

FRACCIONAMIENTO Y ANALISIS DE BITUMENES POR EXTROGRAFIA

*José M. Rincón, María Cristina Baquero, Amanda Prieto

**Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, A.A 14490 Santafé de Bogotá D.C.*

Keywords: Extrography, pitch, Heavy oil, bituminous analysis

RESUMEN

Se separan por extrografía tres bitúmenes: brea de cabón, brea de petróleo y crudo de Castilla en distintas fracciones como: saturados, mono y diaromáticos, poliaromáticos y compuestos de alto contenido de heteroátomos. Se muestra que la extrografía es altamente selectiva y de reproducibilidad aceptable, en especial para análisis de crudos pesados como el de Castilla. La mayor fracción de saturados se encontró en el crudo de Castilla. Las fracciones con mayor concentración de heteroátomos, fueron las eluidas en diclorometano-etanol y THF.

ABSTRACT

The characterization of bitumin and pitch is a difficult task. In this work, coal tar, petroleum and Castilla heavy oil were fractionated in saturated, mono, diaromatic, polyaromatic, and heteroatom compounds by the extrography method. The results show that this method is highly reproducible and selective, specially for Castilla heavy oil. Castilla heavy oil shows the highest quantity of saturates. The fractions from dichloromethane ethanol and THF have the highest amount of heteroatoms.

INTRODUCCION

Las reservas mundiales de crudos livianos son cada vez mas escasas y es necesario encontrar fuentes alternas, así como nuevos procesos para la conversión de carbones y crudos pesados a combustibles livianos. La búsqueda de procesos de transformación de crudos pesados exige una evaluación precisa de las características fisicoquímicas de sus componentes, la cual es difícil ya que el número de componentes evaluados, en un crudo pesado es mayor de 3.000 con proporciones individuales menores del 2%. Una técnica aceptable y útil es la de realizar la separación en fracciones de componentes con composición similar tales como aceites, o solubles en pentano, resinas, y asfaltenos. Los métodos de fraccionamiento requieren de un gran consumo de tiempo y de solvente y son poco reproducibles (1). Los métodos cromatográficos también han hecho su aporte, la cromatografía de columna en fase normal ha sido usada y estandarizada para la

separación de aromáticos (2)(3) y de compuestos polares (4). Estos estudios han dado lugar a los llamados métodos SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos) y SAPA (Saturados, Aromáticos, y Aromaticos Polares) de los cuales Wallace y col. (5) hacen una buena discusión y comparación. Los crudos pesados se caracterizan por poseer altos contenidos de resinas y asfaltenos, con concentraciones regulares de N, S, O y organometálicos (6)(7)(8)(9).

Recientemente, la extrografía, se ha ensayado como técnica de separación de componentes complejos tales como brea de carbón. La extrografía es una combinación extracción y cromatografía (10), sigue un mecanismo de extracción selectiva de los componentes de una muestra previamente absorbida sobre sílica gel, por elución secuencial con solventes de polaridad creciente. Esta técnica ha dado resultados satisfactorios en breas de carbón y petróleo (11), pero aún no ha sido utilizada con crudos pesados. En el presente estudio se amplía su uso al fraccionamiento de un grudo pesado y se comparan los resultados con los de breas de petróleo y de carbón.

EXPERIMENTACION

Materiales

Se utilizó crudo pesado de Castilla (CC), Brea de carbón (BC) de Paz del Río y brea de petróleo (BP) fondo Demex de Ecopetrol de su planta de Barrancabermeja. Los principales datos analíticos de cada muestra estudiada se muestra en la Tabla 1

Procedimiento

Los solventes utilizados fueron de grado analítico y sílica gel para cromatografía malla 70-230 activada por 6 horas a 400 °C. La figura 1, muestra el montaje del equipo construido durante el presente trabajo. El procedimiento general fue; a sílica gel previamente activada se le agregó un 4% de agua y se homogenizó en ultrasonido por media hora. Se pesó 3.000 g de muestra, se agregó 150 ml de diclorometano para disolver el crudo y la brea de petróleo, y 150 ml de THF para la brea de carbón. A la disolución formada se le agregaron 45 g de sílica gel procediendo a homogenizar por ultrasonido durante 30 minutos. Posteriormente se retiró el solvente en rotavapor y el residuo sólido se secó haciéndole pasar una corriente de nitrógeno. La columna se empacó en su parte inferior con sílica activada sin muestra hasta una altura de 5 cm, luego se colocó el material de sílica muestra seco y por último lana de vidrio y se pasó nitrógeno a través de la columna para desplazar el aire y ayudar a un mejor empaque.

