

Estudio morfológico comparativo de asfaltenos en crudos cubanos al utilizar n-pentano y n-hexano como agente precipitante

Doramis Vega Torres

doramis@ceinpet.cupet.cu

Laboratorio de Física de Yacimientos del CEINPET, La Habana, Cuba

Artículo Original

Yaimara Sulroca González

yaimara@ceinpet.cupet.cu

Laboratorio de Física de Yacimientos del CEINPET, La Habana, Cuba

RESUMEN

Los componentes que constituyen el petróleo se agrupan en cuatro grupos orgánicos: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Los asfaltenos son compuestos de estructura compleja y altos pesos moleculares, constituidos por anillos de carbono enlazados a cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen nitrógeno, azufre y oxígeno. La precipitación de los mismos se manifiesta en los procesos asociados a: producción, transporte y refinación del crudo. Estudios recientes demuestran que los precipitados de asfaltenos varían su forma en dependencia del agente precipitante que se utiliza. Esta investigación tiene como objetivos: Realizar una valoración morfológica comparativa a muestras de asfaltenos extraídos de los crudos de yacimientos de Seboruco, Santa Cruz, Cabaña y Pina, variando el agente precipitante y comparando los resultados con los reportados en la literatura. Se obtuvieron precipitados de asfaltenos empleando la Norma ASTM D-6560-00 para lo cual se usaron como agentes precipitantes n-hexano y n-pentano. Se caracterizó con un microscopio electrónico de barrido de 20 KV de aceleración. Con n-hexano se obtuvieron sólidos formados por escamas superpuestas que se enlazan formando aglomerados, y con n-pentano son sólidos de mayor porosidad, tal comportamiento se atribuye a los espacios ocupados donde inicialmente se encontraban las resinas. La cantidad de precipitado que se obtuvo con n-pentano es mayor que cuando se utiliza n-hexano.

Palabras claves: asfaltenos, n-pentano, n-hexano

Recibido: 21 de octubre del 2014 Aprobado: 5 de enero del 2015

INTRODUCCIÓN

El petróleo por su composición, presenta una mezcla compleja de hidrocarburos (alcanos, cicloalcanos, aromáticos) y de compuestos que, además de carbono e hidrógeno, contienen heteroátomos: oxígeno, azufre y nitrógeno. Todos los compuestos que integran el petróleo se agrupan en cuatro especies fundamentales: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA) [1,2].

Los crudos cubanos se agrupan en tres familias genéticas:

Familia I: Petróleos originados a partir de materia orgánica tipo II, IIs, con determinado componente algal; depositada en ambiente marino carbonático algo

siliciclástico anóxico, la mayoría de los petróleos tienen bajas gravedades API (entre 10 y 25 °), altos contenidos de azufre (entre 1,68 y 7,44 %).

Familia II: Petróleos originados a partir de materia orgánica tipo II, depositada en ambiente marino carbonático anóxico, los petróleos de dicha familia se caracterizan por gravedades API altas (21,70-45,40) y bajos contenidos de azufre (0,09-1,62).

Familia III: Petróleos originados a partir de materia orgánica tipo II-III, depositada en ambiente marino siliciclástico subanóxico, esta familia presenta los más bajos contenidos de azufre (entre 0,27 y 2,11 %) y gravedades API (entre 21,2 y 32,5 °).

Los petróleos que se investigan pertenecen a las familias:

Seboruco, Cabañas, Santa Cruz > Familia I:

Estos son petróleos derivados de rocas madre, de composición carbonática y materia orgánica marina con marcado aporte continental, depositadas en ambiente marino anóxico.

Pina > Familia II

Se originan en rocas madre carbonáticas en ambiente marino anóxico con aporte de materia orgánica terrestre.

Los asfaltenos son las fracciones del petróleo insolubles en solventes alifáticos de bajos pesos moleculares (n-pentano, n-hexano), son moléculas planas poliaromáticas, policíclicas que contienen heteroátomos y metales, las mismas en el crudo se encuentran en suspensión, rodeadas y estabilizadas por resinas que se asocian de tres a cuatro moléculas para formar una micela [3].

