

UNAM



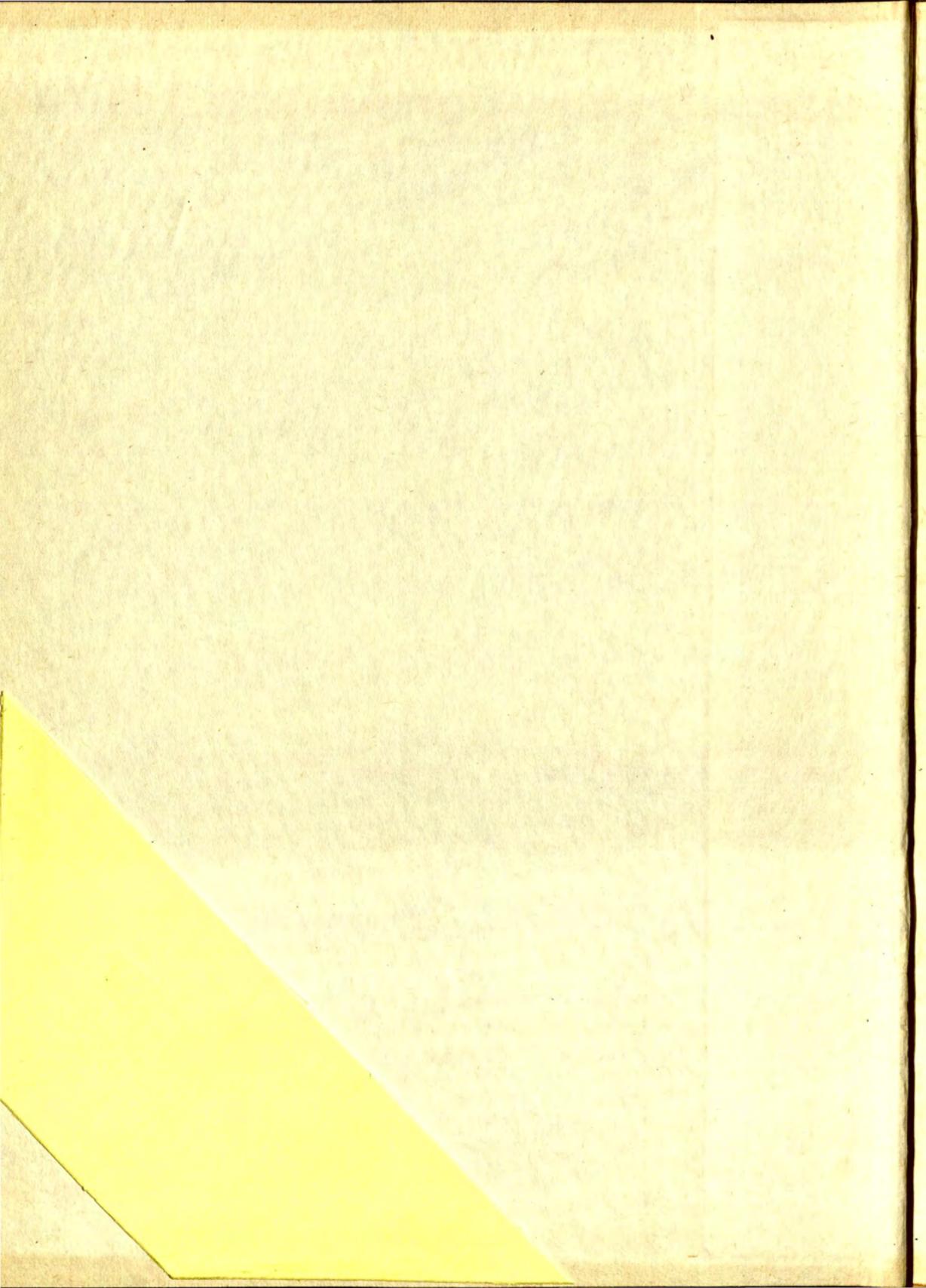
38

TESIS-BCCT

F
19

T-38

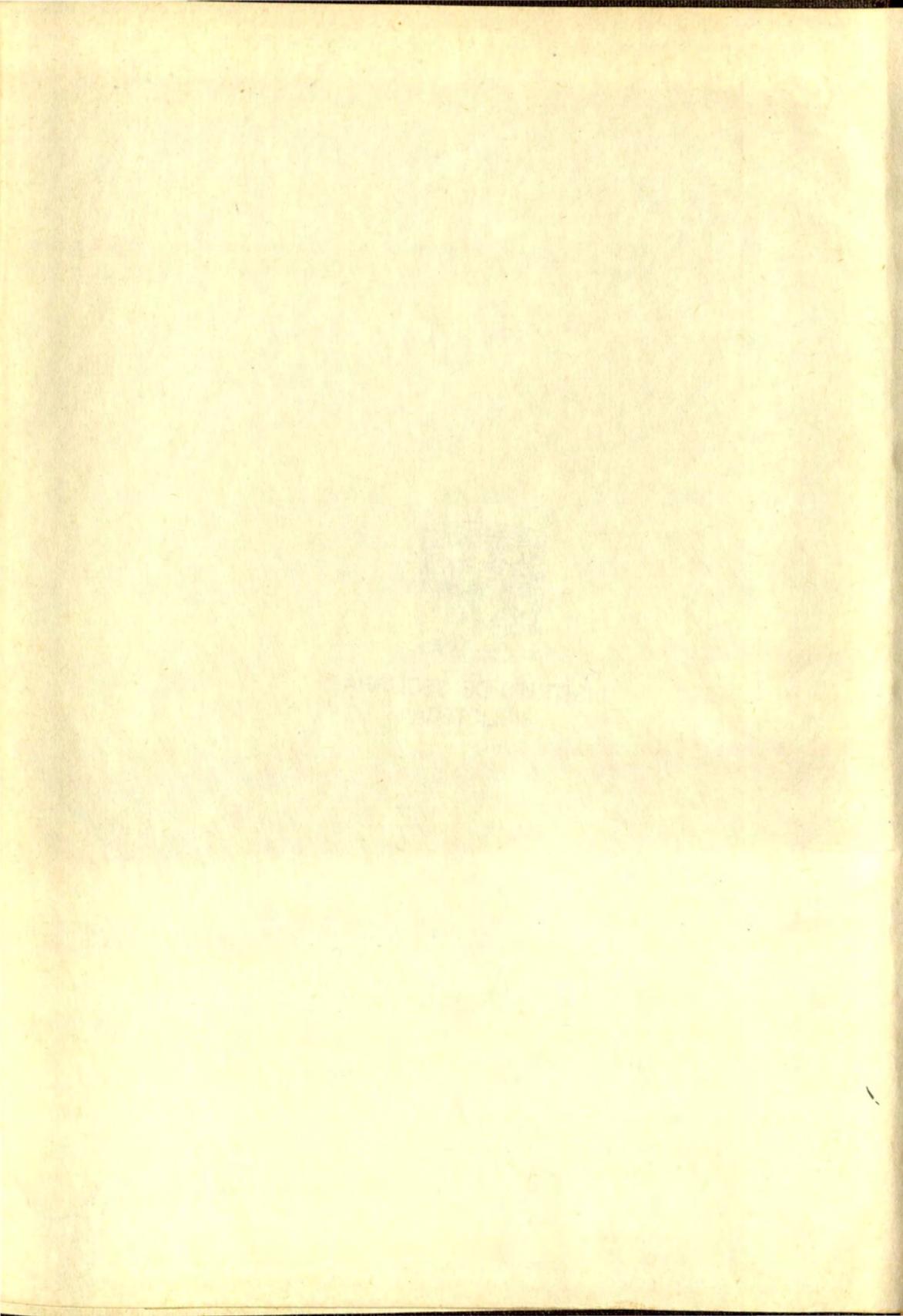
19





INSTITUTO DE GEOLOGIA
BIBLIOTECA

I-71
38



57301740

Geología

Universidad Nacional Autónoma
de México.

Facultad de Ciencias Químicas.



“APLICACION DE LAS TIERRAS FULLER
A LA INDUSTRIA DEL PETROLEO”



TESIS

que presenta el alumno

FEDERICO G. LEHNE

para su exámen profesional de Químico.

