



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS UTILIZANDO FLUIDOS PRESSURIZADOS

Mychelli Andrade Santos¹; Moema Andrade Damascena¹; Ingrid Cavalcanti Feitosa²; Cláudio Dariva³

¹ Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais / Universidade Tiradentes - mychelliandrade@gmail.com e moema-andrade@hotmail.com

² Laboratório de Catálise, Energia e Meio Ambiente / Instituto de Tecnologia e Pesquisa / Universidade Tiradentes – ingridc.feitosa@gmail.com

³ Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais / Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos/ Universidade Tiradentes - claudio.dariva@gmail.com

RESUMO

A fração mais pesada encontrada no petróleo pode conter asfaltenos, que durante os processos de produção do petróleo podem precipitar e causar danos. A depender de suas características e de variáveis do processamento como temperatura e pressão, os asfaltenos podem se agregar e precipitar. Os asfaltenos são de fato uma fração de compostos que são insolúveis em hidrocarbonetos e, a depender do tipo de hidrocarboneto floculante utilizado, o material insolúvel será distinto. Nessa perspectiva, este trabalho propõe precipitar asfaltenos utilizando o propano como fluido pressurizado e desenvolver uma nova ferramenta para obtenção de uma fração contendo asfaltenos. Com o intuito de comparação foram realizados experimentos de acordo com a metodologia padrão de precipitação com n-heptano. A técnica utilizando propano na obtenção de asfaltenos apresentou resultados promissores para aplicações futuras.

Palavras chaves: asfaleno, heptano, propano.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, em geral menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro. É constituído basicamente por uma mistura de compostos químicos orgânicos [THOMAS *et al.*, 2004]. Os constituintes existentes no petróleo podem ser agrupados em quatro classes principais que são: os hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos.

A classificação dos diversos tipos de petróleo varia de acordo com o teor de hidrocarbonetos existentes, podendo ser: de classe parafínica (75% ou mais de parafinas e até 10% de resinas e asfaltenos), classe parafínico-naftênica (50%-70% de parafina, 25-40% de naftênicos e 5-15% de resinas e asfaltenos), classe naftênica (70% ou mais de naftênicos), classe aromática intermediária (50% ou mais de hidrocarbonetos aromáticos e 10-30% e resinas e asfaltenos), classe

www.conepetro.com.br

br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

aromático-naftênica (35% ou mais de naftênicos e 25% ou mais de resinas e asfaltenos), classe aromático-asfáltica (35% ou mais de resinas e asfaltenos) [THOMAS *et al.*, 2004].

De acordo com Nascimento [2012], as técnicas mais conhecidas para a separação de amostras de petróleo, carvão e betume compreendem os métodos de separação PNA (parafinas, naftênicos e aromáticos), PONA (parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos), PIONA (parafinas, isoparafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos) e SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos). Estas separações são realizadas utilizando técnicas de cromatografia líquida em coluna aberta sob pressão atmosférica (CCA), cromatografia líquida preparativa sob altas pressões (CLP), cromatografia com fluido supercrítico (SFC), e extração líquido-líquido.

1.1 Asfaltenos e resinas

Os asfaltenos são misturas complexas de moléculas, compostas de anéis poliaromáticos condensados, cadeias alifáticas, anéis naftênicos e heteroátomos, como o nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais como ferro e vanádio. Não apresentam uma estrutura química única e definida, bem como uma massa molar definida [SPEIGHT *et al.*, 1996]. A massa molar média dos compostos desta

fração está entre 500 e 1000 g/gmol. Devido as suas características estruturais em multicamadas, os asfaltenos podem ocluir compostos leves no interior da sua estrutura [MOURA, 2008]. A Figura 1 apresenta uma estrutura molecular típica das moléculas de asfaltenos.