En la figura 1 se representa el proceso de precipitación de los asfaltenos. En el crudo, las resinas se encuentran adsorbidas a los agregados de asfaltenos, esto permite que los mismos se encuentren en estado coloidal y se mantenga el equilibrio molecular con el resto de los componentes del crudo (figura 1a). La adición de un agente precipitante (n-pentano o n-hexano) provoca que las resinas que se encuentran adsorbidas a la superficie de estos, se transfieran a la fase líquida, dando lugar a la presencia de áreas desprotegidas (figura 1b); los agregados de asfaltenos hacen contacto por las áreas libres de resina y quedan pegados formando cúmulos (figura 1c), estos van aumentando de tamaño hasta que no se pueden mantener en suspensión y ocurre la floculación o precipitación (figura 1d) [4, 5, 6].

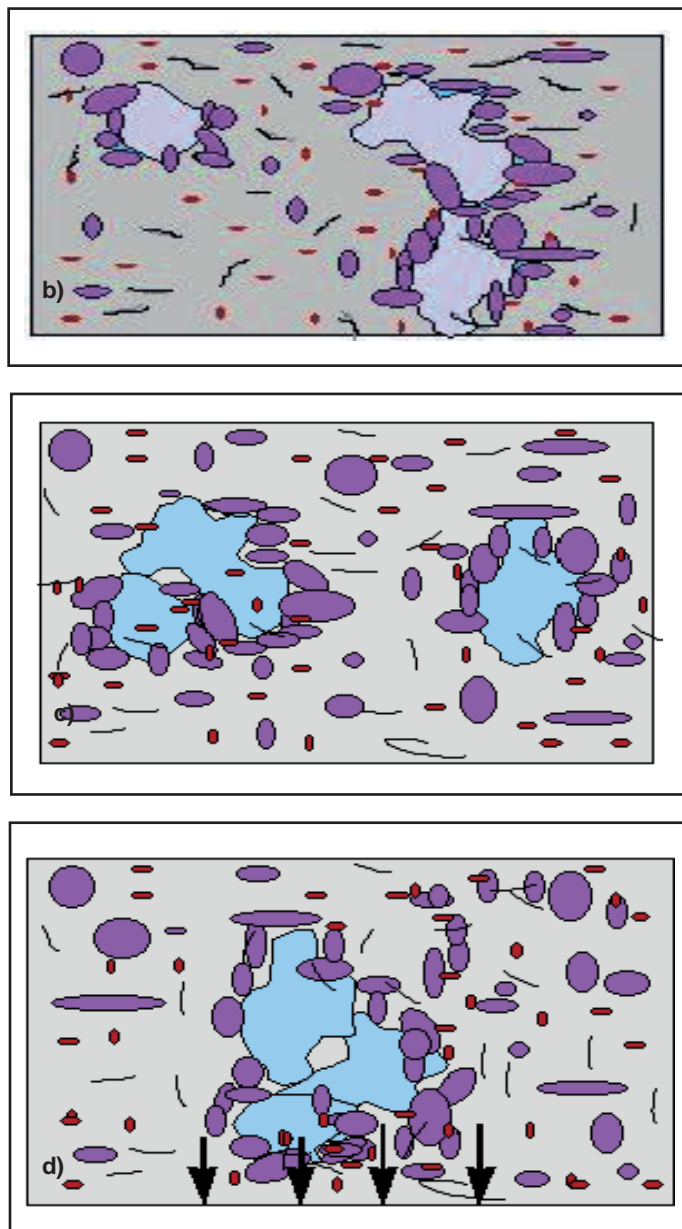
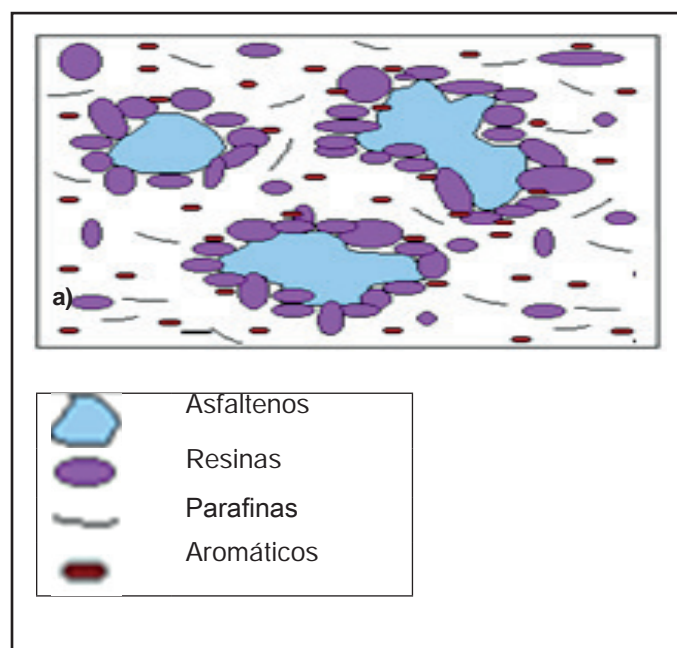