B90
Le 4a

MEXICO, D. F.



1939.

CLASIF. IXE 1939 I-1
ADQUIS. I-71
FECHA
PROCED
.....

Universidad Nacional Autónoma
de México.

Facultad de Ciencias Químicas.



“APLICACION DE LAS TIERRAS FULLER
A LA INDUSTRIA DEL PETROLEO”



TESIS

que presenta el alumno

FEDERICO G. LEHNE

para su examen profesional de Químico.



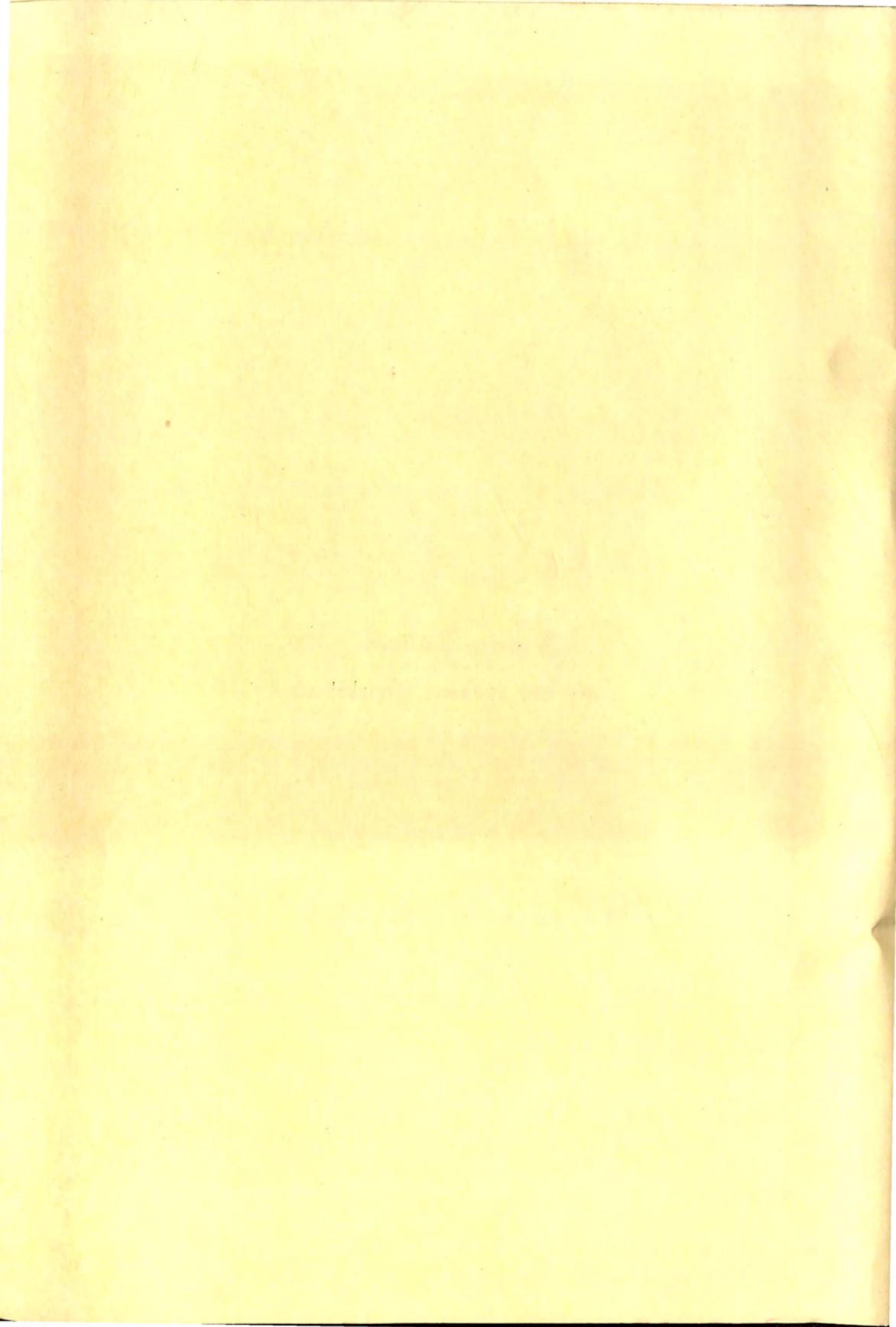
MEXICO, D. F.

