

SOLVENTES DE DESASFALTADO

J. A. CARRILLO*, J. CÁCERES, G. VELA y H. BUENO

Ecopetrol - Instituto Colombiano del Petróleo, A.A. 4185 Bucaramanga, Santander, Colombia

Se estudió el comportamiento del propano, propileno, n-butano e i-butano en calidad de solventes de desasfaltado para tres fondos de vacío, los cuales se diferencian por el contenido de asfaltenos y, en el caso del fondo de vacío contaminado, con fondos de viscorreducción hay presencia de olefinas. Para algunos casos se analizaron las relaciones solvente carga y la influencia de la temperatura. Al aceite desasfaltado se le monitoreó el rendimiento, carbón Conradson, níquel, vanadio y asfaltenos.

This paper describes how the deasphalted oil (DAO) or demetalized oil (DMO) quality (CCR, Ni, V and asphaltene contents) changes with: DAO or DMO yield, solvent/feed ratio, type of vacuum resid (from paraffinic to blends with visbreaking bottoms), extraction temperature and extraction solvent (propane, propylene, n-butane and i-butane)

Palabras claves: *desasfaltado, solventes, DAO, DMO, propano, olefinas, n-butano, i-butano.*

* A quien debe ser enviada la correspondencia

INTRODUCCIÓN

Por medio del desasfaltado de los fondos de vacío se producen crudos sintéticos. Si se parte de fondos de vacío parafínicos, el producto que se obtiene se denomina DAO y a partir de él se fabrica la base parafínica denominada "bright stock". Cuando el fondo de vacío corresponde a un crudo mezcla, el producto se denomina DMO y se emplea, previo tratamiento con hidrógeno, para la producción de gasolinas. Los solventes usados son parafinas livianas C₃-C₇, puras o en mezclas. Los resultados conseguidos son altos rendimientos de DAO, DMO y bajo nivel en contaminantes: níquel (Ni), vanadio (V), asfaltenos y carbón Conradson (CCR). Estas sustancias son venenos para los catalizadores de craqueo: el vanadio destruye la zeolita (parte activa de los catalizadores de ruptura catalítica, FCC), y junto con el níquel son catalizadores de transferencia de hidrógeno, facilitando la formación de gases y coque. Los asfaltenos se relacionan con el carbón Conradson y desactivan el catalizador temporalmente.

El desasfaltado se realiza a contracorriente en columnas de extracción líquido-líquido o en mezcladores decantadores. Según el solvente empleado y la calidad deseada en los productos se opera a temperaturas que van desde 298 K (25 °C) hasta 403 K (130 °C) y a presiones desde 0,1 MPa hasta 5 MPa y las relaciones solvente carga (S/C) se mueven en el intervalo de 3 a 12. El conjunto de temperaturas y presiones se escoge de tal manera, que el solvente se encuentre por debajo de las condiciones críticas.

Se han publicado trabajos en donde se evalúa el comportamiento de una carga dada con un solvente dado (Chernozhukov, 1978; Kevin *et al.*, 1993 y Sprague, 1986) pero no se cuenta con información integral que correlacione todas las cosas al tiempo. En

el proceso de desasfaltado de fondos de vacío parafínicos (DAP) es de vital importancia el contenido de asfaltenos del DAO, lo cual depende de la calidad del propano o sea de su contaminación con propileno. Para cubrir este estudio, se tomaron tres fondos de vacío provenientes de diferentes crudos y se desasfaltaron con propano, una mezcla de propano propileno, n-butano e i-butano.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la Tabla 1 se presentan los rendimientos y calidad de los productos en las plantas industriales de ECOPEPETROL y en la Tabla 2 la composición de los solventes empleados. Los métodos y equipos empleados se presentan en la Tabla 3, y en la Tabla 4 se muestra una caracterización de los fondos de vacío.

Las corridas de extracción líquido-líquido se realizaron en una planta piloto diseñada por Ecopetrol en el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), la cual puede operar en "batch" con una capacidad de 1×10^{-3} m³ (10 litros) o en continuo con una capacidad variable de $2,7 \times 10^{-8}$ a $2,8 \times 10^{-6}$ m³s⁻¹ (1 a 10 l/h) (Figura 1). Los parámetros o variables que se observaron fueron:

Tabla 1. Calidad y rendimiento típicos de productos en planta industrial.

Rendimientos / Calidad	DMO	DAO
Rendimientos, % m	50-55	30-40
Ni, ppm	11	< 10
V, ppm	12	< 10
Carbón Conradson, % m	4-5	< 1,7
Asfaltenos, % m	< 0,2	< 0,2

Tabla 2. Solventes.

Composic. (%vol.)	Propano	Propileno	UOP	Demex	n-butano	i-butano
Etano	6,5	--	--	--	--	--
Propano	85,1	37,2	0,1	6,9	--	--
Propileno	--	62,2	0,1	6,6	--	--
n-butano	5,2	--	8,7	42,6	78,9	13,5
i-butano	3,2	0,6	25,5	31,3	12,2	79,6
butilenos			65,6	11,8	7,4	--

relaciones solvente/carga, naturaleza de los solventes, cargas y temperaturas.