Fig. 1. Agregados y precipitados de asfaltenos: a) Asfaltenos en estado coloidal peptizados por resinas; b) Después de inyectar solvente (n-pentano o n-hexano) las resinas abandonan los asfaltenos; c) Agregados de asfaltenos (los asfaltenos hacen contacto en áreas libres de resina quedando pegados y formando cúmulos); d) Precipitación de asfaltenos (los cúmulos aumentan de tamaño hasta que no se pueden mantener en suspensión)

El estudio de la fracción pesada del petróleo (asfaltenos) se incrementó en los últimos años como consecuencia de los problemas relacionados con los procesos de producción, conversión y transporte de crudos pesados.

Teniendo en cuenta la bibliografía consultada, la figura 2 muestra los resultados obtenidos de asfaltenos que varían su morfología en dependencia del agente precipitante que se utiliza (n-pentano y n-heptano) [7]. Se observa que hay variación en la estructura de los mismos.

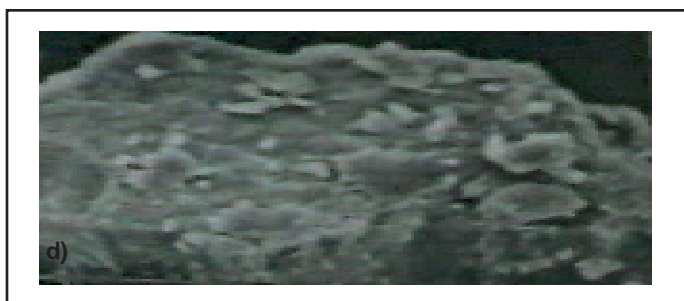
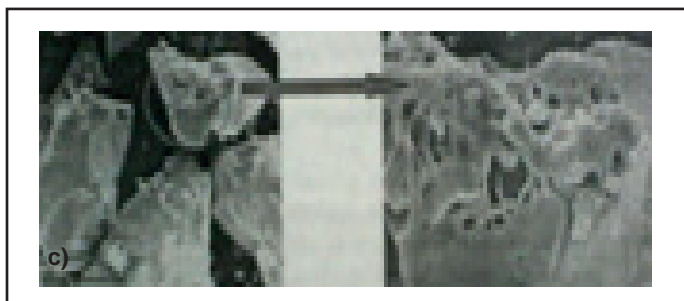


Fig. 2. Morfología de asfaltenos venezolanos: a) Crudo Zuata (venezolano) precipitado con pentano; b) Crudo Zuata (venezolano) precipitado con heptano; c) Crudo Zuata (venezolano) con extracción de resinas; d) Crudo Morichal (venezolano) precipitado con heptano; e) Crudo Morichal (venezolano) precipitado con pentano

Esta investigación tiene como objetivos: Realizar una valoración morfológica comparativa a muestras de asfaltenos extraídos de los crudos de yacimientos de Seboruco, Santa Cruz, Cabaña y Pina variando el agente precipitante y comparar los resultados con los reportados en la literatura.

MATERIALES Y MÉTODOS

La obtención de asfaltenos se realizó siguiendo la Norma ASTM D- 6560-00 (2005), empleando como agentes precipitantes n-hexano y n-pentano.

