

ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO DEL ASFALTO PRODUCIDO EN LA REFINERÍA ESTATAL DE ESMERALDAS

Julio Sosa, Luis Calle
juliok42@hotmail.com; lcalce@iquce.edu.ec

Universidad Central del Ecuador. Facultad de Ingeniería Química. Casilla 17-01-3972

Recibido: 10 septiembre 2012

Aceptado: 28 noviembre 2012

RESUMEN

Caracterización y cuantificación de micro y macro parafinas, asfaltenos y maltenos del asfalto de la Refinería Estatal de Esmeraldas.

Mediante ensayos normalizados ASTM, INEN y DIN se realizó la caracterización fisicoquímica de: viscosidad Saybolt Furol, penetración, punto de ablandamiento, punto de inflamación, densidad, pérdidas por calentamiento, solubilidad en tricloroetileno, ductibilidad, contenido de asfaltenos, y las parafinas se cuantificaron con ayuda de destilación simulada utilizando cromatografía de gases.

Los resultados indican que el contenido total de parafinas en el asfalto está en un promedio de 4,05%, del cual el 75,29% corresponde a microparafinas y el resto a macroparafinas, cumpliendo con la especificación que establece la norma ecuatoriana. El contenido de asfaltenos y maltenos tienen en promedio 20,66% y 75,30% respectivamente y un Kuop de 11,3; por lo que se concluye que el asfalto es de carácter nafténico.

PALABRAS CLAVES: Asfalto; caracterización fisicoquímica; cromatografía de gases; destilación simulada; parafinas.

ABSTRACT

This research defines the characterization and quantification of micro and macro paraffins, asphaltene and maltenes from the Asphalt of Esmeraldas' State Refinery.

Through standard tests ASTM, INEN and DIN, was carried out the characterization of: Saybolt Furol viscosity, penetration, softening point, flash point, density, heat losses, trichloroethylene solubility, ductility and asphaltene content and the paraffins were quantified with help of simulated distillation using gas chromatography.

The results indicated that the total content of paraffins in asphalt is in an average of 4.05%, from which 75,29% corresponds to microparaffins and the rest is macroparaffins, meeting the specification that es-

establish the Ecuadorian Standard. The content of asphaltenes and maltenes, have in average 20,66% and 75,30% respectively and a Kuop of 11,3; so it is concluded that the asphalt has a naphthenic character.

KEYWORDS: Asphalt; physicochemical characterization; gas chromatography; simulated distillation; paraffins.

1. INTRODUCCIÓN

El asfalto producido en la Refinería Estatal de Esmeraldas ha sido objeto de una serie de cuestionamientos debido a su calidad y durabilidad, lo cual ha causado preocupación en muchas instancias nacionales y locales. Esto motivó la realización una investigación que permita conocer con exactitud la estructura química de estos asfaltos, ya que se sabe que la mayoría de propiedades fisicoquímicas están íntimamente relacionadas con la composición y tipo de hidrocarburos presentes en este derivado del petróleo.

En este trabajo se realizó la caracterización físicoquímica y cuantificación de micro y macro parafinas, asfaltenos y maltenos contenidos en el asfalto. Mediante ensayos normalizados ASTM se determinó el contenido de asfaltenos y maltenos que en promedio corresponden a un 20,65% y 75,29% respectivamente; y con ayuda de la destilación simulada utilizando cromatografía de gases (ASTM D7169), se encontró que este derivado presenta parafinas totales en un 4,05%; valores que están dentro de las especificaciones nacionales y de la norma europea EN 12606-1. Del porcentaje de parafinas totales, el 78,50% corresponde a microparafinas y el 21,50% a macroparafinas.

2. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL ASFALTO

2.1 Asfaltenos

Están formados por sistemas de anillos aromáticos polinucleares, rodeados de cadenas alquílicas con un peso molecular que va de 1.000

a 4.000 unidades de masa atómica (uma) de estructura plana, mejor conocida como microestructura. Estos se agrupan en cinco o seis cadenas para formar un cristal cuyo peso molecular está entre 4.000 y 10.000 uma y éstos a la vez podrían formar micelas de mayor tamaño y de grandes pesos moleculares.

2.2 Maltenos

Los hidrocarburos aromáticos constituyen entre el 40 y 65% de la composición total de los asfaltos y corresponden a las fracciones de menor peso molecular en su estructura, representan la mayor proporción de los dispersantes de los asfaltenos peptizados[1].