Las corridas de desparafinado se realizaron en una planta piloto "batch" diseñada por el ICP y con una capacidad de $3 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ (3 litros). Este proceso se realizó en 3 etapas: en la primera, a 253 K (-20 °C), se retiraron las ceras de los aceites y se definió el punto de fluidez de la base lubricante. En la segunda a 273 K (0 °C) y la tercera a 283 K (+10 °C) se procesaron las ceras para retirarles aceites residuales, controlar el contenido de aceite en la cera y la penetración de las mismas. El solvente empleado es una mezcla de metiletilcetona/tolueno en una proporción 65/35 v/v.

RESULTADOS

Evaluación de solventes en el desasfaltado de fondos de vacío para la producción de DMOs.

Para los fondos de vacío mezcla se estudiaron los siguientes solventes: UOP, DEMEX, n-C4 cuyos re-

sultados se presentan en la Figura 2. Se observa que para rendimientos del 50% m del DMO, el CCR, el Ni y el V presentan el siguiente orden: n-C4 < Demex < UOP. El solvente que produce los niveles más bajos en contaminantes es el n-C4 y los más altos los produce el solvente UOP. Para rendimientos cercanos al 60% m, el CCR y el Ni presentan el orden: Demex < n-C4 < UOP, mientras que el V sigue el mismo ordenamiento de rendimientos bajos. En la Figura 3 se enseñan los resultados de la carga mezcla con solvente i-C4. Estos datos de comparación no se incluyeron en la Figura 2 debido a que los rendimientos son inferiores al 50% m. Se observa que en rendimientos por debajo del 45% m las contaminaciones son bastante bajas.

Para los fondos de vacío parafínicos se evaluaron los solventes: DEMEX, i-C4 y n-C4. Es de anotar, que en el intervalo de rendimientos en el DMO de 50% a 55% m los solventes n-C4 y DEMEX presentan unos incrementos leves en contaminación, mientras que con el i-C4 los contenidos en Ni, V y CCR son muy sensibles a cambios en rendimiento (Figuras 2 y 3).

Tabla 3. Métodos y equipos empleados.

ANÁLISIS	Método	Equipo
Viscosidad	ASTM D 445	HERZOG
CCR	ASTM D 4538	ALCOR
Ni	Horno de grafito UOP 800	Espectrofotóm. A.A. PERKIN ELMER 5100
V	Horno de grafito UOP 800	Espectrofotóm. A.A. PERKIN ELMER 5100
Asfaltenos	UOP 614	

Tabla 4. Caracterización de los fondos de vacío.

PROPIEDADES	Parafínicos	Mezcla	Mezcla contaminada
Densidad a 288 K, (gcm ⁻³)	0,9962	1,0042	
Azufre, %m	1,69	87,0	
Penet. a 373 K mm/10	92,0	17,3	
CCR, % m	17,3		18
Asfaltenos, % m	9,7	12,1	13
Ni, ppm	80	100	109
V, ppm	170	200	223

