

# Análisis de metales en asfaltenos de crudo mexicano KU-46 por PIXE

P. Navidad Gutiérrez<sup>1,2</sup>, L. I. Piña Lara<sup>1,2</sup>, J. López M<sup>1</sup>,  
J. J. Ramírez T.<sup>1</sup>, J. A. Asplazu F.<sup>1</sup> E. T. Romero Guzmán<sup>1</sup>

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

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



MX0300193

## Resumen

Se evaluó el contenido de metales de los asfaltenos obtenidos del crudo mexicano KU-46 con n-heptano. Los metales encontrados en mayor concentración son metales de transición como el vanadio, níquel, cobre y zinc. Además se cuantificó en altas concentraciones al azufre. El contenido metálico de los asfaltenos revela que el crudo contiene una menor cantidad de metales a diferencia del residuo de vacío anteriormente analizado.

## 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.

En el mercado actual del petróleo, los crudos pesados juegan un papel muy importante desde el punto de vista económico, de transformación y ambiental. De hecho, los crudos pesados son en muchos casos la fuente principal de la petroquímica. Durante el proceso de refinación del petróleo crudo, se obtienen tres fracciones mayoritarias de compuestos de alto peso molecular: petróleo, resinas y asfaltenos. Las resinas y asfaltenos están constituidos principalmente de carbono e hidrógeno (80-95%), con la presencia de oxígeno. Los carboides y carbenos se asemejan a los asfaltenos, pero difieren de ellos por tener un alto contenido de oxígeno (Yen et al., 1994).

El contenido de resinas en petróleos crudos es de 2-40%, mientras que el contenido de asfaltenos puede ser del 6%; pero generalmente es menor al 1%. El petróleo está definido como una mezcla compleja de hidrocarburos saturados y aromáticos de moderado peso molecular, las resinas son la fracción del petróleo crudo

insolubles en propano líquido, pero solubles en n-pentano en condiciones ambientales y los asfaltenos son moléculas complejas definidas por ser solubles en benceno y tolueno e insolubles en n-alcenos de bajo peso molecular (Kevin et al., 1993; Sheu, 1996).

Estructuralmente, los asfaltenos son sistemas de anillos aromáticos polinucleares condensados formados principalmente por cadenas lineales alquilicas. El número de anillos en los asfaltenos pueden variar desde 6 a 15. Así mismo, entre los heteroelementos contenidos en los asfaltenos se tiene al oxígeno (0.3-5%), al azufre (0.3-10%), al nitrógeno (0.6-3%) y a metales como vanadio y níquel formando parte de las porfirinas (Altamirano et al., 1986).

Estos metales causan problemas en las unidades catalíticas y contribuyen a la inestabilidad del crudo y del producto terminado. El conocimiento de su estructura química es necesaria antes de que el proceso de desmetalización sea trazado. Las vanadilporfirinas y niquelporfirinas son los únicos complejos que han sido completamente identificados (Nali M, et al., 1994).

Los asfaltenos son retenidos en solución dentro del petróleo por la presencia de resinas y compuestos aromáticos, por la alta polaridad de las resinas estas actúan como agentes peptidizantes, protegiendo las partículas de asfalto formando micelas las cuales pueden separarse en entidades de petróleo con la adición de una can-

idad suficiente de floculante como los n-alcenos, causando la destrucción de la micela, provocando la floculación irreversible del asfalteno y posteriormente la precipitación

Cabe señalar, que a diferencia de otros trabajos realizados el método que se utilizará no ha sido empleado para separar el crudo Ku-46, por otro lado la determinación del contenido metálico es muy importante para determinar el origen de las partículas embebidas en el petróleo, puesto que durante el fraccionamiento del crudo se adicionan catalizadores que pueden ser elementos que influyen o se adicionen potencialmente en la agregación de los asfaltenos. Estudios recientes revelan la presencia de metales los cuales se localizan en los centros de las cavidades o huecos que se forman entre los condensados aromáticos, formando complejos organometálicos los cuales pueden ser uno de los responsables de los fenómenos de agregación que provocan la deposición debido a las interacciones que pueden originarse entre el metal y las tuberías. Este fenómeno es necesario estudiarlo para correlacionar la presencia cualitativa de los metales entre el crudo y el residuo de vacío y determinar su origen debido a que los metales forman complejos organometálicos que pueden dar origen a la agregación de los asfaltenos tanto en los pozos como en las diferentes etapas de refinación del petróleo.

Por lo que el objetivo del presente trabajo es caracterizar a los metales de asfaltenos obtenidos de crudo mexicano Ku-46 por PIXE.

## Metodología

### Fraccionamiento de muestras

Las muestras de crudo mexicano Ku-46 fueron proporcionadas por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Los asfaltenos fueron separados utilizando el n-heptano. Los disolventes utilizados en éstos experimentos fueron grado reactivo.

### Fraccionamiento del crudo mexicano Ku-46.

Para cada experimento, 1 g de crudo mexicano Ku-46 con 40 y 70 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 150 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 asfaltenos fueron colocadas en un soporte de latón con un diámetro de aproximadamente 1 cm.

