

Investigación

Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión

Guillermo Centeno,^{1,2} Fernando Trejo,^{1,3} Jorge Ancheyta,^{1,*} Antonio Carlos¹

¹ Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, México, D. F. 07730. Fax: (55) 9175-8429, E-mail: jancheyt@imp.mx

² Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Juventino Rosas y Jesús Urueta, Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tamps., 89440 México

³ Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, México D.F., 04510

Recibido el 12 de abril del 2004; aceptado el 16 de julio del 2004

Resumen. En este trabajo se presentan los resultados experimentales del efecto de la presión y la temperatura en la precipitación de asfaltenos del crudo Maya. Los experimentos se realizaron en un reactor Parr en una atmósfera de nitrógeno empleando *n*-heptano como disolvente. La presión se estudió en el intervalo de 15 a 25 kg/cm² y la temperatura en el intervalo 40 a 100°C, manteniendo una relación volumétrica disolvente/crudo de 5 a 1. También se efectuaron pruebas con el método tradicional ASTM D-3279 que opera a presión atmosférica, en el cual se varió el tiempo de reflujo hasta 10 h. Al comparar la cantidad y la calidad de los asfaltenos se encontró similitud entre los obtenidos a presión atmosférica y a 25 kg/cm² y 60°C.

Palabras clave: Asfaltenos, precipitación, crudo Maya.

Abstract. In this work experimental results of the effect of pressure and temperature on asphaltene precipitation of Maya crude are reported. The experiments were done in a Parr reactor in a nitrogen atmosphere using *n*-heptane as solvent. The pressure was studied in the range of 15 to 25 kg/cm² and the temperature between 40 and 100°C, keeping a solvent/crude volumetric ratio of 5 to 1. Additionally, some tests with the traditional ASTM D-3279 method were carried out, which operates at atmospheric pressure. In this method the reflux time was varied up to 10 h. When comparing the amount and quality of asphaltenes it was found similarity with those obtained at atmospheric pressure and at 25 kg/cm² y 60°C.

Key words: Asphaltenes, Maya crude, precipitation.

Introducción

Los asfaltenos son materiales sólidos de apariencia fina como polvo, su color va desde el negro hasta el café oscuro, y se obtienen a partir del petróleo crudo, residuos del petróleo o materiales bituminosos, empleando disolventes parafínicos de bajo peso molecular como el *n*-pentano y el *n*-heptano; son solubles en tolueno y otros solventes aromáticos, como disulfuro de carbono y cloroformo (u otros solventes de hidrocarburos clorados), no tienen un punto de fusión definido y usualmente espuman y expanden cuando se calientan para dejar residuos carbonaceos. Los asfaltenos comúnmente tienen un peso molecular aparente alto, que va desde 1000 hasta 20000 y un punto de ebullición por arriba de 540°C. Esta variación en el peso molecular pone de manifiesto la existencia del fenómeno de asociación intermolecular en los asfaltenos, puesto que se sabe que dicha asociación da como resultado valores altos en el peso molecular [1].

La unidad estructural de los asfaltenos es una lámina formada por anillos poliaromáticos y compuestos heterocíclicos. La molécula de asfalto está formada por varias láminas paralelas que se mantienen juntas por fuerzas fisicoquímicas. Se ha sugerido que las moléculas de los asfaltenos en solución están asociadas en partículas, las cuales en su movimiento pueden formar agregados más grandes llamados micelas [1].

La definición clásica de los asfaltenos se basa en su solubilidad, de tal forma que la fracción del petróleo insoluble en *n*-heptano o *n*-pentano pero soluble en tolueno se conoce como asfaltenos. Aquí cabe mencionar que la tendencia es

definirlos con base únicamente en la solubilidad en *n*-heptano, aunque esta definición se ha ampliado para incluir aspectos de estructura química y análisis elemental, así como en su procedencia.

Speight y Long [1,2] proponen una definición de los asfaltenos mediante modelos semejantes para la separación del petróleo en diferentes fracciones como se observa en la Figura 1.

Los asfaltenos se consideran como los componentes de menor valor de un aceite crudo, ya que causan un marcado aumento de su viscosidad, haciéndolo difícil de transportar y de procesar. La mayor cantidad de heteroátomos (S, N, O, etc.) se concentra en los asfaltenos, y se ha reportado que más del 90% de los metales presentes en los aceites crudos se encuentran en la fracción asfáltica [3].

En diversos estudios se ha encontrado que los asfaltenos son los principales componentes en diferentes aceites crudos [3,4], y debido a su característica de ser no refinables, son motivadores de diversos problemas en su manejo, tales como taponamiento en equipos, deposición en líneas, reducción de la producción de productos destilables en la refinación del aceite crudo debido a su alta resistencia a la desintegración, iniciadores y/o motivadores de formación de coque en los procesos catalíticos ocasionando una desactivación importante en los catalizadores, etc. [5].

Adicionalmente, debido a la presencia de metales pesados, los asfaltenos son difíciles de biodegradar, haciéndolos los compuestos más indeseables desde el punto de vista de tratamiento de desperdicios del petróleo. Por estas razones los asfaltenos son posiblemente los materiales más estudiados y

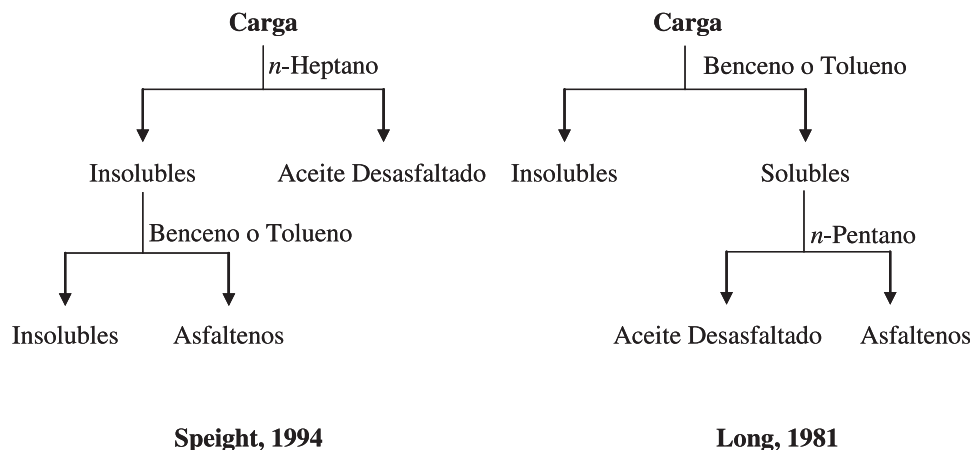


Fig. 1. Representación simplificada de la separación de asfaltenos [1, 2].

