

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

**TÍTULO DO TRABALHO:**

Identificação de componentes de petróleo para formação de modelos moleculares

AUTORES:

Tatiane Gercina de Vilas; Claudio Nascimento Oller

INSTITUIÇÃO:

Universidade de São Paulo - USP

IDENTIFICAÇÃO DE COMPONENTES DE PETRÓLEO PARA FORMAÇÃO DE MODELOS MOLECULARES

Abstract

This work makes the combination between information from mass spectroscopy analysis and algorithm search in VBA (Visual Basic for Application) for identify a specific molecule in groups of known molecules. The method proposed in this work is based on classifying compounds by their molecular masses, i.e., the compounds present in a mixture will be separated into classes by a mass difference as small as you want. You can thus see which group of molecules previously generated a oil compound belongs by its molecular mass. As these groups were generated by compounds which are of a known composition, it is known that composition of a given compound will have between the possible compositions. To generate molecules based on knowledge of components of oil, we used the formulas of general organic compounds, which are formed by homologous series. Homologous series are series of organic compounds with similar chemical properties whose components differ by a constant reactive molecular mass (CH_2). These series are generated and their molecular weights are calculated and arranged in increasing order of mass to be generated by the groups developed a computational procedure in VBA.

Introdução

Petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos com milhares de componentes moleculares distintos. Determinar a composição molecular de componentes do petróleo e os produtos da refinaria não é uma tarefa viável com as técnicas analíticas atuais, devido ao grande numero de componentes. Modelar a composição e o comportamento dessas misturas complexas nos processos da refinaria tem ao longo dos anos, evoluído para um conceito chamado agrupamento (Quann, 1992). Os modelos de agrupamentos são rápidos e fáceis de formular e resolver, tornando-os ainda dominante no processo de controle, design e otimização. Nos modelos de agrupamento milhares de constituintes individuais em uma complexa matéria prima são agrupados em um amplo, mas mensurável categoria de classes de compostos ou faixa de ponto de ebulição (Quann, 1996).

Os métodos de agrupamento têm sido aplicados para modelar quase todos os processos de reação de refino, tais como craqueamento catalítico, hidrotratamento, etc. Esses métodos são muitos úteis quando o principal requisito são informações mais amplas, tais como rendimento ou numero de octano de gasolina. Contudo os modelos de agrupamentos não podem fornecer informações moleculares detalhadas, tais como parafinas, oleofinas, benzeno, enxofre, que são importantes para operações de refino (Hu, 2001).

A base para o modelo molecular de refino é a caracterização da composição do petróleo. Modernas técnicas analíticas têm sido utilizadas, tais como cromatografia gasosa (CG), cromatografia liquida de alto desempenho (HPLC), e espectrometria de massa (MS), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR), para caracterizar as frações de petróleo. Técnicas essas que possibilitam obter a composição molecular das correntes de petróleo (Aye, 2005).

Neste trabalho é desenvolvido um método para descrição da composição molecular de amostras de asfalto. Utilizando dados obtidos a partir de técnicas analíticas para obtenção de propriedades moleculares, juntamente com um banco de dados gerado por séries homologas é possível sistematizar a identificação de componentes do petróleo.

Metodologia

O método proposto nesse trabalho baseia-se em classificar compostos através de suas massas moleculares, ou seja, os compostos presentes em uma mistura serão separados em classes por uma diferença de massa tão pequena quanto se queira. É possível deste modo, saber em qual grupo de moléculas gerando anterior um determinado compostos do petróleo pertence pela sua massa molecular. Como esses grupos foram gerados por compostos, os quais se conhecem a composição, sabe-se que composição um determinado composto desconhecido terá dentre as possíveis composições.

Para gera moléculas baseado em conhecimento de componentes de petróleo, foram utilizadas as formulas gerais de componentes orgânicos, que são formadas por series homologas. As series homologas são series de compostos químicos orgânicos com propriedades químicas similares cujos componentes diferem entre si por uma massa molecular reativa constante (CH_2). Essas séries foram geradas e suas massas moleculares foram calculadas e dispostas em ordem crescente de massa para serem gerados os grupos, por uma rotina computacional desenvolvida em linguagem VBA. Abaixo, na Tabela 1, estão alguns exemplos de sereis de compostos e funções orgânicas presentes em petróleo, tais como, hidrocarbonetos simples, compostos nitrogenados, compostos sulfurados, compostos oxigenados, compostos aromáticos e compostos de cadeias fechadas saturadas entre outros, determinados para compor o banco de moléculas utilizado nesse trabalho.

