

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação da Influência de Tratamentos Térmicos sobre a Fração de Asfaltenos

AUTORES:

Junior, Eduardo. F. S.; Lima, Viviane S.; Chrisman, Erika C. A. N.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Escola de Química

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS SOBRE A FRAÇÃO ASFALTÊNICA

Abstract

In the extraction of the oil, the raw oil is rarely gotten alone. However, it is mixed with water thus forming emulsions. The emulsions are found in almost all the stages of production and processing of the oil and in some cases is very difficult to be “broken”, causing a series of operational problems. Such problems generate an increase in the final cost due necessity equipment to separation water/oil and bigger times of treatment and the specific application of techniques and chemical products. The presence of emulsifiers agents is one of the responsible factors for the stability of emulsions. Certain fractions of high point of boiling and with surfactants properties, such as the asphaltenes and resins, can be found naturally in the raw oil and to act as emulsifiers agents and thus to promote and to stabilize emulsions W/O. The asphaltenes are found in bigger amount in heavy oils and represent great researches in the exploration area and production, since beyond influencing in the stability of emulsions cause serious problems in the exploration and production of the oil, and also is the coke precursors. In some stages of the refining, the oil suffers thermal treatments like the atmospheric distillation in order to separate the interest fractions. In this work, the aim was to evaluate the influence of the different temperatures used during the atmospheric distillation on the amount of asphaltenes. Cuts in six Brazilian oils in 3 different temperatures had been carried through. After this stage had been determined the amounts of the asphaltenes in the atmospheric residues as well as in raw oils using ASTM 6560-00. The results had been analyzed and the influence of the increase of the cut temperature on the amount of asphaltenes was investigated. Significant modifications had been observed with an increase in the amount of the asphaltenic fraction that can have the structural characteristics of the species contained in this fraction that can have action differentiated on emulsions water in oil.

Keywords: asphaltenes, atmospheric distillation, emulsions.

Introdução

O petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável e menos densa que a água (Thomas, 2001). Quanto à sua composição química pode ser definido como uma mistura complexa de ocorrência natural constituída predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos. O petróleo passa por um conjunto de processos chamado refino, a fim de se obter diversos derivados, indispensáveis à vida do homem, entre os quais os mais conhecidos são: gasolina, naftas, óleo diesel, já que em seu estado bruto tem pouquíssimas aplicações (Abadie, 2003). Em algumas etapas do refino, o óleo sofre tratamentos térmicos como a destilação atmosférica a fim de separar as frações de interesse. A destilação é um processo físico de separação, baseado na diferença dos pontos de ebulição das substâncias presentes em uma mistura. Para elevar o valor energético do petróleo, é necessário realizar cortes de faixas de ebulição características denominadas de frações. As frações mais pesadas, que não podem ser vaporizadas na coluna, são retiradas no fundo desta, sob a forma de resíduo atmosférico (RAT) ou cru reduzido. Como essas frações crescem exponencialmente com a temperatura de corte (Leon *et al*, 2000), torna-se interessante avaliar as possíveis transformações que podem acontecer nessas frações ao longo dos processos de separação.