menos entendidos en la industria del petróleo. Todo lo relacionado a los asfaltenos parece inconcluso y complejo. Sin embargo, tales desventajas en la producción y procesamiento del petróleo crudo y de sus fracciones, han hecho de los asfaltenos uno de los materiales más importantes en proyectos de investigación para encontrar alternativas de cómo eliminar o disminuir estos compuestos de los aceites crudos antes de que entren al proceso de refinación. Adicionalmente, debido a la tendencia de producir y refinar crudos cada vez más pesados el estudio de los asfaltenos se ha incrementado durante los últimos años [6]. Es por esto que es indispensable seguir realizando investigaciones fundamentales sobre asfaltenos.

La manera tradicional de obtener los asfaltenos es mediante el método ASTM D-3279 [7], en el cual se emplea *n*-heptano como disolvente en un equipo de vidrio a presión atmosférica. Según este método se deben cargar al equipo 1 g de muestra por 100 mL de *n*-heptano y después de 20 min de reflujo se obtienen aproximadamente 0.12 g de asfaltenos para el caso del crudo pesado Maya. La principal desventaja de este método es la cantidad de muestra obtenida, ya que para realizar una caracterización más profunda de los asfaltenos, se requiere realizar la precipitación varias veces, lo cual implica mayor tiempo de experimentación. Adicionalmente, en este método tradicional el tiempo de reflujo es muy bajo (20 min), ya que se han reportado tiempos de hasta 8 horas para obtener la máxima concentración de asfaltenos.

Con el propósito de conocer el efecto que tienen las condiciones de operación como la presión y la temperatura en la precipitación de asfaltenos, y con el fin de disponer de un procedimiento experimental para obtener mayor cantidad de muestra en el menor tiempo, en este trabajo se realizaron diversas pruebas experimentales en un reactor intermitente tipo Parr, en donde se empleó como carga crudo pesado Maya y como disolvente para la precipitación de los asfaltenos se utilizó *n*-heptano. También se efectuaron pruebas basadas en el método tradicional ASTM-3279 [7] el cual opera a presión atmosférica.

Factores que afectan la precipitación de los asfaltenos

El contenido y la composición de los asfaltenos depende principalmente de las siguientes variables: tipo de disolvente, relación disolvente/carga, tiempo de contacto, temperatura, presión y la naturaleza del aceite crudo [5,8].

En la literatura existen reportados varios métodos para la precipitación de los asfaltenos, en los cuales se manejan valores diferentes de las variables anteriores. En la Tabla 1 se resumen estos métodos y se menciona de manera general el procedimiento experimental que utilizan.

A continuación se presenta una breve descripción del efecto de cada variable en la precipitación de asfaltenos y las recomendaciones sobre los valores óptimos.

a) Tipo de disolvente

La separación de los asfaltenos puede realizarse convenientemente por medio de hidrocarburos parafínicos de bajo peso molecular. La variación en el tipo de disolvente puede causar cambios significativos en la precipitación y caracterización de asfaltenos. La capacidad del disolvente para precipitar asfaltenos se incrementa en el siguiente orden:

olefina terminal < *n*-parafina < iso-parafina

Para explicar esta diferencia es necesario considerar el poder solvatante del disolvente, que para el caso de los disolventes parafínicos éstos tienden a autoasociarse disminuyendo así su poder de solvatación; lo contrario sucede con los disolventes aromáticos que no se asocian [1].

Otro punto importante es que la concentración de los asfaltenos se ve afectada por el número de carbonos del disolvente. De acuerdo con esto, conforme el número de carbonos se incrementa en la *n*-parafina, la concentración de asfaltenos que se obtiene tiende a ser menor. En la Figura 2 se puede

Tabla 1. Métodos estándar para la precipitación de asfaltenos [5]

Método	Agente precipitante	Calentamiento	Vol. precipitante/ gramo de muestra	Metodología
ASTM D-893	<i>n</i> -pentano grado comercial	65±5°C. Filtrar los sólidos suspendidos usando 150 mL de pentano a temperatura ambiente	10	Centrifugar a 600-700 rpm durante 20 min. Decantar hasta que queden sólo 3 mL de solución en el tubo de centrifuga. Volver a centrifugar en las mismas condiciones. Secar a 105±°C durante 30 min.
ASTM D-2006	<i>n</i> -pentano grado comercial	No requiere de calentamiento	50	Dejar en reposo durante 15 h. Filtrar. Enjuagar 3 veces con 10 mL cada una.
Syncrude	<i>n</i> -pentano grado analítico, benceno grado comercial	Calentar para disolver si es necesario	1 mL benceno, 40 mL nC ₅	Disolver en benceno. Calentar si es necesario. Adicionar <i>n</i> -pentano y agitar 5 min. Reposar por 2 horas. Filtrar a vacío. Enjuagar el matraz donde se hizo la prueba. Secar a 105°C.
ASTM D-2007	<i>n</i> -pentano grado comercial	Requiere calentamiento para disolverse	10	Adicionar <i>n</i> -pentano y agitar bien. Calentar unos pocos segundos hasta disolución. Reposar 30 min. Enjuagar con 10-20 mL de <i>n</i> -pentano.
IP 143-77	<i>n</i> -heptano, tolueno	Requiere reflujo	100	Adicionar <i>n</i> -heptano y refluja durante 1 h. Enfriar durante 1.5-2.5 h. en la oscuridad. Filtrar sobre papel Whatman no. 42. Enjuagar el papel filtro con <i>n</i> -heptano caliente durante 1 h. Refluja con 30-60 mL de tolueno hasta que los sólidos obtenidos sean disueltos completamente. Evaporar el tolueno en un baño de agua. Secar a 100-110°C durante 30 min.
ASTM D-3279	<i>n</i> -heptano con pureza mayor al 99%	Requiere reflujo	100	Adicionar <i>n</i> -heptano y refluja durante 15-20 min. Enfriar durante 1 h. Filtrar a vacío. Enjuagar 3 veces con 10 mL cada una. Secar a 107°C durante 15 min.

observar una comparación entre el %peso de insolubles obtenido con diferentes disolventes. Se puede apreciar que la cantidad de asfaltenos precipitados con *n*-C₅ es más del doble que la obtenida con *n*-C₇ [9]. La forma de la curva se debe al incremento del poder solvatante de los *n*-alcanos con el aumento del número de carbonos.

