



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

METODOLOGIA DE CONSTRUÇÃO DE MOLÉCULAS PROVENIENTES DE MISTURAS COMPLEXAS DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO

Menechini, Priscila de O.¹, Chrisman, Érika C.A.N.¹, Seidl, Peter R.¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, Centro de Tecnologia, Escola de Química, Bloco E, sala 204, enunes@eq.ufrj.br

Resumo – A complexidade química de determinadas frações de petróleo geram dificuldades para a identificação estrutural necessária para a modelagem de suas propriedades. Várias técnicas analíticas tem sido aplicadas aos constituintes dos asfaltenos de diferentes tipos de petróleo com o propósito de auxiliar nesta identificação. Como as moléculas de asfaltenos possuem a possibilidade de se agregarem, torna-se fundamental a caracterização dos sistemas de anéis aromáticos e a definição da posição de anéis saturados e cadeias laterais na molécula. A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) pode auxiliar no fornecimento destas informações. Técnicas de excitação seletiva podem ser utilizadas para identificar diferentes tipos de carbonos e hidrogênios, aromáticos e alifáticos, e suas proporções relativas com base na integração de certas áreas do espectro. A proporção hidrogênio-carbono obtida por análise elementar pode ser utilizada para a obtenção do índice de deficiência de hidrogênio. De posse destes dados e iniciando-se com um mínimo de três anéis aromáticos e o correspondente número de anéis naftênicos, gera-se uma fórmula mínima, que permite o cálculo dos diferentes tipos de carbono e hidrogênio. Finalmente, as estruturas que melhor se adequam aos dados de RMN são escolhidas como estruturas possíveis para representar tais frações.

Palavras-Chave: Asfaleno; RMN; Modelagem molecular

Abstract – The complexity of chemical entities that make up petroleum fractions poses a serious problem for the identification of structural features that are used for modeling their properties. A wide variety of analytical techniques has been applied to the asphaltene constituents of different types of petroleum for this purpose. In the case of interactions that lead to the aggregation of asphaltene molecules, it is of fundamental importance to characterize the aromatic ring systems and locate the positions to which saturated rings and chains are attached. NMR spectroscopy provides this type of information. Selective excitation techniques can be used to identify different types of aromatic and aliphatic carbons and hydrogens and their relative proportion may be obtained by integration of certain regions of the spectrum. The carbon-hydrogen ratio obtained from elemental analysis can then be used to obtain the degree of unsaturation. From this data and starting from a minimum of three aromatic rings and the corresponding number of naphthenic rings, different types of aromatic carbons are calculated and this data is used to generate the possible asphaltene structures. Finally, the structure that best fits the NMR data is chosen among the possible structures.

Keywords: Asphaltene, NMR, Molecular modeling

1. Introdução

O Brasil, ao longo dos anos, vem descobrindo novos poços de petróleo resultando em um aumento significativo no volume de petróleo cru obtido, o que nos faz imaginar uma situação de possível auto-suficiência no setor. Porém, a característica dos petróleos encontrados, cada vez mais pesados, inviabilizam, atualmente, esta condição, pois as refinarias estão montadas para atender petróleos menos pesados, necessitando da utilização de blendings para processar o petróleo brasileiro de forma eficiente. Assim sendo, maiores tem sido os investimentos em estudos que permitam a exploração, processamento e melhor aproveitamento das frações obtidas quando da utilização destes petróleos mais pesados. Dentro deste campo, técnicas tem sido propostas envolvendo a utilização de frações pesadas, como forma de agregar valor a estas, buscando minimizar alguns problemas como a precipitação de asfaltenos, que geram entupimentos e envenenamento de catalisadores^{ref}. Uma forma de tentar resolver tais problemas é aumentar o conhecimento sobre as estruturas envolvidas nessa mistura complexa. Uma das frações que mais gera problemas são os asfaltenos. Esta fração é composta por uma mistura de substâncias poliaromáticas ligadas a anéis naftênicos e cadeias alifáticas lineares e/ou ramificadas com ou sem a presença de heteroátomos. A forma pela qual estes grupamentos estão unidos é discutível. Como característica principal desta fração temos a sua facilidade de agregação entre si e com as resinas, espécies bastante similares só que com peso reduzido. Esta agregação permite que o sistema fique em um “equilíbrio” homogêneo. Acredita-se que estudos mais aprofundados sobre estes mecanismos de agregação possam viabilizar o emprego, cada vez mais intenso, destas frações no refino do petróleo. (Carauta et al, 2005)