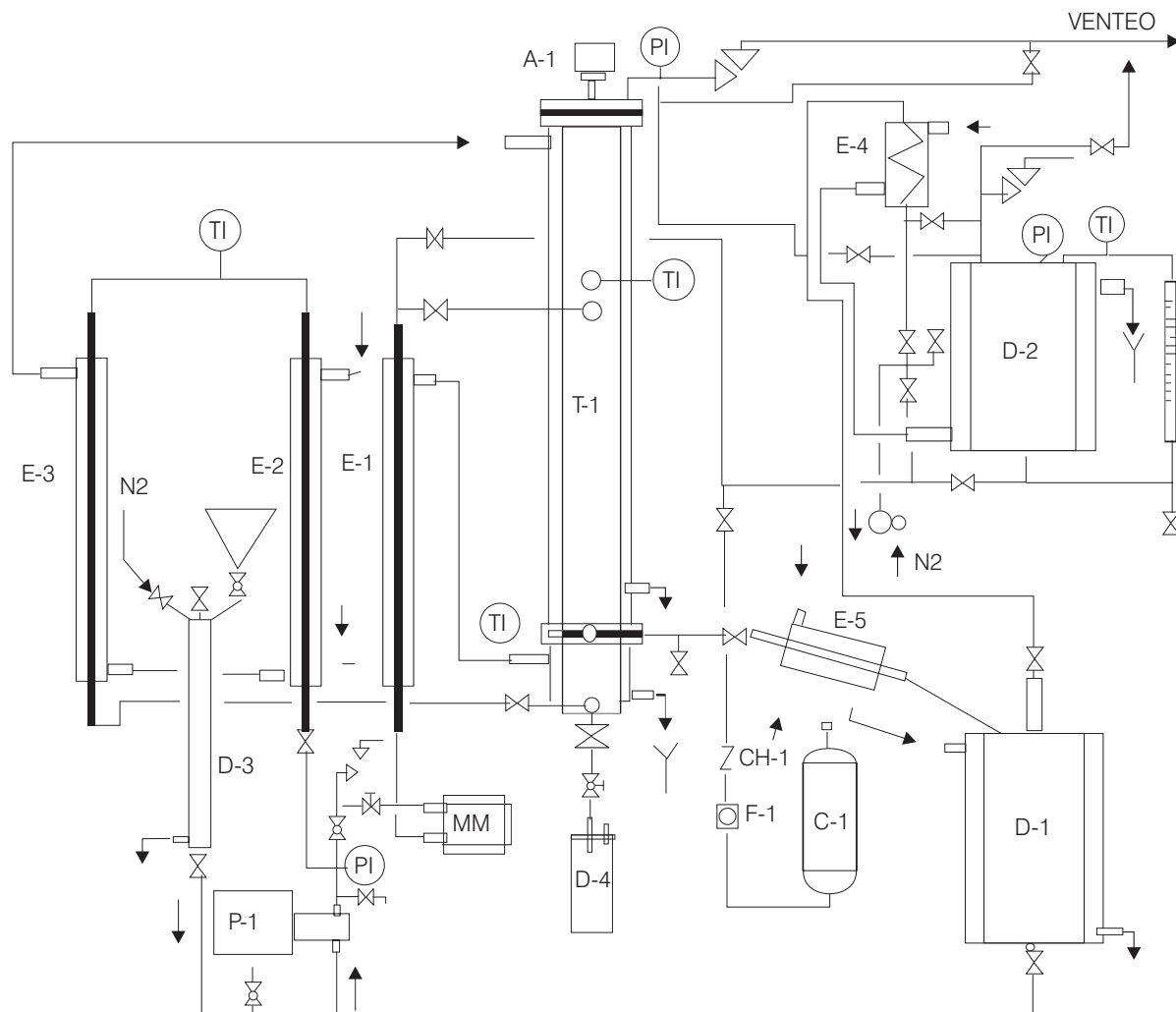


Figura 1 Planta piloto DEMEX - DAP

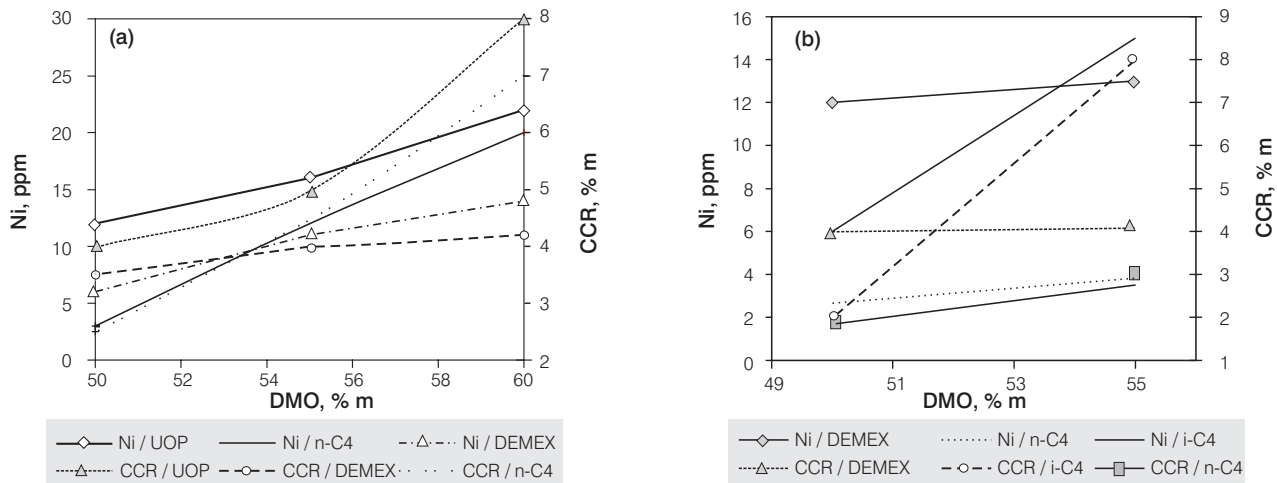


Figura 2. Evaluación de solventes con fondos de vacío mezcla y parafínicos. (a) Fondos de vacío mezcla. (b) Fondos Parafínicos

Los fondos de vacío mezcla contaminados con brea se evaluaron con los solventes: i-C4 y DEMEX (Figuras 3 y 4). El i-C4 da menores rendimientos y, sobre todo unas bajas concentraciones en CCR, Ni y V. Para ambos solventes, en la medida en que se incrementan los rendimientos, se incrementan las contaminaciones.

De los solventes evaluados el UOP es el que presenta una mayor concentración en olefinas (Tabla 2) y en condiciones similares de extracción presenta mayores rendimientos y mayor contaminación en el DMO. Con este solvente sólo se trabajó una carga: los fondos de vacío mezcla (Figura 2), debido a que éste era el solvente empleado en la planta industrial DEMEX cuando se inició el estudio. La razón por la cual este solvente se denomina así es por su procedencia de la planta de ruptura catalítica UOP.

El solvente DEMEX corresponde al solvente que reemplazó el UOP en la planta industrial. Con este solvente se evaluaron los fondos de vacío parafínicos, mezcla y mezcla contaminada (Figura 4). Para rendimientos similares en el DMO (55% m), la contaminación de los DMOs de acuerdo con la procedencia de las cargas se incrementa en el orden: fondos de vacío parafínicos < fondos de vacío mezcla < fondos de vacío mezcla + brea viscorreducción.