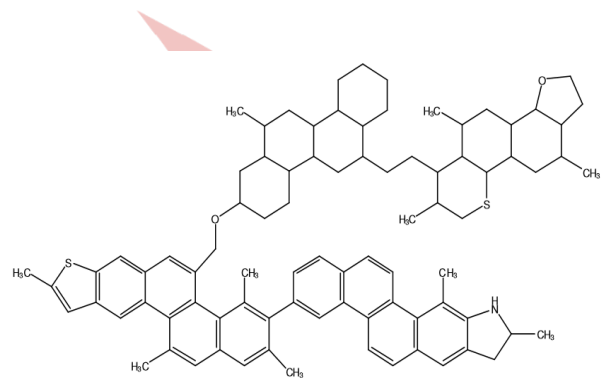


Figura 1: Exemplo de estrutura química molecular de asfalteno proveniente de um resíduo pesado.
Fonte: Siskin *et al.*, [2006].

A principal definição dos asfaltenos de petróleo é baseada em sua solubilidade. A mais adequada é que os asfaltenos são solúveis em solventes aromáticos (tolueno, benzeno) e insolúveis em solventes alifáticos (heptano, hexano) [SPEIGHT, 2001].

Devido à sua forte tendência à associação, os asfaltenos são importantes agentes formadores de depósitos. Durante os processos para obtenção do petróleo podem precipitar e causar ao processo. A depender das características de tais compostos os mesmos podem precipitar influenciados pela variação de temperatura e pressão do sistema, mesmo em pequenas quantidades [RAMOS, 2001].

As resinas são moléculas de estruturas complexas semelhantes aos asfaltenos, porém apresentam menor massa molar e polaridade. Elas constituem a fração do óleo solúvel em pentano e heptano, porém são insolúveis em propano líquido e em óleos desasfaltenizados (maltenos) [SILVA, 2014].

Conforme Spiecker [2003] a diferença entre asfaltenos e resinas está na sua aromaticidade e nos tipos de heteroátomos, em suas estruturas existem grupo polares predominantes que contem carbono, oxigênio, nitrogênio e enxofre, além de íons metálicos. Esses grupos polares são responsáveis pela agregação de duas ou mais moléculas de asfaltenos, pela interatividade dos asfaltenos com outros compostos polares e pela sua adsorção na interface sólido-líquido.

1.2 Determinação do início de precipitação

A mudança da composição do petróleo a partir de um agente floculante é o que determina a precipitação de asfaltenos. Esses floculantes são adicionados à solução até a ocorrência do início da precipitação dos asfaltenos. A menor quantidade de floculante necessária para formação dos asfaltenos é marcada como ponto de início de precipitação (IP) [CASTRO, 2009].

1.3 Desasfaltação à propano

A desasfaltação a solvente (DAS) é uma extensão da destilação a vácuo, pois permite uma recuperação maior do óleo pesado a temperaturas relativamente baixas sem a ocorrência de reações de craqueamento ou mesmo degradação desses hidrocarbonetos pesados. Afim da otimização da transferência de massa entre a amostra e o solvente, alguns estudos propõem a utilização de fluidos pressurizados sub ou supercríticos para a extração [MOURA, 2008].

O uso do propano como solvente para desasfaltação pode tornar vantajoso já que apresenta-se disponível nos ambientes da indústria de petróleo. Esse solvente é leve e versátil. A baixas temperaturas, suas propriedades tornam mais rápida a remoção de graxas. Já em altas temperaturas, o propano tem suas propriedades físicas propícias para precipitar constituintes do petróleo [MARIANO, 2001].

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo desenvolver uma metodologia para precipitação de fração asfáltica empregando propano pressurizado como agente floculante.

3. METODOLOGIA

3.1 Extração de asfaltenos (modelo)

Os asfaltenos foram obtidos de acordo com a norma ASTM D6560-00. Foram adicionados 10 gramas do petróleo MM e 400 mL do solvente *n*-heptano num erlenmeyer e este foi totalmente revestido com papel alumínio e mantido sob agitação constante durante 4 horas.