Pero no sólo se ve afectada la concentración, sino también las propiedades de los asfaltenos. Si se usa *n*-heptano los asfaltenos son de alto peso molecular y mayor polaridad, en tanto que con *n*-pentano son menos polares y de peso molecular más bajo, aunque con *n*-pentano se precipita una mayor cantidad que con *n*-heptano [8]. Con respecto al disolvente

usado se ha optado por usar *n*-heptano debido a que la precipitación es fácil de lograr y la repetibilidad experimental es mejor [10].

b) Relación disolvente/carga

Speight y Moschopedis [11] recomiendan que la relación disolvente/carga para la precipitación de los asfaltenos a nivel experimental con hidrocarburos ligeros sea de 40:1. Esto también se ha reportado por otros autores, aunque sugieren que para obtener realmente las máximas concentraciones de asfaltenos, se deben emplear relaciones de 60:1 [11,12] (Figura 3).

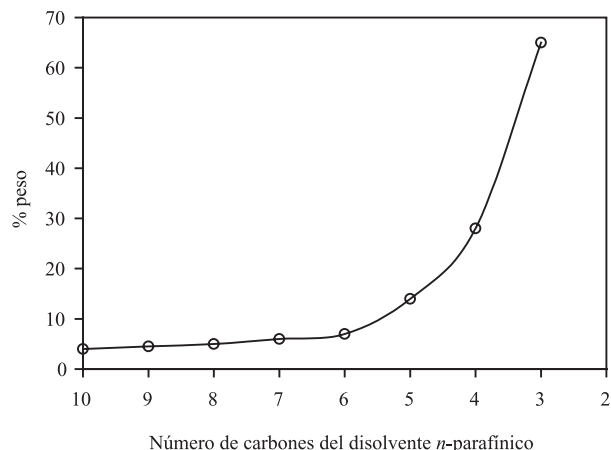


Fig. 2. Efecto del número de carbonos del disolvente sobre los insolubles para el residuo atmosférico del aceite crudo Árabe Ligero [9]. (Relación disolvente/carga: 100/1).

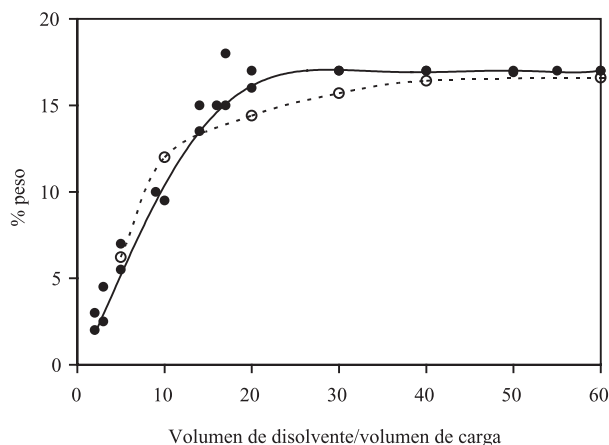


Fig. 3. Variación en el contenido de asfaltenos con respecto a la cantidad de disolvente usado [11,12]. (—) Bitumen Athabasca, disolvente *n*-C₅, temperatura ambiente, (----) Crudo Maya, disolvente mezcla de pentanos, temperatura ambiente.

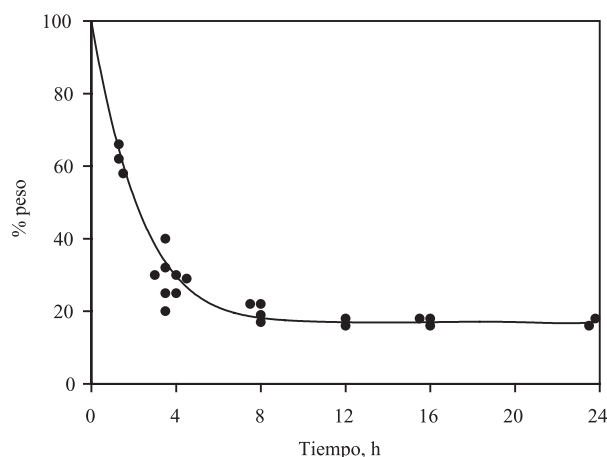


Fig. 4. Contenido de asfaltenos en función del tiempo de contacto [1].

c) Tiempo de contacto

Algunos autores reportan tiempos de contacto de 8 horas para obtener rendimientos estables de asfaltenos [1], sin embargo se sabe que para asegurar resultados reproducibles los tiempos de contacto deben ser mayores (Figura 4).

d) Temperatura

Lhioreau y col [13] trabajaron con *n*-pentano, *n*-hexano y *n*-heptano encontrando que con el incremento de temperatura la cantidad de asfaltenos precipitada aumentaba, para los casos de *n*-hexano y *n*-pentano, en tanto que usando *n*-heptano había una disminución en el porcentaje de asfaltenos precipitados. La solubilidad de los asfaltenos del aceite ligero Kirkuk se incrementó con el aumento de la temperatura, y para los asfaltenos del aceite pesado Qaiyarah se observó un aumento de la solubilidad seguido por una reducción arriba de 23°C usando *n*-C₅, *n*-C₆ y *n*-C₇ [14]. Rogacheva y col [15] reportaron un incremento en la solubilidad seguido de una disminución a altas temperaturas para tres tipos de asfaltenos.

Speight [16] ha demostrado que la solubilidad de los asfaltenos se reduce a altas temperaturas, ya que se logra que la tensión superficial del agente precipitante disminuya y con ello su poder de solvatación hacia las moléculas de asfalto, por lo cual éstas precipitan. Hotier y Robin [17] también presentaron resultados similares.

Andersen [8] estudió el efecto de la temperatura sobre la precipitación de los asfaltenos de un residuo de Kuwait usando diferentes disolventes paraafínicos, *n*-C₅ a *n*-C₈, a temperaturas desde 4°C hasta la temperatura de reflujo del agente precipitante y encontró que para todos los solventes usados, la cantidad máxima precipitada de asfaltenos se obtenía a aproximadamente 25°C. Cuando la temperatura sube de 4 a 25°C la viscosidad del medio disminuye, lo que conduce a la asociación de moléculas de asfaltenos. Aumentando la temperatura por arriba de los 25°C comienzan a romperse los enlaces que mantienen unidos a los agregados de asfaltenos y la solubilidad se incrementa (Figura 5).

