

Estudio de los sulfonatos de petróleo aislados de diferentes fracciones de un crudo pesado

*Salvador González, Neudis Subero, Bélgica Bravo, Gerson Chávez,
Fredy Ysambertt y Nelson Márquez**

*Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,
Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.*

Recibido: 03-07-00. Aceptado: 13-10-00

Resumen

Los sulfonatos de petróleo son mezclas obtenidas tratando fracciones del petróleo de alto punto de ebullición con ácido sulfúrico fumante ó trióxido de azufre seguido por neutralización. Las fracciones se aislaron del crudo de Boscán aplicando extracción Soxhlet. Este método permitió la separación de cuatro fracciones, las cuales se extrajeron con acetonitrilo, metanol, n-heptano y tolueno respectivamente. La separación se siguió por espectroscopía UV-Visible y absorción atómica. Después de la sulfonación, la capa oleica se neutralizó con sosa cáustica. Los sulfonatos de sodio de cada fracción se extrajeron con una mezcla etanol-agua. Cada fracción mostró las bandas UV-Visible características de estos sulfonatos. En todos los casos, la fracción 3 mostró la mayor concentración de sulfonatos. Los sulfonatos de petróleo se caracterizaron por espectroscopía UV-Visible, midiendo su tensión superficial y estudiando la distribución de pesos moleculares. La fracción 3 mostró la más amplia distribución de pesos moleculares así como una distribución simétrica.

Palabras clave: Crudo pesado; sulfonatos de petróleo; surfactantes.

Study of the petroleum sulphonates isolated from different fractions of a heavy crude oil

Abstract

Petroleum sulphonates are mixtures obtained by treating high-boiling point petroleum fractions with fuming sulphuric acid or sulphur trioxide followed by neutralization. The fractions were isolated from Boscan crude oil by Soxhlet extraction. This method allowed the separation of four fractions which were extracted with acetonitrile, methanol, n-heptane and toluene respectively. The separation was monitored by UV-Visible and AA spectroscopy. After sulphonation, the oil layer was neutralized with caustic soda. The sodium sulphonated sodium salts of each fraction were extracted with a ethanol-water mixture. UV-Visible spectra of each fraction showed a characteristic band of sulphonates. In all cases, fraction 3 showed the highest sulphonates concentration. UV-Visible spectroscopy, surface tension and SEC molecular mass distribution were employed to characterize the petroleum sulphonates. Fraction 3 exhibited a widespread, symmetrical molecular mass distribution.

Key words: Heavy crude oil; petroleum sulphonates; surfactants.

* Autor para la correspondencia.

Introducción

La industria petrolera debe enfrentar los problemas ocasionados por los fenómenos interfaciales, desde las operaciones de perforación hasta el acondicionamiento de los productos acabados. Estos fenómenos se producen (a) en los lodos de perforación; (b) en la estimulación de los pozos; (c) en la recuperación mejorada del petróleo y (d) en los procesos de deshidratación del crudo. En todos estos procesos se utilizan surfactantes.

La dificultad para fluir de los crudos pesados impone la necesidad de utilizar surfactantes en la recuperación de estos crudos. El crudo del Campo Boscán (extrapesado) presenta un contenido entre resinas y asfaltenos, cercano al 51%. Estas fracciones tienen Masas Molares promedio altas y un contenido significativo de heteroátomos (N, O, S). Ambos factores contribuyen a aumentar la viscosidad de dicho crudo y dificultan su fluidez en condiciones normales. Adicionalmente, las resinas y asfaltenos contienen los metales presentes en el crudo. El vanadio y el níquel contenidos en el Crudo Boscán, se encuentra en gran parte formando porfirinas, y su estudio aportan datos valiosos sobre el contenido metálico.