A maior parte das descobertas de reservas de petróleo realizadas no Brasil nos últimos anos tem sido de reservatórios de óleos pesados de baixo grau API ($<20^\circ$) (Montserrat, 2008). As principais características destes óleos pesados (viscosidade alta e teor significativo de heteroátomos) estão relacionadas diretamente com a maior presença de compostos como resinas e asfaltenos (compostos de alto peso molecular e estruturas cíclicas) (Merdrignac e Espinat, 2007). A produção e o processamento desses óleos pesados têm gerado grandes desafios tecnológicos, visando viabilizar a recuperação e a comercialização de óleos pesados (Montserrat, 2008). Os asfaltenos são considerados como sendo a fração do petróleo que apresenta maior número de núcleos aromáticos e a maior massa molecular (Leon *et al*, 2001). Quanto à solubilidade são insolúveis em hidrocarbonetos alifáticos, tais como n-heptano e solúveis em hidrocarbonetos aromáticos como o tolueno (Yasar *et al*, 2007; Trejo e Ancheyta, 2007). Os asfaltenos são compostos por anéis poliaromáticos condensados, cadeias alifáticas, anéis naftênicos, e que contêm heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre; e metais como ferro, níquel e vanádio (Ancheyta *et al*, 2004; Mullins *et al*, 2003;). Variações da temperatura, pressão e composição química podem causar a precipitação dos asfaltenos do óleo cru. A precipitação e a conseqüente deposição dos asfaltenos podem causar problemas em todas as etapas de produção como, por exemplo, no transporte e no processamento, fazendo com que equipamentos percam eficiência (Trejo *et al*, 2007; Duda e Lira-Galeana, 2006). Os asfaltenos representam grandes desafios na área de exploração e produção, já que além de causarem sérios problemas na exploração e produção do petróleo e serem os precursores de coque, influenciam também na estabilidade das emulsões. Como já se sabe, na extração do petróleo, o óleo cru é raramente produzido sozinho e sim misturado com água formando assim as emulsões o que gera uma variedade de problemas durante a produção de óleo. As emulsões são difíceis de serem “quebradas” e causam uma série de problemas operacionais, tais como obstrução dos equipamentos de separação, produção de óleo cru fora de especificação e criação de gotas em linhas de fluxo de alta pressão (Sunil e Saudi, 2005). Elas podem ser encontradas em quase todas as fases de produção e de processamento do óleo. Algumas emulsões geradas são bastante estáveis devido à presença de tensoativos naturais encontrados no óleo cru, tais como asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos, entre outros. Estas espécies possuem atividade interfacial e podem se adsorver na superfície das gotas de água formando um filme com rigidez e viscosidade suficientes para evitar a coalescência entre as gotas (Montserrat, 2008; Sunil e Saudi, 2005; Richard, 1999). Devido ao impacto econômico destes problemas, a literatura existente sobre asfaltenos é vasta. A necessidade do conhecimento do teor, bem como, da estrutura molecular dos asfaltenos é fundamental. Neste trabalho, o foco principal foi verificar se durante o processo de refino do petróleo, mais

especificamente a destilação atmosférica, a exposição a temperaturas diferenciadas de corte, promove alterações significativas na quantidade da fração asfáltica obtidas dos resíduos atmosféricos.

Metodologia

A metodologia empregada neste trabalho foi dividida em 2 etapas. A primeira etapa envolveu a obtenção de resíduos atmosféricos a partir de seis petróleos brasileiros intitulados A, B, C, D, E e F, que foram submetidos a procedimentos de corte em três diferentes temperaturas (270, 320 e 420°C) escolhidas com base nos dados da literatura. A segunda etapa envolveu a aplicação da metodologia ASTM 6560-00 para quantificação do teor de asfaltenos de cada um dos óleos crus, bem como, de cada resíduo atmosférico obtido nos cortes. Por fim todos os resultados obtidos foram analisados a fim de se estabelecer possíveis correlações entre as temperaturas de corte e os teores de asfaltenos.

Resultados e Discussão

• Corte

O corte é uma prática recomendada quando se quer quantificar asfaltenos em amostras de petróleo com rendimento de leves acima de 20% e com baixo teor de asfaltenos. O corte em escala de laboratório trata-se de uma destilação simples, somente com aparelhagem levemente diferenciada de forma a garantir o recolhimento dos leves, impedir perdas e permitir o fechamento do balanço de massas de todo o processo. Como o objetivo principal deste trabalho é verificar a influência da temperatura de corte sobre o teor da fração asfáltica, foram realizados cortes em seis petróleos e em 3 temperaturas diferentes (270, 320 e 420°C), partindo-se do petróleo cru como matéria prima para cada nova temperatura. Os resíduos atmosféricos obtidos foram, posteriormente, utilizados na determinação do teor dos asfaltenos. Uma observação a ser ressaltada é que os cortes foram realizados à pressão atmosférica e em duplicata, logo o valor referente ao resíduo (% m/m) apresentado na Tabela 01 é a média dos resultados e que o erro máximo permitido entre as duplicatas foi até 10%.

Tabela 01 - Valores dos Resultados de (%m/m) dos Resíduos obtidos a partir dos petróleos A, B, C, D, E e F.

Temperatura de Corte (°C)	Resíduo (% m/m)					
	Petróleo A	Petróleo B	Petróleo C	Petróleo D	Petróleo E	Petróleo F
270	99,21 ± 0,08	99,69 ± 0,01	74,09 ± 0,20	96,56 ± 0,36	90,60 ± 1,08	84,35 ± 0,24
320	99,17 ± 0,11	99,49 ± 0,25	74,34 ± 0,24	95,86 ± 0,06	86,39 ± 0,53	83,55 ± 0,18
420	82,33 ± 4,44	88,00 ± 1,60	64,29 ± 1,61	-	59,21 ± 5,67	63,76 ± 3,15