1939.

890
L449

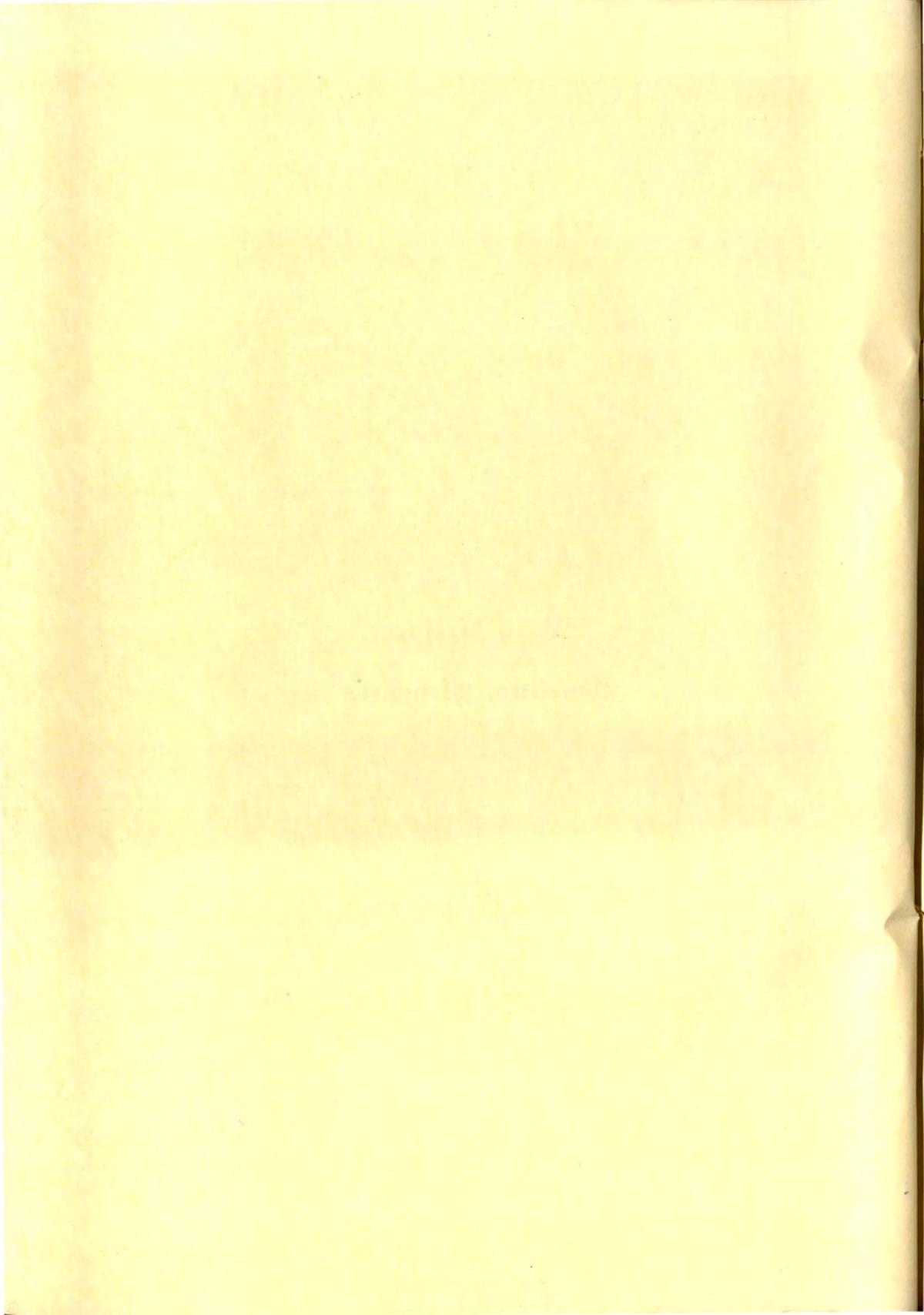
A mis Padres
Con mi eterna Gracitud

A mis Hermanos



A la Srta.