El solvente n-C4 se empleó para evaluar los fondos de vacío mezcla y los parafínicos. En los fondos de vacío mezcla se observa que a 363 K (90 °C) los incrementos en la relación S/C reducen los rendimientos e incrementan la concentración de Ni y V (Figura 5). En rendimientos similares (50% m del DMO) se observa, que la contaminación por Ni y V en el DMO de

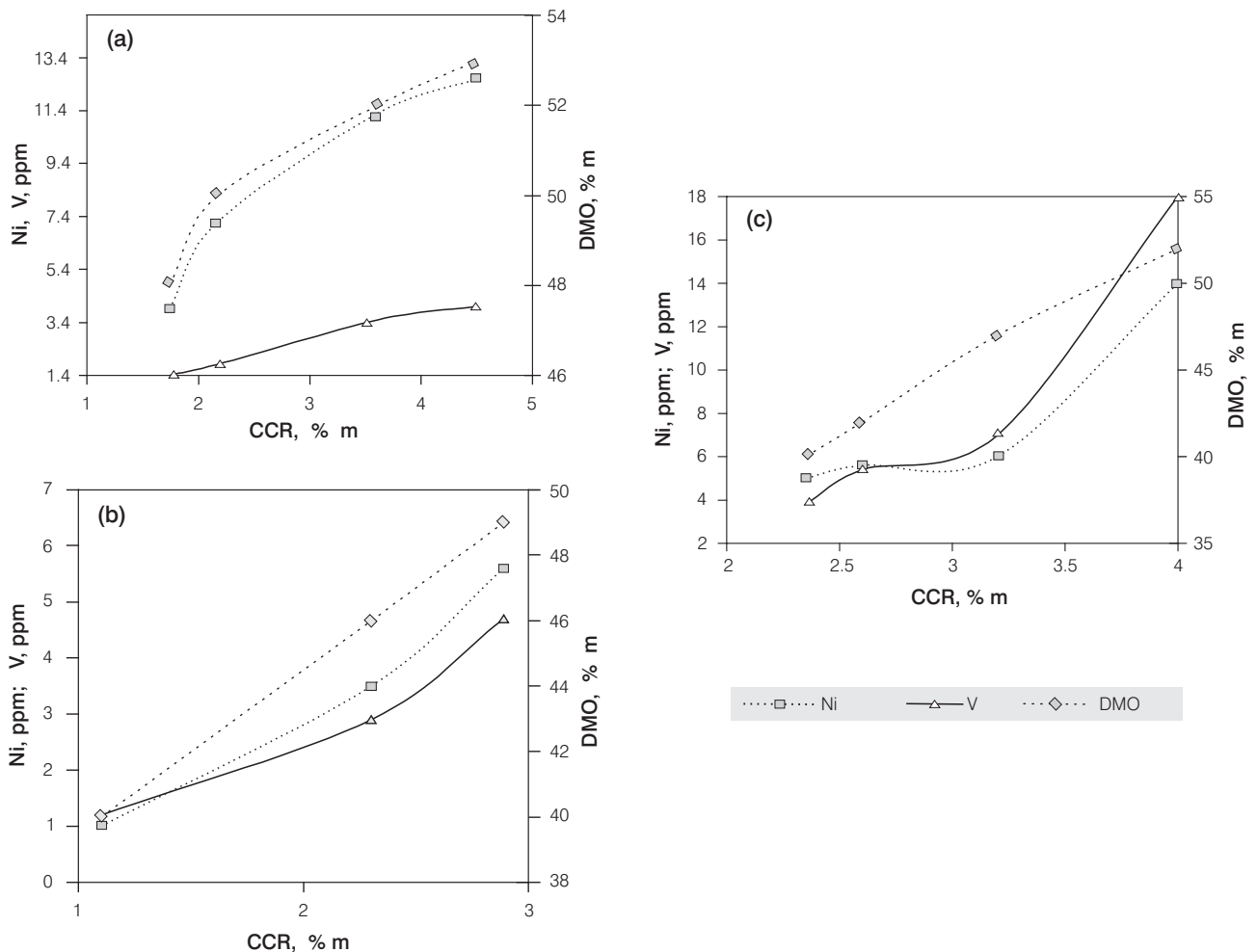


Figura 3. Solvente isobutano (i-C4) con fondos de vacío (a) Fondos parafínicos, (b) Fondo Mezcla + brea de viscorreducción, (c) Fondos de vacío mezcla

los fondos de vacío parafínicos es sensiblemente inferior a la del DMO proveniente de fondos de vacío mezcla (Figuras 2 y 5).

Correlación entre asfaltenos y CCR.

El valor de los asfaltenos es de gran importancia desde el punto de vista industrial, puesto que se recomienda un valor máximo límite del DMO, para el control de la coquización del catalizador en las plantas de tratamiento con hidrógeno. La metodología para determinar con precisión la concentración de asfaltenos en planta industrial es menos confiable que la del carbón Conradson, análisis rutinario. Con el fin de implementar esta metodología se realizaron las pruebas que muestran correlaciones cercanas a las lineales en la Figura 6. De las cargas analizadas, quien produce más asfaltenos en el DMO es la mezcla contaminada, debido a que ha sido una carga sometida a ruptura térmica en un proceso de viscorreducción. El n-butano es el solvente que presenta los incrementos más leves en asfaltenos a medida que se incrementa el CCR.

