

# Distribución de metales en residuo de vacío, asfaltenos y maltenos por PIXE

E. T. Romero Guzmán<sup>1a+</sup>, V. Camacho Morán<sup>1a,2</sup>, A. C. Sánchez Bernal<sup>1a,2</sup>, J. López M.<sup>1b</sup>,  
J. J. Ramírez T.<sup>1b</sup>, P. Villaseñor S.<sup>1b</sup>, J. A. Aspiazú F.<sup>1b</sup>

<sup>1a</sup> Gerencia de Innovación Tecnológica, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

<sup>1b</sup> Gerencia de Ciencias Básicas, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

<sup>2</sup> Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México



MX0200069

## Resumen

Se hace uso de la técnica de PIXE para determinar directamente la distribución y abundancia de metales traza en residuo de vacío, asfaltenos y maltenos separados con *n*-alcanos (C5-C8). El contenido metálico de los derivados del petróleo reveló que el residuo de vacío contiene hierro, aluminio, vanadio y níquel principalmente mientras que los asfaltenos y maltenos mantienen dentro de su composición solo preferencialmente al vanadio y níquel como elementos mayoritarios.

## Introducción

El petróleo contiene una gran variedad de compuestos de diferente estructura química y peso molecular, así como gran cantidad de metales, tales como aluminio, zinc, cromo, hierro, titanio, vanadio, níquel, entre otros. Éstos últimos tienen un efecto significativo en la precipitación de los asfaltenos en las tuberías y pozos de extracción.

Para fines operativos los crudos se consideran conformados por cuatro fracciones principales: saturados (aceites), aromáticos (aceites), resinas y asfaltenos (sara). Los aceites se definen como el conjunto de hidrocarburos saturados y compuestos aromáticos de moderado peso molecular. Los asfaltenos se definen como la fracción del crudo que es insoluble en un exceso de *n*-alcanos lineales de bajo peso molecular (*n*-pentano, *n*-hexano, *n*-heptano, *n*-octano) a temperatura ambiente. Las resinas, incluyendo los maltenos, se definen como la fracción del crudo insoluble en propano líquido pero soluble en *n*-heptano a temperatura ambiente (Barré et al., 1997).

Particularmente, los crudos mexicanos del tipo Maya, que son considerados crudos pesados, contienen una gran proporción de asfaltenos y resinas. Actualmente, el aumento en la explotación de crudos pesados ha traído

como consecuencia un aumento en la cantidad de asfaltenos y maltenos que se tienen almacenados.

Los asfaltenos y maltenos pueden ser convertidos, con gran dificultad y a un alto costo, en coque mediante adición de hidrógeno o destruidos por otros métodos de disposición de residuos. En un futuro se requerirán mejores métodos de conversión de asfaltenos en materiales de utilidad y valor comercial. Por lo tanto, es esencial permanecer dentro de la competencia con compañías internacionales en el conocimiento de crudos mexicanos. Esto requiere un conocimiento más profundo de la fracción asfáltica y su reactividad.

En México, como en otros países se han realizado estudios acerca de las fracciones asfálticas en sus respectivas reservas petroleras, sin embargo las características fisicoquímicas del crudo Maya aún no han sido completamente estudiadas.

La precipitación de asfaltenos del crudo causan severos problemas principalmente el taponamiento de pozos. Como consecuencia, se han realizado múltiples investigaciones encaminadas a estudiar la solubilidad de los asfaltenos en el petróleo en función de la temperatura, la presión y la composición de la fase líquida (Kokal et al., 1995; Sheu 1996; King 1996). Las preguntas esenciales son entonces: ¿cuáles son las condiciones de precipitación de los asfaltenos? y ¿qué cantidad de asfalto pre-

¿cipita bajo estas condiciones? ¿el contenido metálico tiene influencia en su agregación?, para responder estas preguntas, se ha realizado una variedad muy amplia de investigaciones; en primera instancia sobre la separación de asfaltenos con el fin de hallar las condiciones óptimas de precipitación y su mayor rendimiento de reacción. En segundo lugar, se ha iniciado la caracterización de asfaltenos y maltenos por medio de técnicas analíticas que aún no habían sido aplicadas a estos sistemas. Tal es el caso de PIXE, que en trabajos como el de Fischbeck et al., (1987) estudiaron el contenido de metales traza en crudos no degradados y degradados. Pero poco se ha aplicado esta técnica para estudiar los asfaltenos directamente. Por lo que, el objetivo del presente trabajo es determinar la distribución que presenta el contenido metálico en las diferentes fracciones derivados del petróleo, utilizando la técnica de PIXE.