En la producción de crudos pesados, el mayor inconveniente es su viscosidad, la cual dificulta su explotación y transporte mediante los métodos convencionales. Por lo tanto, la mayor aplicación de los surfactantes en la extracción de crudos pesados es desarrollar la formación de emulsiones de aceite en agua (O/W), las cuales disminuyen las dificultades en los procesos mencionados. La mayoría de los sistemas surfactantes considerados para la recuperación mejorada de petróleo incluye sulfonatos de petróleo como el componente primario. Los sulfonatos de petróleo son compuestos obtenidos por sulfonación del crudo, destilados del crudo o cualquiera fracción de estos destilados, en la cual los hidrocarburos presentes no son sustancialmente diferentes en cuan-

to al estado en que se encuentran en el petróleo. Los sulfonatos sintéticos son derivados más comúnmente de la sulfonación de polímeros olefinicos o hidrocarburos aromáticos alquílicos. En general, los sulfonatos de petróleo son mezclas mucho más complejas que las sintéticas. Esta diferencia en la complejidad se debe a que los crudos contienen compuestos cuyos átomos forman estructuras de anillos condensados, así como anillos aromáticos sencillos que permiten la sulfonación múltiple (1-5).

Los ácidos sulfónicos de petróleo no pueden ser preparados en forma pura. De allí la necesidad de aislarlos y purificarlos en la forma de sus sales de sodio. Petroff (6), Schestakoff y Rabinowitsch (7) fueron los primeros en investigar estos ácidos sulfónicos de petróleo.

La caracterización de estas mezclas es extremadamente difícil debido a su complejidad. Los métodos estándares (American Chemical Society for Testing and Materials) existentes no son aplicables a los sulfonatos de petróleo, sino mas bien a los sulfonatos sintéticos. Otras complicaciones provienen del contenido de sal de la fase acuosa, así como de la contaminación del crudo. Se han reportado algunos métodos cromatográficos para caracterizar los alquilbenceno sulfonatos lineales (LAS). La cromatografía en fase gaseosa permite conocer la distribución de la cadena alquílica de estos LAS (8-10). A objeto de evitar la volatilización de estos LAS se prefiere analizarlos por Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC) (11-17). Poco se ha reportado respecto a la distribución molar de estos surfactantes. Existe alguna información sobre la distribución molar aplicando cromatografía sobre base de carbón (18) y sílice gel (19).

En el presente estudio se aislaron diferentes fracciones de un crudo pesado aplicando el método de extracción Soxhlet, el proceso de extracción se monitoreó usando espectroscopía UV-Visible y Absorción Atómica. Cada fracción se sulfonó usando ácido

sulfúrico fumante. Los sulfonatos de petróleo obtenidos se caracterizaron por espectroscopía UV-Visible, tensión superficial y cromatografía de exclusión por tamaño (SEC-GPC).

Materiales y Método

El crudo pesado (10,3° API) usado como muestra proviene del Campo de Boscán, Edo. Zulia.

Extracción Soxhlet

Se disolvieron 10,0 g de crudo en 30 mL de diclorometano. Luego se añadió 25 g de alúmina neutra activada (80-200 mesh). La mezcla homogénea se seca haciendo pasar nitrógeno gas hasta obtener un polvo (crudo soportado sobre la alúmina neutra). Este polvo se coloca en un dedal de celulosa (30 x 80 mm) y el conjunto se introduce en un equipo de extracción Soxhlet. Para establecer el orden de extracción se ensayaron varias secuencias de solventes de acuerdo a su polaridad (p) y selectividad. La secuencia seleccionada fue la siguiente: La primera fracción se extrajo con acetonitrilo (Fracción 1), la segunda fracción se extrajo con metanol (Fracción 2), la tercera fracción se extrajo con n-heptano (fracción 3) y el residuo se extrajo con tolueno (fracción 4). Esta secuencia representa un SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) invertido. La Figura 1 muestra esquemáticamente el procedimiento experimental de extracción Soxhlet.

Cada fracción se caracterizó usando un espectrofotómetro UV-Visible Perkin-Elmer Lambda 11 y un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 3100.

Sulfonación de las fracciones

Cada fracción extraída por el método de extracción Soxhlet se trató con un total de 25% en peso de ácido sulfúrico fumante. Finalizada la adición del ácido, se tapa el balón y se deja en reposo durante 72 horas. Terminado este período se observó la forma-

ción de dos capas: la capa superior es transparente y aceitosa, la cual contiene la mayor proporción de ácidos sulfónicos. La capa inferior, la cual representa la mayor parte de la masa total contenida en el balón, es de color oscuro. Se decanta, desde el balón reactor, la capa superior aceitosa y se neutraliza con NaOH 1,0 N. Las sales de sulfonato de sodio de cada fracción se extrajeron con una mezcla etanol:agua (70:30), obteniéndose los sulfonatos de petróleo aceitosos. La mezcla se lavó repetidas veces con éter de petróleo para eliminar el contenido de aceite de estas fracciones. A este producto se añadió cloroformo para precipitar las sales inorgánicas. Finalmente, a cada fracción se le evaporó el disolvente usando un rotavapor y una estufa de calentamiento. Se obtuvo un polvo de color amarillo. La Figura 2 muestra un diagrama del proceso de sulfonación.