Evaluación de solventes en el desasfaltado de fondos de vacío para la producción de DAOs.

En esta evaluación nos interesaba definir el rol de las olefinas en los procesos de desasfaltado con fines de producir cargas para bases lubricantes. De la Tabla se observa que el solvente denominado propano está exento de olefinas, y presenta algunas trazas de n-butano e i-butano, mientras que el solvente denominado propileno presenta un contenido de 62,21% m de propileno. Es de esperar que la presencia de n-butano e i-butano, en el propano, contribuyan ligeramente en un incremento en los rendimientos, viscosidad, CCR, Ni, V y Azufre (S) en el DAO con respecto al propano puro (Tabla 5).

De la Tabla 5 se observa que las olefinas en el solvente de desasfaltado incrementan los rendimientos del DAO en un 3%-4% m e incrementan sensiblemente su viscosidad. De otro lado, las olefinas incrementan más suavemente los contaminantes en los DAOs provenientes de fondos de vacío parafínicos, que en los provenientes de fondos de vacío mezcla.

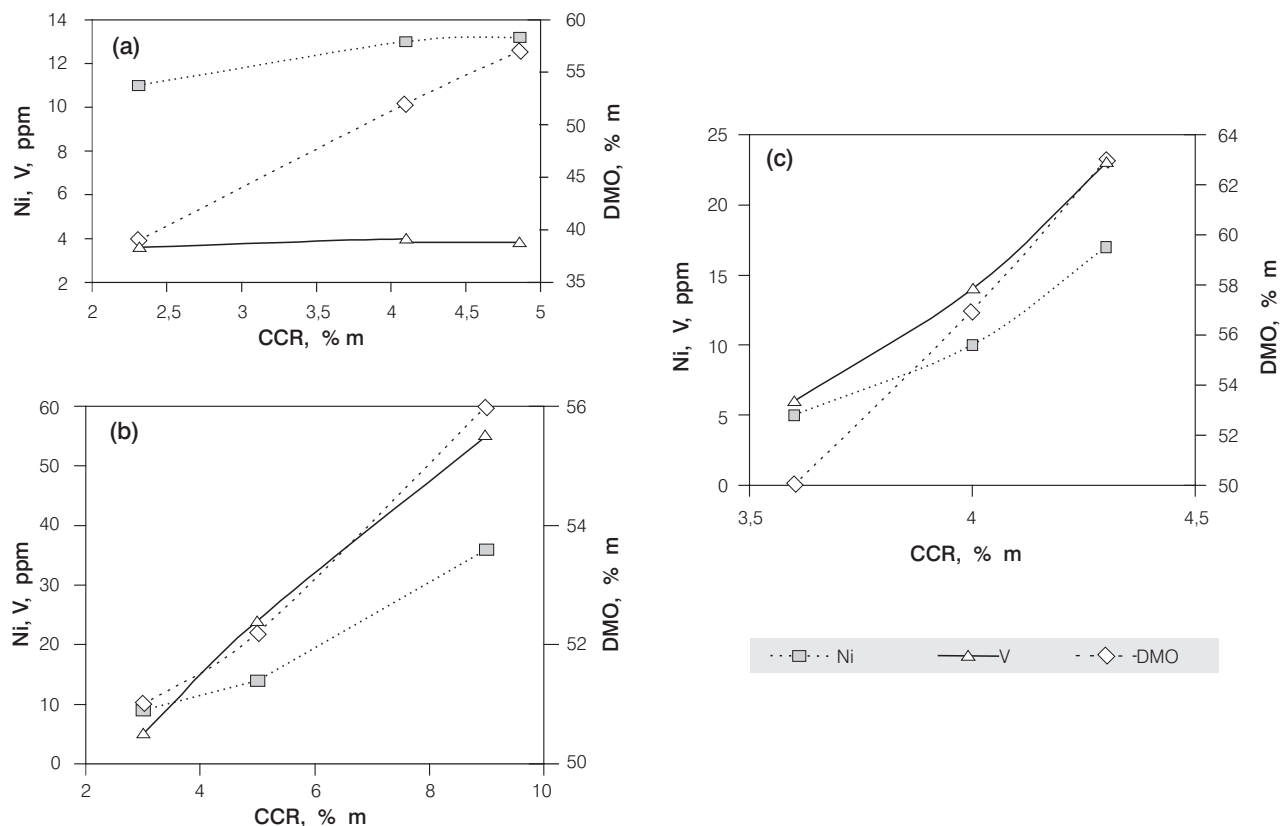


Figura 4. Solvente DEMEX con fondos de vacío parafínicos, mezcla y contaminados con breas de viscorreductora. (a) Fondos parafínicos, (b) Fondos de vacío mezcla + fondo viscorreductora, (c) Fondos de vacío mezcla.

