

JIFI2018
JORNADAS DE INVESTIGACIÓN
ENCUENTRO ACADÉMICO INDUSTRIAL
FACULTAD DE INGENIERÍA UCV

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL SOLVENTE EN LOS RESULTADOS DE UN PROCESO DE DESASFALTADO ASISTIDO POR ONDAS

Alejandra Meza^{1,2*}, Elianny Da Silva², Elizabeth Osuna², Narciso Pérez² y Gladys Rincón^{2,3}

¹ Escuela de Ingeniería Química, UCV

² Departamento de Procesos y Sistemas, USB ³ Escuela Superior Politécnica del Litoral – FIMCBOR-ESPOL, Ecuador

*alejamezavila@hotmail.com

RESUMEN

El presente trabajo muestra un resumen de la evaluación de la influencia del solvente dentro de un proceso de separación asistida por ondas (microondas y ultrasonido) para extraer los asfaltenos presentes en un residuo de vacío de origen venezolano. Los solventes empleados (etanol, hexano y heptano) fueron seleccionados para evaluar las posibles diferencias en el proceso en función de su polaridad. Muestras de residuo de vacío fueron sometidas a los procesos de irradiación con el fin de separar el producto sólido del líquido y caracterizarlo por tres vías: rendimiento y contenido de azufre del sólido y espectroscopia de infrarrojo (IR). Los resultados obtenidos muestran altos rendimientos de sólido (cerca del 100%p) y mínimos valores de azufre en el caso del etanol, evidenciando que este solvente tiene una selectividad casi nula en el proceso de separación, a diferencia de los solventes no polares que a pesar de poseer rendimientos inferiores (entre 30 y 40%p) presentan señales de lograr una separación selectiva de la fracción asfáltica a partir de un incremento en la cantidad de azufre extraído y relaciones estructurales obtenidas de los espectros IR asociadas a un aumento de su concentración en el sólido.

Palabras Clave: Desasfaltado, microondas, ultrasonido, solvente, residuo de vacío

ABSTRACT

The present work shows a summary of the evaluation of solvent's influence within a process of separation assisted by waves (microwave and ultrasound) to extract the asphaltene present in a vacuum residue of Venezuelan origin. The solvents used (ethanol, hexane and heptane) were selected to evaluate the possible differences depending on their polarity. Samples of vacuum residue were subjected to the irradiation processes in order to separate the solid product from the liquid and characterize it in three ways: yield and sulfur content of the solid and infrared (IR) spectroscopy. The results obtained show high solid yields (close to 100%w) and minimum values of sulfur in the case of ethanol, showing that this solvent has almost no selectivity in the separation process, unlike non-polar solvents that despite that have lower yields (between 30 and 40%w) show signs of achieving a selective separation of the asphaltene fraction from an increase in the amount of sulfur extracted and structural relationships determined from the IR spectra associated with an increase in their concentration in the solid.

Keywords: Deasphalting, microwave, ultrasound, solvent, vacuum residue

INTRODUCCIÓN

SECRETARÍA DE LAS JORNADAS.

Coordinación de Investigación .Edif. Física Aplicada. Piso 2. Facultad de Ingeniería.

Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. 1053

Tel.: +58 212-605 1644 | <http://www.ing.ucv.ve>

En Venezuela, para el año 2015, las reservas probadas de crudo se ubicaron en 300.878 millones de barriles (MMBLS), posicionando al país como unas de las principales reservas petroleras del mundo. De esta cantidad, 8.299 MMBLS correspondían a crudo pesado y 259.515 MMBLS a crudo extrapesado [1].

Los crudos en general, tienen diferente composición en cuanto al tipo y cantidad de familias químicas hidrocarbonadas que lo conforman [2], sin embargo es posible agrupar sus componentes en cuatro familias que son: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos; a este grupo de familias se les conoce como grupos SARA.

