

INFLUÊNCIA DE MÉTODOS DE EXTRAÇÃO NA ESTRUTURA DE ASFALTENOS

Carvalho, C.C.V.¹, Moreira, L.C.¹; Pereira, A.¹.; Chrisman, E.C.A.N^{1,2}.; Seidl, P.R.^{1,3}

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, Cidade Universitária, Bloco E, sala 204, Ilha do Governador, Rio de Janeiro, RJ

² Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Antiga Rodovia Rio-São paulo km 47, Seropédica, Rio de Janeiro, RJ, erikanunes@openlink.com.br

³ Universidade Federal Fluminense, Valonguinho, Niterói, RJ, pseidl@eq.uffrj.br

O petróleo é uma mistura equilibrada de diferentes frações (hidrocarbonetos saturados e insaturados, aromáticos, compostos sulfurados – oxigenados e nitrogenados, asfaltenos e resinas). A maioria dos componentes é encontrada no resíduo proveniente da unidade de destilação a vácuo. Esta fração, chamada de pesada ou fundo de barril possui um baixo valor comercial. Acrescentando-se a isso, seus constituintes são os mais difíceis de caracterizar, entre os quais se encontra o asfalteno que forma um subconjunto ainda mais complexo. Os asfaltenos são reconhecidos como sendo uma mistura complexa de espécies de pesos moleculares, polaridade e classes funcionais diversificados. São uma classe solúvel que precipita pela adição de um excesso de hidrocarbonetos parafínicos que contém sistemas de anéis aromáticos condensados polinucleares, carregados de cadeias alquílicas. Na indústria do petróleo são um problema de importância crescente pois desde a etapa de obtenção do petróleo ainda nos reservatórios, a presença de asfaltenos em sua estrutura já se torna um incômodo no processo de perfuração. Além disso, ocasiona graves problemas de entupimento e corrosividade nas tubulações do processo de refino. Estudos recentes têm sido direcionados com bastante atenção ao caso dos asfaltenos. Atualmente, o desempenho de uma refinaria pode ser avaliado a partir da capacidade que a mesma possui de transformar frações residuais em produtos de maior valor comercial. A obtenção, ou melhor, o isolamento dos asfaltenos a partir de resíduos de vácuo seria o primeiro passo para ampliar possibilidades nesta linha de pesquisa. Isto colaboraria na resolução dos diversos problemas que o asfalteno gera no campo da química. Este trabalho teve como finalidade a comparação de dois métodos de extração de asfaltenos (IP-143 e Método HEPT) quanto a quantificação desta fração e determinação de características moleculares de três diferentes resíduos de vácuo : A, B e C, por IV e RMN.

Palavras-Chave: asfaltenos; resíduos de vácuo; IP-143, RMN

Abstract –

The oil is a balanced mixture of different fractions (saturated hydro-carbons and insaturated, aromatical, sulphurated composites, oxygen and nitrogen, asphaltenes and resins). The majority of the components is found in the residue proceeding from the unit of distillation the vacuum. This fraction, called heavy or deep barrel possesss a low commercial value. Adding it this, its constituent are most difficult to characterize, between which if it finds the asphaltene that forms a complex subgroup still more. The asphaltenes are recognized as being a complex mixture of species of molecular weights, diversified polarity and functional classrooms. They are a soluble classroom that it precipitates for the addition of an excess of parafinic hydro-carbons that contains condensed aromatical ring systems polynuclear, loaded of alquil chains. In the industry of the oil they are a problem of increasing importance therefore since the stage of attainment of the oil still in the reservoirs, the presence of asphaltenes in its structure already becomes a bother in the perforation process. Moreover, it causes to serious problems of clogging and corrosivity in the tubings of the refining process. Recent studies have been directed with sufficient attention to the case of the asphaltenes. Currently, the performance of a refinery can be evaluated from the capacity that the same one possesss to transform residual fractions into products of bigger commercial value. The attainment, or better, the isolation of the asphaltenes from vacuum residues would be the first step to extend possibilities in this line of research. This would collaborate in the resolution of the diverse problems that the asphaltene generates in the field of chemistry. This work had as purpose the comparison of two methods of extration of asfaltenos (IP-143 and Method HEPT) how much the quantification of this fraction and determination of molecular characteristics of three different residues of vacuum: A, B and C, for IV and RMN.

Keywords: asphaltenes, vaccuum residues, IP-143, NMR

1. Introdução

Na indústria do petróleo, um problema que vem recebendo muita atenção nos últimos anos é a precipitação de componentes pesados do petróleo, especialmente os asfaltenos. Isto ocorre devido ao enorme prejuízo econômico que esta precipitação origina. Os danos na formação, ou seja, a queda da permeabilidade do reservatório e a variação da molhabilidade da rocha porosa, decorrentes da precipitação, produzem uma queda enorme na produtividade do poço. Além disso, a precipitação de asfaltenos também representa um problema em outras etapas da indústrias de transformação de petróleo, como por exemplo, na obstrução de tubulações ou deposição sobre os catalisadores no processo de hidrocraqueamento de resíduos pesados do petróleo.