Tabela 1: Series Homologas de Compostos Orgânicos

Grupos Orgânicos	Fórmula Geral de Componentes Orgânicos	Número de carbono
Alcanos ou Parafinas	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	
Alcadienos	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	$n \geq 2$
Anéis benzênicos	$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$	$n \geq 6$
Olefinas	C_nH_{2n}	$n \geq 2$
Alquinos	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	$n \geq 2$
Álcool ligações simples	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$	
Álcool uma dupla ligação	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$	
Ácidos Carboxílicos com Ligações simples, acíclicos	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$	
Ácidos Carboxílicos com uma dupla ligação, acíclicos	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$	$n \geq 3$
Cetonas com Ligações simples, acíclicos	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$	$n \geq 3$
Cetonas com uma dupla ligação, acíclicos	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$	$n \geq 4$

Éter com ligações simples, acíclico	$C_nH_{2n+2}O$	$n \geq 2$
Éter uma dupla ligação acíclico	$C_nH_{2n}O$	$n \geq 3$
Éster com ligações simples	$C_nH_{2n}O_2$	$n \geq 2$
Éster com uma ligação dupla	$C_nH_{2n-2}O_2$	$n \geq 4$
Amina ligações simples	$C_nH_{2n+3}N$	
Amina com uma dupla ligação	$C_nH_{2n+1}N$	$n \geq 2$
Amidas ligações simples	$C_nH_{2n+1}ON$	$n \geq 3$
Mercaptan	$C_nH_{2n+2}S$	
Dissulfetos de Carbono	$C_nH_{2n+2}S_2$	$n \geq 2$
Benzotiofeno	$C_nH_{2n-10}S$	
Di-Benzotiofenos	$C_nH_{2n-16}S$	
Polissulfetos	$C_nH_{2n+2}S_3$	

Com auxílio da espectrometria de massa foram analisadas amostras de petróleo vindo das unidades de hidrotreatamento asfalto, onde foram determinadas as massas moleculares de compostos presentes. Esses compostos tiveram suas massas comparadas com as determinadas pelas series homologas através de um sistema computacional desenvolvido em VBA. E deste modo classificados em grupos por um critério de diferença de massa, como ilustrado no esquema abaixo.