Com base nos resultados da Tabela 01, verifica-se que com o aumento da temperatura do corte há uma diminuição no valor do resíduo de corte. Essa diminuição é coerente e pode ser justificada pelo aumento na retirada dos leves conforme ocorre um aumento na temperatura do corte. É importante observar que até a temperatura de 320°C não houve praticamente nenhuma variação na % de resíduo para os petróleos **A**, **B**, **C**, **D** e **F**. Já para o petróleo **E** nesta mesma temperatura, observou-se uma pequena queda na % de resíduo. Entretanto, a partir desta temperatura, nota-se uma diminuição considerável na % m/m de resíduo dos petróleos, mais acentuada na temperatura de 420° para os petróleos estudados, principalmente nos petróleos **E** e **F** conforme mostrado na Figura 01. É importante ressaltar que os cortes realizados em 420°C no petróleo **D** foram abortados no meio do processo devido ao fato deste petróleo ter uma temperatura de ignição relativamente baixa em comparação com os outros e assim inflamar a pressão atmosférica. Devido a este fato, o corte poderia

ser efetuado se fosse feito com vácuo, o que não seria interessante para o objetivo atual do trabalho. Sendo assim, não se pôde quantificar o teor de asfaltenos uma vez que não se obteve o resíduo atmosférico nesta temperatura.

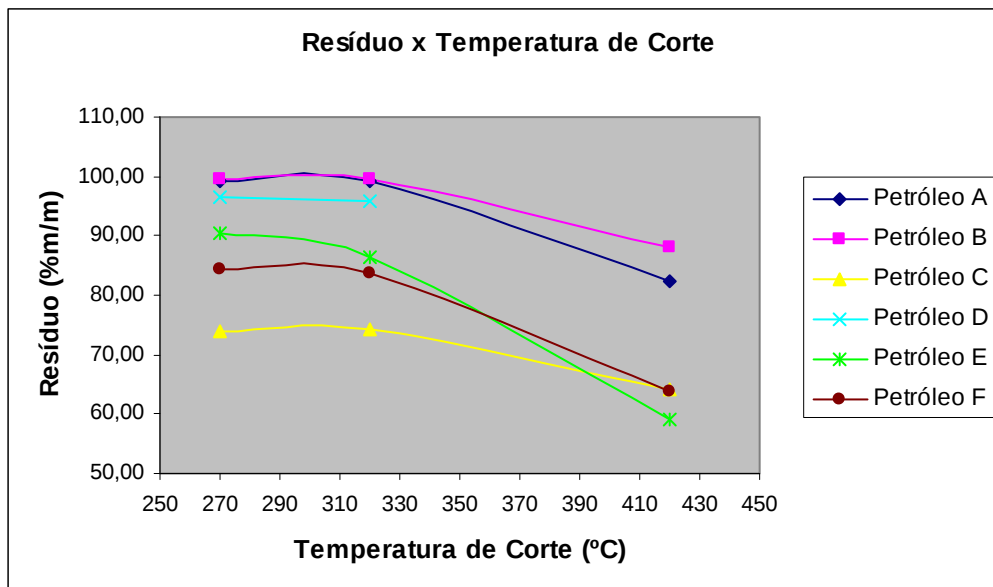


Figura 01 - Gráfico para os resultados dos cortes dos petróleos A e B.

Supondo que a temperatura utilizada nestes procedimentos cause influência na quantidade obtida de fração asfáltica, deve-se esperar uma mudança significativa nos teores dessa fração em cada resíduo de corte.

• Quantificação do Teor de Asfaltenos

Os asfaltenos foram extraídos com base na ASTM 6560-00 a partir dos óleos crus e dos resíduos provenientes dos cortes, em duplicata e com erro máximo inferior a 10%. Na Tabela 02 estão apresentados os teores dos asfaltenos obtidos a partir dos petróleos A, B, C, D, E e F crus e seus respectivos resíduos atmosféricos.

Tabela 02 - Teores Médios e Médios Corrigidos dos asfaltenos.