Com isso, a necessidade de estudar o equilíbrio de sistemas contendo asfaltenos se torna cada vez mais urgente. O petróleo está em uma condição de equilíbrio na camada geológica subterrânea, chamada reservatório, onde ele é encontrado. A intervenção humana para extrai-lo altera este estado e em determinadas condições a floculação dos asfaltenos ocorre. São descritos diversos casos nos quais a queda de pressão ou temperatura no reservatório é suficiente para iniciar este processo. Em outros casos, a precipitação ocorre durante as etapas de recuperação, nas quais são injetadas correntes gasosas ou líquidas nos poços para aumentar a quantidade de óleo extraída.

A floculação se processa através da associação das partículas de asfaltenos e o conseqüente crescimento até atingir um tamanho no qual ocorre a floculação e a precipitação. O poder solubilizante da fase líquida em relação aos asfaltenos se torna insuficiente para mantê-los em solução. As partículas de asfaltenos passam, então, de um estado de aglomeração, que corresponde a um diâmetro médio de cerca de 0,02 μm , ao estado de grãos de precipitado cujo diâmetro médio é nitidamente superior, com cerca de 3 μm .

Os **asfaltenos** são os componentes de maior peso molecular (entre 1×10^3 e 2×10^6), e de natureza aromática (50% dos carbonos aromáticos) e de maior polaridade. Sabe-se que os asfaltenos tendem a formar agregados com uma polidispersidade que depende das condições de pressão, temperatura, concentração e a natureza do agente precipitante utilizado. A definição mais comumente encontrada diz que os asfaltenos são definidos como: “um precipitado obtido pela ação do excesso de n-heptano ou n-pentano. A definição química dos asfaltenos através da massa molecular, ou fórmula bruta, ainda não é viável. Sabe-se que eles se apresentam sob forma de partículas mais ou menos grandes no óleo e que estão num estado polidisperso. A relação atômica H/C é próximo de 1, o que é uma característica das moléculas aromáticas. Pode-se notar, também, teores elevados de enxofre e metais, que podem causar problemas de produção, no transporte e no refino.

Muitos trabalhos foram realizados para tentar definir a estrutura molecular dos asfaltenos. Por enquanto, a hipótese mais aceita é a que os asfaltenos existiriam sob forma de macroestruturas. O elemento de base desta macroestrutura é uma lâmina que é constituída por um certo número de anéis aromáticos policondensados, substituídos por grupamentos alifáticos ou naftalênicos, podendo haver entre 6 e 20 ciclos. Estas lâminas se juntam em pilhas, no nível dos anéis aromáticos formando, então, partículas, sendo cada partícula constituída de 4 a 6 lâminas.

Além da descrição dos asfaltenos é necessário definir o que se chama de “resinas”, para que possamos compreender o comportamento dos asfaltenos em solução. As **resinas** fazem parte igualmente da composição asfáltica. São substâncias solúveis no n-heptano e no n-pentano, porém insolúveis no propano. É este critério de solubilidade que permite defini-las. O fato das resinas serem insolúveis no propano, contrariamente aos asfaltenos, mostra que estas possuem uma massa molecular inferior à dos asfaltenos. As resinas possuem estrutura parecida a dos asfaltenos, no entanto, são compostos de aromaticidade menor que os asfaltenos. Todos os pesquisadores estão de acordo ao dizerem que os asfaltenos e as resinas tendem a se associarem em solução, mas não se conhece muito sobre a natureza dessa associação. Durante o processo de precipitação e purificação dos asfaltenos, sempre existe a possibilidade que uma certa quantidade de resinas precipite ao mesmo tempo. A distinção entre resinas e asfaltenos pode ser difícil de estabelecer, apesar das definições utilizadas para caracterizá-las, sendo, então, uma fronteira tênue o que aumenta a complexidade do fenômeno.

2. Objetivo

Otimização de métodos de extração, separação e identificação de frações pesadas do petróleo com o intuito de facilitar o emprego destas frações em processos de refino. Para isso, se optou por comparar dois tipos de método de extração, o IP-143 e um método denominado HEPT, que só usa a extração com heptano sem posterior emprego de tolueno, e se analisar as diferenças nas estruturas e quantidades dos asfaltenos obtidos.