Andersen [18] también obtuvo asfaltenos a partir de los aceites crudos Kuwait y Boscan usando *n*-heptano y trabajando en un intervalo de temperaturas de -2 a 80°C. Los resultados mostraron una disminución en el contenido de asfaltenos con el incremento de la temperatura, lo cual también se presenta en la Figura 5.

Feng y col [19] realizaron estudios sobre el efecto de la temperatura en la precipitación de asfaltenos en un aceite crudo chino. Trabajaron en el intervalo de 20 a 65°C usando como disolventes pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano y dodecano. En todos los casos, se observó que el contenido de asfaltenos disminuyó ligeramente (de 6.12 a 4.12 % peso) con el aumento de temperatura.

Para muchos sistemas y moléculas se espera un incremento de la solubilidad cuando se aumenta la temperatura si no existen en el sistema interacciones como enlaces por puente de hidrógeno.

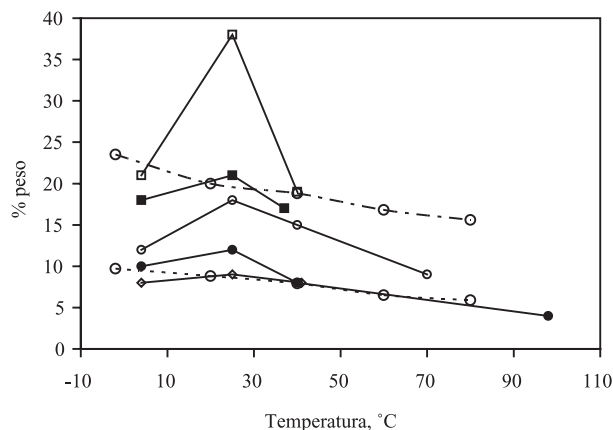


Fig. 5. Contenido de asfaltenos en un residuo de Kuwait (—) y crudo Kuwait (----) y crudo Boscan (- - -) como función de la temperatura con distintos solventes [8,18] (■) *n*-pentano, (○) *n*-hexano, (●) *n*-heptano, (△) *n*-octano, () acetato de etilo.

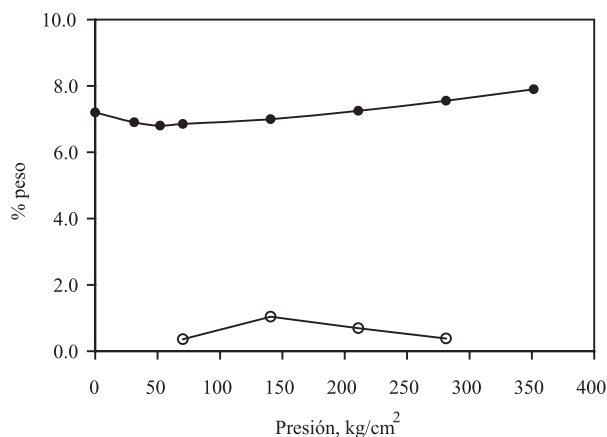


Fig. 6. Efecto de la presión en el contenido de asfaltenos para diferentes hidrocarburos [21,22]. (●) Crudo pesado 1, (○) Crudo pesado 2.

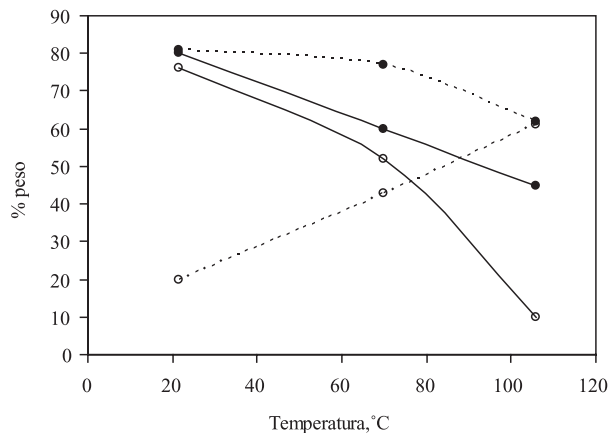


Fig. 7. Efecto de la presión y la temperatura en el contenido de asfaltenos [23]. (●) $P=1 \text{ kg/cm}^2$, (○) $P=517 \text{ kg/cm}^2$, (—) Mezcla pentano-tetralina, (----) Mezcla decano-tetralina.

e) Presión

Pasadakis y col [20] estudiaron el efecto de la presión en la concentración de los asfaltenos disueltos en un aceite pesado, encontrando que la cantidad de asfaltenos en el crudo disminuye a medida que la presión cae desde la presión de pozo a la presión de punto de burbuja, y posteriormente se incrementa conforme la presión disminuye aún más. Estos investigadores explican esta tendencia como un resultado del incremento del peso molecular del fluido con la disminución de la presión (Figura 6).

Hirschberg y col [21] reportaron que la solubilidad de los asfaltenos de un crudo del Mar del Norte se incrementó con el aumento de la presión hasta el punto de burbuja y por arriba de este punto se observó una disminución en la solubilidad.

Burke y col [22] encontraron un máximo en la cantidad de asfaltenos precipitados para un crudo variando la presión, lo que muestra una tendencia opuesta a la obtenida por Pasadakis y col [20].

Bilheimer y col [23] estudiaron el efecto de la presión y la temperatura sobre la precipitación de asfaltenos a partir de mezclas de tetralina con alcanos, y encontraron que tanto la solubilidad en pentano como en decano se incrementó con la presión, aunque la temperatura presentó un cambio más notorio. Para pentano la solubilidad de los asfaltenos aumentó con la temperatura en las dos presiones investigadas, mientras que con decano las curvas mostraron pendientes opuestas (Figura 7).

f) Naturaleza del aceite crudo

El origen del aceite crudo, la profundidad a la que se extrae y su gravedad API son factores que determinan la cantidad de asfaltenos obtenidos del mismo [11]. En la Figura 8 se presentan los contenidos de asfaltenos de diferentes crudos, en donde se puede apreciar lo anterior.