Reactivos

- n-hexano p.a (MERCK)
- n-pentano p.a (MERCK)
- Tolueno p.a (MERCK)

Equipos

Electromanta de calentamiento
Microscópico electrónico de barrido
Balanza analítica Sartorius
Estufa

Procedimiento

Se pesan 100g de muestra y se destilan con calentamiento hasta 260 °C. Se toma un gramo de la misma en balón de destilación, se añaden 30 ml de n-hexano (n-pentano), se refluja durante una hora. Se enfría en la oscuridad a 25 °C durante 90 min. Se filtra el precipitado y se lava con 50 ml de n-hexano (n-pentano) caliente. Se refluja el precipitado que queda en el papel de filtro con 50 ml de n-hexano (n-pentano) durante 60 min. Se refluja el residuo del papel de filtro y los que quedaron en el balón con 50 ml de tolueno durante 60 min. Se pasa la muestra a un vaso de precipitado (previamente pesado), se lava con 30 ml de tolueno y se lleva a sequedad en plancha de calentamiento, bajo campana. Se pone la muestra en la estufa a 105 °C durante 30 min. se pasa a desecadora durante 30 min. y se lleva a peso constante, se realizan cálculos por diferencia de pesada.

En la caracterización morfológica de las muestras se empleó un microscopio electrónico de barrido (MEB) de 20 KV de aceleración, con software acoplado se realizan las determinaciones.

RESULTADOS

Se analizaron 8 muestras de asfaltenos precipitados con n-hexano y n-pentano por microscopía electrónica de barrido, se obtuvo la caracterización morfológica y composición química de las mismas, los resultados obtenidos se muestran en las figuras de la 3 a la 6.

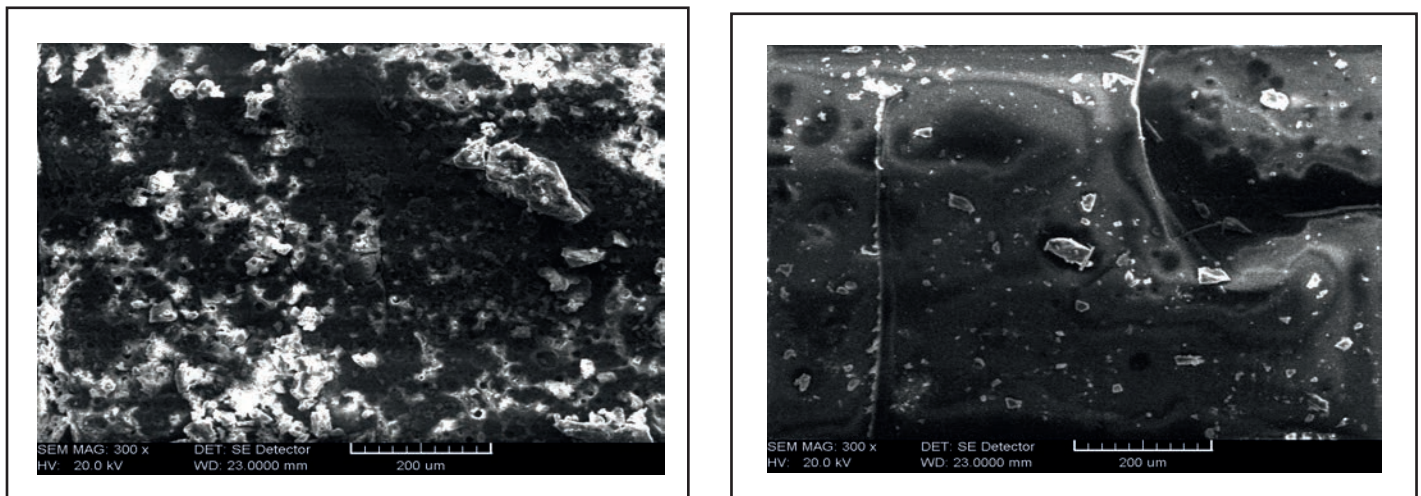


Fig. 3. Muestras de asfaltenos precipitados en Seboruco: a) Muestra Seboruco (hexano); b) Seboruco (pentano)