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

## Resultados y discusión

La caracterización de asfaltenos obtenidos de crudo mexicano Ku-46 por PIXE permitió evaluar el contenido metálico contenido en éstos. Se utilizó PIXE porque es una técnica que permite identificar elementos con un número atómico mayor que 12. En este caso, los elementos identificados son azufre, vanadio, níquel, cobre, zinc, hierro y silicio así como posiblemente la presencia de potasio y cromo. 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 hierro y cobre certificadas, Figura 1. Como se puede apreciar en la figura el elemento utilizado en la calibración fue el hierro

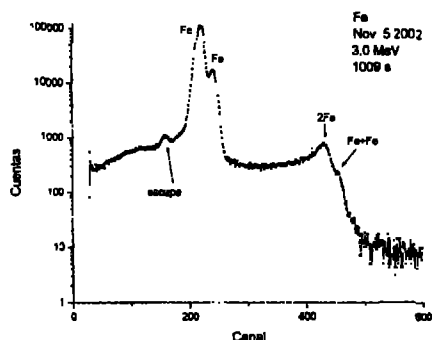


Figura 1 Espectro PIXE de hierro (material de calibración)

Los metales de transición identificados en el asfalteno del crudo mexicano Ku-46 son vanadio, níquel, cobre y zinc. Además se logró identificar al azufre, debido a su concentración tan alta dentro del asfalteno.

Se puede apreciar que los elementos anteriormente mencionados son los que se encuentran presentes en mayor proporción, Figura 2.

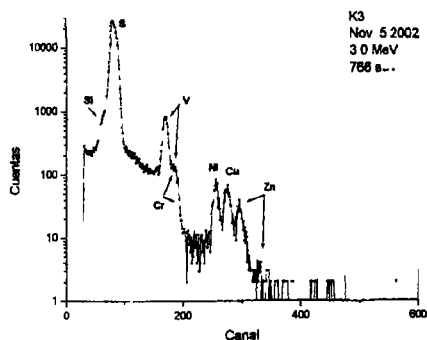


Figura 2 Espectro PIXE de asfalto obtenido del crudo Ku-46 con n-heptano

Como se mencionó, el asfalto fue separado utilizando n-heptano.

Cabe mencionar que comparando el trabajo de Camacho (2002) con el presente se puede apreciar que existe una diferencia significativa entre el contenido metálico de las fracciones de asfaltos, ya que en el caso del crudo solo se pueden identificar a los metales tales como el vanadio, el níquel, el cobre y el zinc. Aunque el vanadio y el níquel son de los elementos más abundantes en el asfalto

La presencia de otros metales en el residuo de vacío, asfaltos 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 asfaltos durante las etapas de extracción, proceso y transporte del petróleo. En la Tabla 1 se puede apreciar la composición química que se determinó utilizando PIXE.

**Conclusiones**

La presencia de metales en el asfalto de crudo mexicano Ku-46 fue estudiada. Se encontró que existe una concentración abundante de metales de transición como el vanadio, níquel, cobre y zinc

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 en el crudo

**Agradecimientos**

Los participantes del proyecto agradecen al Dr. Marcelo Lozada y al Dr. Carlos Lira el apoyo otorgado para la realización del proyecto. También se agradece el apoyo financiero del proyecto FIES-98-105-III "Physicochemical Characterization of asphaltens and maltens"

**Referencias**

Alarcón Q. E., Longoria R. R., Ramírez G. F. and V. Sosa H. (1997). *Estudios comparativos de características de asfaltos y maltenos de combustibles nacionales*. Instituto de Investigaciones Eléctricas. División de fuentes de energía. Departamento de sistemas de combustión. 42 p.

Altamirano José L., Flores M. A., Pie O., Panivino N. (1986). *Caracterización fisicoquímica de los asfaltos procedentes de los crudos maya e istmo*. Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, Vol XVIII, PP 32

Camacho Morán V. (2002). *Efecto de la temperatura de precipitación en la agregación del sistema asfalto -malteno*. Tesis de licenciatura, Facultad de Química. U.A.E.M Toluca México.

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

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

Nali, E. Corona (1994). *Separation and characterization of Vanadium and Nickel organometallic compounds in heavy crudes*. Fuel Science and Technology, 12 (4), 593-611.

Tabla 1 Contenido metálico en asfaltos obtenidos de crudo mexicano KU-46						
Metales	Muestra					
	1	2	3	4	5	6
S	■	■	■	■	■	■
Si	■	■	*	■	■	■
V	■	■	■	■	■	■
Fe	■	■	■	■	■	■
Ni	■	■	■	■	■	■
Cu	■	■	■	■	■	■
Zn	■	■	■	■	■	■
Cr	■	*	■	*	*	*
K	■	■	■	■	■	■

\* Probablemente presentes

*Sheu Y E. (1996). Physics of asphaltene micelles and microemulsions- theory and experiment. J. Phys.: Condens. Matter 8 A-125-A141.*

*Speight J G.(1991). The Chemical Nature of Petroleum Asphaltenes Second Edition Marcel Dekkar Inc , New York, pp 32*

*Yen T F. And Chilingarian G V (1994), Asphaltenes and asphalts. Elsevier Science.*