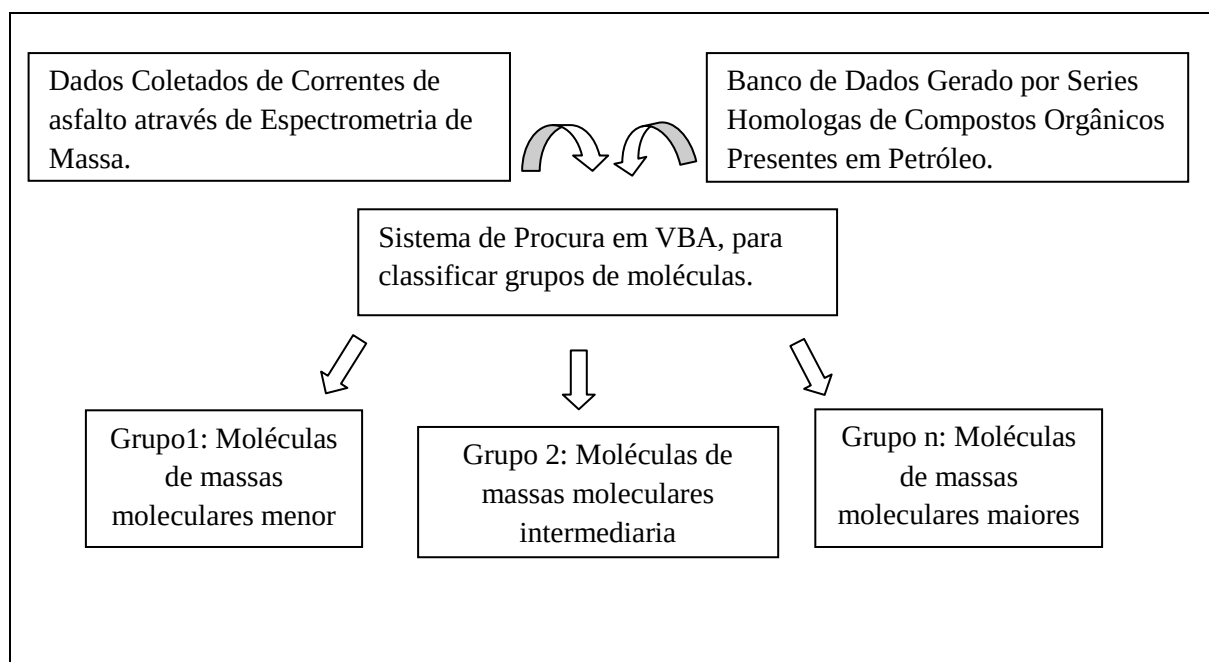


Figura 1: Esquema ilustrativo para busca de grupos de moléculas.

O sistema de busca foi gerado com algoritmos em linguagem VBA, o funcionamento ocorre da seguinte forma: uma vez que foi gerada as series homologas e terminadas suas massas moleculares compara-se com as massas moleculares obtidas da espectrometria de massa. Cada massa molecular teórica (gerada por série homologa) será comparada com as obtidas das análises experimentais, e os grupos são formados quando a diferença entre as massas for menor que um limite pré- determinado.