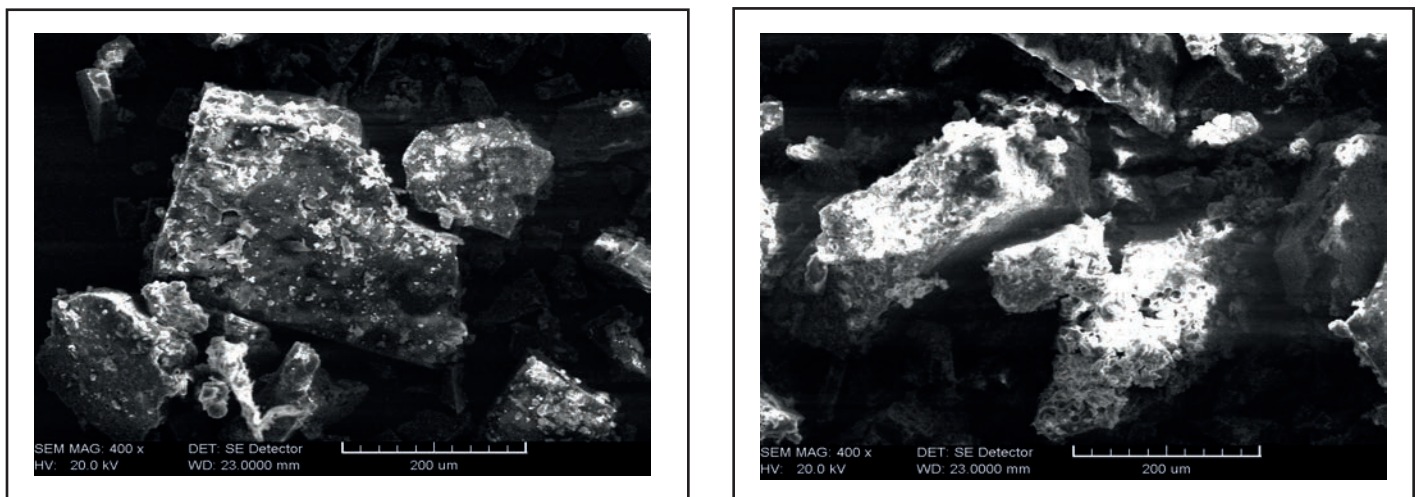


Fig. 4. Muestras de asfaltenos precipitados en Cabañas: a) Cabañas (hexano); b) Cabañas (pentano)

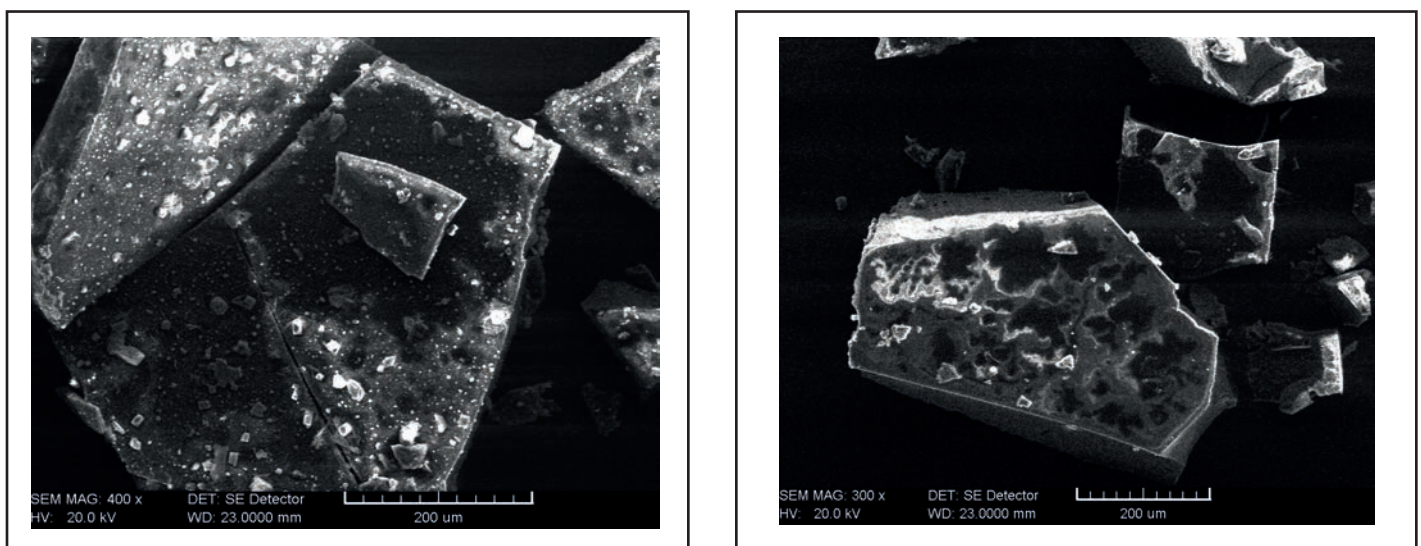


Fig. 5. Muestras de asfaltenos precipitados en Santa Cruz: a) Santa Cruz (hexano); b) Santa Cruz (pentano)