Los asfaltenos se definen como la fracción pesada del crudo, que es insoluble en alcanos de bajo peso molecular, tales como el n-pentano o el n-heptano, y soluble en tolueno [3]. Son moléculas planas, poliaromáticas y policíclicas que contienen heteroátomos de nitrógeno, azufre y oxígeno, y algunos metales como vanadio, hierro y níquel, en un estado de agregación en suspensión. Están rodeados y estabilizados por resinas, las cuales constituyen la fracción que es soluble en parafinas; su presencia ayuda a prevenir la acumulación de agregados polares que no puedan dispersarse en el crudo, debido a que proveen una transición entre las fracciones polares (asfaltenos) y las no polares del crudo de petróleo [4]

En sí mismos, constituyen un componente significativo en los crudos pesados y extrapesados, y si bien son de utilidad práctica en algunos campos, pueden representar un problema en la industrialización del petróleo ya que, por ejemplo, son causantes de obstrucción de tuberías en el proceso de producción y refinación [5,6].

El proceso de desasfaltado es una operación de extracción líquido-líquido que separa los asfaltenos de las otras tres familias del grupo SARA con el uso de solventes. Si al sistema micelar que conforma el asfalteno y el resto de los grupos SARA, se le agrega un solvente no polar, como n-pentano, o existe alguna perturbación físico-química, las resinas abandonarán la micela, alterando la estabilidad de las partículas asfálticas suspendidas y causando la debilitación de las fuerzas repulsivas, provocando así una interacción mutua entre los asfaltenos [7]. Las superficies libres de las resinas en los asfaltenos se ponen en contacto, uniéndose las partículas, incrementando el tamaño de los cúmulos y produciendo su precipitación y posterior separación, dándose así el proceso de desasfaltado. Los disolventes utilizados generalmente en este proceso, son hidrocarburos parafínicos ligeros como: propano, butano, pentano [8] y aunque es ampliamente utilizado en las refinerías tiene algunas dificultades operacionales debido a la elevada relación solvente/soluto requerida que incrementa los costos operacionales.

Algunos trabajos [5, 9] han mostrado que el empleo de ondas, microondas o ultrasónicas, puede ser una vía para mejorar los requerimientos energéticos y de solvente del proceso de desasfaltado usando hexano, pero evidencian la necesidad de evaluar la influencia del solvente empleado como una variable que pudiera causar cambios tanto en el rendimiento como en las características de los productos obtenidos del desasfaltado, es por ellos que se planteó un estudio de la influencia del tipo y cantidad de solvente dentro de un proceso de desasfaltado asistido con microondas o con ultrasonido sobre el rendimiento y características de los productos obtenidos, específicamente composición a través de un estudio de espectroscopia de infrarrojo y contenido de azufre.

METODOLOGÍA

SECRETARÍA DE LAS JORNADAS.

Coordinación de Investigación .Edif. Física Aplicada. Piso 2. Facultad de Ingeniería.

Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. 1053

Telf.: +58 212-605 1644 | <http://www.ing.ucv.ve>

Se realizaron experiencias para el uso de solventes puros en el proceso. La selección de los solventes se realizó con base en la diferencia de polaridad entre ellos, a saber: etanol, heptano y hexano, con el fin de evaluar diferencias entre polaridades extremas a partir del solvente usado en investigaciones previas (Hexano) [5].

Cada muestra con su solvente, fue sometida a tres procesos: 1) reposo por 24h (blanco), 2) irradiación con microondas y 3) irradiación con ultrasonido, los tres seguidos de un proceso de filtración por gravedad para separar el producto sólido del líquido y secado para liberar el sólido de humedad. Las irradiaciones consistieron en someter la muestra bajo condiciones definidas con un posterior periodo de reposo de 24h para luego filtrar y secar la muestra.

Todas se realizaron por triplicado usando residuo de vacío venezolano Merey como alimentación. Los procedimientos seguidos para la extracción asistida por microondas y ultrasonido, se basaron en los resultados hallados en la investigación previa de [5]. Las relaciones soluto/solvente empleadas fueron aquellas que mostraron los mejores resultados en el trabajo de [5], a saber: 1:30 para el blanco, 1:50 para irradiación con microondas y 1:10 para irradiación con ultrasonido.

Las pruebas de irradiación con microondas se realizaron en un equipo de microondas marca LG, modelo MS-0746T, con potencia de 700Watts y frecuencia de 2450MHz, tomando como condiciones de trabajo [5]: 5 min de tiempo y 10% potencia, con un reposo posterior de 24hr.

