

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Extração e Caracterização de Asfalteno de Resíduo Modelo de Petróleo para Simular Condições do Pré-Sal Brasileiro

AUTORES:

Larissa S. N. S. Barbosa; Fernanda B. da Silva; Maria José de O. C. Guimarães, Peter Seidl

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ , Escola de Química – Departamento de Processos Orgânicos

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ASFALTENO DE RESÍDUO MODELO DE PETRÓLEO PARA SIMULAR CONDIÇÕES DO PRÉ-SAL BRASILEIRO

Abstract

Asphaltenes represent one of the most challenging technical problems facing the oil industry, since they are responsible for causing large losses in the stages of exploration, production, transportation and oil refining. Such problems are related to the strong tendency of asphaltenes association, especially under conditions of high pressure and low temperatures, they may leave solution and form complexes or aggregates of high molecular weight that can impede the flow of oil or precipitate in process equipment oil. One of the most effective methods to prevent and remedy asphaltene's precipitation is the use of polymeric asphaltene inhibitors, since these are capable of preventing the asphaltene molecules to aggregate, stabilizing and solubilizing these molecules, avoiding its precipitation. In addition, these inhibitors are not harmful to the environment, such as aromatic solvents used with the same goal. To analyze the efficiency of these inhibitors, inhibition tests can be performed through different techniques of scattered light, due to its simplicity and accuracy. The objective of these study was to extract and characterize asphaltenes fractions from a vacuum residue-model whose origin is an oilfield which has a high tendency to instability and formation of deposits, according to the Brazilian pre-salt. The study of the probable molecular structure of asphaltenes was determined by elemental analysis techniques and Proton Nuclear Magnetic Resonance (NMR-H1).

Introdução

Dentre os hidrocarbonetos que constituem o petróleo, os asfaltenos e as resinas apresentam-se como as frações mais pesadas, polares e não voláteis do óleo (1, 2). Os asfaltenos são formados por átomos de carbono (C) e hidrogênio (H), por heteroátomos de nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) e por metais como níquel (Ni) e vanádio (V). São na sua maioria sólidos amorfos de elevada massa molecular (800 a 1200g/gmol) (4), e que, mesmo quando presentes em quantidades ligeiramente pequenas no óleo possuem atividade superficial e grande tendência à associação formando complexos e agregados, o que pode acarretar em sérios problemas durante o ciclo de produção e processamento de petróleo (2):

- Na Rocha-Reservatório: Precipitação dos asfaltenos ou sua adsorção sobre a rocha, gerando uma mudança na permeabilidade da rocha e comprometendo a produção, podendo levar até mesmo à inviabilização da exploração comercial do poço.
- Nos *risers*: Diminuição do diâmetro dos dutos, o que acarreta na diminuição da vazão de produção e no aumento dos custos uma vez que a remoção dos depósitos mostra-se necessária.
- No refino: aumento das chances de incrustações e processos corrosivos (especialmente em trocadores de calor, fornos e torres de destilação atmosférica) (3), aumentando o custo com as manutenções necessárias.
- No transporte: asfaltenos são também capazes de estabilizar emulsões água-óleo, o que leva a necessidade de uma etapa de desemulsificação do óleo (5).

A presença de heteroátomos e de ligações π (capazes de fazer interações van der Waals $\pi - \pi$) na sua estrutura aumentam as chances de agregação de duas ou mais moléculas de asfaltenos e de interações de asfaltenos com outros compostos polares, formando complexos e agregados moleculares capazes de precipitar no óleo. A deposição de asfaltenos figura como um dos maiores problemas

técnicos da indústria de petróleo, uma vez que a precipitação e o tipo dos asfaltenos dependem da composição do óleo e das diversas condições de escoamento às quais está submetido.

Alguns procedimentos vêm sendo adotados pela indústria de petróleo a fim de eliminar e/ou prevenir a deposição de asfaltenos (6). Dentre esses mecanismos está a adição de inibidores poliméricos capazes de impedir a agregação de moléculas de asfaltenos, estabilizando e solubilizando-as, evitando assim a sua precipitação. Este é um método não só de remediação como também de prevenção e apresenta baixos custos quando comparado aos demais. É também de fácil aplicação e não apresenta riscos ao meio ambiente (2).

No Golfo do México, alguns campos apresentam problemas relacionados à deposição de asfaltenos devido à quantidade de gás carbônico existente, condição que também é encontrada nos campos do Pré-Sal brasileiro. A inibição da precipitação de asfaltenos é de grande interesse para a indústria do petróleo, visto que a não inibição implica em grandes perdas na produção e altos custos de manutenção de equipamentos e linhas. Com o intuito de remediar ou até mesmo eliminar o problema de deposição de asfaltenos nesses campos, asfaltenos foram extraídos de um resíduo de vácuo modelo obtido de um campo que apresenta baixa concentração de asfaltenos mas os mesmos são precipitados por gás carbônico (R-1), caracterizados e, numa etapa posterior do trabalho serão submetidos a testes de inibição com três inibidores industriais (IN-1, IN-2, IN-3). Os testes de caracterização são de vital importância para os testes de inibição uma vez que, além de fornecer informações a cerca da composição química do asfaleno, juntos os testes serão capazes de estimar a interação existente entre os asfaltenos e os inibidores analisados.