Na literatura os estudos existentes nesta área envolvendo a elucidação das estruturas tomam como base análises espectrométricas da mistura total como RMN, infravermelho, entre outras, que permitam acrescentar informações preciosas sobre as estruturas em questão. (Seidl et al, 2004 a,b; Acevedo et al, 2004; Alboudwarej, 2002; Strauz, 2002) O presente trabalho visa unir todas estas informações na busca de uma metodologia que permita a proposta o mais fidedigna possível das moléculas presentes na fração asfáltica

2. Objetivo

Propor uma metodologia de construção de moléculas médias que servirão como modelo mínimo representativo dos diferentes isômeros existentes na fração de asfaltenos a partir de informações como: análise elementar e RMN de ^1H e ^{13}C .

3. Relevância do trabalho

Conforme maior a precisão na proposição de estruturas que representem a fração asfáltica, mais fácil pode ser a quantificação de propriedades termodinâmicas essenciais para o estudo de melhorias a serem propostas para o refino do petróleo. Deve-se ter em mente que por se tratar de uma mistura, todas as informações obtidas serão resultado de uma média das contribuições das diferentes estruturas e seus isômeros. As estruturas propostas serão calculadas no intuito de obtenção de uma fórmula mínima empírica. Variações de arranjo de anéis, número de anéis naftênicos, comprimento de cadeias laterais e ramificações poderão ser obtidas com base nas análises tomadas como padrão. Parâmetros mais específicos podem ser buscados para facilitar na escolha das diferentes opções que se fizerem possíveis.

As diferentes estruturas propostas serão posteriormente fornecidas ao grupo de modelagem molecular que quantificará as propriedades termodinâmicas e estudará as interações entre as moléculas e os possíveis solventes dentro dos processos de refino.

4. Metodologia

Envolve a obtenção inicial de asfalteno, provenientes de resíduos de vácuo, pelo método do IP-143 e caracterização do mesmo por análise elementar e RMN de ^1H e ^{13}C com o uso de faixas específicas para cada tipo de hidrogênio e carbono.

Os resultados de análise elementar fornecerão os teores de cada elemento presentes na mistura. A obtenção de uma fórmula mínima para esta fração depende da massa molecular média desta mistura. Como existem contradições acerca da exatidão dos dados de massa, envolvendo a molécula totalmente desagregada de um asfalteno, optou-se por eliminar este fator, passível de questionamento, da metodologia de construção das moléculas modelo. Para resolver tal problema, e considerando que o asfalteno é formado por um conjunto de anéis aromáticos condensados, fixou-se o número de anéis aromáticos, obtendo-se o número de carbonos aromáticos totais (Cat) presentes na fórmula mínima média. Correlacionando este valor com as áreas parciais de carbono, obtidas por RMN de ^{13}C , consegue-se o valor de carbono total e, conseqüentemente, de todas as quantidades de cada um dos elementos, obtendo-se uma fórmula mínima para a fração asfáltica estudada.

Assim, associando os valores totais a cada uma das porcentagens obtidas pelos resultados de RMN, pode-se obter os parâmetros moleculares como: o número de carbonos alifáticos totais (Calt), o número de carbonos aromáticos

ligados a alquila ou a heteroátomos (C_{aq}), o número de carbonos aromáticos ligados a hidrogênio (C_{ah}), o número de carbonos aromáticos em junção de anel (C_{aj}), o número de hidrogênios aromáticos, o número de hidrogênios alfa, o número de hidrogênios beta, o número de hidrogênios gama e o número de hidrogênios saturados.

De posse desta fórmula mínima, e dos possíveis arranjos de anéis, calculamos o índice de deficiência de hidrogênio (IDH), reduzindo-se o número de anéis aromáticos e ligações π , para a obtenção do número de anéis naftênicos existentes na molécula em questão.