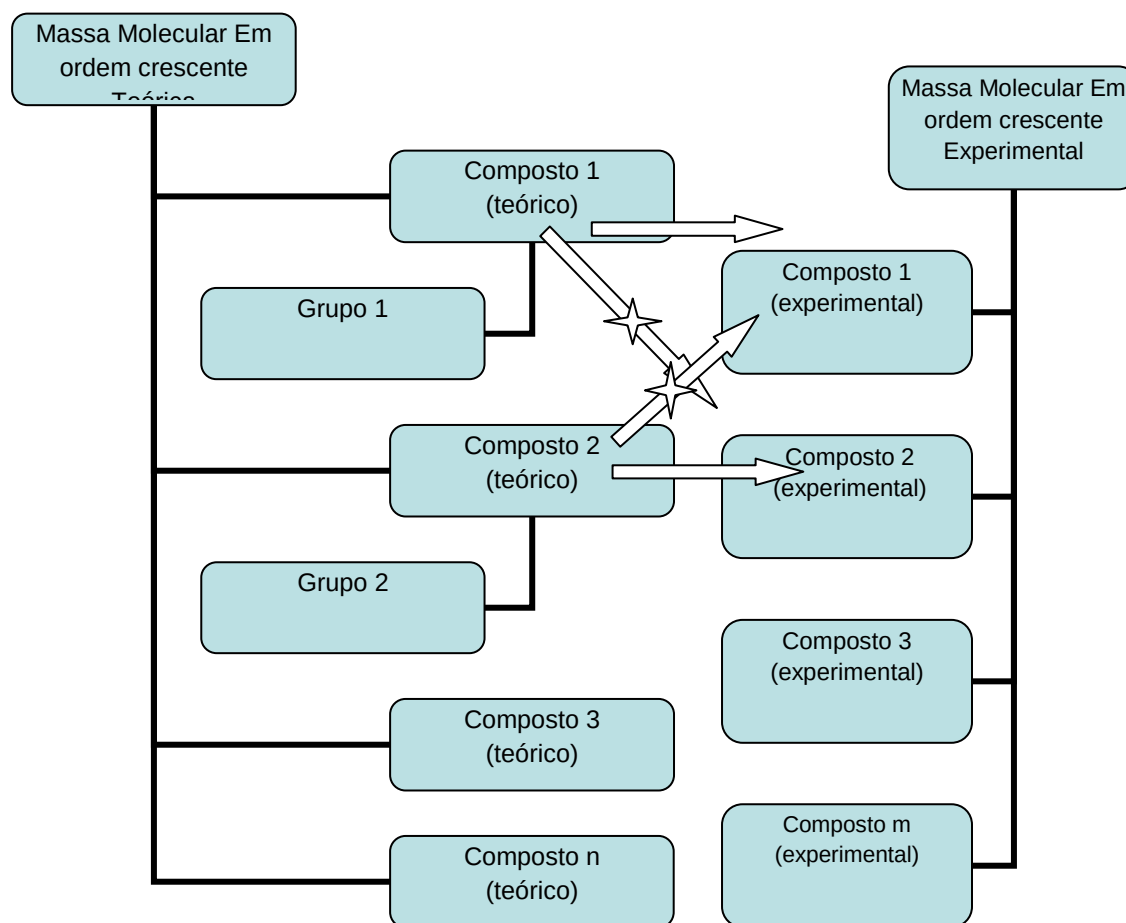


Figura 2: Esquema ilustrativo do funcionamento do sistema de busca

Resultados e Discussão

Para classificação dos componentes de amostra de asfalto foi gerado um banco de dados de massas moleculares das series homologas, cujos alguns exemplos se encontram na metodologia acima. Foram feitas análises de amostra de asfalto em espectrômetro de massa e obtidas suas massas moleculares com alta precisão. Para sistematizar a classificação e separação dos grupos, foi utilizado um algoritmo de busca desenvolvido em linguagem VBA (visual basic for application).

Tabela 2: Compostos do asfalto

Grupos Gerados por série homologa	Massa molecular da amostra (g/mol)
276, 1582 (C ₂₀ H ₂₀ O)	276, 1145
	276, 1383
	276, 1508
	276, 1747

	276, 1872
276, 2089 (C18 H28 O2)	276, 2321
	276, 2447
	276, 2685
	276, 2811

Tabela 3: Compostos pesados do asfalto

Grupos Gerados por série homóloga	Massa molecular da amostra (g/mol)
332, 2191 (C24 H28 O)	332, 2008
	332, 2134
	332, 2372
	332, 2498
	332, 2517
	332, 2948
332, 3079 (C23 H40 O)	332, 3074
	332, 3436

Pelas tabelas 2 e 3 acima é possível observar que os grupos gerados pelo método proposto, são grupos de isômeros estruturais. Agrupando isômeros estruturais reduz a complexidade do sistema de talvez de milhões para milhares de moléculas. Isômeros estruturais com o mesmo número de carbono são compostos que possuem propriedades químicas e físicas semelhantes o que permite correlacioná-los (Hu, 2002). Dessas correlações, juntamente com propriedades cinéticas e termodinâmicas é possível obter modelos moleculares, para serem anexados aos modelos de processos existentes na refinaria.

Conclusões

Correntes de petróleo possuem um grande numero de componentes moleculares distintos, mas para representar ou construir suas moléculas apenas um pequeno numero de grupos moleculares é requerido. Tendo um conjunto de elementos atômicos como C, H, O, S, N, que constituem as moléculas de petróleo, esse conjunto pode ser pensado como sendo um grupo estrutural, com uma fórmula molecular para promover a representação da molécula. A fórmula molecular é limitada e só pode fornecer informações de peso molecular e não pode distinguir moléculas entre um grande conjunto de isômeros estequiométricos.

Do ponto de vista de modelagem dos processos de refino, é necessário um conjunto de informações moleculares como presença de: dupla ligação, ramificações, enxofre, oxigênio, nitrogênio ou arranjo molecular simplificado, para fornecer uma conveniente representação nos processos químicos fundamentais.

Referências Bibliográficas

Aye,M.; Zhang,N.(2005). A Novel Methodology in Transforming Properties of Refining Streams into Molecular Information. Chemical engineering Science, 60:6702-6717.

Hu,S.; Towler,G.; Zhu,F.(2002). Combine Molecular Modeling with Optimization to Stretch Refinery Operation. Ind. Eng. Chem.,Res.41:825-841.

Hu,S.; Zhu,X.X.(2001). A General Framework for Incorporating Molecular Modelling into overall Refinery Optimisation. Applied Thermal Engineering 21:1331-1348.

Quann,R.; Jaffe,S. (1992). Structure-Oriented Lumping: Describing the Chemistry of Complex Hydrocarbon Mixtures, Ind. Eng. Chem.,Res.31:2483-2497.

Quann,R.J.; Jaffe,S.B. (1996). Building Useful Models of Complex Reaction Systems in Petroleum Refining. Chemical Engineering Science,51:1615-1635.