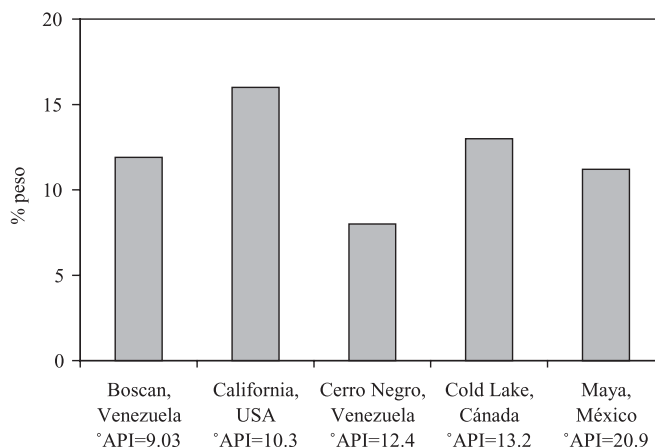


Fig. 8. Contenido de asfaltenos en diferentes aceites crudos [3,4].

Parte Experimental

Materias primas

Se utilizó el crudo pesado Maya para la obtención de los asfaltenos, cuyas principales propiedades físicas y químicas se presentan en la Tabla 2. De esta tabla se observa que dicho crudo contiene cantidades importantes de contaminantes como azufre, nitrógeno, metales (Níquel y Vanadio).

El reactivo químico empleado para la precipitación de los asfaltenos fue el *n*-heptano grado HPLC (J.T. Baker).

Equipo experimental

Para el desarrollo experimental de este trabajo, se emplearon los equipos que se describen a continuación:

a) Precipitación de asfaltenos a presión

Se empleó un reactor batch marca Parr con una capacidad de 2000 mL (Figura 9). Este equipo cuenta con un sistema de agitación, control de temperatura, desfogue de gases y del producto líquido, control de presión, enfriamiento con aire y un sistema de drenado para la obtención de los asfaltenos.

Se utilizó una relación disolvente/crudo Maya de 5:1 en volumen. Se emplearon 50 g de crudo Maya y 270 mL de *n*-heptano.

Tanto el crudo Maya como el *n*-heptano se vaciaron en el vaso del reactor, y una vez ajustada la temperatura, se procedió a inyectar gas nitrógeno hasta alcanzar la presión de operación y se inició la agitación por un periodo de 30 min. Después de este tiempo se suspendió la agitación y se mantuvo el reactor en reposo durante 30 min. Enseguida, se procedió a depresionar el sistema.

Tabla 2. Propiedades del crudo Maya

Peso específico 20/4°C	0.9220
Gravedad API	21.51
Análisis elemental, %peso	
Carbono	83.96
Hidrógeno	11.80
Oxígeno	0.34
Azufre	3.51
Nitrógeno	0.36
Metales, ppm	
Níquel	53
Vanadio	292

El reactor Parr se trabajó a las presiones de 15 y 25 kg/cm² en un intervalo de temperaturas de 40-100°C con agitación constante por 30 min y un tiempo de reposo de 30 min.

Como resultado de la experimentación, se obtiene el producto principal que son los asfaltenos precipitados y un subproducto que contiene gases, aceites y resinas. Dentro del subproducto obtenido por el domo del reactor, se arrastra una pequeña cantidad de asfaltenos en forma de finos, los cuales junto con el producto principal se deben filtrar y cuantificar. En esta etapa se empleó un papel filtro tipo Whatman 934 AH No. 1827-110 y 1.5 µm de tamaño de poro.

Finalmente los asfaltenos se enjuagaron con *n*-C₇ hasta que el líquido obtenido en la filtración fuera incoloro.

b) Precipitación de asfaltenos a presión atmosférica

Se utilizó el método estandarizado ASTM D-3279 [7], en el cual se varió el tiempo de reflujo con el fin de conocer su efecto sobre el contenido de asfaltenos.

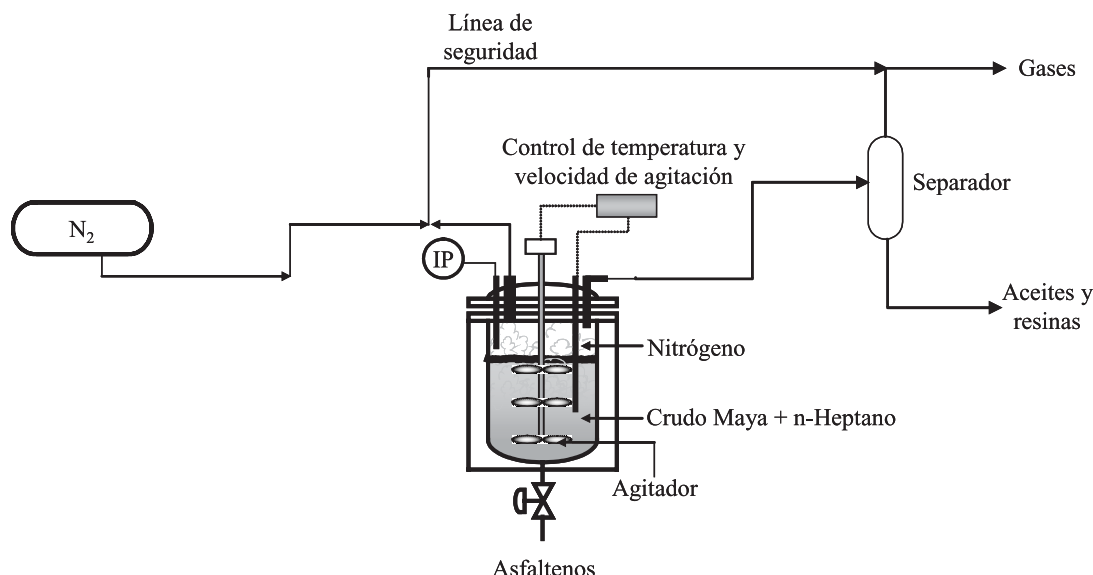


Fig. 9. Equipo experimental para la precipitación de asfaltenos a presión.

La relación *n*-heptano/crudo Maya que se empleó fue de 60/1, es decir 60 volúmenes de disolvente por cada gramo de hidrocarburo. Se usaron 5 g de crudo Maya y 300 mL de *n*-heptano.

Tanto el calentamiento como la agitación se mantuvieron de forma suave al inicio y se incrementaron poco a poco hasta alcanzar las condiciones de reflujo y obtener un goteo constante de 2 a 3 gotas por segundo aproximadamente. Los tiempos de reflujo empleados para esta prueba fueron desde 20 min hasta 10 h.