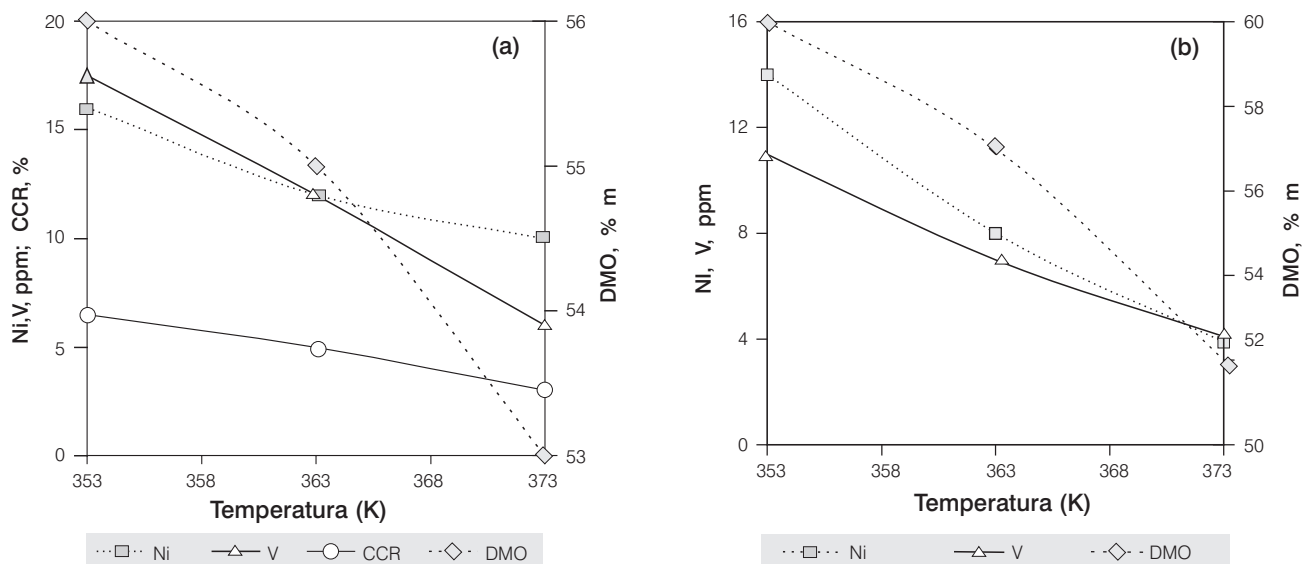


Figura 5. Solvente n-butano (n - C₄) con fondos de vacío mezcla.
(a) Relación S/C = 9, (b) Relación S/C = 6.

