

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO TEÓRICO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE ASFASTENOS ATRAVÉS DE ABORDAGENS QUANTOMECÂNICAS

AUTORES:

Lyzette Gonçalves Moraes de Moura¹; Augusto Cesar Azevedo Silva²; Wendell Ferreira De La Salles³

INSTITUIÇÃO:

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão; ²Programa de Engenharia da Nanotecnologia, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro; ³Departamento de Tecnologia Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão

ESTUDO TEÓRICO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE ASFALTENOS ATRAVÉS DE ABORDAGENS QUANTOMECÂNICAS

Resumo

Os asfaltenos se distinguem entre as demais frações por apresentarem a capacidade de se auto associar. Os asfaltenos se destacam entre as frações do petróleo por sua capacidade de auto associação, que os torna particularmente importantes para a indústria, pois podem ocasionar problemas que, além de alterar as características originais do petróleo, contribuem para uma elevação da taxa de coque e resíduos ao final do processamento e podem ocorrer em várias etapas da produção, levando a uma queda no rendimento dos produtos de maior valor agregado e ao aumento dos custos operacionais. Asfaltenos são uma fração de compostos de elevada massa molar, com estruturas formadas principalmente por anéis poliaromáticos, com cadeias alifáticas laterais, grupos funcionais oxigenados, nitrogenados e sulfurados e quantidades traço de metais como vanádio e níquel. Os heteroátomos (N, O e S) presentes estão envolvidos nas interações (ligações de hidrogênio, transferência de carga) responsáveis pelo fenômeno da autoassociação. As interações moleculares são um aspecto essencial a ser considerado nas pesquisas sobre o comportamento dos asfaltenos no petróleo e os fatores envolvidos no processo de precipitação. As principais interações observadas nesses sistemas são: interações do tipo ácido-base, ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, empilhamento π - π e interações eletrostáticas. A melhor compreensão do comportamento autoassociativo dessa fração poderá contribuir para a garantia de escoamento e otimização das condições de produção e processamento. Este trabalho busca realizar a investigação de uma série de propriedades termodinâmicas, estruturais e eletrônicas de asfaltenos e de interações intermoleculares dessa fração no petróleo, visando à determinação de características como massa e volume molar, com base no Density Functional Tight-Binding (DFTB). Asfaltenos C7I (insolúveis em n-heptano) e C5I (insolúveis em n-pentano) foram obtidos de petróleos brasileiros (norma IP143) e usados como modelo após caracterização experimental, apresentada em trabalhos anteriores (Análise Elementar CHNO, LDI-MS, FTIR, MEV). As interações entre as estruturas obtidas foram realizadas usando dímeros, trímeros e tetrâmeros no mesmo nível de teoria, verificando-se que a interação entre as camadas é mais intensa do que entre os solventes n-pentano e n-heptano.

Palavras-chave: asfaltenos, DFTB, precipitação, propriedades termodinâmicas.

Abstract

Asphaltenes stand out among the other fractions because they have the ability to self-associate, which makes them particularly important for the industry, as they can cause problems that, in addition to altering the original characteristics of the oil, contribute to an increase in the rate of coke and residues at the end of processing and can occur at various stages of production, leading to a drop in the yield of higher value-added products and increased operating costs. Asphaltenes are a fraction of compounds with high molar mass, with structures formed mainly by polyaromatic rings, with lateral aliphatic chains, oxygenated, nitrogenated and sulfurated functional groups and trace amounts of metals such as vanadium and nickel. The heteroatoms (N, O and S) present are involved in the interactions (hydrogen

bonds, charge transfer) responsible for the phenomenon of self-association. Molecular interactions are an essential aspect to be considered in research on the behavior of asphaltenes in oil and the factors involved in the precipitation process. The main interactions observed in these systems are: acid-base interactions, hydrogen bonds, van der Waals forces, π - π stacking and electrostatic interactions. A better understanding of the self-associative behavior of this fraction may contribute to ensuring flow and optimizing production and processing conditions. This work aims to investigate a series of thermodynamic, structural and electronic properties of asphaltenes and intermolecular interactions of this fraction in petroleum, aiming at determining characteristics such as mass and molar volume, based on Density Functional Tight-Binding (DFTB). Asphaltenes C7I (insoluble in n-heptane) and C5I (insoluble in n-pentane) were obtained from Brazilian petroleum (IP143 standard) and used as models after experimental characterization, presented in previous works (Elemental Analysis CHNO, LDI-MS, FTIR, SEM). The interactions between the obtained structures were performed using dimers, trimers and tetramers at the same level of theory, verifying that the interaction between the layers is more intense than between the solvents n-pentane and n-heptane.

