



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

SÍNTESE DE SUBSTÂNCIAS MODELO SIMPLIFICADAS DE ASFALTENOS

Romeiro, T.F.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.ufrj.br

Os produtos derivados de petróleo são imprescindíveis em praticamente todos os setores da vida moderna. A necessidade de se utilizar frações pesadas de maneira eficiente na produção de frações mais nobres, resultou num grande interesse na elucidação da estrutura molecular de asfaltenos, já que seu comportamento, durante os processos térmicos e catalíticos, é função de sua estrutura. No refino, os asfaltenos aumentam a viscosidade das frações submetidas à destilação e contribuem para a formação de coque e para o envenenamento e desativação de catalisadores, utilizados em processos como craqueamento, reforma, etc. Por isso, torna-se muito importante um conhecimento mais amplo da estrutura dos asfaltenos e de sua ação para auxiliar no emprego destas frações e minimizar os problemas decorrentes de sua possível utilização feito através de substâncias modelo, sugeridas pelas análises decorrentes das separações e determinação de alguns parâmetros dessas substâncias que serão fonte de informação para a modelagem molecular. Com isso, a partir das informações obtidas com a extração e a separação, resolveu-se sintetizar inicialmente moléculas mais simples envolvendo a formação de 4 a 5 anéis aromáticos, de diferentes arranjos, envolvendo apenas moléculas com carbono, hidrogênio e oxigênio, na forma de derivados de antraquinonas. A metodologia utilizada envolveu o emprego de reação de substituição eletrofílica aromática utilizando como matéria prima o anidrido ftálico reagindo via Friedel-Crafts, com naftaleno e antraceno, inicialmente, com métodos específicos para cada isômero. Separação e purificação dos produtos, seguida de análise e caracterização dos mesmos por infravermelho e RMN. Ao final, pode-se observar importantes características, tais como a fotossensibilidade de um dos isômero obtidos através da reação com naftaleno.

Palavras-Chave: asfaltenos; antraquinonas; Friedel-Crafts

Abstract –

The products derived from oil are essential in practically all the sectors of the modern life. The necessity of if using heavy fractions in efficient way in the production of nobler fractions, resulted in a great interest in the briefing of the molecular structure of asphaltenes, since its behavior, during the thermal processes and catalytic, it is function of its structure. In the refining, the asphaltenes increase the viscosity of the fractions submitted to the distillation and contribute for the coke formation and the poisoning and deactivation of catalysers, used in processes as cracking, reform, etc. Therefore, a ampler knowledge of the structure of the asphaltenes and its action becomes very important to assist in the job of these fractions and to minimize the decurrent problems of its possible use made through substances model, suggested for the decurrent analyses of the separations and determination of some parameters of these substances that will be source of information for the molecular modeling. With this, from the information gotten with the extration and the separation, it was decided to synthecize initially simpler molecules involving the formation of 4 the 5 aromatical rings, of different arrangements, involving only molecules with carbon, hydrogen and oxygen, in the form of derivatives of anthraquinones. The used methodology involved the job of reaction of aromatical eletrofílic substitution using as substance phthalic anhydride reacting way Friedel-Crafts, with naphthalene and anthracene, initially, with specific methods for each isomer. Separation and purification of the products, followed of analysis and characterization of the same ones for infra-red ray and RMN. To the end, can be observed important characteristics, such as the gotten photossensibility of one of the isomer through the reaction with naphthalene.

The abstract must be written in English ([Times New Roman, 10](#))
([linha simples, tamanho 10](#))

Keywords: asphaltenes, anthraquinones, Friedel-Crafts

Atenção: O limite de páginas incluindo o resumo é 6

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, por exemplo, obstrução de tubulações ou deposição sobre o catalisador no processo de hidrocrackeamento de resíduos pesados do petróleo.

A necessidade de estudar o equilíbrio de sistemas contendo asfaltenos decorre do fato que estes podem facilmente flocular. Este fenômeno pode ocorrer nas diversas etapas de manuseio, desde o poço até o posto de abastecimento, ou ainda mesmo no tanque do consumidor. Diversos exemplos podem ser dados, todos com cifras bastante elevadas de prejuízos devido à floculação. Entre estas a maior é normalmente a perda de um poço. Especialmente naqueles localizados na plataforma submarina em regiões com grande lâmina d'água.

As causas que originam a precipitação são diversas. Podem ser identificados dois mecanismos principais que causam deposição de asfaltenos dentro do reservatório: o primeiro seria a variação composicional do petróleo devido à injeção de fluidos de deslocamento nos processos de recuperação avançada, e o segundo seria a variação das condições de pressão e temperatura que acontecem no processo de produção do poço.