En el caso de la irradiación con ultrasonido, las pruebas se realizaron en un equipo de ultrasonido marca Elmasonic, modelo D-78224 Singen/Htw, el cual operaba a una potencia de 500Watts con una frecuencia de 50/60Hz, tomando como condiciones de trabajo [5]: 5min de tiempo y temperatura ambiente (aprox. 20°C), con un tiempo de reposo posterior de 24hr.

Las muestras sólidas y líquidas obtenidas de los tres procesos fueron caracterizadas por las siguientes vías:

- Rendimiento de sólido: se determinó la cantidad de precipitado obtenido respecto a la masa de residuo alimentado al proceso, a través de la ecuación:

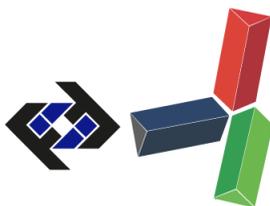
$$\%Rendimiento = \frac{Masa\ del\ producto\ (grs)}{Masa\ inicial\ del\ residuo\ (grs)} \times 100 \quad (Ec. 1)$$

- Espectroscopia de infrarrojo (IR): tanto las muestras sólidas como las líquidas fueron analizadas mediante esta técnica usando un equipo Thermo Scientific Nicolet iS5; iD5 ATR. En análisis semicuantitativo posterior fue realizado usando relaciones de altura relativa de las señales asociadas a funcionalidades de interés con respecto a un patrón interno. Esta técnica ha sido empleada por [10, 11, 12, 13, 14] para evaluar el comportamiento del crudo y sus fracciones como complemento del análisis IR. en este caso, específicamente se definieron las siguientes relaciones: R, Relación metileno/metilo [10,11], (C=O), Cantidad de grupos oxigenados o carbonilos [10], GR, Grado de ramificación [12,13,14], LC, Longitud de la cadena [12,13,14] y GSA, Grado de sustitución aromática [10,12, 13,14]

- Contenido de azufre; se determinó el contenido de azufre en las muestras sólidas siguiendo el procedimiento descrito en la normas AFNOR-M03-038 [15] y M07-025 [16].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al realizar el proceso de extracción por los procesos propuestos, se obtuvieron los resultados de rendimiento de sólidos presentados en la Figura 1 (a), evidenciándose diferencias marcadas en los resultados de los diferentes solventes.



En primer lugar se muestra que para los tres métodos utilizados, la mayor recuperación de sólidos se obtuvo con el uso de etanol, la cual fue superior al 90% p. Mientras que en el caso de los solventes no polares (Hexano y Heptano), la recuperación de sólidos osciló entre 30 y 40%p, obteniéndose resultados de magnitud similar para estos solventes en comparación con el etanol, pero con valores superiores para el hexano.

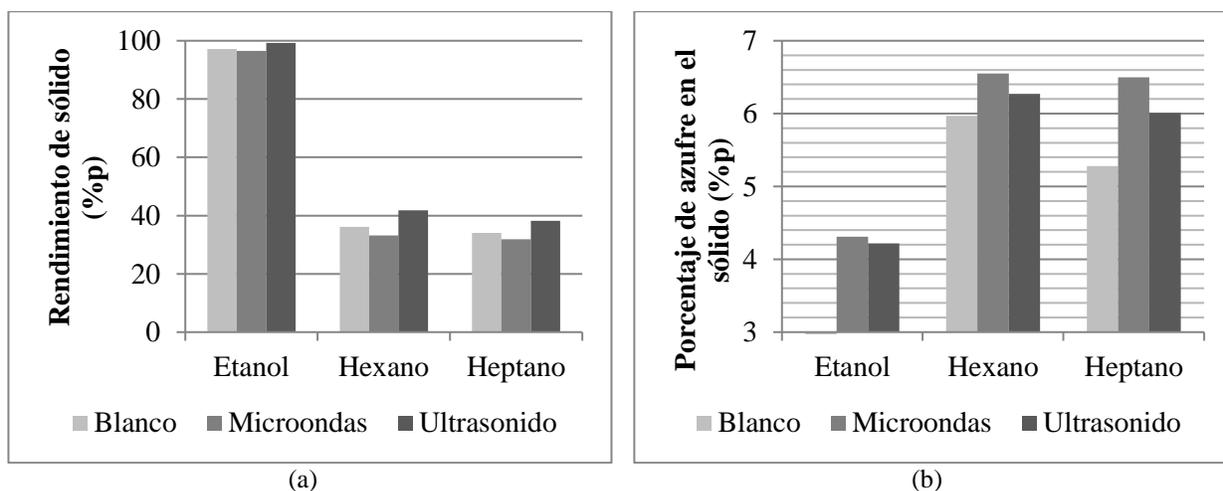
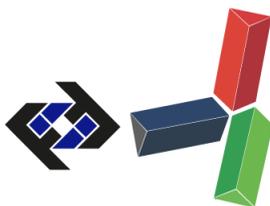