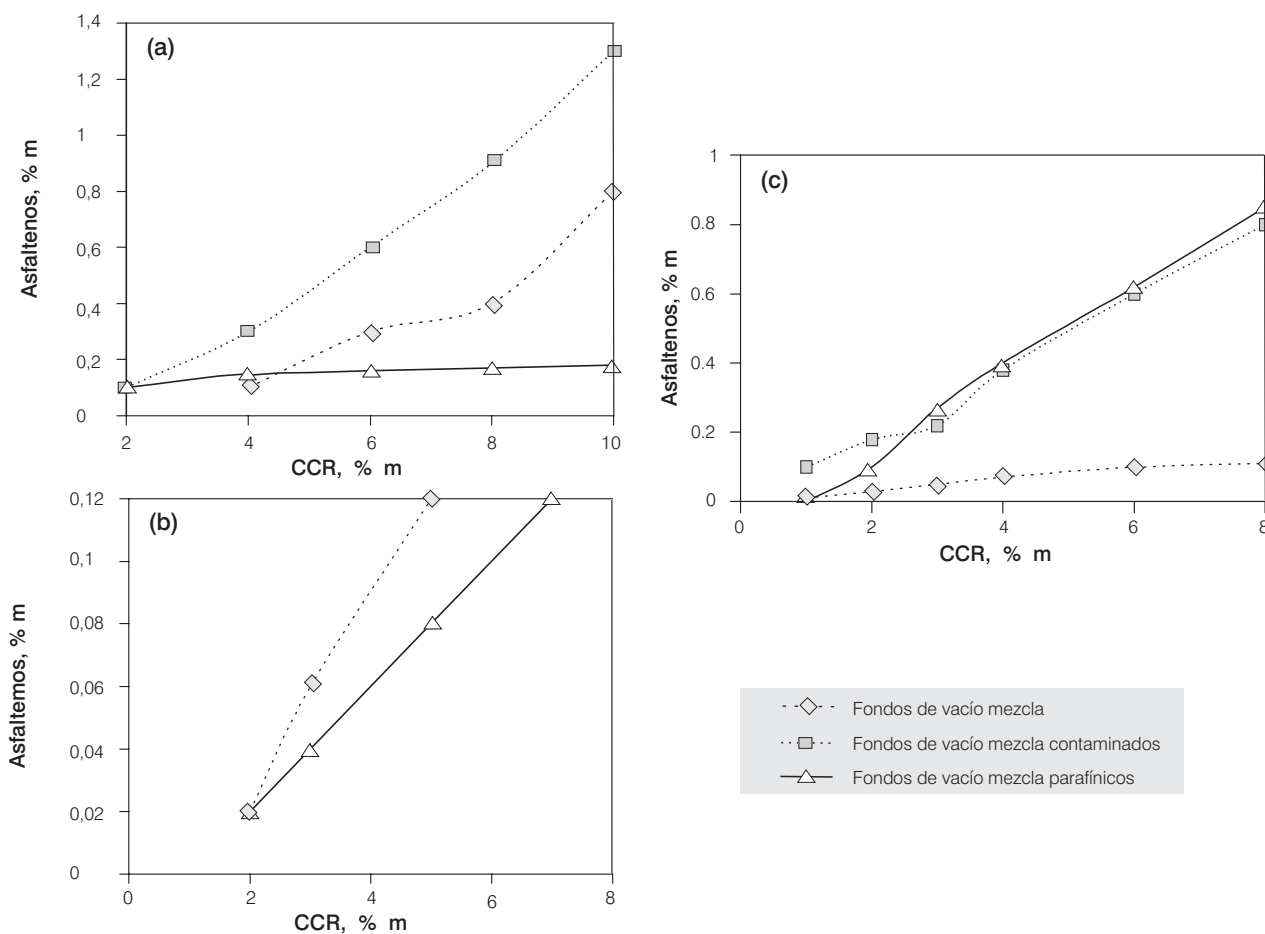


Figura 6. Alifaltos y CCR en el DMO. Para los solventes:
(a) Demex; (b) n-C₄; (c) i-C₄

Tabla 5. Desasfaltado y desparafinado de los fondos de vacío.

FONDOS DE VACÍO	PARAFÍNICOS		MEZCLA	
SOLVENTE	C ₃	C ₃ ⁼	C ₃	C ₃ ⁼
DAO, % m	32	35	18	22
Calidad del DAO / DMO*				
- V/311K, cSt	20,5/28	22/31	35,5	45
- CCR, % m	1,3/1,7	1,8	1,6	2,5
- Ni, ppm			4,2	9,1
- V, ppm			6,2	10,1
- Pto. Fluidez, K	--/267 (-6°C)	--/279 (6°C)		
Velocidades de Filtración del DAO, minutos-segundos				
- 1° Lavado	4 - 20	6 - 45	DAO* - DAO desparafinado	
- 1° Lavado	1 - 40	4 - 15		
- 2° Lavado	0 - 48	2 - 05		
- 2° Lavado	2 - 00	3 - 43		
- 3° Lavado	1 - 10	3 - 46		
- 3° Lavado	3 - 00	6 - 44		

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Las olefinas en los solventes, debido a los enlaces dobles carbono-carbono, favorecen una mayor solubilidad de los asfaltenos y resinas de la carga, por lo cual se presentan mayores rendimientos de DAOs con viscosidades más altas e incrementan el contenido de CCR, Ni y V (Chernozhukov, 1978). En cuanto al desparafinado de los DAOs se observa, que en la medida en que se incrementa el contenido de asfaltenos y resinas se reducen las velocidades de filtración y lavado, lo cual significa menor capacidad de procesamiento de carga y producción de ceras con contenidos más altos en aceite y con mayores penetraciones. Es de esperarse que las bases lubricantes, con mayor contenido de resinas, presenten una mayor tendencia a la emulsividad con el agua a causa del papel de las resinas en calidad de surfactantes naturales.

El efecto de las olefinas registrado en la producción de los DAOs también se observa en la producción de los DMOs, debido a ello, el solvente denominado UOP, rico en olefinas, es el que presenta los mayores rendimientos, pero también los niveles más altos de contaminación en los DMOs. Para el objetivo propuesto, los solventes DEMEX y n-butano son

los más recomendados, pues a valores altos en rendimientos, los niveles de contaminación en el producto son aceptables. En planta industrial la sustitución del solvente UOP por el DEMEX significó un incremento de rendimientos de 50%-55% m de DMO a 55%-59% m, manteniendo unos niveles de contaminantes ligeramente inferiores en el producto.

La sustitución del solvente UOP por DEMEX o n-butano le brinda flexibilidad a la planta, pues le permite incrementar rendimientos manteniendo los niveles típicos de contaminación, o reducir la concentración de contaminante manteniendo los rendimientos típicos o buscar una solución intermedia en la cual se incrementen tanto los rendimientos como la calidad.

El Ni y el V están asociados a los porfirinidos, a las resinas y a los asfaltenos (Robert, 1979; Sánchez, 1974; Antoshkin *et al.*, 1990 y David *et al.*, 1991). Al observar la concentración de estas sustancias en los fondos de vacío, tanto mezcla como parafinicos, encontramos que en ambos predomina el Vanadio. El hecho de que en los DMOs de los fondos de vacío parafinicos predomine el Ni sobre el V, puede obedecer a que éste debe estar más ligado a sustancias de carácter asfáltico o a resinas con cadenas para-fínicas laterales cortas, sustancias que forman parte de los fondos

que se retiran como asfaltos.

La miscela está constituida por un núcleo conformado por asfaltenos y unas resinas que hacen las veces de emulsificantes naturales. Los asfaltenos son macromoléculas que contienen una distribución amplia de grupos polares en su estructura, su masa molecular se considera que se encuentra en un rango en el intervalo de 0,5 a 500 kg/mol (500 a 500 000) g/mol. Las resinas son aromáticos altamente polares con cadenas parafínicas más o menos largas, sus masas moleculares se hallan en el intervalo de 0,25 a 1,00 kg/mol (250 a 1.000 g/mol). La parte aromática se orienta hacia los asfaltenos y la parafínica hacia el medio en el que se hallan suspendidas. La miscela de los asfaltenos es liofóbica con respecto a las parafinas de bajo peso molecular, y son liofílicas con respecto a los hidrocarburos aromáticos y a las resinas (Kevin *et al.*, 1993). Desde el punto de vista eléctrico las miscelas tienen sus partes externas cargadas con la misma polaridad por lo cual se rechazan.