2.3 Parafinas

Se definen como ceras que se presentan de modo natural en diversas fracciones del petróleo crudo. Se dividen principalmente en dos grupos: parafinas normales y microcristalinas. Las macroparafinas varían de peso molecular desde 400 a 700 y sus moléculas contienen como promedio de 40 a 50 átomos de carbono y las microparafinas tienen en promedio de 20 a 30 átomos de carbono [2].

En lo concerniente a la influencia del contenido de parafinas en el comportamiento del asfalto, hay mucha controversia. En los estudios de laboratorio es conocido el efecto sobre propiedades como la penetración y la viscosidad a 60°C, estos efectos son más visibles en el caso de parafinas ricas en n-alcános.

De lo antes indicado se puede apreciar que, de acuerdo con la norma europea EN 12591 (1999)

“Bitumen and bituminous binders – Specifications for paving grade bitumens” (Asfaltos y mezclas asfálticas-Especificaciones para asfaltos grado de pavimentación), el contenido de parafinas no debe ser mayor a 4,5% y de acuerdo con el método EN 12606-1 de extracción no debe sobrepasar el 2,2 %.

La compleja estructura química de un asfalto se puede apreciar en la figura 1 que muestra la distribución de parafinas en este derivado del petróleo.

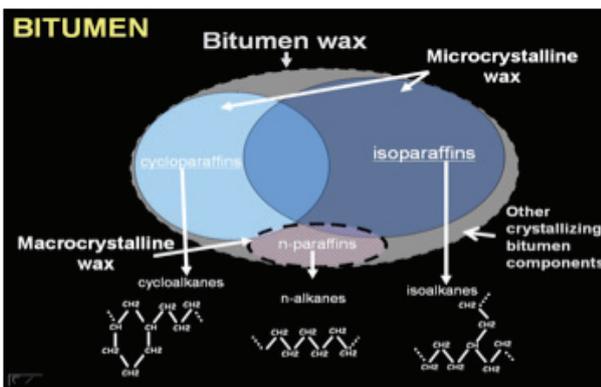


Figura 1. Estructura química y distribución típica de las parafinas en asfaltos

Fuente: EDWARDS, Ylva. *Influence of Waxes on Bitumen and Asphalt Concrete Mixture Performance*. Estocolmo. 2008. p. 6.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Los ensayos normalizados ASTM, INEN y DIN realizados en el asfalto de la Refinería Estatal de Esmeraldas, se indican a continuación:

- Muestreo de materiales bituminosos. ASTM D 140, INEN 922.
- Materiales bituminosos. Determinación de la penetración. ASTM D 5, INEN 917.

- Productos derivados del petróleo. Determinación de la viscosidad Saybolt. ASTM D 88, INEN 1981.
- Productos derivados del petróleo. Determinación del punto de inflamación. ASTM D 92, INEN 808.
- Materiales bituminosos. Determinación de la ductibilidad. ASTM 113, INEN 916.
- Materiales bituminosos. Determinación de la pérdida por calentamiento. ASTM D 6, INEN 924
- Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method). ASTM D 1298.
- Método estándar para punto de ablandamiento de bitúmenes (Aparato de la bola y el anillo. Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus). ASTM D 36.
- Materiales bituminosos. Determinación de la solubilidad en tricloroetileno. ASTM D 2042, INEN 915.
- Método estándar para la determinación de asfaltenos (Insolubles en n-heptano) en crudo y derivados de petróleo). (Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products). ASTM D 3279.
- Método estándar para distribución de puntos de ebullición de muestras y residuos como crudo, residuos atmosféricos y de vacío por cromatografía de alta temperatura. (Standard Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography). ASTM D 7169.
- Betunes y ligantes bituminosos - Determinación del contenido de parafina. (Bitumen und Bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung des Paraffingehaltes).DIN EN 12606-1.

4. RESULTADOS

A continuación se detalla los resultados obtenidos.