Keywords: Palavras-chave: asfaltenos, DFTB, precipitação, propriedades termodinâmicas.

Introdução

O petróleo é uma mistura de compostos orgânicos constituída, predominantemente, por hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (Al-Khelaiwi et al., 2024). Os asfaltenos se distinguem entre as demais frações por apresentarem a capacidade de se autoassociarem, característica que os torna particularmente importantes para a indústria, podendo ocasionar problemas em várias etapas da produção, reduzindo a produtividade e aumentando os custos. Alguns desses problemas são: alterações na molhabilidade e permeabilidade originais da rocha reservatório, formação e estabilização de espumas e emulsões e obstrução de poços e tubulações das linhas de produção/processamento (Jia et al., 2024).

De modo geral, asfaltenos constituem uma fração de compostos de elevada massa molar, com estruturas formadas principalmente por anéis poliaromáticos, apresentando ainda cadeias alifáticas laterais, alguns grupos funcionais oxigenados, nitrogenados e sulfurados, além de quantidades traço de metais como vanádio e níquel (Chen et al., 2022). Os heteroátomos (N, O e S) presentes estão envolvidos nas interações (ligações de hidrogênio, transferência de carga) responsáveis pelo fenômeno da autoassociação. As interações moleculares são um aspecto essencial a ser considerado nas pesquisas sobre o comportamento dos asfaltenos no petróleo e os fatores envolvidos no processo de precipitação. As principais interações observadas nesses sistemas são: interações do tipo ácido-base, ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, empilhamento π - π e interações eletrostáticas (Al-Khelaiwi et al., 2024; Chen et al., 2022; Jia et al., 2024).

Estruturas complexas como os asfaltenos e seus agregados têm sido investigadas através de métodos computacionais, ferramentas que utilizam cálculos sistemáticos para a proposição de estruturas com a conformação mais plausível, próxima ao real; a validação dos modelos propostos é realizada pela comparação com resultados experimentais. Nesses métodos, o princípio básico é que o fenômeno da interação intermolecular depende de haver um favorecimento energético, ou seja, a conformação mais

estável será provavelmente aquela que apresentar menor energia global. Dessa forma, a modelagem molecular possibilita uma descrição minuciosa da estrutura das moléculas, interações intermoleculares, mudanças de conformação decorrentes dessas interações e energias envolvidas no processo de formação dos sistemas reais (Assaf. et al., 2023; Pétuya et al., 2023; Wang et al., 2017).

O método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory) é um método computacional baseado nas leis da mecânica quântica e vem sendo utilizado em diversos estudos sobre a conformação de equilíbrio de macromoléculas, como asfaltenos, e natureza das interações que levam à sua autoassociação (precipitação). Diversos estudos fazem uso dos métodos computacionais direcionando-os à compreensão das interações moleculares que possibilitam que os asfaltenos permaneçam estáveis no petróleo ou, dependendo das condições, induzem sua autoassociação e consequente precipitação. Outras pesquisas buscaram identificar a estrutura predominante nos asfaltenos, a partir da comparação entre cálculos dos orbitais moleculares (HOMO, do inglês Highest Occupied Molecular Orbital, e LUMO, do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital) e dados experimentais de emissão de fluorescência dessas espécies (Bian et al., 2022; Dong et al., 2024; Ekramipooya et al., 2021; Suarez-Dominguez et al., 2024).