Feito isso, a solução foi posta em repouso por 24 horas, sob ausência de luz. A solução foi então filtrada a vácuo utilizando papel de filtro Whatman n°42. Para iniciar a filtração, foi necessário que o papel de filtro fosse conduzido a um processo de secagem na estufa durante 10 minutos em temperatura de 110°C. Sua massa foi pesada e registrada. Após a filtração, o produto do filtro obtido foi então enviado à secagem na estufa por 30 min a temperatura de 110°C. Por fim têm-se os asfaltenos extraídos.

3.2 Extração de asfaltenos em reator pressurizado

Foram utilizados dois solventes para a realização da precipitação: o *n*-heptano Sigma Aldrich com 99% de pureza para solvatação dos maltenos e o tolueno, com mesma marca e pureza, para solvatação dos asfaltenos. O

petróleo utilizado foi o óleo MM (massa específica aproximadamente 0,97 g/mL e A Figura 1 apresenta a unidade experimental montada no Núcleo de Estudo em Sistemas Coloidais NUESC/UNIT, para a realização dos experimentos.

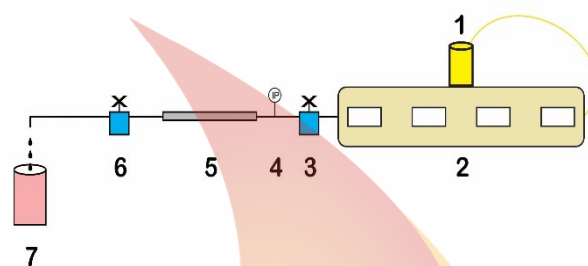


Figura 1: Esquema da unidade experimental. Onde 1 (solvente), 2 (bomba de deslocamento positivo), 3 (válvula agulha de entrada), 4 (transdutor de pressão na linha), 5 (reator aço inox 1/4"), 6 (válvula agulha de saída), 7 (coleta do óleo com o solvente).

Inicialmente, devido à viscosidade do óleo, foi necessário levá-lo a um banho-maria por aproximadamente 5 minutos a uma temperatura de 40°C. Um dos lados do extrator foi vedado e o outro lado foi preenchido com pérolas de vidro, o óleo então foi pesado numa balança analítica com ajuda de uma pipeta e foi transferido para o extrator. Foram adicionadas mais algumas pérolas e realizado o fechamento do extrator. A bomba foi ligada para o bombeamento do agente flocculante (heptano ou o propano) a uma vazão fixa de 0,5 mL/min. A válvula de entrada no reator foi aberta cuidadosamente e a pressão foi controlada em 100 bar. Após um tempo de 10 minutos, abriu-se a válvula de saída

começando assim a extração. A válvula foi mantida aberta até que se observasse que a mistura efluente do reator fosse translúcida (Figura 2). Feito isso, o solvente foi trocado pelo tolueno e uma nova coleta foi realizada para a coleta da fração asfáltica utilizando o método citado anteriormente até a completa transparência do solvente. O tempo que cada solvente levou para ficar transparente e o volume gasto foi contabilizado separadamente a cada coleta. A mistura obtida com o tolueno foi deixada em repouso por 20 minutos e feita à evaporação do solvente para mensurar a quantidade de asfaltenos extraídos.

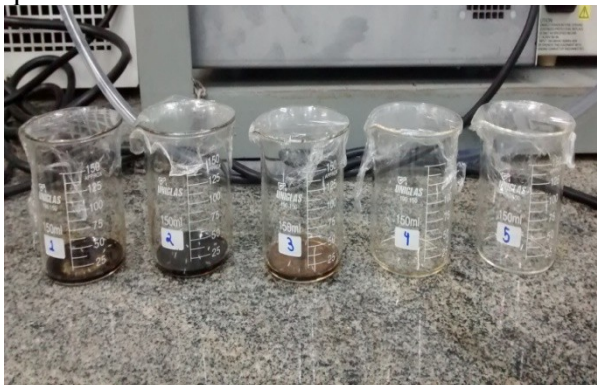


Figura 2: Acompanhamento da solvatação com o heptano.