Tabla 1. Resultado de los análisis clásicos del asfalto

| Ensayo Muestra | Viscosidad a 35°C ASTM D88 INEN 1981 | Penetración 25°C, 100g. 5s ASTM D 5 INEN 917 | Punto de Inflamación ASTM D92 INEN 808 | Ductibilidad 25°C 5 cm/min ASTM D 113 | Pérdidas por Calentamiento ASTM D 1754 INEN | Punto de Ablandamiento ASTM D36 | Solubilidad en Tricloroetileno ASTM D 2042 | Densidad API 15,6 °C ASTM D287 | Densidad Relativa 15,6°C/15,6°C ASTM D1298 | Porcentaje de Parafinas DIN EN 12606-1 |
|-------------------|---|--|---|---|---|---------------------------------------|--|-----------------------------------|--|--|
| | SSF | 1/10 mm | °C | cm | %m/m | °C | %m/m | °API | - | %m |
| 1 | 165,10 | 40,33 | 250,00 | 116,00 | 0,1731 | 45 | 99,7052 | 7,3 | 1,0195 | 1,8986 |
| 2 | 147,33 | 40,33 | 253,33 | 114,33 | 0,1759 | 49 | 99,7052 | 7,2 | 1,0202 | 1,9087 |
| 3 | 147,33 | 42,00 | 254,00 | 115,67 | 0,1726 | 47 | 99,7052 | 7,3 | 1,0195 | 1,9336 |
| 4 | 164,83 | 42,67 | 257,00 | 112,33 | 0,1830 | 48 | 99,7052 | 7,3 | 1,0195 | 1,9510 |
| 5 | 165,87 | 41,67 | 266,33 | 113,33 | 0,1742 | 45 | 99,7052 | 7,3 | 1,0195 | 1,7206 |
| 6 | 165,53 | 42,33 | 263,33 | 113,00 | 0,1751 | 47 | 99,7052 | 7,3 | 1,0195 | 1,8338 |
| 7 | 155,97 | 43,67 | 255,33 | 114,33 | 0,1770 | 46 | 99,7052 | 7,3 | 1,0195 | 1,9183 |
| 8 | 164,53 | 41,67 | 261,00 | 112,33 | 0,1739 | 47 | 99,7052 | 7,3 | 1,0195 | 1,9115 |
| 9 | 143,37 | 41,67 | 247,33 | 104,00 | 0,1681 | 47 | 99,5544 | 7,3 | 1,0195 | 2,1345 |
| 10 | 168,17 | 43,67 | 251,00 | 106,00 | 0,1480 | 46 | 99,4154 | 7,2 | 1,0202 | 2,0369 |
| 11 | 158,07 | 41,33 | 250,67 | 106,67 | 0,1632 | 46 | 99,5544 | 7,1 | 1,0209 | 2,1037 |
| 12 | 145,97 | 41,33 | 257,67 | 105,33 | 0,1651 | 47 | 99,5544 | 7,2 | 1,0202 | 2,1164 |
| 13 | 147,07 | 41,33 | 259,33 | 104,67 | 0,1449 | 47 | 99,4154 | 7,2 | 1,0202 | 2,0938 |
| 14 | 167,47 | 43,00 | 259,00 | 107,67 | 0,1441 | 46 | 99,4154 | 7,1 | 1,0209 | 2,0419 |
| 15 | 155,53 | 41,33 | 258,33 | 107,00 | 0,1489 | 46 | 99,4154 | 7,1 | 1,0209 | 2,0421 |
| 16 | 156,17 | 41,67 | 259,33 | 105,67 | 0,1920 | 46 | 99,4154 | 7,1 | 1,0209 | 2,0609 |
| 17 | 148,60 | 46,33 | 260,00 | 110,33 | 0,2001 | 49 | 99,8351 | 7,5 | 1,0180 | 2,0041 |
| 18 | 143,33 | 46,00 | 258,33 | 112,00 | 0,1940 | 48 | 99,8351 | 7,5 | 1,0180 | 2,0268 |
| 19 | 157,10 | 47,67 | 260,33 | 110,00 | 0,2030 | 48 | 99,8351 | 7,5 | 1,0180 | 2,0703 |
| 20 | 140,73 | 47,67 | 250,67 | 111,33 | 0,1980 | 48 | 99,8351 | 7,5 | 1,0180 | 2,1266 |