Al término del tiempo de reflujo en cada experimento, la muestra se dejó reposar durante 60 min para posteriormente filtrarla.

En la Figura 10 se muestra el equipo empleado para la precipitación de asfaltenos en el sistema a presión atmosférica y el método de filtración también recomendado por el método ASTM D-3279. Este equipo de filtración también fue el que se empleó para los productos del reactor Parr.

Antes de iniciar con la filtración, el crisol Gooch completamente limpio junto con el papel filtro Whatman se sometieron a un secado en una mufla a una temperatura de 107°C por espacio de 15 min. Posteriormente se mantuvieron por 20 min en un desecador. Finalmente se realizó la filtración.

Al terminar la filtración se procedió al secado de los asfaltenos, por lo que el crisol Gooch se colocó en una mufla

durante 15 min a una temperatura de 107°C para evaporar el disolvente. Después de este tiempo el crisol Gooch se pasó al desecador y se mantuvo durante 20 min.

c) Análisis elemental y contenido de metales

Con la técnica de análisis elemental es posible cuantificar el porcentaje en peso de los elementos que constituyen la molécula de asfaltenos como son C, H, O, N y S, la cual se realizó en un equipo Perkin Elmer modelo Series II CHNS-O Analyzer 2400.

Para llevar a cabo este análisis, se pesan entre 2 y 3 mg de asfaltenos en una balanza analítica de alta sensibilidad, los cuales se colocan en un recipiente de estaño especialmente elaborado para evitar interferencias en la determinación. Una vez preparada la muestra, ésta se alimenta automáticamente al equipo, el cual consta principalmente de dos tubos donde la muestra se calcina hasta su descomposición final, en el tubo de combustión el C, el H, el S y el N generan gases tales como CO₂, H₂O, SO₂, NO, NO₂ y N₂ como resultado de la reacción de oxidación. El tubo de combustión se rellena con óxido de cobre y la reacción se efectúa a 975°C.

Los gases generados pasan al tubo de reducción, donde los óxidos de nitrógeno se reducen a N₂ a una temperatura de 500°C. Finalmente, los gases pasan por un detector de conductividad térmica para cuantificarlos como porcentaje en peso de C, H, S y N. El contenido de oxígeno se determinó como la diferencia a 100%.

El contenido de metales (níquel y vanadio) se determinó mediante la espectrometría de absorción atómica en un equipo modelo Perkin Elmer 5000. En esta técnica los asfaltenos se someten a una temperatura de 550°C para eliminar la posible materia orgánica contenida en la muestra, posteriormente se realiza la recuperación de los metales por medio de una digestión con agua regia (HCl/HNO₃) hasta la disolución total de la muestra para filtrarla y finalmente analizar los asfaltenos en un espectrofotómetro.

Resultados y discusión

Contenido de asfaltenos en el sistema a presión

El efecto de la presión y la temperatura en el contenido de asfaltenos se presenta en la Figura 11, en donde se observa que la concentración de asfaltenos tiende a disminuir conforme se incrementa la temperatura de 40 a 80°C e incrementa ligeramente a 100°C. A menor presión se obtiene mayor precipitación de asfaltenos. Este comportamiento es similar al reportado por Feng [19] y Andersen [18], quienes efectuaron experimentos en intervalos de 20 a 65°C y de -2 a 80°C, respectivamente.

Para ambas presiones a una temperatura de 100°C el contenido de asfaltenos aumentó ligeramente, lo cual puede deberse a que a esta temperatura la tensión superficial del agente precipitante es suficientemente baja para reducir el

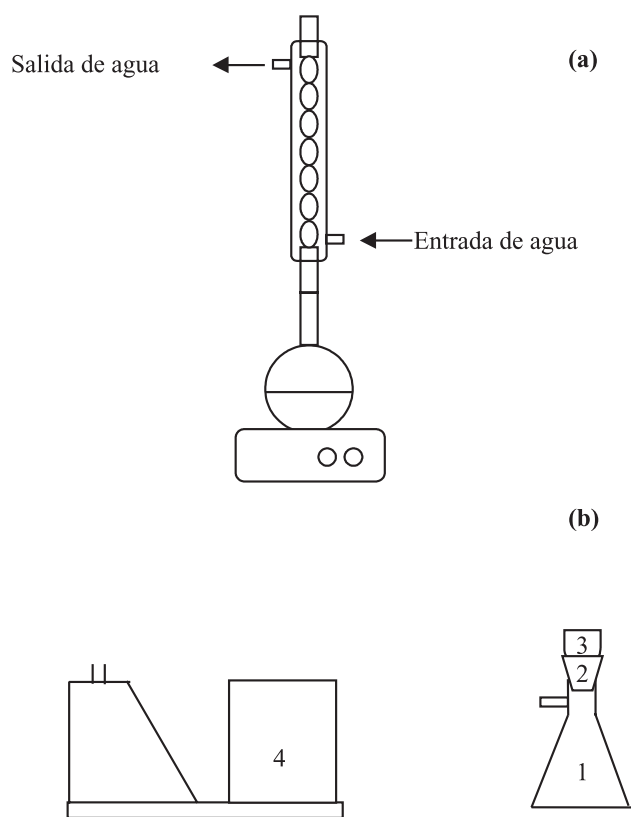


Fig. 10. Equipo empleado para la (a) precipitación y (b) filtración de asfaltenos. (1) Matraz Kitasato, (2) Adaptador de hule, (3) Crisol Gooch, (4) Bomba de vacío.