A escolha dos arranjos de anéis, tanto aromáticos, quanto naftênicos, se baseia na tentativa de atender aos valores calculados através dos parâmetros moleculares correlacionados com os valores obtidos pela fixação do número de anéis aromáticos.

O número de carbonos alifáticos envolvidos nas ligações nas cadeias laterais, será calculado com base na subtração do número de carbonos alifáticos totais reduzidos do número de carbonos alifáticos envolvidos nos anéis naftênicos. O número de cadeias laterais será relacionado com o padrão de substituição dos anéis aromáticos e o valor de hidrogênio gama.

Juntando-se todas essas informações consegue-se propor novas estruturas mínimas representativas dos asfaltenos. A estrutura que melhor se ajusta aos dados de RMN será a possível estrutura escolhida.

5. Resultados e Discussões

Para exemplificar esta metodologia foram utilizados dois resíduos de vácuo provenientes de refinarias brasileiras, intitulados A e B. Estes resíduos foram tratados segundo o método IP-143, para a obtenção da fração asfáltica que é a base de nossos estudos.

Mediante o isolamento desta fração, procedeu-se a caracterização da mesma via análise elementar e RMN de 1H e ^{13}C .

Os dados obtidos por estas análises acrescidos do teor de asfalto de cada resíduo de vácuo, estão dispostos nas Tabelas 1 e 2. Na Tabela 1 estão dispostos os resultados da análise elementar e os teores e na Tabela 2, os resultados de RMN de 1H e ^{13}C .

Tabela 1- Teor de asfaltenos e análise elementar dos resíduos de vácuo A e B

Asfaltenos	C (%m/m)	H (%m/m)	N (%m/m)	S (%m/m)	O (%m/m)	Teor de Asfaltenos (% m/m)
A	87,3	7,7	2,2	1,05	1,75	9,2
B	86,8	7,77	2,14	1,55	1,74	8,7

Tabela 2 – Parâmetros moleculares obtidos por RMN

Parâmetros moleculares	Asfalteno A (%)	Asfalteno B (%)
Carbono aromático total	54,8	57,2
Carbono alifático total	45,2	42,8
Carbono aromático ligado a alquila ou heteroátomo	11,6	20,4
Carbono aromático ligado a hidrogênio	14,8	13,3
Carbono aromático em junção de anel	28,4	23,5
Hidrogênio aromático total	10,2	9,3
Hidrogênio α	19,5	19,7
Hidrogênio β	53,3	56,7
Hidrogênio γ	17	14,4
Hidrogênio saturado total	89,8	90,7

A partir destes dados e das áreas totais de carbono obtidas pela RMN, procedeu-se a aplicação da metodologia. Fórmulas moleculares mínimas para cada asfalto foram calculadas. Como exemplo podemos citar: asfalteno A ($C_{48}H_{51}NO$) e asfalteno B ($C_{35}H_{38}NO$).

De posse destas fórmulas e das porcentagens dispostas na tabela 2, foram calculados, partindo-se de 3 a 14 anéis aromáticos, os números de cada tipo de carbono e hidrogênio. Um exemplo desta aplicação pode ser vista na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros moleculares associados ao número de átomos exemplificado para o asfalto A

Parâmetros moleculares	Asfalto A (%)	Número de átomos
Carbono aromático total	54,8	24
Carbono alifático total	45,2	20
Carbono aromático ligado a alquila ou heteroátomo	11,6	5
Carbono aromático ligado a hidrogênio	14,8	6
Carbono aromático em junção de anel	28,4	13
Hidrogênio aromático total	10,2	5
Hidrogênio α	19,5	9
Hidrogênio β	53,3	25
Hidrogênio γ	17	8
Hidrogênio saturado total	89,8	42

Com base nestes números, estruturas são montadas, de forma a atender, o melhor possível, os dados calculados. As estruturas que se enquadrarem melhor nestes dados são assumidas como as ideais. Desta forma concluímos que para o asfalto A, são possíveis estruturas envolvendo de 7 a 9 anéis aromáticos e para o asfalto B, estruturas envolvendo de 4 a 6 anéis aromáticos. Exemplos destas estruturas podem ser vistos nas Figuras 1 e 2.