Asfaltenos	Teores de Asfaltenos (%)											
	Petróleo A		Petróleo B		Petróleo C		Petróleo D		Petróleo E		Petróleo F	
	Médio	Médio Corrigido	Médio	Médio Corrigido	Médio	Médio Corrigido	Médio	Médio Corrigido	Médio	Médio Corrigido	Médio	Médio Corrigido
óleo cru	6,87	6,87	2,41	2,41	1,93	1,93	4,09	4,09	2,85	2,85	2,19	2,19
resíduo de 270°C	6,93	6,87	2,22	2,21	3,46	2,56	4,39	4,23	3,29	2,98	3,07	2,57
resíduo de 320°C	6,88	6,82	2,59	2,57	3,51	2,61	4,49	4,30	3,47	2,99	2,73	2,28
resíduo de 420°C	10,22	8,41	4,65	4,09	4,01	2,57	-	-	7,04	4,17	5,09	3,24

Na Tabela 02, o teor médio é obtido através da média dos resultados experimentais das duplicatas feitas diretamente nas amostras. O teor médio corrigido é calculado levando em consideração a perda dos leves, representada pelo rendimento do corte (%m/m de resíduo). Isso quer dizer que ele se remete ao teor da amostra original. Por exemplo, comparando-se os teores de asfaltenos médio e médio corrigido do resíduo a 420°C do petróleo A apresentados na Tabela 02,

observa-se uma queda de 10,22 para 8,41 devido a esta correção da saída dos leves. O mesmo acontece para os outros petróleos. Então, para se fazer uma estimativa da influência da temperatura de corte no teor de asfaltenos das amostras, é mais adequado se comparar os resultados dos teores corrigidos.

Tabela 03 - Teores Médios Corrigidos dos asfaltenos.

Temperatura de Corte (°C)	Teor Médio Corrigido de Asfaltenos (%)					
	Petróleo A	Petróleo B	Petróleo C	Petróleo D	Petróleo E	Petróleo F
0 (óleo cru)	6,87 ± 0,04	2,41 ± 0,14	1,93 ± 0,17	4,09 ± 0,21	2,85 ± 0,02	2,19 ± 0,11
270	6,87 ± 0,19	2,21 ± 0,02	2,56 ± 0,31	4,23 ± 0,17	2,98 ± 0,13	2,57 ± 0,01
320	6,82 ± 0,25	2,57 ± 0,11	2,61 ± 0,08	4,30 ± 0,13	2,99 ± 0,24	2,28 ± 0,07
420	8,41 ± 0,83	4,09 ± 0,17	2,57 ± 0,07	-	4,17 ± 0,25	3,24 ± 0,01

Comparando-se os resultados de teor médio corrigido dos asfaltenos ao longo do aumento de temperatura de corte apresentados na Tabela 03, observa-se que somente quando se realiza o corte na temperatura de 420°C é que o teor de asfaltenos sofre uma mudança significativa para todos os petróleos. A Figura 02 mostra a evolução dos teores médios corrigidos dos asfaltenos dos petróleos estudados ao longo do aumento da temperatura de corte e confirmam os resultados obtidos no corte.

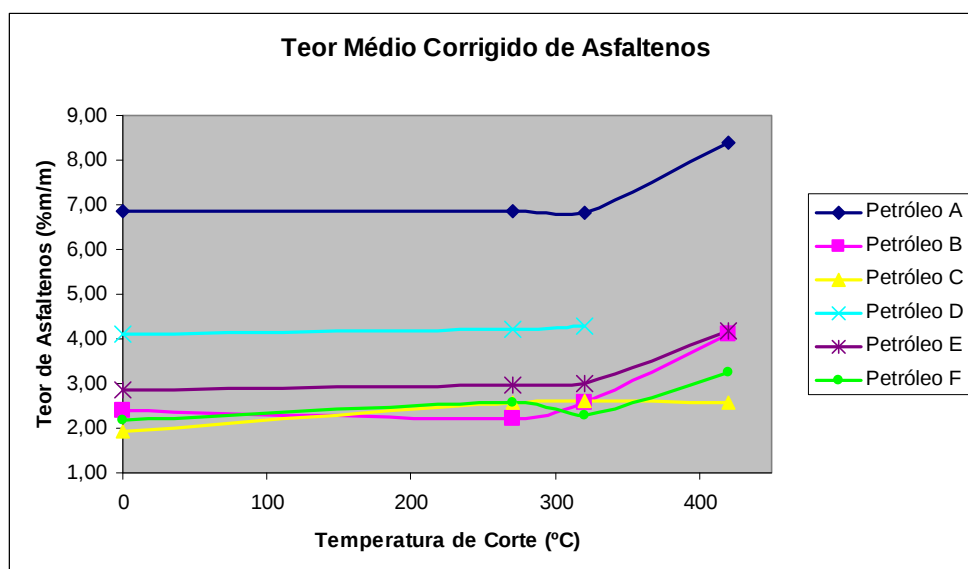


Figura 02 - Gráfico para os resultados dos teores médios corrigidos dos petroleos estudados.

