



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

APLICAÇÃO DE TROCA IÔNICA EM RESINAS COMERCIAIS PARA ISOLAMENTO E FRACIONAMENTO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS DE PETRÓLEOS NACIONAIS

Ana Maria Rangel de Figueiredo Teixeira¹, Damiana Cláudia Nunes Lopes¹, Marco Antonio Gomes
Teixeira²

¹ LAPAT-GQA-UFF, anamaria @chemist.com

² PETROBRAS/CENPES-Química, marcoa@cenpes.petrobras.com.br

Resumo – Resinas comerciais de troca iônica mostraram comportamentos distintos em relação à retenção de ácidos naftênicos. Um comportamento característico foi aproveitado para se estabelecer um ensaio de fracionamento de acordo com fatores estéricos, sendo obtido como resultado um parâmetro de caracterização que permite inferências em relação ao seu comportamento corrosivo.

Palavras-Chave: ácidos naftênicos; corrosão; troca iônica; caracterização, isolamento

Abstract – Commercial ion-exchange resins showed different behaviors relating naphthenic acids retention. A characteristic behavior was employed for a fractionation procedure that is related to steric factors. Thus a characterization parameter is yielded, and that allows inferences on the corrosive behavior.

Keywords: naphthenic acids, corrosion, ion-exchange, characterization; isolation

1. Introdução

Ácidos naftênicos têm sido estudados em petróleo principalmente por causa da corrosividade a eles atribuída. O processamento de óleos de elevada acidez traz problemas operacionais sérios, principalmente nas unidades de destilação, conforme observado por Hall (2001).

Como alguns petróleos nacionais apresentam valor de acidez elevado, foi estabelecido um estudo no sentido de se estabelecer metodologias de caracterização destes ácidos, de forma a se compreender suas características e se obter posteriormente relações entre esta caracterização e sua corrosividade (Teixeira et al., 2000).

Há um sem-número de espécies carboxílicas presentes no petróleo. As principais técnicas de caracterização são as que se utilizam da espectrometria de massas, conforme indicado por Hsu et al. (2000). No entanto, normalmente é necessário o isolamento das espécies ácidas para submissão à análise, o que é normalmente tarefa difícil, por se tratar o petróleo de uma matriz muito complexa. A opção da troca iônica é a buscada pela literatura atual, conforme mencionado por Jones et al. (2001), porém não foram localizadas nos relatos referentes a estes estudos garantias de eluição quantitativa dos ácidos das colunas de troca iônica preparativa.

Dentro do presente projeto, portanto, foram inicialmente buscadas condições para otimização desta recuperação quantitativa. De forma a se buscar condições exequíveis do ponto de vista prático, foram selecionadas para os estudos resinas aniônicas comerciais. O presente artigo narra os resultados obtidos destes estudos, em que foram encontrados resultados surpreendentes em relação aos perfis eluotrópicos, o que possibilitou a proposição de um ensaio de classificação de ácidos presentes em relação a aspectos relevantes de sua corrosividade.

2. Materiais

Entre as resinas selecionadas para estudo estavam MP500, MP 64, M 504, TP207, MP62, TP247. Todas são disponíveis no mercado para unidades industriais de tratamento de águas (desmineralização), e foram cedidas por Unidades de Negócio do Refino do sistema PETROBRAS.

Os ácidos naftênicos foram isolados de petróleos. Foram utilizados no estudo tanto ácidos disponíveis comercialmente (fornecedor Mercury, EUA) ou isolados de petróleos nacionais.

Os solventes utilizados foram empregados em grau para análise de resíduos (fornecedor TEDIA).

3. Condicionamento das resinas

As resinas foram condicionadas por lavagem com NaOH 4%, posteriormente água deionizada, etanol e diclorometano. As capacidades de troca foram medidas por percolação (vide condições abaixo) de 1 litro de ácido fórmico 1% em diclorometano, diluição de uma alíquota do percolado com etanol e titulação potenciométrica.

4. Percolação e eluição

As colunas foram empacotadas sempre com 1 cm de diâmetro interno, para uma altura de leito de 20cm. Os materiais foram percolados a partir da dissolução de 0,5 a 2 g em 2 a 5 mL de diclorometano e adição direta ao topo do leito.

