipo de processo são normalmente hidrocarbonetos gasosos liquefeitos. A eficiência do processo de desasfaltação por solvente é altamente dependente da performance da extração líquido-líquido. Portanto, para que se atinja um maior rendimento de óleo desasfaltado é fundamental que as limitações inerentes ao processo de transferência de massa sejam superadas (CHEMKEYS, 2008).

O presente trabalho teve como objetivo analisar a desasfaltação de um resíduo de vácuo utilizando diferentes *blends* de solventes.

Metodologia

Materiais e Processo de Extração

O resíduo de vácuo utilizado neste trabalho é oriundo de um petróleo pesado proveniente da Bacia de Campos. Foram empregados na extração um solvente naftênico e dois solventes parafínicos, parafínico A e parafínico B. As extrações foram conduzidas com proporção resíduo de vácuo/extratante de 1:8.

Caracterização

As frações foram analisadas por Espectrometria de Infravermelho em Espectrofotômetro modelo Spectrum One FTIR da Perkin-Elmer, com transformada de Fourier, e por Ressonância Magnética Nuclear de Próton em equipamento Varian UNITY-PLUS 7,05T (300Mhz para ^1H).

Resultados e Discussão

O resíduo de vácuo proveniente da Bacia de Campos utilizado no presente estudo foi totalmente solúvel nos solventes naftênicos testados neste trabalho. De modo a promover uma extração seletiva desse resíduo foram então utilizadas *blends* de um solvente naftênico com diferentes proporções de dois solventes parafínicos A e B. Os resultados obtidos da extração seletiva são mostrados na Tabela 1. Os parâmetros de solubilidade das *blends* foram calculados de acordo com a Equação 1.

$$\delta_{mistura} = \delta_1\phi_1 + \delta_2\phi_2 \quad (1)$$

Onde: δ = parâmetro de solubilidade do solvente e ϕ = fração volumétrica do solvente.

Tabela 1. Percentual de Extração X Tipo de Extratante.

<i>Blends</i> (proporção)	Parâmetro de Solubilidade* (MPa ^{1/2})		Frações (%)	
	Solventes	<i>Blend</i>	Insolúvel	Solúvel
Naftênico/ Parafínico A (35:65)		15,305	2,7174	97.2826
Naftênico/ Parafínico A (25:75)	16,8/14,5	15,075	5.4029	94.5971
Naftênico/ Parafínico A (15:85)		14,845	11.7259	88.2741
Naftênico/ Parafínico B (35:65)		15,825	1,3042	98.6958
Naftênico/ Parafínico B (25:75)	16,8/15,3	15,675	3.5728	96.4272
Naftênico/ Parafínico B (15:85)		15,525	8.3172	91.6828

* Barton, 1983

Analisando a Tabela 1, observa-se que o solvente parafínico A é mais eficiente na desasfaltação que o parafínico B. O parafínico A apresenta parâmetro de solubilidade menor que o parafínico B, contribuindo assim para uma maior seletividade do processo de extração.

Todos os espectros de infravermelho das frações analisadas neste trabalho apresentaram as mesmas bandas de absorção, indicando que os grupamentos moleculares extraídos são semelhantes, e independem da combinação e da proporção dos solventes utilizados. Entretanto, a concentração desses grupamentos moleculares variou com o tipo de extratante utilizado.

Os resultados da análise de ressonância magnética nuclear de próton mostrados nas Tabelas 2 e 3 sugerem que as espécies extraídas por diferentes composições dos extratantes utilizados neste trabalho são muito parecidas, pois as proporções entre os diferentes tipos de hidrogênios α , β e γ (ilustrados na Figura 1) são muito próximas. As proporções desses hidrogênios são maiores para a *blend* contendo o parafínico B já que este solvente tem uma maior afinidade por moléculas pesadas, as quais estão presentes em maioria no resíduo de vácuo.