Cuando se incrementa la temperatura se incrementan los choques entre las miscelas y se aumenta la energía de colisión llegando un momento en el cual se vence la repulsión causada por la similitud en el tipo de cargas externas de las miscelas y éstas coalescen. Al incrementarse la relación solvente/carga se incrementa la solubilidad de las resinas en el solvente por lo cual se desprotegen las miscelas y coalescen. Este último fenómeno se conoce como “cracking” de las miscelas (Simon *et al.*, 1990).

Adicionalmente, hay otro fenómeno no menos importante en la precipitación de los asfaltenos y tiene que ver con la densidad del solvente en función de la temperatura. Este fenómeno se ve más claramente en el caso del desasfaltado con propano. A medida que la temperatura del desasfaltado incrementa de 358 K a 363 K (85 a 90 °C) se reduce la densidad del solvente y se registra una menor producción de DAO, pero se mejora su calidad ya que se reducen las concentraciones de Ni, V y asfaltenos. O sea, que en este caso la temperatura juega dos roles: reduce la densidad del solvente e incrementa el número de colisiones y la energía de las mismas, lo cual redundará en una mayor precipitación de asfaltenos. De acuerdo con las circunstancias dadas predomina uno u otro mecanismo.

Al incrementar el peso molecular del solvente se

incrementa su capacidad de solubilizar, por lo cual con propano y propileno los rendimientos son inferiores a los encontrados para los demás solventes (Scott y Sprague, 1986). En la medida que se incrementa la potencia del solvente se craquean más las miscelas, liberando resinas que pasan a formar parte del DMO o del DAO.

La correlación entre los asfaltenos y el CCR en el DMO depende de la carga del cual proviene el DMO como del solvente empleado. En los DMOs provenientes de fondos de vacío mezcla se observa el siguiente orden en aumento de la correlación de asfaltenos/CCR según el solvente: n-C4 = i-C4 < DEMEX.

La mezcla contaminada es la que mayor cantidad de asfaltenos produce y dentro de ella el solvente i-C4 produce menor cantidad de asfaltenos que el DEMEX.

De las cargas analizadas la que produce menor cantidad de asfaltenos es la carga parafínica, y dentro del comportamiento de estas cargas los DMOs, producidos por extracción con n-C4 y DEMEX, son los que reportan menos asfaltenos y el caso contrario sucede con la extracción con i-C4.

CONCLUSIONES.

- Las olefinas en los solventes de desasfaltado incrementan el rendimiento de los productos deseados: DMOs y DAOs e incrementan su viscosidad, pero desmejoran sensiblemente su calidad al incrementar el CCR, Ni, V y posiblemente azufre.
- Entre mayor sea el contenido de asfaltenos en las cargas por desparafinar (DAO), se tendrán menores velocidades de filtración, lo cual limita la capacidad de procesamiento de la planta e incrementa el contenido de aceite en cera, así como su penetración.
- De los solventes analizados para el procesamiento de fondos de vacío mezcla y fondos de vacío parafínicos, los más recomendados son el DEMEX y el n-butano. El cambio realizado en la planta industrial de solvente UOP por DEMEX significó un incremento en los rendimientos de DMO de 50%-55% m a 55%-58% m con niveles similares o menores de contaminación. El solvente que presentó menores rendimientos fue el i-butano.

- El buen comportamiento del solvente DEMEX se debe a que presenta una concentración baja en olefinas, reflejadas en el propileno, el cual, a temperaturas cercanas o por encima de los 363 K (90 °C), pierde poder de solubilidad. Los componentes predominantes son el n-butano y el i-butano.

REFERENCIAS

- Antoshkin, A. S., Zhumasheva K. S., y Bam, V. Y., 1990. "Extraction of metals from high viscosity crudes by industrial carbon", *Oil and gas journal*, 26 (2): 19 - 21.
- Chernozhukov, N. Y., 1978. *Separación y purificación de productos del petróleo*, Moscú, Química: 423 pp.
- David, A., Storm, R. J., Barresi y Stephen J., 1991. "Colloidal nature of vacuum residue", *Fuel*, 70 (june): 779-782.
- Kevin, A. F., Anil, K. M. y William, Y. S., 1993. "Measurement of asphaltene agglomeration from Col Lake bitumen diluted with n-alkanes". *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 71 (october): 699 - 703.
- Robert, L. B., 1979. "The concepts of asphaltenes", *Symposium on the chemistry of asphaltene presented before the division of petroleum chemistry*, Inc American Chemical Society, Washington, (september 9-14): 891 - 900.
- Sánchez, M. R., 1974. "Desmetalización de los residuos del petróleo (proceso DEMEX)". *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo* (enero): 36 - 46.
- Sprague, S. B., 1986. "How solvent selection affect extraction performance", *NPRA*, annual meeting, (march): 23-25.
- Anderessen, S. Y. y Birdi, K. S., 1990. "Influence of temperature and solvent on the precipitation of asphaltenes", *Fuel, Science and Technology INT'L.*, 8(6): 593-615.