Dessa forma, este trabalho teve como principal objetivo calcular propriedades termodinâmicas, estruturais e eletrônicas de asfaltenos e as interações intermoleculares dessa fração no petróleo, utilizando compostos e sistemas modelo, através do método DFTB (do inglês *Density Functional Tight-Binding*).

Metodologia

A partir de dados experimentais obtidos por Moura e Rosa (2018) de asfaltenos de petróleos brasileiros, genericamente denominados como P1 e P2, foram construídas quatro possíveis estruturas para a fração insolúvel em n-heptano (C7I), definidas como modelos para os estudos computacionais.

Esses modelos possuem em comum um núcleo aromático policondensado com 4 cadeias laterais alifáticas. As quatro estruturas foram otimizadas em nível DFTB (*Density Functional Tight-Binding*) usando o Hamiltoniano GNF2-xTB conforme implementado na metodologia e software xTB (*Extending Tight-Binding*).

As estruturas iniciais dos dímeros foram geradas usando a varredura do espaço de fase em nível clássico conforme implementado no software Themis. Para tanto, um grid com aproximadamente 20.000 pontos foi aplicado e, a cada ponto, uma possível estrutura foi gerada de tal forma que um conjunto foi construído e, pela estimativa direta da função partição, pode-se determinar a configuração resultante de menor energia em nível clássico para cada uma das estruturas.

Resultados e Discussão

Inicialmente foram construídas estruturas de asfaltenos C7I (insolúveis em n-heptano) a partir de dados da literatura apresentados por Wang et al. (2017) que se mostraram condizentes com os dados experimentais obtidos por Moura e Rosa (2018) (Figura 1). Foram também gerados os espectros na faixa do ultravioleta visível para essas espécies (Figura 2)

Figura 1 – Superfície de energia de um dímero de Asfaltano modelo C7I/P01.

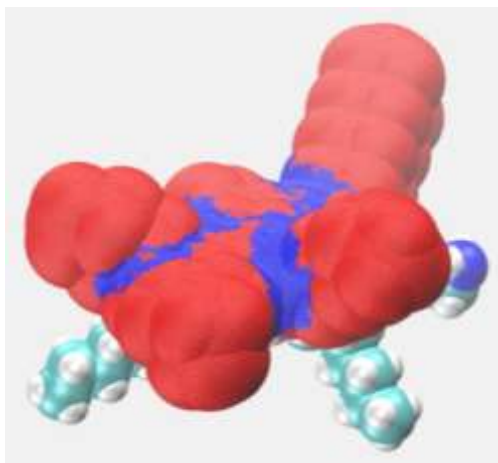
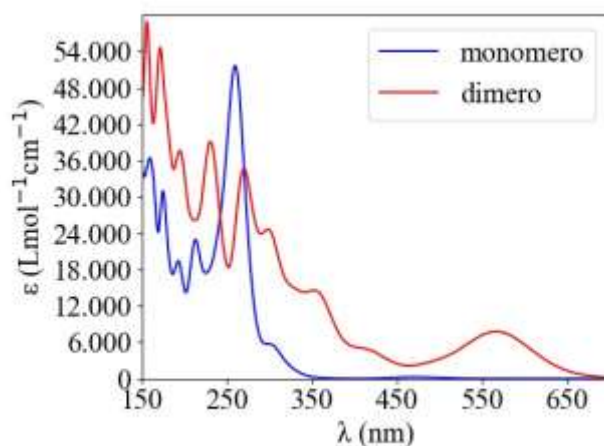


Figura 2 – Espectros UV-Vis de um dímero de Asfaltano modelo C7I/P01 e seu monômero.



Fonte: Próprios Autores, 2024.

Nas Figuras 3 e 4 a seguir são apresentados os resultados preliminares das simulações executadas para os asfaltenos C7I (insolúveis em n-heptano) de dois petróleos, P01 e P02, bem como para seus dímeros.

Figura 3 – Superfície de energia de um dímero de Asfaltano modelo C7I/P01.