As eluições foram efetuadas com vários meios. As apresentadas aqui, que visam esclarecer o comportamento dos ácidos naftênicos nestes experimentos de eluição, utilizaram diclorometano e, onde indicado, a partir da determinada fração, uma mistura de diclorometano e ácido fórmico 2% em volume.

Tanto nas eluições como nas percolações foi utilizado um fluxo gravitacional, controlado em aproximadamente 1 mL/min.

As avaliações de percentual recuperado foram efetuadas em massa, único parâmetro que foi considerado inequívoco para tal estudo. Desta maneira, os materiais percolados eram levados a peso constante sob jato de nitrogênio (sob pressão de descarga de cerca de 5 psig). As recuperações de cada fração eram avaliadas a partir da coleta de 50 mL de eluato e procedimento de evaporação sob nitrogênio, da mesma maneira.

5. Resultados

Os perfis de eluição observados podem ser exemplificados pelos dois mostrados na Figura 1. Pode-se dizer que em relação à retenção de ácidos naftênicos de petróleos há dois tipos de interação com as resinas estudadas.

As resinas de baixa retenção apresentam tipicamente um perfil de recuperação em que o petróleo e a maior parte dos ácidos pode ser retirado da resina durante a percolação com diclorometano. No entanto, este perfil não permite

uma separação preparativa dos ácidos totais; somente a fração que é retirada com a presença de ácido fórmico (no caso da Figura 1, a partir da décima fração) é obtida separadamente.

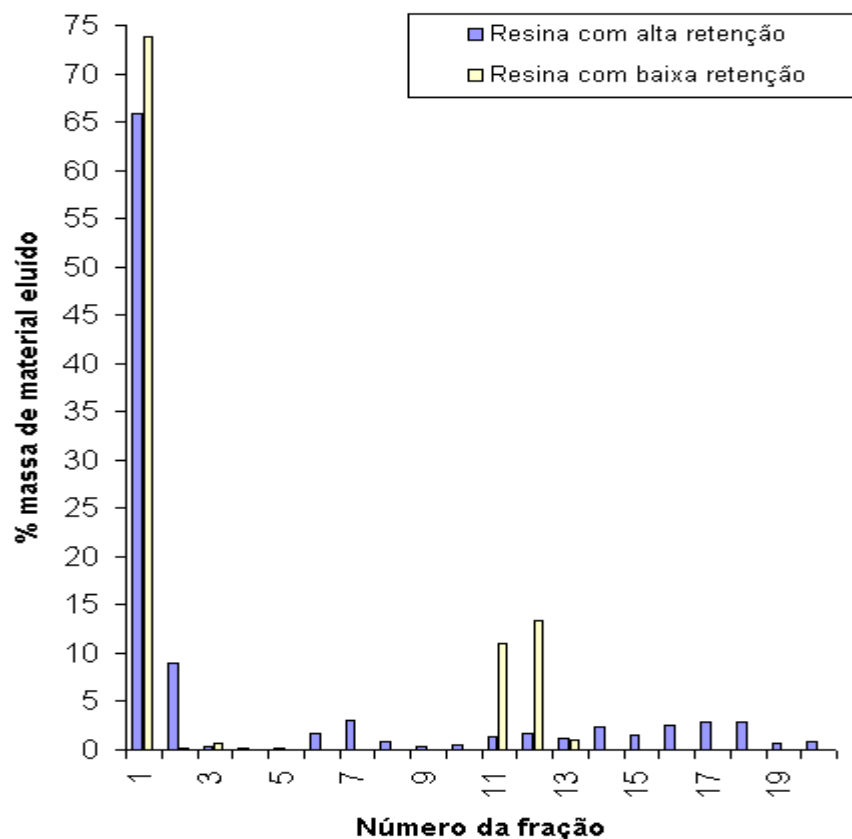


Figura 1. Perfis de eluição de componentes de petróleo de resinas de troca iônica

As resinas que apresentavam alta retenção faziam com que se obtivesse em cada volume de eluição uma certa fração de ácidos. Este efeito foi o mais explorado. Embora nestas resinas seja mais dificultada a separação dos ácidos do restante dos componentes dos óleos, é possível se obter um fracionamento dos ácidos presentes, o que foi considerado um ganho em relação ao problema de caracterização.