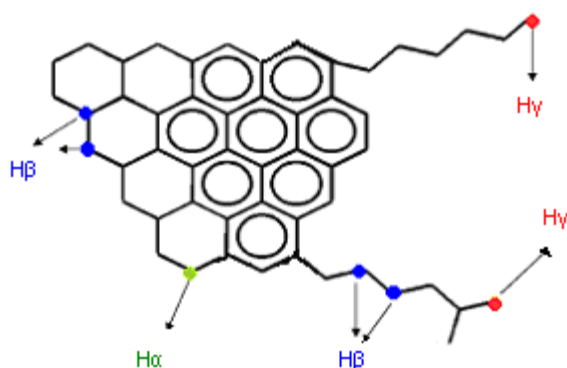


Figura 1. Ilustração de uma Molécula de Asfalto com seus Diferentes Tipos de hidrogênios (CARAUTA, 2005).

Tabela 2. RMN- H^1 da Fração Extraída com Parafínico A/ Naftênico

		Região de Absorção		Deslocamento Químico (ppm)	Percentual*
Tipos de H	Aromático	1	Di-Aromático	9 a 7	5,6
		2	Mono-Aromático	7 a 6	1,1
	Saturado	3	α	4 a 2	18,7
		4	β	2 a 1	59,0
		5	γ	1 a 0	15,6
TOTAL					100

*Equivalente à normalização da área do pico.

Tabela 3 - RMN- H^1 da Fração Extraída com Parafínico B/ Naftênico

		Região de Absorção		Deslocamento Químico (ppm)	Percentual*
Tipos de H	Aromático	1	Di-Aromático	9 a 7	5,9
		2	Mono-Aromático	7 a 6	1,5
	Saturado	3	α	4 a 2	18,8
		4	β	2 a 1	57,4
		5	γ	1 a 0	16,4
TOTAL					100

*Equivalente à normalização da área do pico.

Conclusões

A *blend* composta pelos solventes parafrínico A/naftênico apresentou maior seletividade na extração de agregados asfáltênicos que o composto por parafrínico B e naftênico.

A composição de extratante que promoveu maior rendimento foi a com 85% de solvente parafrínico e 15% de naftênico. A que produziu maior rendimento de óleo desasfaltado foi a com 65% de parafrínico B e 35% de naftênico. Embora se tenha produzido uma maior quantidade de óleo desasfaltado nesta proporção, tem-se uma menor seletividade por se utilizar um menor volume de solvente parafrínico, que funciona como agente precipitante de asfaleno, comprometendo provavelmente a qualidade deste óleo desasfaltado.

Os resultados das análises de Infravermelho e de RMN- H^1 mostraram que as espécies químicas extraídas por diferentes extratantes são muito semelhantes, uma vez que os grupos funcionais moleculares e as proporções relativas dos hidrogênios, β e γ foram muito próximas.

A temperatura empregada na extração não teve influência significativa na solubilidade deste tipo de resíduo de vácuo, quando apenas o solvente naftênico foi utilizado no processo.

Os extratantes utilizados neste trabalho podem ser utilizados em condições brandas de temperatura e pressão, gerando assim não só uma considerável economia energética como também, uma diminuição de possíveis problemas associados à corrosão.

Agradecimentos

Ao apoio financeiro da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (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 EQ/UFRJ.

Referências Bibliográficas

1. Barton, A. F., “Handbook of Solubility Parameters”, (1983).
2. Carauta, A.N.M.; Seidl, P.R.; Chrisman, E.C.A.N.; Correia, J.C.G.; Menechini, P.O.; Silva, D.M.; Leal, K.Z.; Menezes, S.M.C.; Souza, W.F.; Teixeira, M.A.G.; “Modeling Solvent Effects on Asphaltene Dimers”, Energy & Fuels, 19, 1245, (2005)..
3. Chemkeys (2008), http://www.chemkeys.com/visualiza_artigo.php?id=10 (cessado em setembro de 2008).
4. Meyers, R. A.; “Handbook of Petroleum of Petroleum Refining Process”, (1996).
5. Siau, N.H.; “Nonconventional Residuum Upgrading by Solvent Deasphalting and Fluid Catalytic Cracking”, Energy & Fuels, 11, 1127, (1997).