3. Metodologia

A metodologia utilizada envolve o emprego de técnicas estatísticas aplicadas a métodos de extração e separação, numa busca de melhoria contínua destes. A análise estatísticas dos diferentes testes feitos auxilia na escolha do método ou da associação de métodos que deverá(ão) ser utilizado(s) neste trabalho, no caso o método IP-143 e o método HEPT, aplicados a três resíduos de vácuo diferentes: A, B e C. Deve-se ressaltar que o método intitulado como HEPT utiliza um aparelho de Soxhlet para a extração, com uma proporção de 40 vezes o volume de heptano em relação

a amostra de RV, extraindo esta amostra por 24 horas. O asfalteno é considerado o sólido remanescente após esta extração exaustiva, sendo posteriormente seco, sob atmosfera de nitrogênio, por mais 24 horas, em rotaevaporador, para determinação de seu teor.

As técnicas estatísticas a serem utilizadas são as de análise de misturas e análise fatorial.

4. Resultados

Os valores dos teores de asfaltenos foram bem diferentes quando comparados os métodos. Os teores obtidos através do método do IP-143 foram sempre superiores ao do método HEPT (Tabela 1).

Tabela 1 - Comparação dos valores de teor de asfaltenos de resíduos de vácuo por dois métodos de extração diferentes

Resíduo de vácuo	Método IP-143	Método HEPT
RV - A	9,40	0,69
RV - B	9,20	0,81
RV - C	18,97	1,33

A diferença de teores é bem grande e está intimamente relacionada com as diferenças experimentais dos métodos, pelas modificações em parâmetros importantes e cruciais para a extração. Podemos ressaltar que no caso do método IP-143, a quantidade de n-heptano, responsável pela solubilização de resinas, é de 30 vezes o valor da amostra sendo menor que no método HEPT (40 vezes o valor da amostra). A maior quantidade de heptano, o tempo de extração, bem como, a forma da aparelhagem utilizada, propicia a diferença observada, e nos faz supor que uma parte do valor de teor de asfalteno obtido pelo método do IP-143 pode estar sendo acrescido pela presença de resinas agregadas ao asfalteno obtido.

Outro fator a ser considerado é que como o método HEPT utiliza uma extração exaustiva do RV, presupõe-se que asfaltenos com alta afinidade (agregação) com as resinas do meio, devem se solubilizar no heptano, reduzindo o teor final obtido. Fato este confirmado através de teste feito com a solução de heptano obtida neste ensaio. Quando se coloca a mesma no escuro por 24 horas, como no método IP-143, observa-se a precipitação de um material, que acreditamos ser de asfalteno com alto grau de agregação.

A confirmação da variação dos produtos obtidos pode ser vista na Figura 1 que descreve os valores dos parâmetros moleculares obtidos por RMN.