Se utilizaron como solventes: n-hexano, 250 ml para la fracción F_1 ; n-hexanotolueno (65:35) 250 ml para la fracción F_2 ; diclorometano 300 ml, F_3 ; diclorometano-dietil éter 300 ml (95:5), F_4 ; diclorometano: etanol 325 ml (93:7), F_5 y THF, F_6 . Los solventes utilizados se escogieron de acuerdo a las indicaciones dadas por los autores (10)(11). La estandarización de los volúmenes de los solventes se realizó recogiendo alícuotas de 25 ml en forma secuencial, que por inspección visual, la fracción eluida presentó diferente color, la cual fué, transparente para la primera fracción, amarillo



1. Conexión a Nitrógeno
2. Llave de seguridad
3. Lana de vidrio
4. Columna con muestra sílica
5. Soporte placa porosa
6. Capilar
7. Viales, tarados y aforados

FIG1 Montaje para extrografía

TABLA No. 1
DATOS ANALITICOS DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

	CC	BC	BP
Gravedad API	12.7		
Gravedad Esp.		1.30	1.10
% Cenizas	0.09	0.25	0.19
% Humedad	0.25	0.28	
Punto de ablandamiento °C		137.7	84.5
% Valor coquizante		54.81	20.28
Cont. Metálicos ppm	504	378	1600

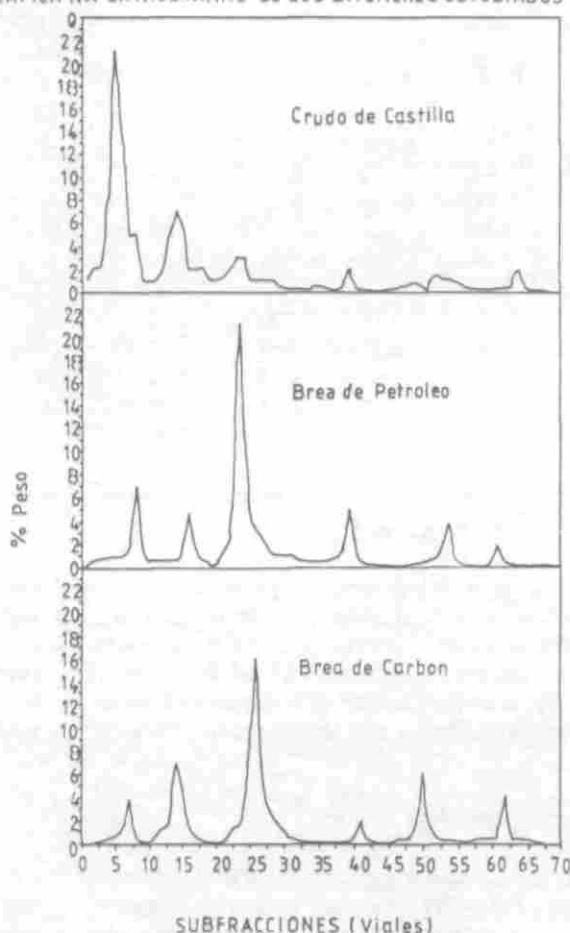
para la segunda, anaranjada para la tercera, café oscuro para la cuarta y para las demás se agregó solvente hasta cuando la fracción eluida fue incolora. La velocidad de elución se fijó en 1 ml/min siendo regulada variando la presión de nitrógeno. Después de cada solvente, se mantuvo el paso de nitrógeno por la columna para purgar el sistema. El solvente de las fracciones eluidas se retiró por evaporación con rotavapor y posterior secado en corriente de nitrógeno hasta peso constante. Con el contenido de cada una de estas fracciones se construyeron los

extrogramas respectivos. Para efectos estadísticos cada extrografía se realizó 10 veces. Las fracciones obtenidas se caracterizaron por análisis elemental, espectroscopía ultravioleta e infrarroja.