Figura 1: Resultados asociados al producto sólido para los tres procesos evaluados: a) rendimiento, b) contenido de azufre

El resultado anterior demuestra el efecto que tiene la polaridad del solvente en los procesos utilizados, ya que el comportamiento es el mismo tanto para las irradiaciones como para el blanco, demostrando que el proceso de separación o desasfaltado estaría regido por el solvente empleado [6,17] a partir de la cual para que una molécula sea disuelta en un solvente, su estructura y polaridad debe ser similar a la del solvente para que las atracciones soluto-soluto sean reemplazadas por las atracciones soluto-solvente [18] sin mayor inconveniente. Por lo tanto, al emplear un solvente polar como el etanol, los compuestos saturados, aromáticos y al menos una porción de las resinas presentes en el residuo, no se disuelven en él dado que no tienen ningún tipo de afinidad por el medio, por lo que permanecen dentro del sólido y el rendimiento obtenido se incrementa al máximo.

No obstante, al utilizar un solvente no polar, una parte de las resinas y los demás compuestos menos polares que son afines al medio, se disuelven en el mismo permitiendo llevar a cabo una separación entre los asfaltenos y los demás compuestos del residuo, logrando un proceso selectivo. Además, las diferencias entre el hexano y el heptano pueden asociarse a que adicional a la similitud en polaridad se tiene que mientras más grande sea la molécula empleada, mayor afinidad tendrá con las fracciones menos polares del residuo ya que están son moléculas de gran tamaño pues se habla de compuestos con puntos de ebullición por encima de 350°C que conforman un residuo de vacío, favoreciendo su disolución en la fase líquida y reduciendo el rendimiento de sólido. Este hecho ya ha sido reportado previamente para los procesos de desasfaltado como un incremento de la cantidad de precipitado a medida de que disminuye el número de carbonos presentes en la molécula del solvente [19].



Como siguiente paso se realizó la determinación del contenido de azufre presente en las muestras sólidas. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 1 (b).

Según investigaciones previas [20], la composición típica del azufre en los asfaltenos se encuentra en un rango entre 2 y 6 %p, mientras que la composición elemental de azufre en el crudo de petróleo puede ser un poco menor, aprox. en el rango 0,1-8%.p, encontrándose que todos los resultados reportados en la Figura 1 (b), se encuentran dentro de estos rangos típicos. El contenido de azufre presente en el residuo evaluado corresponde con $4,22 \pm 0,09$ %p.

Al realizar una comparación entre los diferentes solventes utilizados, se puede notar que las muestras sólidas obtenidas con etanol presentan un porcentaje similar al obtenido para la muestra de residuo puro, resultado que concuerda con el hecho de que el rendimiento de sólido se acerca al 100%p quedando presentes en el mismo todos los componentes originales sin cambios importantes.

En el caso de las muestras tratadas con hexano y heptano se pueden notar que, de forma general, los porcentajes oscilan alrededor del 6%p, valor superior al del residuo, evidenciando que existió un proceso de concentración del sólido, y presuntamente una mayor presencia de asfalteno en el mismo.

La última caracterización realizada estuvo asociada a la determinación de los grupos funcionales vía Espectroscopia de IR, los espectros a manera de ejemplo, obtenidos para las muestras sólidas y líquidas usando solventes puros, se muestran en las Figuras 2 y 3.