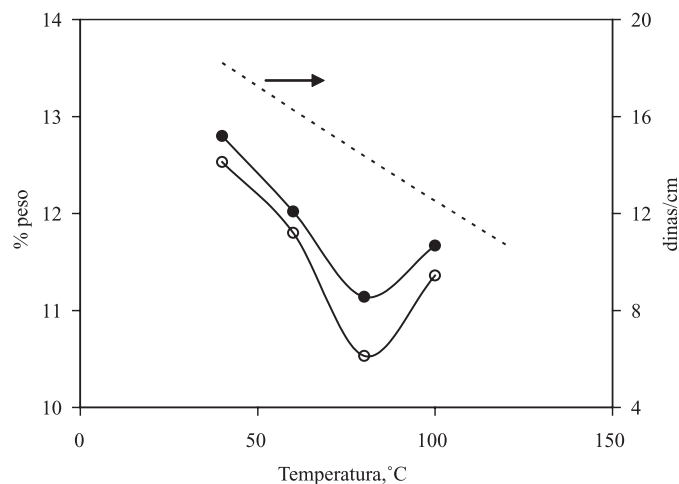


Fig. 11. Efecto de la temperatura y de la presión en el contenido de asfaltenos (—) y en la tensión superficial (----) del disolvente. (●) $P = 15 \text{ kg/cm}^2$, (○) $P = 25 \text{ kg/cm}^2$

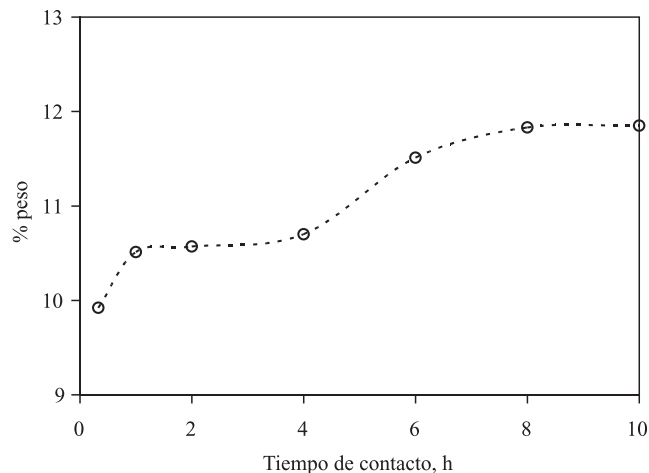


Fig. 12. Concentración de asfaltenos en función del tiempo de contacto.

poder de solvatación hacia las moléculas de los asfaltenos [8,16]. La tensión superficial del *n*-heptano en función de la temperatura también se muestra en la Figura 11.

Se observó también que el efecto de la presión es mínimo durante la precipitación de asfaltenos al pasar de 15 a 25 kg/cm^2 , lo cual coincide con lo mostrado en la literatura [21].

Contenido de asfaltenos en el sistema a presión atmosférica

El método estándar ASTM-D-3279 [7] recomienda un tiempo de contacto entre el crudo y el *n*-heptano de veinte minutos bajo condiciones de reflujo. Sin embargo, se sabe que si se aumenta el tiempo de contacto se obtendrán concentraciones mayores de asfaltenos. Para verificar este hecho se hicieron pruebas variando el tiempo de contacto y los resultados se muestran en la Figura 12.

Se observó que a partir de las 8 horas de reflujo la cantidad de asfaltenos es prácticamente constante en un valor de 11.85 % peso.

Al permitir tiempos de contacto largos no sólo se logra obtener una cantidad máxima de asfaltenos, sino que también se asegura que se remuevan las resinas adsorbidas sobre estos [1].

La cantidad máxima de asfaltenos obtenida con 10 horas de reflujo en el sistema a presión atmosférica (11.85 % peso) es comparable a la encontrada en el sistema a presión a las condiciones de 25 kg/cm^2 y 60 °C (11.80 % peso).

Caracterización de asfaltenos

Los resultados del análisis elemental de los asfaltenos obtenidos en el sistema a presión se presentan en la Tabla 3. Se

Tabla 3. Composición química de los asfaltenos obtenidos en el sistema a presión

Presión kg/cm^2	Temperatura °C	C % peso	H % peso	N % peso	S % peso
25.0	40	82.31	7.78	1.6	7.51
	60	82.25	7.65	1.65	7.86
	80	82.17	7.48	1.6	8.32
	100	81.71	7.42	1.57	8.05
15.0	40	82.41	7.72	1.66	8.13
	60	82.33	7.55	1.73	7.85
	80	82.26	7.45	1.63	8.18
	100	82.00	7.41	1.65	8.15

puede ver que al aumentar la temperatura de 40 a 100°C para ambas presiones, los contenidos de carbono y de hidrógeno disminuyen, en consecuencia la relación atómica H/C decrece, por lo que el producto asfáltico obtenido presenta un mayor grado de aromaticidad a mayor temperatura (Figura 13). Esto se debe probablemente a que existe un rompimiento de cadenas alifáticas externas al incrementarse la temperatura, sin modificarse el esqueleto estructural de la molécula del asfalto en forma importante.

El análisis elemental de los asfaltenos precipitados en el sistema a presión atmosférica se muestra en la Tabla 4. Es claro que al aumentar el tiempo de reflujo no es sólo el contenido de asfaltenos el que cambia, como se presentó en la Figura 12, sino también la composición de los mismos. De 20 minutos a 10 h de reflujo, la relación H/C disminuyó de 1.1213 a 1.1174, lo cual confirma que a medida que aumenta el tiempo de reflujo, las resinas adheridas a la molécula de asfalto se remueven y dichos asfaltenos son más puros y en consecuencia su aromaticidad se incrementa.

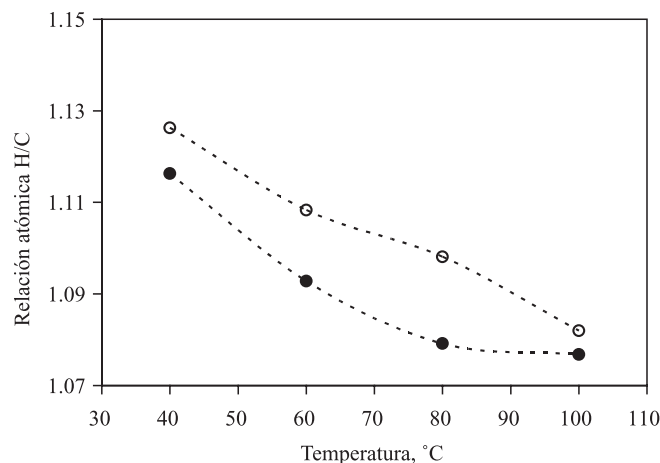


Fig. 13. Relación H/C de los asfaltenos obtenidos en el sistema a presión. (●) P=15 kg/cm², (○) P=25 kg/cm².