Metodologia

Extração de Asfaltenos pelo método IP143/84

O resíduo de vácuo modelo utilizado neste trabalho foi submetido à metodologia IP143/84 que consiste de duas etapas de lavagem com n-heptano, sendo a primeira seguida de uma filtração, e uma etapa de extração com tolueno. As lavagens com n-heptano têm como objetivo a separação de asfaltenos e resinas, garantindo que o precipitado sólido obtido seja formado somente por asfaltenos, uma vez que esses são insolúveis em n-heptano. Já a etapa de extração em tolueno, tem como objetivo solubilizar todo o asfaleno retido na etapa de lavagem e filtração e a partir de um ensaio de rotoevaporação, evaporar o tolueno e obter os asfaltenos na forma sólida. A Figura 1 representa as etapas sucessivas de extração de asfaltenos pelo método IP-143.



Figura 1. Foto do método IP143 para a extração de asfaltenos

Caracterização das frações Asfálticas.

As frações foram analisadas pela análise elementar, utilizando-se equipamento Perkin-Elmer 2400 – Serie II – CHNS/O Analyser, operando em modo CHNS, no qual é usado o método de combustão para converter os elementos da amostra em gases simples como CO₂, H₂O, N₂ e SO₂.

As amostras também foram submetidas à análise de sua composição química pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Próton em equipamento Varian INOVA de 500 MHz (11,7 T) utilizando clorofórmio deuterado (CDCl₃) como solvente. Nesta técnica, os núcleos de hidrogênio (H) e carbono (C), que apresentam momento magnético nuclear, entram em ressonância com a rádiofrequência aplicada a esta amostra, que absorverá a energia eletromagnética em frequências características para cada núcleo da molécula que está sendo analisada. Com essa análise é possível prever a composição química e os tipos de hidrogênio existentes no asfalto analisado (α , β , γ), o que vai auxiliar na escolha do inibidor comercial mais eficiente para esse tipo de óleo.

Resultados e Discussão

Os resultados encontrados para análise elementar pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1. Análise elementar de asfaltenos

Amostra de asfalto	C (%)	H (%)	N (%)
IP-143	73,7	4,9	0,8

Pode-se observar na Tabela 1 que a porcentagem de carbono é muito maior do que a porcentagem de hidrogênio, o que indica alto conteúdo de insaturações e condensação dos carbonos. Também observa-se presença de nitrogênio, o que pode ser indícios da presença deste elemento na forma de porfirinas.

Os resultados obtidos para extração seletiva e teor de asfaltenos extraídos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Percentual de asfaltenos extraídos utilizando o método IP143/84.

Fração insolúvel em n-heptano (%)	Fração solúvel em n-heptano (%)
36,4	63,6

Como pode ser observado o teor de asfaltenos foi superior a 30% e tal fato indica que métodos de prevenção, como a inibição química, devem ser utilizados a fim de evitar os problemas causados pela deposição e precipitação desse composto.

A composição química da fração de asfalto caracterizada por Ressonância Magnética Nuclear de próton é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Estrutura de Asfaltenos determinada por RMN-H1

Tipos de Hidrogênio		Percentual * (%)
Aromático	Diaromático	22,8
	Monoaromático	
Saturado	H α	17,8
	H β	24,15
	H γ	35,23
	Total saturado	77,2

A análise de RMN- H^1 para as amostras obtidas pelo método IP apresentaram maior percentual de hidrogênios total saturados e diferenças significativas na hidrogênios β e γ . O alto percentual de H_γ mostra que talvez as moléculas apresentem mais hidrogênios de metilas terminais ou ramificações em sua cadeia alifática e também, possui menor quantidade total de hidrogênios aromáticos das amostras estudadas. Isso pode estar relacionado à análise elementar que mostrou uma grande quantidade de carbonos, podendo caracterizar anéis condensados e assim, poucos hidrogênios ligados diretamente aos anéis aromáticos. Os diferentes tipos de hidrogênios podem ser vistos na Figura 2.

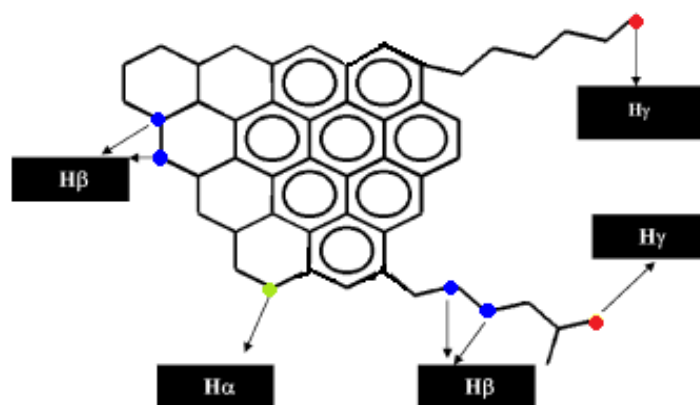


Figura 2. Molécula de Asfalteno com seus Diferentes Tipos de hidrogênios [7].