A la capa inferior se le añade NaOH sólido para neutralizarla y convertir los ácidos sulfónicos del petróleo en sulfonatos. Después de neutralizada, se filtra, haciéndole lavados repetidos con una mezcla de etanol:agua (70:30). El precipitado se desecha y al filtrado se le evaporan los disolventes en un rotavapor y una estufa de calentamiento. Después del secado, se disuelven en agua y se hacen reaccionar con una solución de BaCl₂ al 10% en agua. A la solución mezcla resultante se somete a un proceso de extracción de los monosulfonatos, con cloroformo. El extracto en cloroformo se introduce en la estufa y después del secado, se pesan los sulfonatos. Los sulfonatos de petróleo se caracterizaron midiendo su tensión superficial usando un tensiómetro DuNouy y por espectroscopía UV-Visible.

Estudios por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC)

Los estudios de distribución de peso molecular de las diferentes fracciones se realizaron usando un equipo de cromatografía líquida compuesto por una bomba 510 de la Waters, un inyector U6K también de la Waters, y un detector de índice de re-

fracción serie 2000 de la Perkin-Elmer. Todos los datos cromatográficos se manejaron usando un computador personal Action PC 5.550 cargado con el software Turbochrom TC*SEC con la interfase PE Nelson 900. Se usaron diferentes columnas (Ultrastyrigel de 100, 500 y 1000 Å). La fase móvil estuvo compuesta por Tetrahidrofurano grado HPLC. La curva de calibración de masas se construyó usando patrones certificados de poliestireno de banda estrecha (Polyscience) de 408 a 10200 Daltons. Seguidamente se prepararon las muestras de sulfonatos en THF (0,2% m/v). Se inyectaron 10 µL de los patrones y de las muestras.

Resultados y Discusión

Extracción Soxhlet

El proceso de extracción utilizando un aparato Soxhlet, disminuye tanto el costo como el tiempo para la obtención de extractos de diferentes polaridades a partir del petróleo. Mezclar el crudo con la alúmina para aumentar la superficie de contacto, también favorece la selectividad en la separación. La fracción 1, extraída con acetonitrilo ($p = 5,8$), es de color vino tinto y contiene los componentes más polares del crudo: los asfaltenos y las resinas incorporadas a los asfaltenos. La fracción 2, extraída con metanol ($p = 5,1$), es de color naranja y contiene los componentes de polaridad intermedia, es decir, los asfaltenos menos polares y parte de las resinas. La fracción 3, extraída con n-heptano ($p = 0,2$), es de color marrón claro y contienen los compuestos saturados no polares, las parafinas, cicloparafinas y las resinas no polares y no asociadas a los asfaltenos. También se extrajeron compuestos aromáticos por efecto de arrastre con las resinas. Finalmente, con el tolueno ($p = 2,4$) se disuelve el residuo remanente sobre la alúmina, obteniéndose la fracción 4, de color marrón oscuro y de composición similar a la fracción 3. La Fi-

gura 3 muestra los porcentajes en peso de las extracciones Soxhlet.

Estudio de las fracciones por espectroscopía de absorción atómica y UV-Visible

Los resultados de los análisis realizados por espectroscopía de absorción atómica (EAA) se muestran en la Tabla 1. De acuerdo a estos resultados, la fracción 1 (extraída con acetonitrilo), contiene más vanadio y níquel que la extraída con metanol (fracción 2), lo cual es lógico porque el acetonitrilo es más polar y por consiguiente más selectivo para extraer las porfirinas.

También, se observa que las fracciones 3 y 4 contienen mayor cantidad de vanadio y níquel que la fracción 2. Esto es explicable y los estudios con espectrometría UV-Visible lo demuestran: este vanadio y níquel adicionales corresponden a compuestos no porfirínicos.