Tabla 4. Análisis elemental de los asfaltenos obtenidos en el sistema a presión atmosférica

Tiempo, h	C % peso	H % peso	N % peso	S % peso	Relación H/C
0.33	82.51	7.71	1.52	7.77	1.1213
1	82.61	7.72	1.49	7.97	1.1214
2	82.08	7.64	1.69	7.81	1.1170
4	82.43	7.78	1.50	7.90	1.1326
6	82.62	7.74	1.51	7.68	1.1242
8	82.37	7.77	1.63	8.04	1.1320
10	82.26	7.66	1.66	7.87	1.1174

Tabla 5. Comparación de la calidad de asfaltenos obtenidos a presión atmosférica y a 25 kg/cm²

	Presión atmosférica T _{eb} del n-heptano (~90°C) 10 h de reflujo	P=25 kg/cm ² T=60°C 30 min de agitación
C, %peso	82.26	82.25
H, %peso	7.66	7.65
N, %peso	1.66	1.65
S, %peso	7.87	7.86
Ni, ppm	321	336
V, ppm	1508	1540
Relación H/C	1.1174	1.1161

Anteriormente se comentó que el contenido de asfaltenos obtenidos a presión atmosférica con 10 h de reflujo es similar al encontrado a 25 kg/cm² y 60°C, por lo que estos asfaltenos se caracterizaron también para comparar su calidad, la cual se detalla en la Tabla 5. De estos resultados se observa que el

análisis elemental y el contenido de metales (Ni y V) en los asfaltenos obtenidos a presión atmosférica son prácticamente los mismos que los precipitados a presión de 25 kg/cm² y temperatura de 60°C.

Por lo tanto, para fines de obtención de mayor cantidad de muestra en menor tiempo para una caracterización más profunda de asfaltenos se puede emplear la precipitación a las condiciones antes mencionadas.

Cabe destacar que en el sistema a presión se cargan 50 g de crudo Maya y con la cantidad precipitada (11.80 %peso) se tienen 5.9 g de asfaltenos, lo cual es más que suficiente para realizar cualquier caracterización, mientras que a presión atmosférica se cargan 5 g de crudo, resultando sólo 0.59 g de asfaltenos. Esto implica que se requieren realizar al menos 10 pruebas a presión atmosférica para tener la misma cantidad de asfaltenos que en el sistema a presión, con la incertidumbre de la repetibilidad que se pueda tener en esas pruebas.

Conclusiones

- Se confirmó que a mayor tiempo de reflujo la precipitación de asfaltenos se incrementa, lográndose recuperar un máximo de 11.85% peso para el crudo Maya siguiendo el método ASTM D3279 que opera a presión atmosférica.
- La concentración de asfaltenos disminuyó al incrementar la temperatura de 40 a 80°C, y aumentó ligeramente a 100°C, lo cual coincide con lo encontrado en la literatura, que se atribuye a una baja tensión superficial del disolvente a estas condiciones. El efecto de la presión en la precipitación de asfaltenos fue mínimo para el intervalo de 15 a 25 kg/cm².
- El contenido y la calidad de los asfaltenos precipitados a presión atmosférica y 10 h de reflujo fueron prácticamente los mismos que los obtenidos a 25 kg/cm² y 60°C. Por lo que estas condiciones son adecuadas para reproducir los resultados del método tradicional, con la ventaja de obtener mayor cantidad de muestra en menor tiempo.

Bibliografía

- Speight, J. G. The chemistry and technology of petroleum, Marcel Dekker, **1998**.
- Long, R. B. Chemistry of asphaltenes (The concept of asphaltenes), based on symposium by Division of Petroleum Chemistry at the 178th meeting ACS, Washington D.C., **1981**, 53-60.
- Yen, T. F.; Chilingarian, G. V. Asphaltenes and asphalts 1: Development in petroleum science: 40A, Elsevier, The Netherlands, **1994**.
- Dirección de Internet: http://www.etcentre.org/cgi-win/oil_prop.cgi.exe?Path=Website\river
- Speight, J. G., Long, R. B., Trowbridge, T.D., *Fuel*, **1984**, 63, 616-620.
- Yen, T. F., Chilingarian, G. V., Asphaltenes and asphalts 2: Development in petroleum science: 40B, Elsevier, The Netherlands, **2000**.
- American Society for Testing and Materials, Método ASTM D-3279, Standard test method for *n*-heptane insolubles, **1997**.
- Andersen, S. I.; Birdi, K. S. *Fuel Sci. Tech. Int.* **1990**, 8, 593-615.

9. Corbett, L. W.; Petrossi, U. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1978**, 17, 342-346.
10. Tojima, M.; Suhara, S.; Imamura, M.; Furuta, A. *Catal. Today*, **1998**, 43, 347-351.
11. Speight, J. G.; Moschopedis, S. E. Chemistry of asphaltenes, Advances in chemistry series. M. Joan Comstock series editor. Washington D. C., **1981**, 195, 1.
12. Ancheyta, J.; Centeno, G.; Trejo, F.; Marroquín, G.; García, J. A.; Tenorio, E.; Torres, A. *Energy Fuels* **2002**, 16, 1121-1127.
13. Lhioreau, C.; Briant, J.; Tindy, R. *Rev. Inst. Fr. Pet.* **1967**, 22, 797.
14. Ali, L. H.; Ghannam, K. A. *Fuel*, **1981**, 60, 1043-1046.
15. Rogacheva, O. V.; Gimaev, R. N.; Gubaidullin, V. Z.; Danilyan, T. D. *Colloid J. USSR*, **1984**, 828.
16. Speight, J. G. *Petr. Sci. Eng.* **1999**, 22, 3-15.
17. Hotier, G.; Robin, M. *Rev. Inst. Fr. Pet.* **1983**, 38, 101-120.
18. Andersen, S.I. *Fuel Sci. Tech. Int.* **1994**, 12, 51-74.
19. Feng, H.Y.; Min, G. T. *Fluid phase equilibria*, **2001**, 192, 13-25.
20. Pasadakis, N.; Varotsis, N.; Kallithrakas, N. *Petr. Sci. Tech.* **2001**, 19, 1219-1227.
21. Hirschberg, A.; DeJong, L. N. J.; Schipper, B. A.; Meijer, J. G. *Soc. Pet. Eng. J.* **1984**, 24, 283-93.
22. Burke, N. E.; Hobbs, R. D.; Kashou, S. F. Paper SPE18273, presented at the 1988 SPE annual technical conference, Houston, Texas, **1988**.
23. Bilheimer, J. S.; Sage, B. H.; Lacey, W.N. *Petrol. Trans. AIME*, Nov.**1949**, 290.