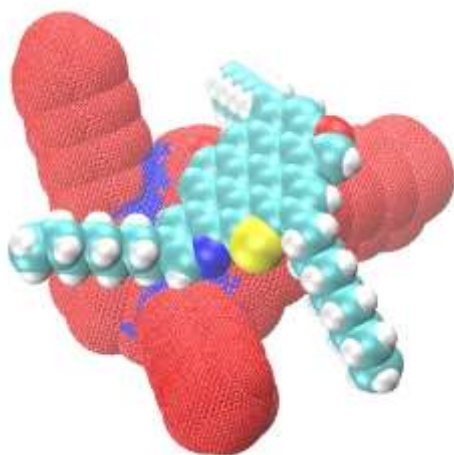
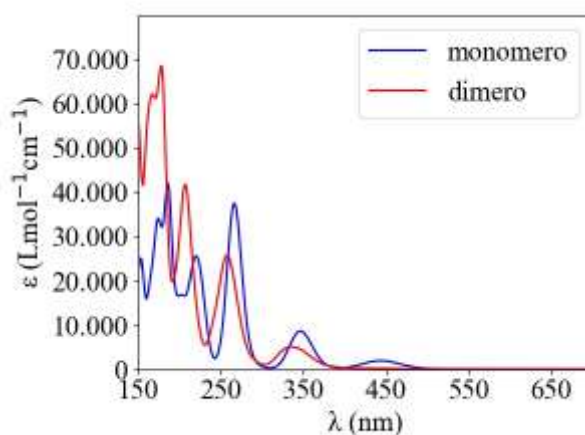


Figura 4 – Espectros UV-Vis de um dímero de Asfaltano modelo C7I/P01 e seu monômero.



Fonte: Próprios Autores, 2024.

Figura 5 – Superfície de energia de um dímero de Asfalteno modelo C7I/P02.

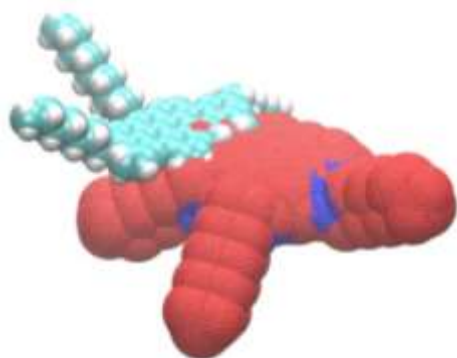
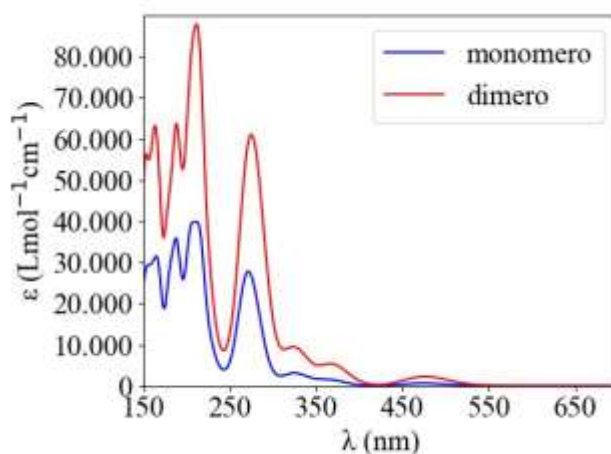


Figura 6 – Espectros UV-Vis de um dímero de Asfalteno modelo C7I/P02 e seu monômero.



Fonte: Próprios Autores, 2024.

Como pode ser observado nas Figuras 1, 3 e 5, os mapas de superfícies de energia são condizentes com a estrutura complexa dos dímeros de asfaltenos, corroborando a provável ocorrência de diversos tipos de interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals, que contribuem para a maior densidade eletrônica em determinadas regiões e favorecem a estabilidade dessas espécies.

Nos espectros apresentados nas Figuras 2, 4 e 6, pode ser verificada a presença de bandas mais expressivas na região de 250 a 350 nm, sendo mais intensas para os dímeros, o que é condizente com a caracterização de resíduos, fração na qual estima-se que os asfaltenos estejam presentes predominantemente na forma de agregados, como dímeros, trímeros etc.