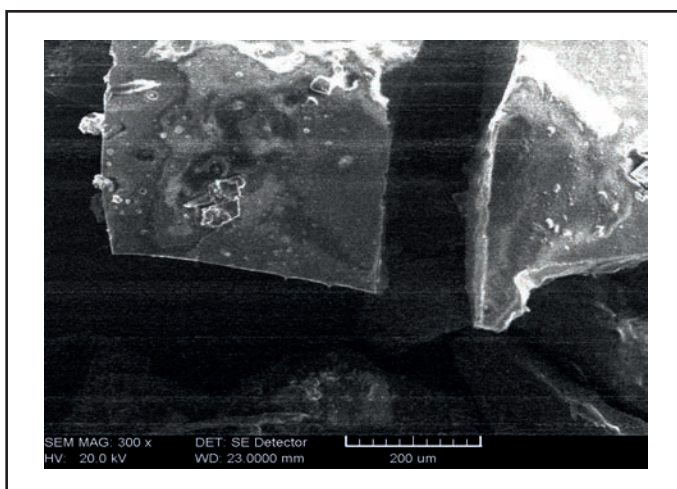
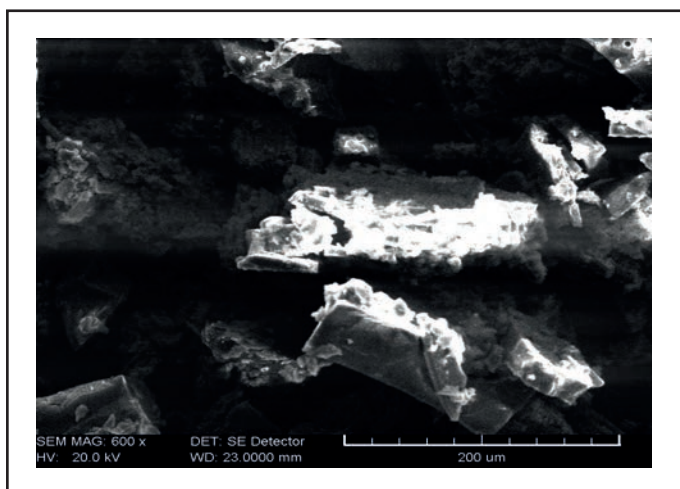


Fig. 6. Muestras de asfaltenos precipitados en Pina: a) Pina (hexano); b) Pina (pentano)

En la tabla 1 se presenta la composición química de los asfaltenos extraídos de los crudos Seboruco, Cabañas, Santa Cruz y Pina.

DISCUSIÓN

En las figuras 4a), 5a), 6a) y 7a), se muestran la morfología de los sólidos correspondientes a los asfaltenos precipitados con n-hexano; se observan sólidos compuestos por escamas superpuestas que se enlazan formando aglomerados.

En las figuras 4b), 5b), 6b) y 7b) se exponen la morfología de los asfaltenos precipitados a partir del n-pentano, se observan sólidos de mayor porosidad en comparación con el obtenido al emplear n-hexano, tal comportamiento se atribuye a los espacios libres que dejaron las resinas cuando se cambió el agente precipitante.

En la tabla 1 se puede observar que la composición química de los asfaltenos extraídos varió cuando se cambió el agente precipitante utilizando el mismo crudo, lo cual se atribuye a que la estructura que precipita es diferente. Con n-pentano se obtienen asfaltenos de mayor estructura y por tanto mayor reactividad química que con n-hexano.

La comparación de los resultados obtenidos con los reportados en la literatura sobre estudios realizados a diferentes crudos de otros países es similar, con lo que se demuestra que el cambio de agente precipitante influye en la morfología de los asfaltenos.

CONCLUSIONES

Se comprobó que al variar el agente precipitante la morfología de los asfaltenos se hace diferente, esto se atribuye a que cambió el mecanismo de floculación de los mismos.

Los precipitados con n-hexano son sólidos compuestos por escamas superpuestas que se enlazan formando aglomerados, mientras que los obtenidos con n-pentano son sólidos de mayor porosidad y mayor reactividad química.

Se evidenció que la constitución de los asfaltenos varía en función del agente precipitante que se utilice esto ocurre tanto en los crudos cubanos como los reportados en la literatura consultada.