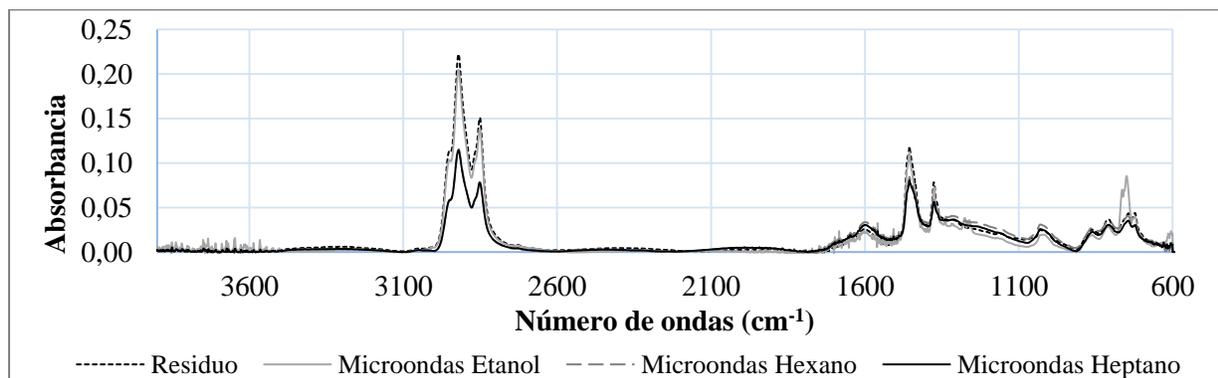


Figura 2. Espectros de IR obtenidos para las muestras sólidas de los procesos evaluados

De forma general, se encontraron cinco zonas de señales en ambos grupos de espectros: la primera entre 2800 y 3000 cm^{-1} , correspondientes a las tensiones asimétricas de grupos $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ y tensiones simétricas del grupo $-\text{CH}_2$; la segunda con señales alrededor de 1600 cm^{-1} para tensiones $\text{C}=\text{C}$ en anillos aromáticos; la tercera con señales alrededor de 1200 - 1500 cm^{-1} asociados a doblados simétricos y asimétricos y curvado simétrico de los enlaces $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, la cuarta zona a 1030 cm^{-1} para tensiones $\text{S}=\text{O}$ y la última zona con señales entre 720 y 866 cm^{-1} , correspondientes a los doblamientos del enlace $\text{C}-\text{H}$ en los compuestos aromáticos [21].

Existen diferencias evidentes tanto en los productos sólidos como en los líquidos en las cinco zonas, siendo más notorias estas diferencias en la primera y en la tercera zona, ambas asociadas a enlaces típicos de los compuestos menos condensados presentes en los grupos saturados y en los aromáticos. Específicamente, puede observarse que estas diferencias son más acentuadas en el caso de los espectros de los sólidos obtenidos con el hexano y el heptano en comparación con el residuo,

y que el espectro del producto sólido del etanol, se asemejan más al espectro del residuo, por lo que es de esperar que su composición se asemeje más que en el caso de los otros dos productos.

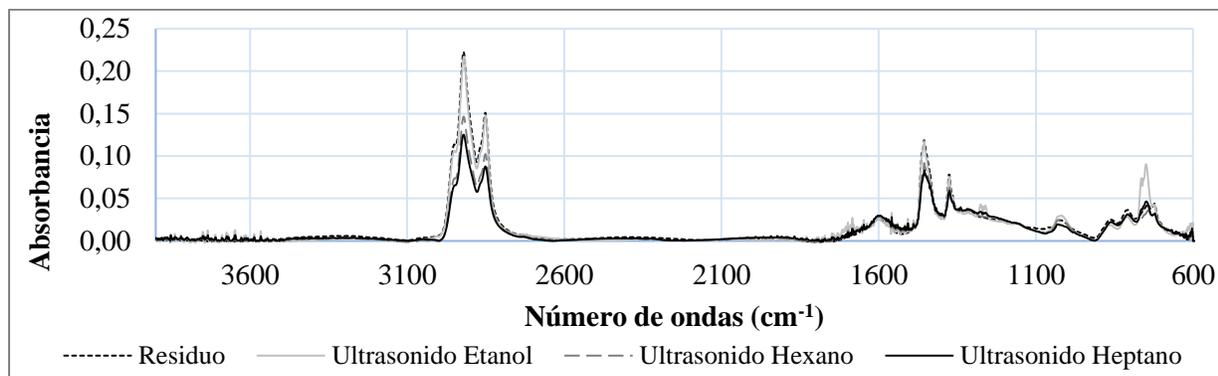


Figura 3. Espectros de IR obtenidos para las muestras líquidas de los procesos evaluados