Josefina Clemente



ANTES de entrar de lleno al tema de este trabajo, motivo de mi tesis, quiero hacer patente mi agradecimiento personal, a los Señores Dn. Federico Aznar y Dn. Rufo Pérez Pliego, Gerente y Jefe del Laboratorio de la Refinería de Atzacapotzalco; por la bondad y ayuda que se sirvieron dispensarme.

Quiero hacer tambien patente mi agradecimiento, al personal técnico de la Gerencia de Refinerías de Petroleos Mexicanos por su valiosa cooperación.



RESPETABLES JURADOS:

AL presentar este trabajo, no cuento para su desarrollo sino con mi mayor voluntad y escasos conocimientos, reconociendo mi falta de intelectualidad y experiencia por lo que encontraréis faltas y errores, en las que espero apliquéis toda vuestra benevolencia.

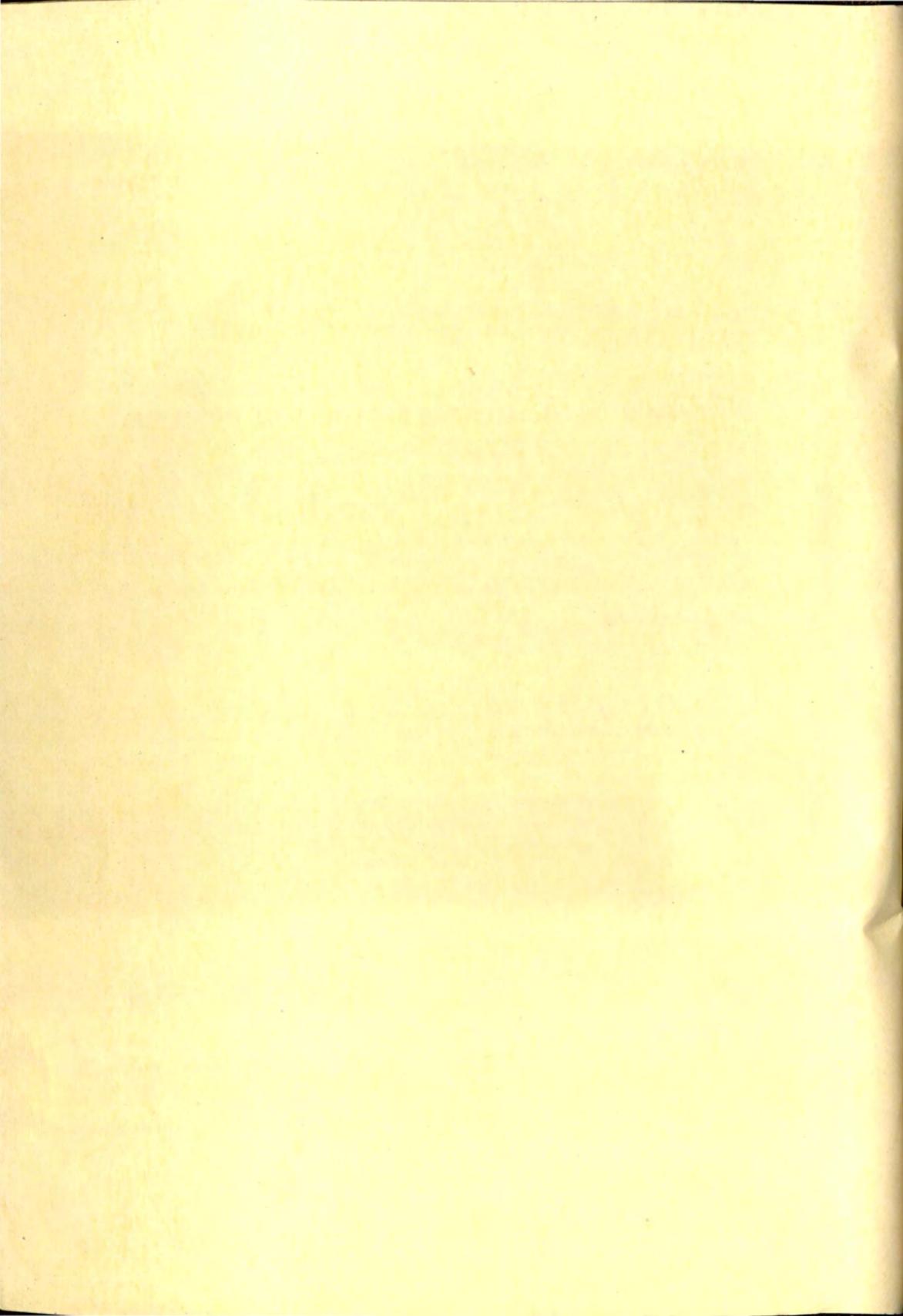
Réstame agradecer los favores de que pueda ser objeto, perdonando los múltiples errores de que adolece.