## Metodología

### Fraccionamiento de muestras

Las muestras de residuo de vacío fueron proporcionadas por la refinera del estado de Hidalgo. Los asfaltenos fueron separados utilizando el fraccionamiento con disolventes, (Figura 1). Los disolventes utilizados en éstos experimentos fueron grado reactivo.

### Fraccionamiento del residuo de vacío

Para cada experimento, 1 g de residuo de vacío con 40 mililitros del disolvente fueron colocados en un matraz, entonces agitados con un magneto durante 1 hora a temperatura ambiente y a 98 C (Lian et al., 1994; Alarcón et al., 1997). Finalmente, los solutos precipitados fueron filtrados con papel whatman no. 40 filter.

### Purificación de los asfaltenos

Para cada experimento, 1 g de asfalteno con 100 mL del disolvente fueron colocados en un matraz de bola, entonces colocados a extracción en un sistema soxhlet durante 24 horas, para eliminar la fracción residual de maltenos. El producto final fue pesado y colectado en un desecador (Giampietro et al., 1994; Alarcón et al., 1997).

### Caracterización por Emisión de rayos X emitidos por protones (PIXE)

Las muestras de residuo de vacío, asfaltenos y maltenos fueron colocadas en un soporte de polietileno con un diámetro de aproximadamente 1 cm.

Las muestras se irradiaron en un acelerador Tandem tipo EN con un haz de protones de  $E = 3 \text{ MeV}$  y  $E = 3.5 \text{ MeV}$ .

## Resultados y discusión

La caracterización de residuo de vacío, asfaltenos y maltenos por PIXE permitió evaluar la selectividad que presentan los metales al ser fraccionados con diferentes disolventes. La razón para utilizar PIXE es porque se trata de una técnica que permite identificar elementos con un número atómico mayor que 12. En este caso, la mayor parte de los metales identificados en los materiales son de la serie de transición. Por otra parte, una de las ventajas de utilizar esta técnica es que el efecto de la matriz orgánica sobre el análisis es despreciable, ya que las muestras contienen en mayor proporción carbono e hidrógeno los cuales prácticamente no afectan la determinación del contenido metálico.

Los materiales utilizados para la calibración fueron muestras de suelo certificadas por la International Atomic Energy Agency (IAEA-Soil7) y de huesos por la National Institute of Standards & Technology (standard reference material 1400), figuras 2 y 3. Como se puede apreciar en las figuras los elementos utilizados en la calibración fueron aluminio, calcio, titanio, hierro, níquel, zinc y cobre principalmente.

Los metales identificados en el residuo de vacío son potasio, calcio, vanadio, hierro, níquel y zinc; además se logró identificar al azufre, debido a su concentración den-

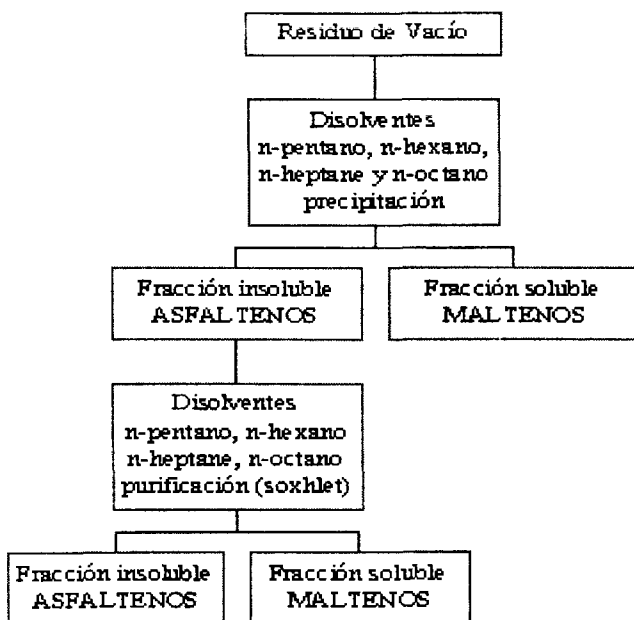


Figura 1. Fraccionamiento del residuo de vacío.