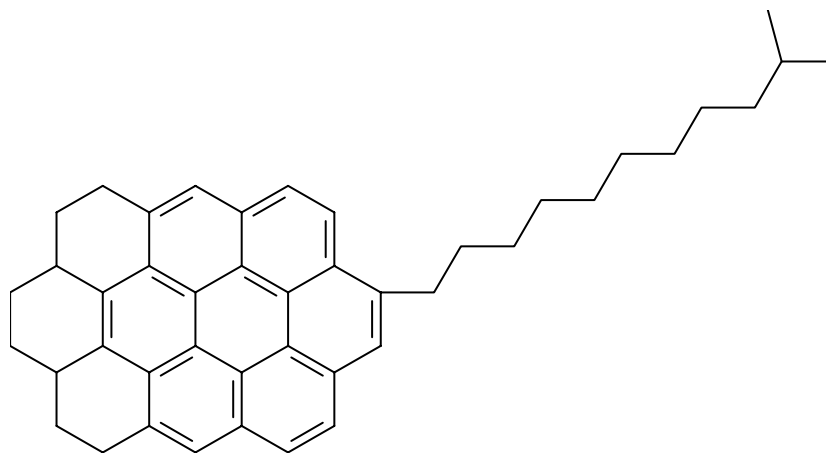


Figura 1 – Exemplo de estrutura proposta para o asfalto A

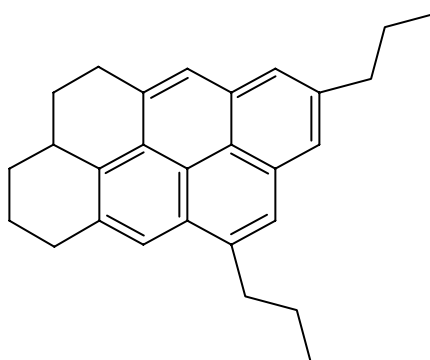


Figura 2 - Exemplo de estrutura proposta para o asfalto B

6. Conclusões

Com base nos resultados apresentados podemos concluir que apesar dos teores de asfalto e dos valores de análise elementar serem bem próximos, as estruturas propostas envolvem um número diferenciado de anéis aromáticos, reforçando a importância dos dados de RMN na construção da molécula como um todo. Assim, para o asfalto A podemos conseguir estruturas adequadas supondo 7 a 9 anéis aromáticos, enquanto que para o asfalto B esta faixa é

de 4 a 6 anéis aromáticos. Desta forma, podemos dizer que a metodologia é adequada a construção de estruturas moleculares mínimas para os asfaltenos, visto que, por se tratar de uma mistura complexa, um mesmo asfaleno pode possuir uma variedade de compostos e isômeros.

Como forma de confirmar as substâncias propostas, estudos de síntese das mesmas e/ou de estruturas básicas, estão sendo conduzidos para a correlação com os dados de RMN.

7. Referências

- SEIDL, P.R.; CHRISMAN, E.C.A.N.; CARVALHO, C.C.V.; LEAL, K.Z.; MENEZES, S.M.C.DE, *J. Disp. Sci. Tech.*, v. 25, p. 1, 2004a
- ACEVEDO, S.; ESCOBAR, O.; ECHEVARRIA, L.; GUTIÉRREZ, L.B.; MÉNDEZ, B., *Energy & Fuels*, v. 18, p. 305-311, 2004.
- CARAUTA, A.; SEIDL, P.R.; CHRISMAN, E.C.A.N.; CORREIA, J.C.G.; SILVA, D.M.DA; LEAL, K.Z.; MENEZES, S.M.C. DE; SOUZA, W.F.DE; TEIXEIRA, M.A.G., *Modeling Solvent Effects on Asphaltene Dimers, Energy & Fuels*, in press, 2005.
- SEIDL, P.R.; CHRISMAN, E.C.A.N.; SILVA, R.C.; MENEZES, S.M.C. DE, *Petr. Sci. Techn.*, v. 22, p. 961, 2004b.
- ALBOUDWAREJ, H.; BACK, J.; SURCEK, W.H.; YARRANTON, H.W.; AKBARZADEH, K., *Energy & Fuels*, v. 16, p. 462, 2002.
- STRAUZ, O.P.; PENG, P.; MURGICH, J., *Energy & Fuels*, v. 16, p. 809, 2002.