GRACIAS.



APLICACION DE LAS TIERRAS FULLER A LA INDUSTRIA DEL PETROLEO

- 1.—Tierras Fuller y su naturaleza. Características físicas y químicas.
- 2.—Aplicación a la refinación de los derivados del petróleo. Aceites, Parafina y Gasolinas.
- 3.—Tierra Fuller ideal.
Métodos generales de control.
Regeneración de las tierras.
- 4.—Ensayos.



CAPITULO I.

TIERRAS FULLER Y SU NATURALEZA.

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.

La propiedad de ciertas tierras para decolorar aceites, grasas y ceras de todas clases fué utilizada por los ingleses para abatanar las telas, por lo que las denominaron Tierras Fuller. El uso de las tierras para decolorar aceites vegetales y animales, no es una invención de los tiempos modernos, era ya conocida antes del comienzo de nuestra era. En ciertas pinturas egipcias, pueden verse esclavos trabajando en la clarificación de los aceites de olivo, por medio de las tierras, y los chinos conocían a través de cientos de años, una clase de tierra para decolorar aceites vegetales o animales.

La naturaleza química de las tierras Fuller es muy compleja, considerándoseles como hidrosilicatos de aluminio, combinado con pequeñas cantidades de otros compuestos como óxido de fierro, óxido de magnesio, óxido de calcio, y un porcentaje variable de agua.

Parson da la siguiente definición para las tierras Fuller:

“La tierra Fuller es una clase de barro, el cual tiene una gran propiedad de absorber materias colorantes básicas, y de eliminarlas de soluciones de aceites animales, vegetales y minerales así como también del agua”.

Gurwitch da la siguiente tabla de la composición química de las tierras Fuller:

| | | | |
|--|----|---|------|
| SiO ₂ | 44 | — | 72% |
| Fe ₂ O ₃ | 4 | — | 33% |
| Al ₂ O ₃ | 5 | — | 33% |
| CaO | 3 | — | 7.4% |
| MoO | 4 | — | 4.2% |
| K ₂ O y Na ₂ O | 1 | — | 2.2% |
| H ₂ O | 3 | — | 2.5% |
| P ₂ O ₅ , SO ₃ , etc., pequeñas cantidades. | | | |

El análisis de diferentes tipos de tierras Fuller, varía tanto que no es posible por medio de él determinar su bondad; y quede bien entendido, que por el análisis químico no puede determinarse si cierta tierra puede clasi-

ficarse como tierra Fuller. Pero puede uno decir con toda seguridad, que mientras mayor sea el porcentaje de dióxido de silicio, mayor será el poder decolorante.

El poder decolorante de las tierras depende enormemente en su porosidad o sea su estructura interior. Como es sabido, las tierras Fuller tienen estructura de canales capilares, dependiendo de estos canales microscópicos su poder decolorante, ya que cuando éstos están parcialmente llenos con otros silicatos, el poder decolorante de la tierra disminuye, ésta clase de tierra puede ser activada por medio de ácidos débiles. En el caso de que estos canales microscópicos estén completamente llenos de otros silicatos entonces nos encontramos con tierras inactivas como la Bentonita que tiene que ser lixiviada con ácidos concentrados fuertes.