Existem diversas maneiras de definir os asfaltenos, todas elas baseadas no método usado na sua obtenção, porém os asfaltenos ainda não foram plenamente caracterizados. O termo asfalteno foi cunhado na França em 1837 por *Bonsingault* para descrever sólidos oriundos do resíduo de destilação de asfalto, solúveis em essência de terebentina e insolúveis em álcool. Desde então, o conceito de asfalteno tem sido utilizado para definir a fração derivada do petróleo, carvão ou xisto, insolúvel em solventes alifáticos de baixo peso molecular e solúvel em benzeno e tolueno.

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, os asfaltenos são definidos como: “um precipitado obtido pela ação do excesso de n-heptano”. Alguns pesquisadores consideram que o precipitado obtido com o n-pentano corresponde a um precipitado de asfaltenos. Existem portanto os “asfaltenos n-heptano” e “asfaltenos n-pentano”.

A definição química dos asfaltenos através da massa molecular, fórmula bruta etc 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, que é uma característica das moléculas aromáticas. Pode-se notar também os teores elevados de enxofre e metais, que podem causar problemas de produção, no transporte e no refino.

Sabe-se que os asfaltenos possuem funções básicas e ácidas cujos os respectivos teores dependem da origem do petróleo. Estas propriedades “ácido-base” são importantes pois elas tem influência sobre outras propriedades, tais como massa molecular e viscosidade.

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. 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.

Existem fortes indícios de que as resinas se transformam em asfaltenos em um tempo relativamente curto. Precipitando-se com excesso de n-heptano uma determinada amostra espera-se que uma completa precipitação dos asfaltenos ocorra. Separando-se o resíduo sólido de asfaleno e deixando-se a solução em repouso por 2 ou 3 dias. Uma nova precipitação com o n-heptano, irá ocorrer fornecendo um precipitado, porém menos rico que o antecedente em enxofre e em metal.

Constata-se que a fronteira entre os dois é realmente tênue e isso aumenta a complexidade do fenômeno, e promove um grande interesse neste estudo.

2. Objetivo

Desenhar e preparar moléculas modelo de asfaltenos para estudo de interação entre estas e as resinas, como forma de aumentar o entendimento sobre a formação dos agregados e auxiliar o grupo de modelagem molecular. As substâncias escolhidas foram baseadas nas informações obtidas com o grupo de extração e separação. Deve-se sintetizar inicialmente moléculas mais simples envolvendo a formação de 4 a 5 anéis aromáticos, de diferentes arranjos, envolvendo apenas moléculas com carbono, hidrogênio e oxigênio, na forma de derivados de antraquinonas (Figura 1). De posse dessas moléculas espera-se calcular as propriedades físicas e termodinâmicas de um pseudo-conjunto e fornecer dados para o grupo de modelagem.