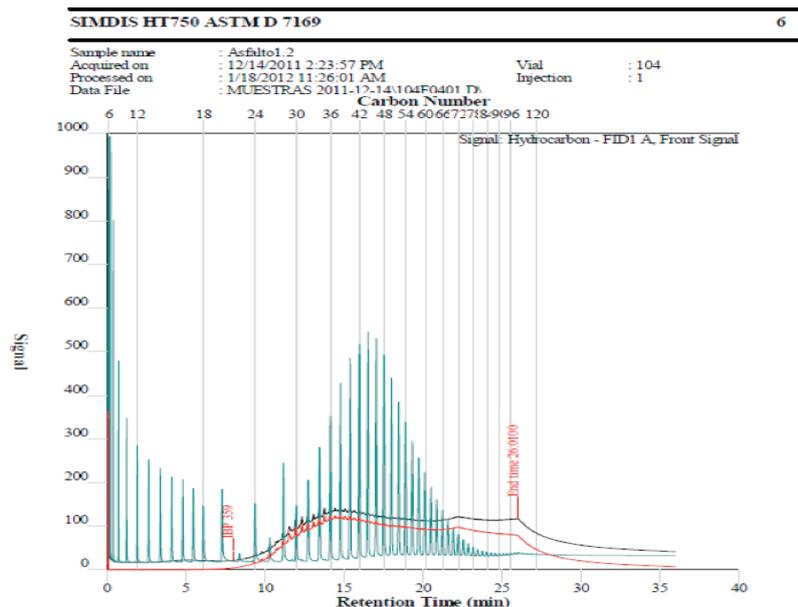


Figura 2. Cromatograma del asfalto producido en la Refinería Estatal de Esmeraldas

Tabla 2. Caracterización química de la parafinas

| Muestra | Parafinas Microcristalizadas (%P) | Carbonos Presentes | Parafinas Macrocristalizadas (%P) | Carbonos Presentes |
|-----------------|-----------------------------------|--------------------|-----------------------------------|--------------------|
| 1 | 2,67 | 24-26 | 0,93 | 19-24 |
| 2 | 2,57 | 24-26 | 0,93 | 22-24 |
| 3 | 2,77 | 24-26 | 1,00 | 22-24 |
| 4 | 2,77 | 24-26 | 0,87 | 22-24 |
| 5 | 2,50 | 24-26 | 0,70 | 23-24 |
| 6 | 2,87 | 24-26 | 0,57 | 23-24 |
| 7 | 3,10 | 24-26 | 0,63 | 21-24 |
| 8 | 2,73 | 24-26 | 0,77 | 21-24 |
| 9 | 3,63 | 24-25 | 1,30 | 20-24 |
| 10 | 3,53 | 24-26 | 1,00 | 19-24 |
| 11 | 3,80 | 24-26 | 1,10 | 19-24 |
| 12 | 3,43 | 24-26 | 0,83 | 20-24 |
| 13 | 3,67 | 24-26 | 1,23 | 17-24 |
| 14 | 3,07 | 24-26 | 0,73 | 22-24 |
| 15 | 3,23 | 24-26 | 0,77 | 21-24 |
| 16 | 3,73 | 24-26 | 0,97 | 18-24 |
| 17 | 3,10 | 24-26 | 0,67 | 22-24 |
| 18 | 3,20 | 24-26 | 0,77 | 20-24 |
| 19 | 3,27 | 24-26 | 0,77 | 20-24 |
| 20 | 3,80 | 24-25 | 0,93 | 20-24 |
| Promedio | 3,17 | 24-26 | 0,87 | 17-24 |

Tabla 3. Caracterización química del asfalto de la Refinería Estatal de Esmeraldas

| Muestra | Parafinas (%P) | Maltenos (%P) | Asfaltenos (%P) | Peso Molecular |
|-----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| 1 | 3,60 | 75,4716 | 20,9284 | 543,33 |
| 2 | 3,50 | 75,5517 | 20,9483 | 550,00 |
| 3 | 3,77 | 75,0288 | 21,2045 | 550,00 |
| 4 | 3,63 | 76,2487 | 20,1180 | 543,33 |
| 5 | 3,20 | 76,5736 | 20,2264 | 543,33 |
| 6 | 3,43 | 75,7597 | 20,8069 | 550,00 |
| 7 | 3,73 | 76,0752 | 20,1915 | 540,00 |
| 8 | 3,50 | 76,2581 | 20,2419 | 533,33 |
| 9 | 4,93 | 73,8617 | 21,2050 | 533,33 |
| 10 | 4,53 | 74,7877 | 20,6790 | 550,00 |
| 11 | 4,90 | 74,9521 | 20,1479 | 536,67 |
| 12 | 4,27 | 75,6126 | 20,1207 | 520,00 |
| 13 | 4,90 | 73,9212 | 21,1788 | 520,00 |
| 14 | 3,80 | 74,5516 | 21,6484 | 510,00 |
| 15 | 4,00 | 74,3548 | 21,6452 | 520,00 |
| 16 | 4,70 | 73,5616 | 21,7384 | 530,00 |
| 17 | 3,77 | 75,7819 | 20,4515 | 540,00 |
| 18 | 3,97 | 76,0636 | 19,9697 | 540,00 |
| 19 | 4,03 | 75,3648 | 20,6019 | 540,00 |
| 20 | 4,73 | 74,2972 | 20,9695 | 526,67 |
| Promedio | 4,05 | 75,2039 | 20,7511 | 536,00 |