Buscou-se otimização para esta possibilidade. O tipo de resultado que foi considerado adequado é exemplificado através da eluição de um padrão de ácidos naftênicos comercial, mostrado na Figura 2. Nesta, vê-se que há a eluição de uma fração de comportamento semelhante até a entrada de ácido fórmico a partir da sexta fração. A partir daí, há a eluição de uma outra fração de ácidos, que não seriam eluídos com diclorometano puro, e que só foram retirados por causa da presença de um ácido mais forte, o fórmico, no caso.

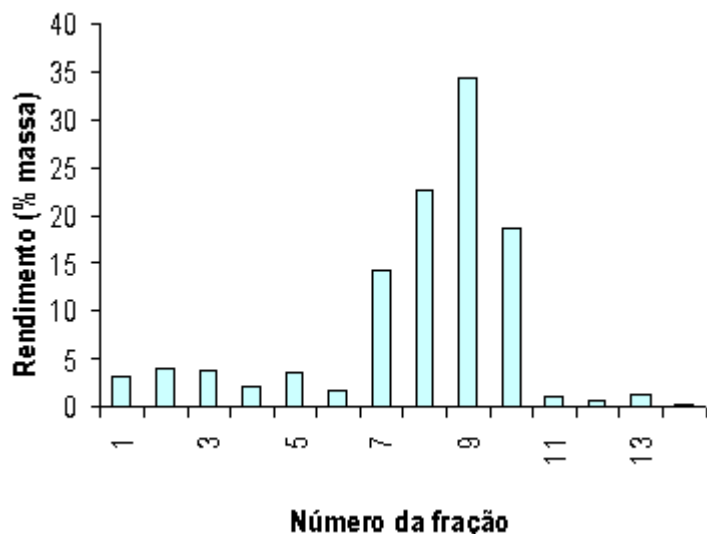


Figura 2. Eluição de padrão de ácidos naftênicos nas condições de fracionamento

Foi buscada a caracterização da causa desta diferença de comportamento, tendo sido esta atribuída a fatores estéricos. Esta separação se constitui de uma ferramenta importante para a caracterização dos ácidos, uma vez que as técnicas de espectrometria de massas, as mais aplicadas para esta caracterização, não permitem diferenciação entre ácidos isômeros com grupos carboxila impedidos ou não.

A partir deste comportamento foi proposto um ensaio de classificação dos componentes ácidos presentes de acordo com seu impedimento estérico, uma vez que havia indicações na literatura, como no trabalho de Lewis et al. (1999), de que tal fator era um dos mais relevantes à determinação da corrosividade. Foram calculadas diferenças de duas ordens de magnitude entre os valores das constantes de dissociação de ácidos não-retidos em relação aos que somente com ácido fórmico são retirados da resina (Teixeira et al., 2002). Com isto foi possível a melhoria de correlações entre acidez e corrosividade que vinham sendo desenvolvidas no CENPES.

6. Conclusões

Foram desenvolvidas condições para o fracionamento de ácidos naftênicos de petróleo de acordo com sua exclusão em resina de troca iônica. Os ensaios estão estabelecidos de forma preparativa, e os desdobramentos incluem a automatização de todo o processo, com a inclusão de um sistema de detecção para substituir a avaliação gravimétrica. Não obstante, os resultados já encontraram aplicações industriais, permitindo a melhoria de correlações entre acidez e corrosividade.

7. Referências

- HALL, N. Passing the acid test, *Frontiers*, p. 26-29, Dec. 2001
- TEIXEIRA, A. M. R. F. et al., Métodos Preparativos para Avaliação Quantitativa de Ácidos Naftênicos em Petróleo e Sua Relação com Severidade de Condições para Corrosão, Anais do VI Seminário de Química da PETROBRAS, 2000
- HSU, C. S.; DECHERT, G. J.; ROBBINS, W. K.; FUKUDA, E. K., Naphthenic acids in crude oils characterized by mass spectrometry, *Energy & Fuels*, v. 14(1), p. 217-223, 2000
- JONES, D. et al. Determination of naphthenic acids in crude oils using non-aqueous ion-exchange solid phase extraction, *Anal. Chem.*, v. 73(3), p. 703-7, 2001
- LEWIS, K., DAANE, M., SCHELLING, R., *Corrosion*, (1999), paper #377, 10 pages
- TEIXEIRA, A. M. R. F. et al., Extraction and Fractionation of Petroleum Naphthenic Acids with Solid Media, Preprints of the American Chemical Society, Petroleum Division, Orlando, 2002