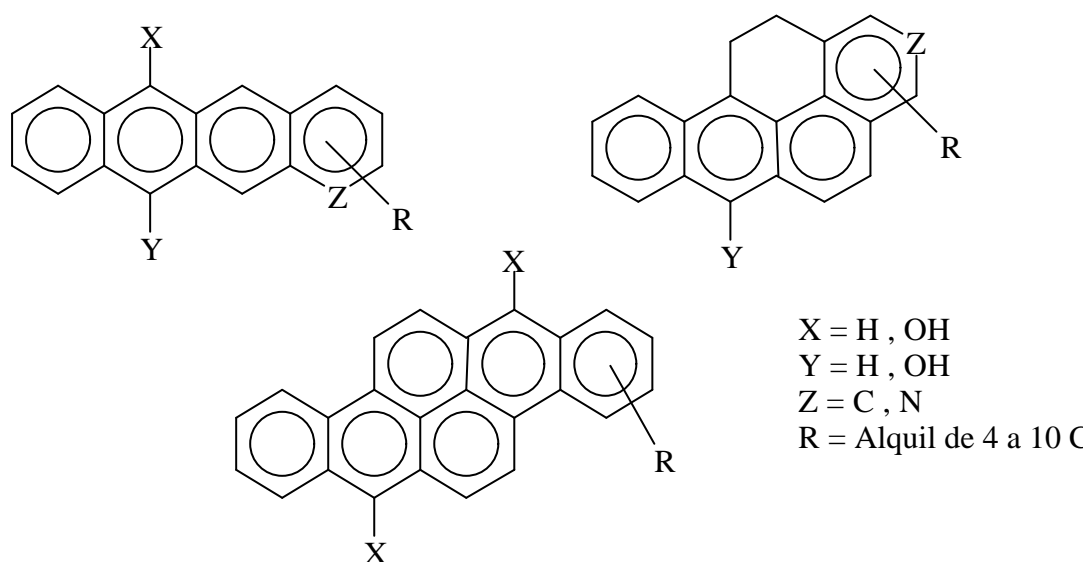


Figura 1. Estruturas modelo de asfaltenos

3. Metodologia

A metodologia utilizada envolve o emprego de sínteses de moléculas orgânicas através de reação de substituição eletrofílica aromática utilizando como matéria prima o anidrido ftálico reagindo via Friedel-Crafts, com naftaleno e antraceno, inicialmente. Separação e purificação dos produtos, seguida de análise e caracterização dos mesmos por infravermelho e RMN.

A escolha das substâncias se baseou nos dados fornecidos pelas referências disponíveis sobre o assunto e uma aproximação com corantes antraquinônicos que também formam agregados entre si.

As rotas propostas para as substâncias modelo sugeridas estão na Figura 2.

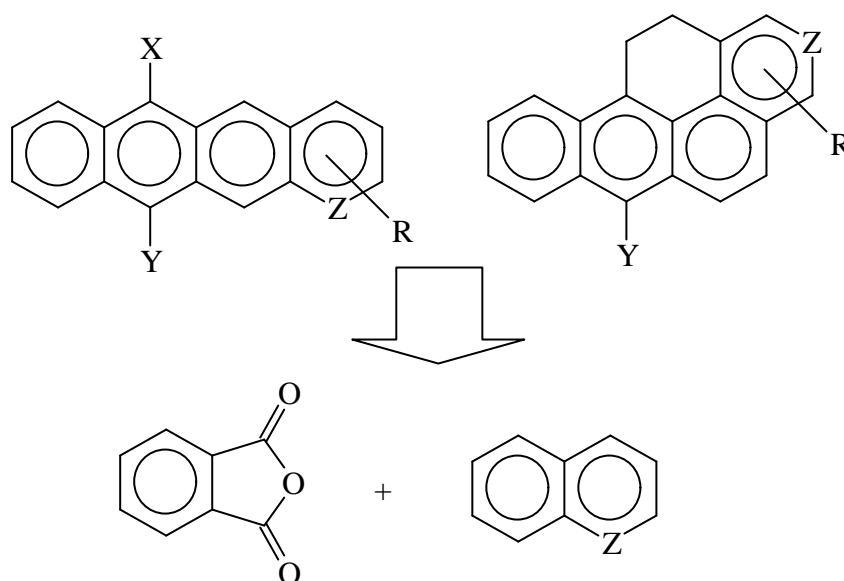


Figura 2. Esquema de síntese das substâncias modelo

4. Resultados

Conseguiu-se obter as substâncias modelo sugeridas através da mesma rota sintética com modificações nos parâmetros que determinam a modificação do controle do mecanismo da reação. Quer dizer, sabemos que os isômeros sugeridos para cada uma das substâncias apresentam controles de reação diferenciados: um cinético e outro termodinâmico. A fim de favorecer o produto de controle termodinâmico utilizamos condições mais enérgicas, com temperatura mais elevada. No caso do favorecimento do produto cinético, o controle dos parâmetros reacionais teve que ser muito mais delicado. No caso do produto proveniente da reação com o naftaleno, a diminuição da temperatura teve que ser associada a um tipo de separação específico devido a fotossensibilidade do referido produto, observada mediante tentativas frustradas de obtenção do mesmo. Deve-se ressaltar a ausência de informações na literatura quanto a esta fotossensibilidade, o que dificultou a obtenção num tempo mais reduzido.

Todos os produtos foram caracterizados por infravermelho e RMN.

5. Conclusões

O conhecimento de química foi fundamental para a obtenção seletiva de cada um dos isômeros obtidos. Propostas de rotas específicas contribuem para a obtenção de uma quantidade maior de produto, com uma possibilidade de maior grau de pureza e menor envolvimento de métodos de separação complexos para o isolamento dos isômeros. Pode-se ressaltar no caso do naftaleno, a suma importância desta seletividade devido ao fato do produto apresentar uma fotossensibilidade.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de pesquisa de Seidl, P.R.

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”, 13ª edição, Oliver and Boyd, Edinburgh; “The Design of Experiments” 1966, 8ª edição, Hafner Publishing Company, New York, 1958.
- 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.