5. DISCUSIÓN

- El trabajo se llevó a cabo con asfalto AC-20, procedente de la Refinería Estatal de Esmeraldas. Su caracterización fisicoquímica y determinación del contenido de asfaltenos y maltenos se la realizó mediante normas internacionales ASTM, DIN y normas nacionales NTE INEN. La cuantificación de parafinas microcristalizadas y macrocristalizadas, así como la determinación del rango de números de carbonos de estos componentes, se lo hizo mediante el uso de la Norma ASTM D7169 que maneja el cromatógrafo de destilación simulada.
- En el ensayo con la Norma DIN EN 12606-1 se tiene porcentaje menor de parafinas a las calculadas con la ayuda del la destilación simulada, esto se debe a que la cromatografía es un método más riguroso y menos propenso a errores.
- En el caso de los números de carbono tanto de las parafinas microcristalizadas como las macrocristalizadas no corresponden a los espe-

rados teóricamente; eso se debió en gran parte a que hay muchos compuestos que tienen la misma distribución de carbonos que las parafinas, lo que produce interferencia en las señales del cromatógrafo; además de causar incertidumbre en la frontera de los diferentes componentes químicos de los asfaltos.

6. CONCLUSIONES

- El asfalto AC-20 procedente de la Refinería Estatal de Esmeraldas tiene un contenido total de parafinas promedio de 4,05% en peso, del cual se observa que un 21,5% corresponde a macrocristalizadas y un 78,5% a microcristalizadas, con lo que se evidencia que las muestras cumplen con las recomendaciones planteadas en la norma europea EN 12591, que indica que el contenido de parafinas máximo es de 4,5%.
- El contenido de asfaltenos y maltenos en el asfalto de refinería tiene en promedio 20,6588% y 75,2972% respectivamente en masa y un Kuop de 11,3; por lo que se concluye que este derivado es de carácter nafténico.
- Como se ve en la figura 2, en el asfalto de refinería predominan los compuestos con número de carbono 24 al 48 que se debe en gran medida al crudo que se está procesando de 24 a 26 API.
- Los ensayos ejecutados en todas las muestras de asfalto en cuanto a la viscosidad Saybolt, punto de ablandamiento, punto de inflamación, solubilidad en tetracloroetileno, pérdidas por calentamiento, penetración y ductibilidad cumplen con las especificaciones de la Norma NTE 2515 para el asfalto de tipo I de penetración.

AGRADECIMIENTO

Los autores expresan sus agradecimientos a la empresa pública EP PETROECUADOR.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

1. REPSOL Perú. *Fisicoquímica del Asfalto*. [En línea]. [Fecha de consulta: el 27 de abril de 2012 a las 17:45]. Disponible en: <http://www.repsol.com/pe_es/productos_y_servicios/productos/peasfaltos/fisicoquimica/composicion/>.
2. Ibid [1]

BIBLIOGRAFÍA

- ACOSTA, M. *Influencia del contenido de parafina en el comportamiento reológico de los asfaltos*. Trabajo de graduación. Ingeniero Químico. Universidad Central del Ecuador. Escuela de Ingeniería Química. Quito, 2002. 183 p
- ASTM, American Society of Testing and Materials. *ASTM D7129. Section 05. Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography*. Philadelphia: ASTM, 2005. 17 p.
- COMINSKY, Ronald et al. *The Super Pave Mix Design Manual for New Construction and Overlays*. Strategic Highway Research Program. Washington D.C., 1994. 171 p.
- EDWARDS, Ylva. *Influence of Waxes on Bitumen and Asphalt Concrete Mixture Performance*. Estocolmo Royal Institute of Technology KTH [en línea]. [Fecha de consulta: 17 de junio de 2011]. Disponible en: <http://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:14419/FULLTEXT01>>. 48 p.

- GARZÓN, Carlos. *Caracterización de las Parafinas de los Asfaltos de la Refinería Estatal de Esmeraldas*. Trabajo de Grado. Ingeniero Químico. Escuela de Ingeniería Química. Quito, 2002. 86 p.
- NELSON, W.L. *Petroleum Refinery Engineering*. Fourth edition. New York: Editorial McGraw Hill Book Company, 1955. 566 p.
- WAUQUIER, J.P. *El Refino del Petróleo, Petróleo crudo, Productos petrolíferos, Esquemas de Fabricación*. Vol.1. Traducida del francés. Madrid: Editorial Edígrafos S.A., 2004. 461 p.
- WHUITIER, Pierre. *Le Pétrole, Raffinage et Génie Chimique Tome I*. Segunda Edición. Paris: Editorial Technip, 1972. 939 p.