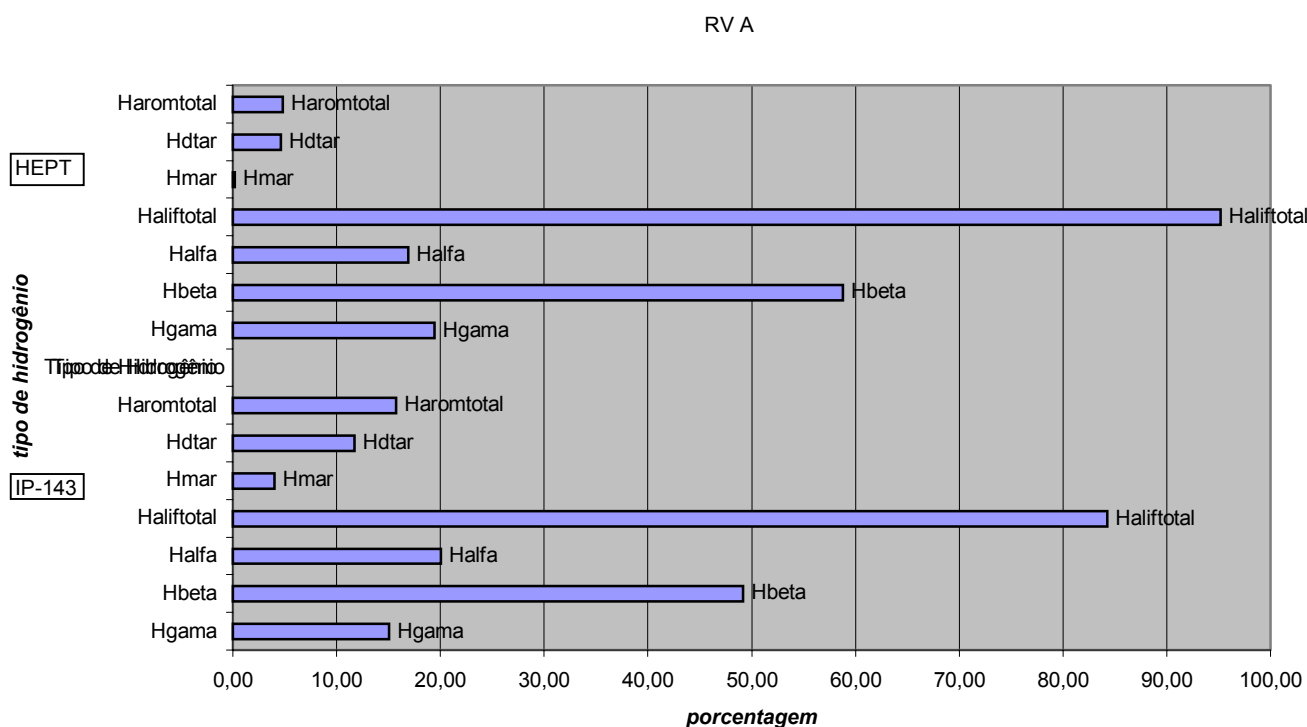


Figura 1 – Comparação dos parâmetros moleculares de RMN de ^1H obtidos pelos dois métodos para o RV A

Se analisarmos os valores de ^1H alifático vemos que este é bem superior para o método do IP-143, quando comparado com o método HEPT, o que confirma a idéia de que o método do IP-143 deve extrair os asfaltenos em conjunto com as resinas que são estruturas com menor quantidade de anéis aromático e cadeias alifáticas mais longas, explicando os valores dos parâmetros relacionados com este fato (Harom total, Haliftotal, Hbeta).

Os parâmetros em que o método HEPT apresenta valores superiores aos do método IP-143 estão confirmando a suspeita inicial pois se relacionam com o número de Halfa a anéis aromáticos e substituição de anel.

5. Conclusões

O método IP-143 parece promover a obtenção de um asfalteno agregado a resinas, e deve sofrer modificações em alguns parâmetros a fim de permitir a obtenção de um asfalteno mais “puro”. O método HEPT pode ser uma alternativa para a obtenção de uma parte do asfalteno existente na amostra original, que apresenta como característica uma menor interação com as resinas existentes do meio, mas não permite a total visualização de toda a fração de asfalteno, pois os agregados que inicialmente se solubilizam no n-heptano, não são posteriormente adicionados a fração de asfaltenos. Desta forma, pode-se dizer que as estruturas com maior grau de agregação são perdidas pelo método HEPT. Assim, a busca por um método ideal se encontra no limiar destes dois métodos, observadas as particularidades de cada um. Deve-se ressaltar que a partição da fração chamada asfalteno pode ser de grande ajuda para a obtenção de substâncias modelo mais próximas a realidade.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de pesquisa de Seidl, P.R., e as bolsa de IC de Moreira, L. C. e de Apoio Técnico de Pereira, A..

7. Referências

- ACEVEDO, S.; ESCOBAR, G.; RANAUDO, M.A.; PINATE, J.; AMORIN, A; DÍAZ, M.; SILVA, P., *Energy Fuels*, 11(4), 774-778, 1997.
- BOX, G.E.P.; HUNTER, J.S., *Annals of Mathematical Statistics*, Vol. 28, 195-242, 1957.
- BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S., “*Statistics for Experimenters*”, John Wiley & Sons, New York, 1978.
- CALDAS, J. N., “*Estudo Experimental e Modelagem Termodinâmica de Flocculação dos Asfaltenos*”, Rio de Janeiro, 1997.
- COCHRAN, W.G.; COX, G.M., “*Experimental Designs*”, 2ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1957.
- FISHER, R.A., “*Statistical Methods for Research Workers*” 1958, 13ª edição, Oliver and Boyd, Edinburgh; “*The Design of Experiments*”, 8ª edição, Hafner Publishing Company, New York, 1966.
- KEMPTHORNE, O. , “*The Design and Analysis of Experiments*”, John Wiley & Sons, New York, 1952.
- MANNISTU, K.D.; YARRANTON, H.W.; MASLIYAH, J.H., *Energy Fuels*, 11(3), 615-622, 1997.
- MONTEAGUDO, J. E. P., “*Um modelo Termodinâmico Molecular Polidisperso para a Precipitação de Asfaltenos em Óleo Vivo*”, , Rio de Janeiro, 1998.
- MONTGOMERY, D.C., “*Design and Analysis of Experiments*”, 3ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1991.
- NUNES, E.C.A., “*Tese de Mestrado*”, IME, RJ, 1993.
- NUNES, E.C.A., “*Tese de Doutorado*”, IME, RJ, 1998.
- SILVA, R. C.; SEIDL, P.R.; MENEZES, S. M. C.; TEIXEIRA, M.A G., livro de resumos do XL Congresso Brasileiro de Química, 297, 2000.
- SPEIGHT, J.G., *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 22, 3-15, 1999.