Para facilitar la revisión del comportamiento de estas muestras se estimaron relaciones que permitirían evaluar diferencias semicuantitativas. Los resultados obtenidos para estas relaciones en el caso de las muestras sólidas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Relaciones para la muestra de residuo y los precipitados obtenidos

Relación definida	R, CH ₂ /CH ₃	(C=O), grupos oxigenados	GR, grado de ramificación	LC, longitud de la cadena	GSA, grado de sustitución aromática
<i>RVMerey</i>	2,429	0,420	0,653	0,307	1,758
<i>Microondas</i>					
<i>Etanol</i>	2,457	0,593	0,674	0,371	1,487
<i>Hexano</i>	2,463	0,527	0,759	0,429	1,314
<i>Heptano</i>	2,525	0,507	0,698	0,375	1,370
<i>Ultrasonido</i>					
<i>Etanol</i>	2,545	0,628	0,670	0,377	1,500
<i>Hexano</i>	2,466	0,483	0,734	0,395	1,430
<i>Heptano</i>	2,370	0,472	0,759	0,412	1,396

Puede observarse, en el caso del etanol, las relaciones básicas de metilo a metileno, grado de ramificación y longitud de cadena, tienen magnitudes similares a la del Residuo Merey, esto concuerda con el hecho de que el sólido que precipita en este caso es prácticamente todo el residuo alimentado al proceso, solo presentado ligeros cambios tanto en los grupos oxigenados presentes como en el grado de sustitución aromática, que pudiera estar asociado a interacciones entre la estructura del crudo y los puentes de hidrógeno típicos encontrados en estructuras altamente polares como el etanol.

En el caso de los sólidos precipitados con hexano y heptano, si se observan cambios en todas las relaciones presentadas con magnitudes superiores a la del etanol. Los valores comparados con el residuo son superiores o ligeramente superiores para todas las relaciones excepto para el GSA.

Este resultado corresponde con lo que se esperaría obtener en este caso, debido a que los cambios en la cantidad de estructuras de un tipo en específico modifican cada una de las relaciones estructurales estimadas. El incremento de estructuras condensadas asociadas a las fracciones asfálticas da como resultado un incremento en el grado de condensación de la mezcla (R) debido a que por definición los asfaltenos son grupos policondensados que contienen entre 5 y 7 anillos enlazados con cadenas alifáticas y heteroátomos [22], a diferencia de las restantes estructuras de resinas, aromáticos y saturados donde el grado de condensación disminuye junto con la complejidad de la estructura en ese mismo orden.

En el caso del incremento del grupo de carbonilos, relacionado con la presencia de grupos oxigenados [10], con el aumento de la proporción de asfaltenos, se considera que la mayoría de las sustancias no volátiles se concentran en la fracción asfáltica, dando origen a que exista en esta fracción la mayor proporción de heteroátomos y de organometálicos [23], por lo que resulta factible considerar que estructuras que contengan estos elementos estén en mayor concentración a medida que se incremente la proporción de asfaltenos en la mezcla preparada.

Adicionalmente en el caso del grado de ramificación (GR), se ha establecido que la fracción asfáltica es polidispersa en términos de composición química [24], por lo que esta heterogeneidad en el tipo de estructuras presentes puede dar origen a que el número de ramificaciones existentes sea superior a las presentes en las estructuras más ordenadas y consistentes que conforman las fracciones de saturados y aromáticos.

Por último, los asfaltenos están conformados por la fracción más pesada y por lo tanto con un peso molecular superior, por lo que es esperable que la longitud de cadena de las estructuras presentes (estructuras con mayor cantidad de carbonoso presentes unidos entre sí) sea superior a las existentes en las fracciones más livianas y menos condensadas (con menos cantidad de carbonos unidos entre sí).

En el caso del GSA, el resultado obtenido, un menor grado de sustitución con respecto al residuo, indica que existe una mayor presencia de sustituciones en estructuras asfálticas y menos en estructuras resínicas y aromáticas [14] por lo que estaría en concordancia con una mayor presencia de asfaltenos en la estructura que tendrían la posibilidad de modificarse dentro de los procesos llevados a cabo.