Este aumento considerável no teor de asfaltenos deve ser decorrente de possíveis modificações em moléculas desta fração, que com o aumento da temperatura sofrem modificações associando-se a moléculas menores e/ou sofrendo oxidações aumentando assim o teor da fração asfáltica. Tais reações podem envolver perda de cadeias laterais, abertura de anéis naftênicos e/ou aumento de tamanho da parte aromática da fração asfáltica, seja pelo aumento de anéis condensados ou a incorporação de outros núcleos aromáticos ligados por cadeias laterais. Fatos estes que só poderão ser comprovados mediante caracterização química destas frações.

Conclusões

Os asfaltenos dos petróleos estudados se mostraram mais sensíveis às variações de temperatura mais elevadas, já que apresentaram variações significativas em seus teores somente a 420°C. Este fato mostra que esta fração sofre modificações químicas estruturais significativas sob estas condições.

A comparação entre os teores das frações asfálticas dos seis petróleos estudados e as diferenças durante os testes executados reforça a diferença entre eles. E, conseqüentemente, a necessidade de um estudo mais detalhado para o entendimento das diferentes emulsões que possam ser obtidas em cada caso.

Para possibilitar maiores discussões sobre tais diferenças, é importante o uso de técnicas de caracterização como ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , análise elementar, infravermelho entre outras, que permitam informações mais precisas sobre a estrutura química dessas frações asfálticas. Essas observações reforçam as conclusões sobre as características de cada asfaleno e, fica claro que, as estruturas presentes na fração asfáltica se modificam com o aumento da temperatura de corte.

Agradecimentos

A CAPES pela bolsa de pesquisa concedida;

Ao professor Marcio Nele (Escola de Química – UFRJ) pelo fornecimento dos petróleos estudados.

Referências Bibliográficas

- Abadie E., 2003, Processos de refinação, Petrobras/RH/UC/DTA.
- Ancheyta J., Centeno G., Trejo F., 2004, Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes from heavy and light crude oils, Fuel, 83, 2169-2175.
- Duda Y., Lira-Galeana C., 2006, Thermodynamics of asphaltene structure and aggregation, Fluid Phase Equilibria 241 , 257–267.
- Leon O., Rogel E., Espidel J., 2000, Asphaltenes: structural characterization, self association and stability behavior, Energy & Fuels, 14, 6-10.
- Leon O., Rogel E., Contreras E., 2001, Amphiphile adsorption on asphaltenes particles: adsorption isotherms and asphaltene stabilization, Colloids and Surfaces, 189, 123- 130.
- Merdrignac I., Espinat D., 2007, Physicochemical Characterization of Petroleum Fractions: the State of the Art, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 62, No. 1, pp. 7-32;
- Montserrat, F.; André, L. D. R.; Cláudio, D.; Sílvia, M. S.E.; Alexandre, F. S., 2008, Principais Aplicações das Microondas na Produção e Refino de Petróleo, Química Nova, Vol. 31, No. 6, 1553-1561, 2008
- Mullins O. C., Groenzin H., Buch L., Gonzalez E. B., Andersen S. I., Galeana C. L., 2003, Molecular size of asphaltene fractions obtained from residuum hydrotreatment, Fuel, 82, 1075-1084.

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

- Richard F. Lee, 1999, Agents Which Promote and Stabilize Water-in-Oil Emulsions, Spill Science & Technology Bulletin, Vol. 5, No. 2, pp 117±126.
- Speight, J. G., 2001, Handbook of Petroleum Analysis, John Wiley & Sons, Laramie, Wyoming.
- Sunil Kokal, Saudi Aramco, 2005, Crude-Oil Emulsions: A State-Of -The-Art Review, SPE Production & Facilities.
- Thomas, J.E. (Organizador), 2001, Fundamentos de engenharia de petróleo, Rio de Janeiro, Editora Interciência, PETROBRAS.
- Trejo, F., Ancheyta J., 2007, Characterization of asphaltene fractions from hydrotreated maya crude oil, Ind. Eng. Chem. Res., 46, 7571-7579.
- Trejo F., Ancheyta J., Morgan T. J., Herod A., kandiyoti R., 2007, Characterization of asphaltenes from hydrotreated products by sec, LDMS, MALDI, NMR, and XRD, Energy & Fuels, 21, 2121-2128.
- Yasar M., Akmaz S., Ali Gurkaynak M., 2007, Investigation of glass transition temperatures of turkish asphaltenes, Fuel 86 1737–1748.