RESULTADOS Y DISCUSION

En el gráfico 1 se muestra los extrogramas obtenidos para cada uno de los bitúmenes estudiados. Las fracciones de corte son: La 10 para n-hexano, 19 para n-hexano-tolueno, 32 para diclorometano, 44 para diclorometano-dietil éter, 57 para diclorometano-etanol y 69 para THF. Como se puede observar de la gráfica, existe una buena separación de los componentes extraídos.

GRAFICA N°1 EXTROGRAMAS DE LOS BITUMENES ESTUDIADOS



Es importante resaltar las diferencias en cada uno de los bitúmenes estudiados, mientras que el CC es mas rico en la fracción F_1 , la BP y BC lo son en la fracción F_3 . Sin embargo, BP es ligeramente mas rico en las tres primeras fracciones que BC. Al integrar las áreas bajo las curvas y representarlas en función de su porcentaje relativo, se obtiene el porcentaje de cada fracción, tabla 2. De estas se puede concluir que, cerca de un 47% de CC corresponde a la fracción F_1 y un 23 a F_2 , mientras que un 39% corresponde a la fracción F_3 en BP 46 para F_3 en BC.

TABLA No. 2
ANALISIS ELEMENTAL DE LAS FRACCIONES DE EXTROGRAFIA

fracción	%	% C	% H	% N	% S	H/C
F_1 CC	45.50	85.74	13.26	0.10	0.32	1.86
F_2 CC	22.88	83.11	10.17	0.33	0.95	1.47
F_3 CC	10.91	83.13	7.96	1.00	2.71	1.00
F_4 CC	4.30	80.20	5.86	2.16	6.85	0.88
F_5 CC	10.12	82.56	5.25	2.30	6.06	0.77
F_6 BC	4.61	81.73	5.16	4.31	5.99	0.76
F_1 BC	8.09	87.74	11.15	0.76	0.15	1.53
F_2 BC	19.23	87.06	9.58	0.72	0.27	1.32
F_3 BC	39.05	85.45	9.02	0.47	0.24	1.27
F_4 BC	4.34	81.26	7.27	7.10	2.57	1.07
F_5 BC	9.70	84.70	7.05	4.70	2.15	0.95
F_6 BP	8.33	86.12	5.40	4.36	1.87	0.75
F_1 BP	15.11	83.76	12.50	0.36	1.38	1.79
F_2 BP	9.62	86.34	10.54	1.00	1.37	1.47
F_3 BP	46.18	84.91	9.03	0.59	1.97	1.27
F_4 BP	11.17	85.19	8.88	1.84	2.09	1.25
F_5 BP	8.45	83.03	6.95	3.49	4.62	1.00
F_6 BP	3.58	79.95	5.53	8.80	8.72	0.83