Los espectros UV-Visible de las fracciones 1, 2, 3 y 4 (Figura 4) exhiben la banda de Soret, cerca de 411 nm, lo cual es una característica propia de los compuestos porfirínicos. También, se observan las bandas γ y δ , a 574 nm y 534 nm, respectivamente. Estas bandas están asociadas con los compuestos porfirínicos en los cuales los metales están enlazados mediante coordinación di-valente (20, 21). Sin embargo, la mayor intensidad de estas bandas se observa en los espectros de la fracción 1 (extraída con ACN). Esto está de acuerdo con los estudios realizados por EAA. Como se expresó anteriormente, las fracciones 3 y 4 presentan mayores concentraciones de V y Ni que las fracciones 1 y 2 pero, al comparar los espectros UV-Vis, se observa que la intensidad de la banda de Soret es mayor para las fracciones 1 y 2, lo cual corrobora que las fracciones asfálticas contienen estos metales en forma porfirínica. La intensidad mayor de la banda de Soret en el espectro de la fracción 1 evidencia la concentración mayor de porfirinas en esta fracción (extraída con ACN).

Caracterización de los sulfonatos de petróleo

Para verificar la presencia de sulfonatos de petróleo, se realizaron estudios por espectroscopía UV-Visible. Todas las soluciones de sulfonatos de las cuatro fracciones presentan, por lo menos, dos de las tres bandas características de los sulfonatos. La Figura 5 muestra las bandas de absorción de los sulfonatos a 210, 235 y 265 nm. La fracción 3, exhibe la mayor banda de absorción UV que las otras fracciones sulfonadas, indicando su mayor contenido de sulfonatos. Las diferencias observadas en el espectro UV indican la presencia de diferentes tipos de aromáticos en cada fracción. La fracción 3, contiene resinas no asociadas con asfaltenos cuyo contenido de anillos bencénicos es mayor que en las fracciones 1 y 2. Por otro lado, los sulfonatos de las fracciones 1 y 2 se obtuvieron por sulfonación de anillos policíclicos aromáticos de los asfaltenos extraídos con acetonitrilo y metanol.

Tensión superficial

Todos los sulfonatos obtenidos disminuyeron la tensión superficial del agua al añadirle cantidades crecientes del surfactante. Para una misma concentración, los sulfonatos de la fracción 3 exhiben la mayor disminución de la tensión superficial del agua. La Figura 6 muestra la variación de la tensión superficial del agua debido a la adición de las diferentes fracciones sulfonadas.

El que los sulfonatos de la fracción 3 tengan mejores propiedades surfactantes se debe a que el n-heptano extrajo los compuestos cuyo contenido de anillos bencénicos es mayor que los contenidos en la fracción extraída con tolueno. Estas moléculas aromáticas extraídas con n-heptano tienen mayor probabilidad de sulfonarse que las extraídas con el tolueno.

Estudio de la distribución de peso molecular

Los pesos moleculares de los sulfonatos de petróleo afectan su solubilidad relati-

va en mezclas de aceite y agua, así como en su naturaleza lipofílica e hidrofílica. Los productos basados en sulfonatos de petróleo con pesos moleculares promedios por debajo de 400 (calculados como sales de sodio) son más hidrofílicos que lipofílicos. Los sulfonatos de pesos moleculares entre 400 y 450 forman emulsiones de aceite en agua (emulsiones O/W), mientras que los productos de pesos moleculares mayor a 490 son de naturaleza hidrofóbicos y ayudan a romper las emulsiones en sistemas de agua en aceite (emulsiones O/W). Generalmente, en el rango de masa entre 440 y 550, los productos de sulfonatos de petróleos se pueden ajustar para mostrar conductas hidrofóbicas e hidrofílicas.

De las tres columnas usadas para el estudio de la distribución de pesos moleculares por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), la columna de 1000 Å arrojó la mejor distribución de pesos moleculares. La curva de calibración se estableció con los estándares previamente mencionados en la parte experimental. Esta columna mostró un volumen de exclusión de 5,2 mL y un volumen de permeación de 1,2 mL. Evaluados con inyecciones de tolueno y el estándar de poliestireno de masa molecular igual a 110.000 respectivamente. Los datos que se muestran en la Figura 7 para los sulfonatos provenientes de las fracciones de metanol y acetonitrilo están bastante de acuerdo con datos reportados en trabajos previos para las fracciones porfirínicas (22), lo cual indica que la sulfonación ocurre en el anillo pirrólico de las porfirinas. Por otro lado, la fracción extraída con n-heptano muestra una distribución de masa molecular más amplia y desplazada hacia mayores pesos moleculares que las fracciones de metanol y acetonitrilo, lo cual indica que la sulfonación ocurre en los anillos mono y poliaromáticos de estos compuestos.