Espectros de calibración

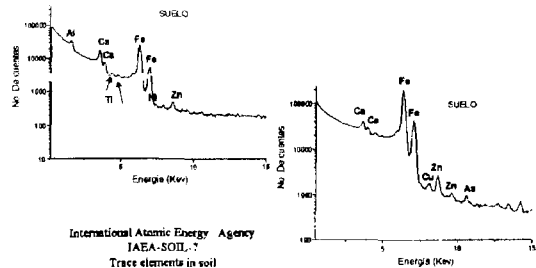


Figura 2. Espectro de suelo (material de calibración).

Espectro de calibración

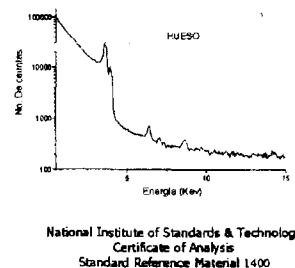


Figura 3. Espectro de hueso(material de calibración)

tro del residuo de vacío. También se encontró el argón que es utilizado para mantener una atmósfera inerte. Se puede apreciar que son el hierro, el vanadio y el zinc los elementos presentes en mayor proporción (figura 4).

se puede apreciar que a excepción del hierro, el aluminio, el vanadio y el níquel se encuentran en ambos materiales. Aunque el vanadio y el níquel son de los elementos más abundantes en el asfalteno (figura 5).

Espectro de residuo de vacío

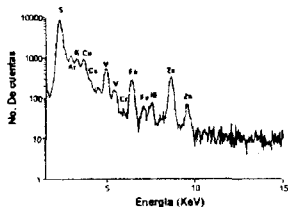


Figura 4. Espectro de PIXE del residuo de vacío.

Espectros asfalteno-malteno (n-pentano)

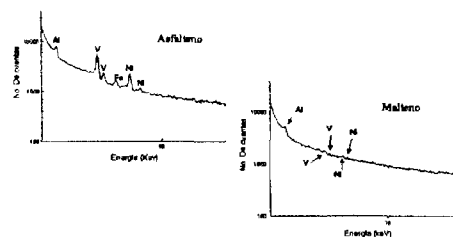


Figura 5. Espectro PIXE de asfalteno y malteno fraccionados con n-pentano.

Como se mencionó en el desarrollo experimental, el asfalteno y el malteno fueron separados utilizando n-alcanos. En el caso de su separación con n-pentano,

Con respecto al asfalteno y malteno, obtenidos al fraccionarlos con n-hexano, se puede observar que comien-

Espectros asfalteno-malteno (n-hexano)

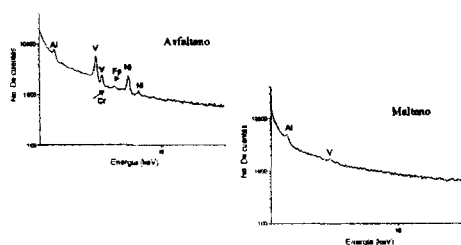


Figura 6. Espectro PIXE de asfalteno-malteno separados con n-hexano

Espectros asfalteno-malteno (n-heptano)

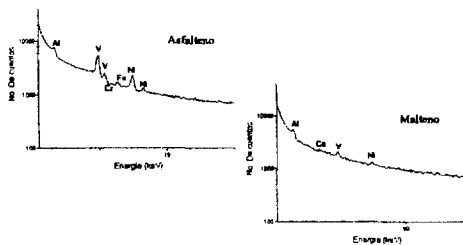


Figura 7. Espectro PIXE de asfalteno y malteno fraccionados con n-heptano

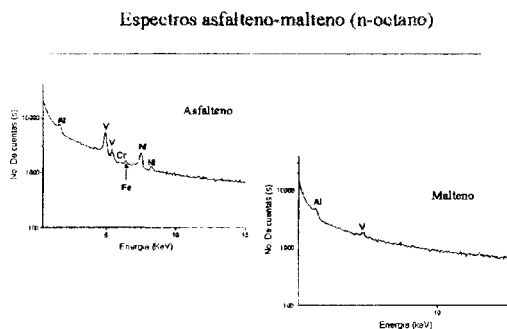


Figura 8. Espectro PIXE de asfalteno-malteno obtenidos con n-octano

za a presentarse el cromo en el asfalteno y en el caso del malteno el níquel no es posible detectarlo, aunque su concentración es significativa en el residuo de vacío (figura 6).