Conclusões

Os estudos iniciais deste trabalho possibilitaram uma comparação plausível entre dados teóricos e experimentais, indicando que estes podem ser trabalhados no âmbito do modelo Density Functional Tight-Binding (DFTB) para obtenção, tratamento e discussão de propriedades termodinâmicas de asfaltenos insolúveis em n-heptano (C7I) provenientes de diferentes petróleos brasileiros.

Tais dados são de extrema relevância para identificação das condições que induzem a autoassociação e consequente agregação e precipitação dos asfaltenos, tanto em linhas de produção quanto nos próprios reservatórios petrolíferos, viabilizando o desenvolvimento de estratégias que evitem ou minimizem a ocorrência desse fenômeno e garantam o escoamento adequado da produção.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) por meio do Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás - PRH/ANP (PRH 54.1 - UFMA).

Referências Bibliográficas

AL-KHELAIWI, M. S. et al. Structure Elucidation and Sulfur Species Characterization of Asphaltenes Derived from Heavy Fuel Oil Using APPI (+) and ESI (+) FT-ICR Mass Spectrometry. *Arabian Journal for Science and Engineering*, p. 1-13, 2024. Disponível em: <https://link.springer.com.ez14.periodicos.capes.gov.br/content/pdf/10.1007/s13369-024-09314-w.pdf>. Acesso em: 4 ago. 2024.

ASSAF, E. I. Studying the impact of phase behavior in the morphology of molecular dynamics models of bitumen. *Materials & Design*, v. 230, n. 111943, p. 1-23, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111943>. Acesso em: 4 ago 2024.

BIAN, H. et al. A conversion strategy to disaggregate asphaltenes via mild hydrotreatment: Theoretical and experimental investigation. *Chemical Engineering Science*, v. 264, n. 118106, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S000925092200690X>. Acesso em: 4 ago. 2024.

CHEN, F. et al. Impact of N, O Heteroatoms in Asphaltene on Adsorption of Vanadyl/Nickel Etioporphyrin. *ACS Omega*, v. 7, p. 39078-39089, 2022. Disponível em: <https://pubs-acsc.org.ez14.periodicos.capes.gov.br/doi/epdf/10.1021/acsomega.2c04811>. Acesso em: 04 ago. 2024.

EKRAMIPOOYA, A. et al. Effect of the heteroatom presence in different positions of the model asphaltene structure on the self-aggregation: MD and DFT study. *Journal of Molecular Liquids*, v. 334, n. 116109, p. 1-14, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732221008369>. Acesso em: 4 ago. 2024.

JIA, L. et al. Controlling the asphaltene precipitation behaviors by changing the position and number of nitrogen in the aromatic heterocyclic pendant of polymers with the assistance of DFT calculations. *J Appl Polym Sci.*, e55981, p. 1-15, 2024. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/app.55981>. Acesso em: 4 ago 2024.

MOURA, L. G. M.; ROSA, P. T. V Avaliação de asfaltenos precipitados em diferentes condições de composição, temperatura e pressão. *Quim. Nova*, Vol. 41, No. 2, 157-162, 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/fD4TMqHfb8Kf8LwV8cpwnGK/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 4 ago 2024.

PÉTUYA, R. et al. Molecular Dynamics Simulations of Asphaltene Aggregation: Machine-Learning Identification of Representative Molecules, Molecular Polydispersity, and Inhibitor Performance. *ACS*

Omega, v. 8, p. 4862-4877, 2023. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez14.periodicos.capes.gov.br/doi/epdf/10.1021/acsomega.2c07120>. Acesso em: 4 ago 2024.

SUAREZ-DOMINGUEZ, E. J. et al. Study of the precipitation trend of asphaltenes and waxes in crude oil using computational chemistry and statistical thermodynamics methods. Results in Engineering, v. 21, n. 101672, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590123023007995>. Acesso em: 4 ago 2024.

WANG, H. et al. Revealing the intermolecular interactions of asphaltene dimers by quantum chemical calculations. **Energy & Fuels**, v. 31, p. 2488-2495, 2017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.6b02738>. Acesso em: 4 ago 2024.