Conclusiones

El fraccionamiento del crudo usando el equipo de extracción Soxhlet es rápido, económico y selectivo. Las fracciones extraídas con metanol y acetonitrilo contienen la mayor parte de las metalo-porfirinas de V y Ni contenidas en el crudo. Las fracciones extraídas con n-heptano y tolueno contienen gran cantidad de V y Ni no porfirínico. La espectrometría UV-Visible y absorción atómica permiten establecer comparaciones cualitativas y cuantitativas respecto al contenido de V y Ni porfirínicos y no porfirínicos de las fracciones extraídas. El procedimiento sulfonación y aislamiento de los sulfonatos de petróleo fue muy efectivo. Las bandas UV a 210, 235 y 265 nm están presentes en todas las fracciones de sulfonatos. El mayor porcentaje de recuperación correspondió a la fracción 3 extraída con n-heptano. Esta fracción 3 muestra una distribución de masa molecular mayor que las fracciones extraídas con metanol y acetonitrilo respectivamente.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen al CONDES-LUZ y al CONICIT por el apoyo financiero brindado a este proyecto.

Referencias Bibliográficas

- SANDVIK E., GALE W., DENEKAS M. *Society of Petroleum Engineers Journal* 22:126-136, 1976.
- ELLIS C. *The Chemistry of Petroleum Derivatives*, Reinhold Publishing, New York (USA), volumen 2, pp. 1064-1069, 1973.
- GRIENINGER W., NEVISON J. *Adv Chem Serv* 5:327-335, 1951.
- BROOKS B., KURTZ S., BOORD C., SCHMERTING L. *The Chemistry Of Petroleum Hydrocarbons*, Reinhold Publishing, New York (USA), volumen 3, pp. 633-650, 1955.
- GRUSE W., STEVENS D. *Chemical Technology Of Petroleum*, McGraw-Hil, New York (USA), volumen 3, pp. 616-625, 1960.
- PETROFF G. *German patent* 264:785-790, 1911.
- SHESTAKOFF P., ROBINOWITSCH A. *J Russ Phys Chem Soc* 45:664-670, 1913.
- KNIGHT J., HOUSE R. *J Am Oil Chem Soc* 36:195-201, 1959.
- SITZKORN E., CAREL A. *J Am Oil Chem Soc* 40:57-66, 1963.
- DENGIR. *Tenside Deterg* 10:59-69, 1973.
- DESBÈNE P., RONY C., DESMAZIÈRES B., JACQUIER J. *J Chromatogr* 608:375-386, 1992.
- TERABE S. *Micellar Electrokinetic Chromatography*, Beckman Instruments, Fullerton, CA (USA), 1992.
- ROMANO J., JANDIK P., JONES W., JACKSON P. *J Chromatogr* 546:411-420, 1991.
- SCHWER C., KENNDLER E. *Anal Chem* 63:1801-1810, 1991.
- BULLOCK J. *J Chromatogr* 645:169-178, 1993.
- VINDEVOGEL, SANDRA P. *Anal Chem* 63:1530-1541, 1991.
- DESBÈNE P., RONY C. *J Chromatogr* 689:107-115, 1995.
- MYSELS K., BISWAS B., TUVELL M. *J Am Oil Chemists Soc* 39:66-69, 1962.
- FELDMAN N., HILL M. Preprints *Div Petrol Chem Am Chem Soc* 4:29-31, 1959.
- YSAMBERTT F., MÁRQUEZ N., RANGEL B., BAUZA R. *Sep Sci Tecnol* 17:797-809, 1991.
- PEREDES J., ANGULO E., MÁRQUEZ N., DE LA CRUZ C. *Soc Venez Quím* 2:15-20, 1991.
- MARQUEZ N., LITWINSKY G., ROGERS B. *Rev Téc Ing Univ Zulia* 13:89-98, 1990.