Utilizando n-heptano como disolvente para su separación, se puede observar casi la misma tendencia que al utilizar los otros disolventes, a excepción del calcio que es identificado en el malteno, sin embargo, su presencia es muy baja. Cabe resaltar, que al igual que con los otros disolventes es el vanadio y el níquel los que se presentan en mayor concentración en el asfalteno (figura 7).

En el caso del asfalteno-malteno obtenidos con n-octano, se puede apreciar que los metales presentan una tendencia general, pero es el vanadio y aluminio los que se presentan en muy bajas concentraciones en el n-octano (figura 8).

La presencia de esos metales en el residuo de vacío, asfaltenos y maltenos es muy importante, ya que por sus características fisicoquímicas tienen una tendencia a formar complejos organometálicos que pueden ser un precursor importante en la precipitación de los asfaltenos durante las etapas de extracción, proceso y transporte del petróleo.

## Conclusiones

Se estudió la presencia de metales en el residuo de vacío, asfaltenos y maltenos. Se encontró que existe un fraccionamiento selectivo de los metales entre el residuo de vacío y asfaltenos-maltenos. El residuo de vacío presenta principalmente vanadio, hierro, zinc, níquel. El va-

nadio, hierro, níquel, aluminio y cromo están presentes en los asfaltenos. El vanadio, níquel, aluminio, y calcio se presentaron en los maltenos, pero en concentraciones muy bajas con respecto a las de los asfaltenos.

La detección de los metales es fundamental, porque los elementos metálicos tienden a formar complejos organometálicos, los cuales pueden ser responsables del inicio de la agregación de asfaltenos-maltenos en el crudo y residuo de vacío.

## Agradecimientos

Los participantes del proyecto agradecen al Dr. Marcelo Lozada y al Dr. Carlos Lira el apoyo otorgado para la

financiero del proyecto FIES-98-105-III " Physicochemical Characterization of asphaltenes and maltenes".

## Referencias

- Alarcón Q. E., Longoria R. R., Ramírez G. F. and V. Sosa H. (1997). "Estudios comparativos de características de asfaltenos y maltenos de combustibles nacionales". Instituto de Investigaciones Eléctricas. División de fuentes de energía. Departamento de sistemas de combustión. 42 p.
- Barré L., Espinat D., and E. Rosenberg (1997). "Colloidal structure of heavy crudes and asphaltene solutions". *Revue de L'Institut Français du pétrole* (52), 2, 161-175.
- Giampietro P., Rabaioli M. R. and L. B. Canonico. (1994). Evaluation of asphaltene removal chemicals: a new testing method. *Society of petroleum engineers, Inc. SPE 27386*, 661-662.
- King S.R., AMSOL Corporation and C.R. Cotney. (1996). "Development and application of unique natural solvents for treating paraffin and asphaltene related problems". *Society of Petroleum Engineers, Inc. SPE 35265*, 117-121.
- Kokal S. L. and S. G. Sayegh (1995). "Asphaltenes: the cholesterol of petroleum". *Society of petroleum Engineers Inc. SPE 29787*, 169-181.
- Fischbeck H. J., Engel M. H., Ruffel A. V. and B. L. Weaver (1987). "Application of an external beam PIXE method for determining the distribution of trace metals in degraded and nondegraded crude oils". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B24/25*, 655-657.
- Lian H., Lin J. R. and T. F. Yen (1994). "Peptization studies of asphaltene and solubility parameter spectra". *Fuel* (73), 3, 423-428.
- Sheu Y. E. (1996). "Physics of asphaltene micelles and microemulsions- theory and experiment.". *J. Phys.: Condens. Matter* 8 A-125-A141.