CONCLUSIONES

Se evidenció que los solventes no polares permiten lograr una separación mayor de los componentes más condensados del residuo, mientras que el uso de solventes de alta polaridad disminuye la selectividad de la separación, incluso hasta lograr que ésta no pueda alcanzarse.

Desde el punto de vista de la caracterización de los productos, los precipitados obtenidos con hexano exhiben el máximo porcentaje de azufre presente del grupo estudiado pudiendo asociarse al mayor contenido de fracciones condensadas que favorece la selectividad de la separación.

Es además notable la diferencia obtenida en la composición de los productos asociada al tipo de irradiación empleada, por lo que puede decirse que la selectividad de cada una es diferente.

REFERENCIAS

SECRETARÍA DE LAS JORNADAS.

Coordinación de Investigación .Edif. Física Aplicada. Piso 2. Facultad de Ingeniería.

Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. 1053

Tel.: +58 212-605 1644 | <http://www.ing.ucv.ve>

- [1] PDVSA. (Octubre 2017). <http://www.pdvsa.com>
- [2] Urpi, J. (2008). Tecnología y margen de refino del petróleo. Diaz de Santos..
- [3] AkbarzadehK, et al. Asphaltenes—problematic but rich in potential. Oilfield Rev. 2007; Summer: 24–43.
- [4] Alayon, M. (2004). Asfaltenos. Ocurrencias y floculación. Universidad de los Andes. Mérida.
- [5] Moreno, T., Vargas, F. (2017). Trabajo Especial de Grado: Factibilidad técnica del empleo de extracción asistida por ultrasonido y extracción asistida por microondas en el proceso de desasfaltado de crudo. Universidad Central de Venezuela.
- [6] Meza A. (2018). Trabajo de Doctorado. Uso de técnicas de asistencia como vía para mejorar el rendimiento de los productos de interés de la coquización retardada. Universidad Simón Bolívar.
- [7] Delgado, J. (2006). Asfalteno: composición, agregación, precipitación. Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería.
- [8] Wauquier, J. (2004). El refino de petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación. Diaz de Santos.
- [9] Hernández M. (2018). Trabajo Especial de Grado: Desasfaltado de un residuo de vacío venezolano por extracción asistida con ultrasonido. Universidad Simón Bolívar.
- [10] Calemma V. et al. (1995). Energy & Fuels, 9, 225-230.
- [11] Liang W. et al.. (1991). Energy Sources, 13:2, 251-265.
- [12] Landais P. et al. (1993). Geochimica d Cosmochimica Acla. 57, 2529-2539.
- [13] Borrego A. et al. (1996). Energy & Fuels, 10, 77-84.
- [14] El-Bassoussi A. et al. (2010). Petroleum Science and Technology, 28:430–444.
- [15] Association Française de Normalisation. (1996). AFNOR NF M03-038: Solid mineral fuels. Determination of the total sulphur by the high temperature (ignition method).
- [16] Association Française de Normalisation. (1961). AFNOR NF M07-025. Liquid fuels. Rapid determination of sulfur in petroleum products by high temperature combustion. Induction oven method.
- [17] Lamarque, A y Maestri D. (2008). Fundamentos teórico-prácticos de química orgánica. Editorial Brujas. 128 págs. Disponible en: <http://books.google.co.ve/>
- [18] Atkins P. y Jones L. (2006). Principios de química: los caminos del descubrimiento. Ed. Médica Panamericana. 990 págs.
- [19] Davila, A. (1997). Tesis de Pregrado: Floculación de Asfaltenos Parte III. Universidad de los Andes.
- [20] Chirita, M. (2011). Influencia de variables en la precipitación de asfaltenos de crudo de petróleo. España: Universidad Rey Juan Carlos.
- [21] Asemami M. & Rabbani A. (2015). Geosciences Journal. 10.1007/s12303-015-0042-1.
- [22] Ancheyta J., Trejo F. & Singh M. (2009). Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils. Chemical Industries. CRC Press, 461 págs.
- [23] Idris M. & Okoro L. (2013).. Eur. Chem. Bull. 2(6), 393-396.
- [24] Gawrys, K. (2005). PHD Thesis: How Asphaltenes Aggregate: Role of Chemistry and Solvent. Eng. North Caroline State University.