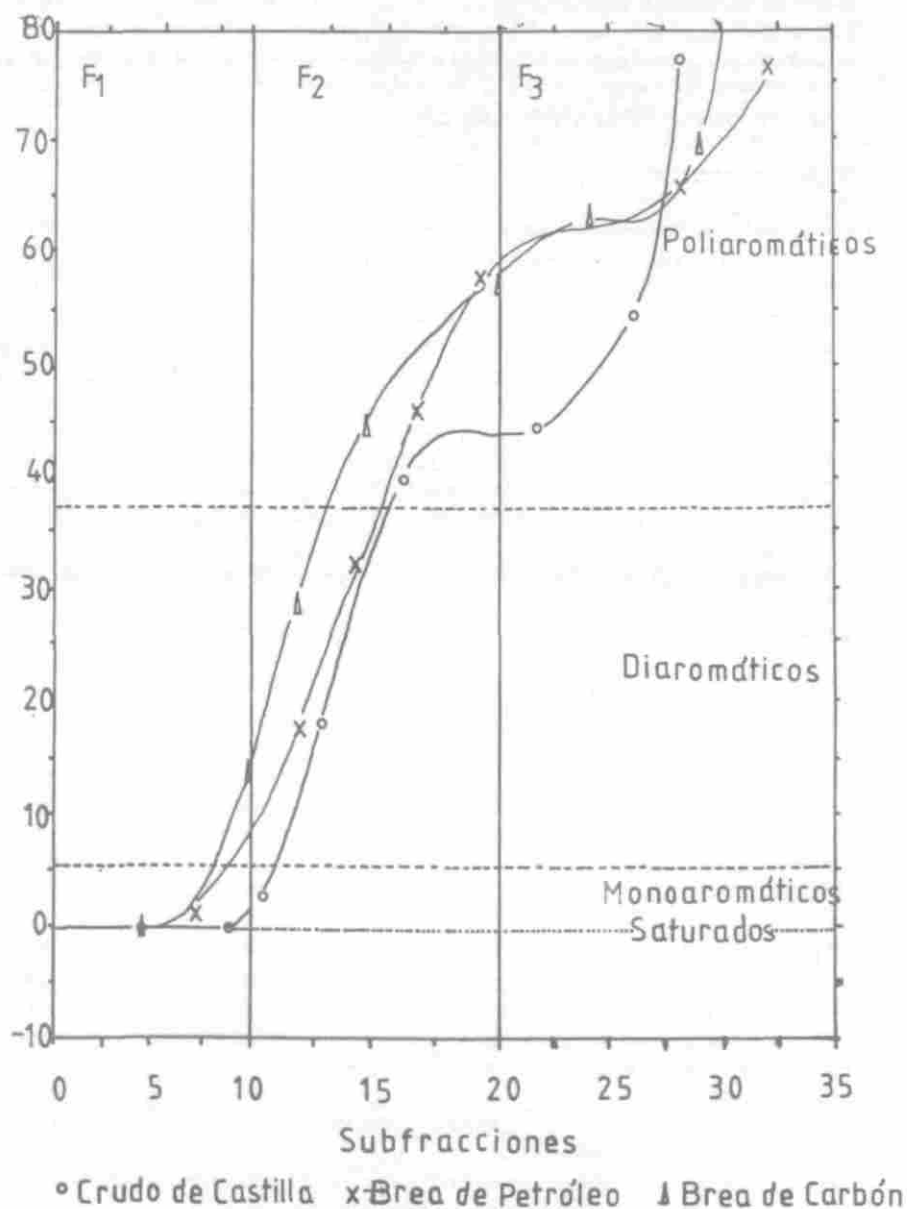
Caracterización química de las fracciones

Teniendo en cuenta el incremento de polaridad secuencial en los solventes utilizados es de esperar una secuencia similar en sus productos de extracción. La Tabla 2, muestra la composición elemental de las fracciones obtenidas. En ella se observa que la relación H/C es mayor para F_1 y esta disminuye a medida que se pasa a las siguientes fracciones, indicando así un incremento en aromaticidad de F_1 a F_6 . Es importante anotar igualmente que las fracciones F_5 y F_6 son las mas ricas en heteroátomos.

Espectroscopia ultravioleta

La espectroscopia ultravioleta aporta buena información con respecto a las primeras fracciones. Hirsh y col. (13) al estudiar cerca de 60 compuestos aromáticos puros y determinar el valor de K ($K = \text{Absorbancia} / \text{concentración g/l en un cm}$) a una longitud

GRAFICA Nº2
 VARIACION DE K OBTENIDO DEL ANALISIS UV
 DE LAS FRACCIONES F₁, F₂ Y F₃ DE LOS BITUMENES ESTUDIADOS



de onda 270 nm encuentra que K es menor de 5.4 para monoaromáticos, entre 5.4 y 37.2 para diaromáticos y mayor de 37.2 para poliaromáticos. Puesto que no hay absorción en compuestos saturados su valor K es cero. El gráfico N° 2 muestra la variación de K obtenida del análisis ultravioleta de las fracciones F_1 , F_2 y F_3 de los bitúmenes estudiados. Esta gráfica muestra un aumento escalonado de los valores K. En las primeras 8 fracciones el valor K es igual a cero, lo que indica que son altamente saturados. Las subfracciones 9 y 10 tienen valores de K de 2.5-4.85 indicando la presencia de compuestos monoaromáticos. La fracción F_2 es esencialmente diaromática para CC, con mayor contenido de poliaromáticos en las breas. La fracción F_3 es en todos los casos totalmente poliaromática.