Figura 3: Papel filtro com os asfaltenos extraídos a partir do método utilizando o extrator.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados dois experimentos de precipitação empregando a metodologia padrão (proporção de heptano:petróleo de 40:1), sendo os resultados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Asfaltenos extraídos empregando heptano:petróleo na proporção de 40:1.

Qtd. de Óleo Utilizado (g)	Qtd. de Heptano utilizado (L)	Qtd. de Asfaltenos extraídos (%)
60	1,85	7,1
50	1,15	8,2

De acordo, com os valores obtidos foi possível obter uma média da quantidade de asfaltenos extraídos (7,7%) com desvio padrão de 0,78%. Esses dados têm como objetivo realizar uma comparação com os dados obtidos com a metodologia desenvolvida.

Na Tabela 2 estão expressos as condições e resultados obtidos nos testes empregando a sequência heptano e tolueno pressurizados conforme descrito na seção de metodologia. Durante estes testes a extração foi realizada à 25°C e a 70°C e uma vazão fixa de 0,5 mL/min.

Tabela 2: Dados para precipitação de massa, volume, temperatura e quantidade de asfaltenos extraídos no reator utilizando heptano e tolueno a 0,5mL/min.

Massa de óleo (g)	Volume de Heptano (mL)	Tempo utilizando o Heptano	Volume de Tolueno (mL)	Tempo utilizando o Tolueno	Temperatura (°C)	Qtd. de Asfaltenos extraídos (%)
0,534	49	120 min	10	35 min	70°C	8,6
0,534	41	140 min	9	18 min	70°C	9,2
0,523	41	90 min	11	21 min	25°C	8,6
0,528	39	70 min	9	20 min	25°C	9,6
0,524	40	85 min	11	22 min	70°C	8,5

A partir da Tabela 2, foi possível obter uma média da quantidade de asfaltenos extraídos (8,9%) com desvio padrão de 0,48%. A variável temperatura não teve uma influência significativa sobre a precipitação. Esse fato foi já evidenciado na literatura, onde alguns estudos mostraram que uma maior temperatura pode gerar maior precipitação de asfaltenos [MACKETTA, 1992], enquanto outros autores sugerem um efeito oposto da temperatura [FUHR *et al.*, 1991].

Um dos objetivos centrais do presente trabalho é a obtenção de asfaltenos empregan-

resinas. A Tabela 3 apresenta as condições e resultados deste estudo.

Com os dados da Tabela 3 de onde é possível identificar que foram obtidos uma quantidade média de asfaltenos de 8,2% com desvio padrão de 1,3%. Observa-se que empregando o propano, a temperatura teve um efeito mais pronunciado, onde à 70°C houve um incremento na quantidade da fração asfáltica precipitada. Esse efeito da temperatura pode ser atribuído às propriedades do propano como solvente, já que em baixas temperaturas a solubilidade em parafina é mais elevada e em temperaturas mais próximas ao

Tabela 3: Dados para precipitação de massa, volume, temperatura e quantidade de asfaltenos extraídos no reator utilizando propano e tolueno a 0,5mL/min.

do solventes que possuam baixa massa molar para obter frações que contenham também

ponto crítico, à solubilidade de hidrocarbonetos é diminuída, tornando propícia sua precipitação [MARIANO, 2001].