Tabla 1

Composición Química de los asfaltenos extraídos con n-hexano y n-pentano

Crudos	Agente Precipitante	Porcentaje en peso								
		C	O	Na	Si	S	Cl	K	Ca	Total
Seboruco	Hexano	67,06	17,59	-	7,17	8,17	-	-	-	100
	Pentano	89,83	-	-	0,29	9,88	-	-	-	100
Cabaña	Hexano	70,67	16,55	0,81	4,55	5,69	1,17	0,56	-	100
	Pentano	76,16	10,48	-	1,92	9,94	-	0,84	0,67	100
Santa Cruz	Hexano	74,97	6,45	5,98	0,33	5,99	6,28	-	-	100
	Pentano	82,86	5,17	2,58	0,33	6,81	2,25	-	-	100
Pina	Hexano	63,14	18,40	-	15,09	2,57	0,81	-	-	100

REFERENCIAS

1. Estudios y Servicios Petroleros (GPA). "Composición y propiedades de los asfaltenos". SRL Remedios 2715 C1406HCC, Buenos Aires, Nota Técnica, núm. 30, 2011, 8 pp.
2. CROTTI, I.; LABAYEN, J.; ILLIANO, S. "Los asfaltenos y el medio poroso" vol. 2. núm 5. pp. 19-25, nov., 2011.
3. Estudios y Servicios Petroleros G.P.A. "Los Asfaltenos, qué son y cuáles son sus propiedades más importantes". SRL Remedios 2715 C1406HCC, Buenos Aires, Nota Técnica, núm. 39, 2011, 5 pp.
4. DELGADO, José Gregorio. "Asfaltenos, composición, agregación y precipitación". Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos. Cuaderno FIRP S369-A. Modulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, 2009, 35 pp.
5. ALAYÓN, Mario. "Asfaltenos, ocurrencia y floculación. Plan piloto de especialidades químicas". Cuaderno FIRP S369-PP Modulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, 2004, 18 pp.
6. CENTENO, Guillermo; TREJO, Fernando; ANCHEYTA, Jorge; ANTON, Carlos. "Precipitación de asfaltenos del crudo maya en un sistema a presión". *Revista Sociedad Química de México*. 2004, vol. 48, pp. 179-188
7. ORTEGA, N.; BORGES, B.; URBINA DE NAVARRO, C.; CONDE, M. "Estudio morfológico de asfaltenos venezolanos extraídos del crudo Zuata y Morichal". *Acta Microscópica*, 2009, vol. 16, núm. 1-2, pp. 286-287.

AUTORES

Doramis Vega Torres

Licenciada en Química, Laboratorio de Física de Yacimientos del CEINPET, La Habana, Cuba. Miembro de la Sociedad Cubana de Química (SCQ) y de la Sociedad Cubana de Geología (SCG)

Yaimara Sulroca González

Licenciada en Química, Laboratorio de Física de Yacimientos del CEINPET, La Habana, Cuba. Miembro de la Sociedad Cubana de Química (SCQ)

Comparative Morphological Study of Asphaltenes in Cuban Crude Using N-Pentane and N-Hexane as Precipitating Agent

Abstract

The components of petroleum are grouped into four organic classes such as: Saturated, Aromatic, Resins and Asphaltenes. Asphaltenes are compounds with a complex structure and high molecular weight, made up by carbon rings linked to alkyl chains and cycloalkanes in addition to heterocyclic compounds with Nitrogen, Sulphur, and Oxygen. Their precipitation of compounds is associated with process of production, transportation and refining of crude oil. Recent studies have proved that asphaltene precipitates vary depending on the precipitating agent used. The research objective in this study is developing a comparative morphological evaluation to asphaltene samples in crude oils from Seboruco, Santa Cruz, Cabaña and Pina. The asphaltene precipitations were obtained employed ASTM D-6560-00, using n-pentane and n-hexane as precipitation agents. It was characterized through the use of a Scanning Electron Microscope using 20 KV acceleration. Solids made up by overlapping flakes linked to form agglomerates were obtained with n-hexane and solids with a higher porosity were obtained with n-pentane. Such behavior is attributed to the occupied spaces where resins were initially. The quantity of precipitate that was obtained with n-pentane is higher than the one obtained with the use of n-hexane.

Key words: asphaltenes, n-pentane, n-hexane