Espectroscopía infraroja

Los espectros infrarrojos junto con los datos de UV discutidos anteriormente brindan un buen criterio de las características químicas de las fracciones. En la figura 2 se observan los espectros infrarrojo de cada una de las fracciones obtenidas del CC. La fracción F_1 es típicamente alifática. En el espectro de la fracción F_2 del CC aparecen bandas características de los compuestos aromáticos además bandas típicas de grupos carbonilos a 1728 cm^{-1} de C=O y 1298 cm^{-1} de C-O indicativa de ésteres. Se notan grupos hidroxilos por las bandas a 3384 y 1122 cm^{-1} . Para la fracción F_3 la aromaticidad se incrementa como lo indica el pico en 3000 cm^{-1} sustituciones aromáticas en $920\ 860\ 780\text{ cm}^{-1}$. De otra parte se encuentran absorciones fuerte en 1773 y 1723 cm^{-1} , ambas debidas a grupos C=O diferentes. Las bandas debidas a grupos OH y -NH en la región 3500 cm^{-1} , se incrementan para las fracciones F_4 y F_5 . Los espectros de los otros bitúmenes BP y BC son muy parecidos a los de CC mostrados, por lo que la discusión anterior es válida para estas fracciones.

Aromaticidad

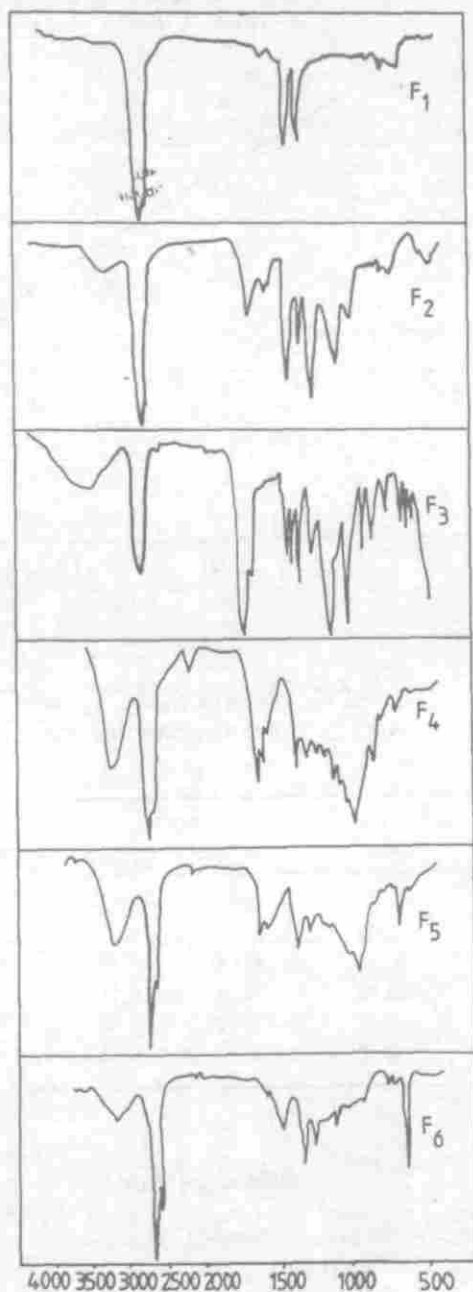
Para estimar las características alifáticas y aromáticas se toman bandas a 1600 cm^{-1} del enlace aromático y la de 1450 cm^{-1} del enlace C-H alifático. La razón entre absorbancias de estas dos bandas indica la aromaticidad relativa de las fracciones (14). Puesto que este trabajo se tiene dos medidas indicativas de aromaticidad como lo son la relación H/C y la relación calculada de absorción a 1600 y 1450 cm^{-1} , en el gráfico N° 3 se presenta la relación estas dos medidas la cual da un coeficiente de correlación de 0.95 para el CC indicando así la validez de los datos por cualquiera de los dos métodos y a su vez la de la técnica de separación utilizada.