Massa de óleo (g)	Volume de Propano (mL)	Tempo utilizando o Propano	Volume de Tolueno (mL)	Tempo utilizando o Tolueno	Temperatura (°C)	Qtd. de Asfaltenos extraídos (%)
0,514	50	95 min	52	120 min	25°C	7,6
0,510	19	60 min	11	40 min	70°C	8,3
0,518	19	90 min	6	40 min	70°C	9,7
0,541	19	80 min	8	35 min	70°C	9,1
0,523	23	80 min	30	30 min	25°C	6,3



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

A partir dos dados apresentados nas Tabelas 2 e 3, realizou-se uma comparação entre a massa da fração asfáltica obtida utilizando heptano ou propano, na temperatura de 70°C. Quando se empregou a mistura propano/petróleo, o rendimento na fração asfáltica foi de 9% em média, ao passo que a mistura do heptano/petróleo resultou em 8,8%. Esse fato pode ser atribuído ao maior poder solvente do heptano para hidrocarbonetos de maior peso molecular quando comparado ao propano, o que incrementa a fração de precipitados para o propano como solvente.

5. CONCLUSÕES

A técnica desenvolvida neste trabalho indica ser promissora para precipitar frações asfálticas distintas daquela obtida com a metodologia padrão. A obtenção dos asfaltenos empregando uma mistura propano/petróleo à 70°C mostrou-se eficaz com rendimento médio de 9%, ao passo que o emprego da mistura heptano/petróleo rendeu 8,8%. Estes valores foram superiores ao 7,7% obtidos empregando diretamente uma mistura de heptano:petróleo na proporção 40:1.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CASTRO, A. K. *Parâmetros de solubilidade de Hildebrand dos petróleos e da mistura*

petróleo-heptano no limiar da precipitação dos asfaltenos empregando microscopia ótica e espectroscopia de infravermelho próximo (NIR). 2009. p. 108. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade do Maranhão, São Luís.

FUHR, H.; VATHREA, C.; COATES, L.; KALRA, H.; MAJEED, A.; *Properties of asphaltenes from a waxy crude*. Fuel, v. 70, p. 1293-1297, 1991.

MACKETTA, John. *Petroleum processing handbook*, ed. Marcel Dekker, New York (1992).

MARIANO, J. B. *Impactos Ambientais do Refino do Petróleo*. 2001. p. 289. Tese (Mestrado em Ciências em Planejamento energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MOURA, M. B. R. *Desasfaltação de Resíduo de Vácuo Oriundo de Petróleo Pesado Utilizando Blendas de Solventes*. 2008. p. 64. Monografia - Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Rio de Janeiro.

NASCIMENTO, J. S. *Fracionamento de petróleo brasileiro da região do pré-sal por cromatografia líquida preparativa:*

www.conepetro.com.br

br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

isolamento e caracterização da fração de ácidos naftênicos. 2012. p. 93. Dissertação (Mestrado em Engenharia de processos). Universidade Tiradentes, Aracaju.

RAMOS, A. C. S. *Asfaltenos em Petróleos Brasileiros: agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões.* 2001. p. 284. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

SILVA, R. L. *Determinação do parâmetro de floculação dos asfaltenos por meio de microscopia óptica.* 2014. p. 26. Monografia (Engenharia Química). Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas.

SISKIN, M., KELEMEN, S.R., EPPIG, C.P., BROWN, L.D., AFEWORKI, M. *Asphaltene Molecular Structure and Chemical Influences on the Morphology of Coke produced in Delayed Coking.* Energy & Fuels, v.20 (3), p.1227-1234, 2006.

SPEIGHT, J.G.; LONG, R.B. *Concept of asphaltenes revisited.* Fuel Science & Technology International, v.14, n.1-2, p.1-12, 1996.

SPEIGHT, J. G. *Handbook of petroleum analysis.* John Wiley and Sons: New York, p. 343-368. 2001.

SPIECKER, P.M.; GAWRYS, K.L.; KILPATRICK, P.K. *Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions.* Journal of Colloid and Interface Science, v. 267, p. 178-193, 2003.

THOMAS, J. E. A. P.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; VEROTTI, C.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. A. D.; SOUZA, J. E. S.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVÊA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S. e BARRAGAN, R. V. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, 2ª ed., Rio de Janeiro, Interciência: PETROBRAS, 2004.