Os testes que caracterizam o início de precipitação de asfaltenos, denominado onset, podem ser determinados mediante a adição de um hidrocarboneto saturado como por exemplo o n-heptano. A análise de onset é realizada em espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR). Esta técnica foi testada anteriormente em nosso grupo de pesquisa utilizando-se asfaltenos provenientes de resíduos de vácuo de óleos pesados similares aos asfaltenos extraídos do resíduo-modelo, cujos testes estão em progresso. Para este teste (tabela 3), foi analisado o início de precipitação dos asfaltenos na presença de três diferentes tipos de inibidores comerciais. A metodologia consistiu na medição da absorbância das amostras de asfaltenos durante a adição de n-heptano. Para medições inferiores à floculação ocorre redução da absorbância da mistura devido à diluição. Após o ponto floculação, há formação de inúmeras partículas que ao alcançarem determinada concentração propiciam espalhamento da luz e um aumento na absorbância. Assim, o início de precipitação corresponde a uma diluição próxima, porém ligeiramente inferior ao mínimo na curva de absorbância X diluição.

A Tabela 4 apresenta os resultados provenientes dos testes de inibição realizados e a partir desta, o desempenho dos inibidores pode ser avaliado.

Tabela 4. Desempenho de Inibidores Comerciais para um Resíduo de Vácuo*

Inibidor	Volume de n-heptano (mL)
Inibidor 1	11 mL
Inibidor 2	16 mL
Inibidor 3	14 mL

*Resíduo de Vácuo obtido de um óleo pesado nacional.

Observa-se que o Inibidor 2 apresentou melhor performance como estabilizante na precipitação de asfaltenos do resíduo estudado, uma vez que foi necessário maior quantidade de floculante (n-heptano) para manter os asfaltenos em solução por mais tempo, em relação aos demais.

Conclusões

Por meio das análises realizadas neste trabalho, pode-se concluir que a amostra estudada apresenta grande proporção de carbono em relação ao hidrogênio em sua estrutura sugerindo, segundo a análise elementar, alto grau de aromaticidade e condensação dos anéis contendo carbonos aromáticos.

O teor de asfaltenos do resíduo-modelo obtido utilizando a técnica IP-143 de extração de asfaltenos foi de cerca de 36,4%.

A partir da técnica de RMN de prótons, foi possível concluir que as moléculas de asfaleno presentes no resíduo-modelo possuem caráter mais saturado do que aromático uma vez que o percentual de hidrogênios saturados, 77,2%, está muito acima do de hidrogênios aromáticos, 22,8%. Os H_α , H_β , H_γ indicam que o asfaleno contém maior índice de H de natureza variada (35,23%), podendo ser tanto de um naftênico quanto de um H de cadeia parafínica linear.

Agradecimentos

Ao apoio financeiro da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 13, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro e ao CNPq pela bolsa de Produtividade em Desenvolvimento Tecnológico de PRS.

Referências Bibliográficas

- (1) Moreira L. F. B., Lucas E. F., Gonzalez G., Stabilization of Asphaltenes by Phenolic Compounds Extracted from Cashew-Nut Shell Liquid - Journal of Applied Polymer Science, Vol. 73, 29–34 (1999);
- (2) Ramos, A. C. S., Asfaltenos em Petróleo Brasileiro: Agregação em Solventes Aromáticos, Desenvolvimento de Aditivos e Estabilização das Emulsões – Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (2001);
- (3) Fialho, P., Fotoquímica de Asfaleno, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro (2008);
- (4) Quintero L., Fracionamento e Caracterização de Asfaltenos de Petróleos Brasileiros – Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química (2009);
- (5) Middea A., Estudo da influência do meio solvente sobre o fenômeno de agregação de macromoléculas asfaltênicas e determinação de sua massa molecular – Dissertação de Mestrado; Universidade Federal do Rio de Janeiro (2006);
- (6) Rocha J., Ferreira, M. S., Ramos, A. C. S., Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles – Journal of Petroleum Science and Engineering 51 (2006) 26-36;

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

(7) Carauta, A.N.M.; Seidl, P.R.; Chrisman, E.C.A.N.; Correia, J.C.G.; Menechini, P.O.; Silva, D.M.; Leal, K.Z.; Menezes, S.M.C.; Souza, W.F.; Teixeira, M.A.G.; “Modeling Solvent Effects on Asphaltene Dimers”, *Energy & Fuels*, 19, 1245, (2005).