Finalmente es importante resaltar la buena reproducibilidad del método, la desviación estandar (σ) de 10 determinaciones, tabla 3, muestra que la dispersión entre los resultados es aceptable y tiende a ser homogénea. Esto indica que el método de extrografía empleado es adecuado y altamente recomendable para la separación de fracciones en este tipo de muestras.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda económica dada por FONIC, al proyecto hidrocrackeo Catalítico, dentro del cual se realizó el presente trabajo.

FIGURA 2. Espectros IR. de fracciones de Crudo de Castilla.



GRAFICA N°3
AROMATICIDAD RELATIVA DE LAS FRACCIONES DEL CRUDO DE
CASTILLA MEDIANTE ANALISIS DE ESPECTROS INFRÁROJOS
Y RELACION H/C

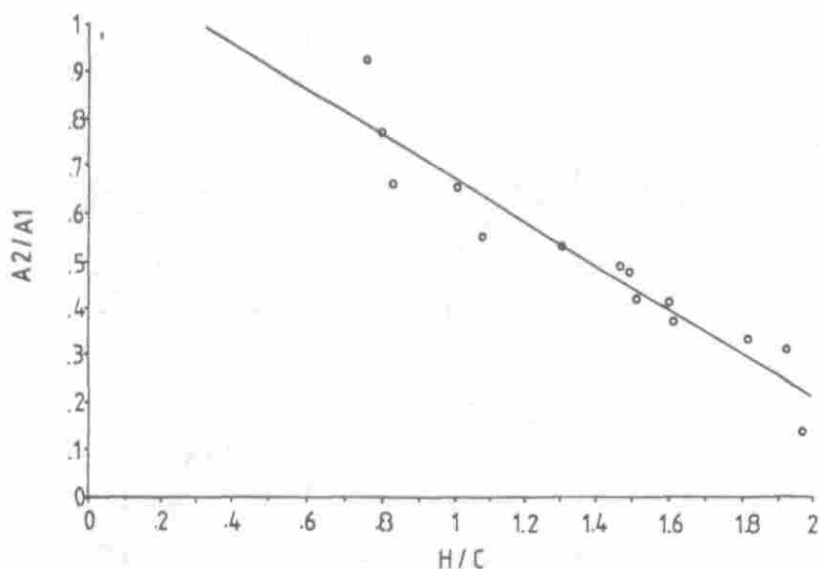


TABLA No. 3
DESVIACION EN LAS DETERMINACIONES DE EXTROGRAFIA

F	CC		BC		BP	
	% F	δ	% F	δ	% F	δ
1	45.50	1.52	8.02	0.32	15.01	0.32
2	22.28	0.69	19.23	0.81	9.63	0.14
3	10.91	0.33	39.05	1.30	46.18	0.28
4	4.30	0.22	4.34	0.11	11.20	0.19
5	10.12	0.61	9.70	0.10	8.40	0.23
6	4.61	0.49	8.83	0.58	3.58	0.18

BIBLIOGRAFIA

1. Bbodusznk, M.M., *Anal. Chem.*, 1980, 54, 372.
2. A.S.T.M, D2549-78

- 3.A.S.T.M. D936-55
- 4.Matsunaga, A., *Anal. Chem.* 1983, 55, 1375.
- 5.Walace, D., Deborah, H., Pongar, K., y Zimmerman, D., *Fuel*, 1987, 66, 44.
- 6.Koseglü, R.O., y Col. *Fuel*, 1987, 66, 732.
- 7.ElMohamed, S., *Fuel*, 1986, 65, 1501.
- 8.Ignasiak, T. y Col. *J. Org. Chem.*, 1977, 42, 312.
- 9.Acevedo, S. y Col. *Fuel*, 1985, 64, 1741.
10. Zander, M. *Fuel*, 1987, 66, 1459.
11. Moileno, S. y Col. *Fuel*, 1988, 67, 683.
- 12.Whitehurst, D.D. Butril, S.E. Derbyshire, F., Farcasiu, M., Odoerfer, G.A. y Rudnick, L.R. *Fuel*, 1982, 61, 994.
13. Hirsh, E., y Col. *Anal. Chem.*, 1972, 44(6), 915.
14. Weinberg, W. V. White, J.L. y Yen, T.F., *Fuel*, 1983, 62, 1503.