El poder de absorción de las tierras es el factor más importante en la decoloración, sin embargo se tiene que tomar en cuenta otras características; como es el tamaño del grano. Se ha comprobado que mientras más fina es la tierra, mayor es su poder decolorante, aunque en este sentido hay un límite. Esto se comprende perfectamente bien ya que mientras más fina sea la tierra, mayor será su superficie de contacto. Las tierras Fuller generalmente salen al mercado de diferentes gruesos, pero los más usuales son dos, uno grueso que es el que se usa en el método por percolación y el otro fino que es el método por contacto.

Hay que hacer mención, que son en las tierras naturales solamente en las que se pueden obtener diferentes gruesos, pues en las tierras artificiales activadas solamente se puede obtener un grueso que es el más fino, pues aunque se han patentado varios procesos para hacer posible la manufactura de tierras artificialmente activadas con una solidez mecánica no ha tenido buen éxito ya que con el tiempo se desmoronan volviéndose polvo. La tierra natural es usada más frecuentemente en el método de percolación mientras que las activadas en el método de contacto.

El contenido de humedad es también un importante factor en lo que respecta a la calidad de las tierras. Cuando la humedad se excede de cierto límite, el poder decolorante disminuye. Las tierras naturales, fácilmente pueden ser deshidratadas, por medio de una adecuada calcinación, y su poder decolorante restituído, en cambio las tierras artificialmente activadas cuando son sujetadas a la deshidratación, pierden completamente su poder decolorante, esto se debe a que sus canales están más delgados debido a la acción de los ácidos con los que la tierra ha sido activada. y por lo tanto, cuando son sujetadas a una calcinación todos sus canales microscópicos son destruídos. La deshidratación de las tierras naturales incrementa su poder decolorante pero una temperatura mayor de 400° C no debe excederse, cuando éstas son sujetadas a una temperatura de 800° C. se vuelven completamente inactivas. Aún así las tierras artificialmente activadas son preferidas a las naturales, la razón es que poseen un poder decolorante mayor debido al mayor desarrollo de estructura microscópica, teniendo también mayor permeabilidad y mayor capacidad de filtración.

El volumen específico y peso especificado de las tierras Fuller son de gran importancia ya que éstos, determinan la cantidad que deberá añaa-

dirse de tierra al aceite. El volumen específico depende en alto grado de la finura. Mientras más voluminosa sea la tierra, más bajo será su peso específico. El volumen ocupado por un determinado peso de tierra es de importancia ya que afecta al número de veces que un filtro tendrá que abrirse, para una cantidad dada de tierra; de aquí, que los factores arriba mencionados sean de gran importancia. El volumen específico de las tierras artificialmente activadas es mayor que el de las tierras naturales; esto es, el peso específico de las primeras es menor que el de las segundas. La razón estriba en el incremento de los canales microscópicos de las tierras artificialmente activadas. La fluctuación de peso específico es de 2.3-2.6 para las tierras naturales, mientras que en las tierras artificialmente activadas es de 1.8-2.3.

2.—Aplicación a la refinación de los derivados del petróleo.

Las tierras Fuller son extensamente usadas en la industria del petróleo. Su principal papel es el de eliminar impurezas suspendidas así como disueltas, tales como carbón, cok, substancias resínicas y asfálticas, especialmente aquellas que tienen mucho oxígeno combinado. También sirven para eliminar hidrocarburos pobres en hidrógeno y muy especialmente para eliminar materias colorantes. Las tierras fuller se usan también para incrementar la estabilidad química, y para neutralizar aceites que han sido tratados con ácido, sin la necesidad de tratarlos con soluciones alcalinas y lavarlos con agua.

Las tierras fuller se pueden usar en muchos casos en vez de ácido sulfúrico y a veces con mayor ventaja. El resultado que dan estos dos agentes de refinación es muy similar. El uso de absorbentes para decolorar aceites vegetales y animales se conoció mucho antes de que se conociera la industria del petróleo, este conocimiento se usó en esta industria cuando ésta última comenzó a ser importante.

Casi todos los productos del petróleo incluyendo el petróleo crudo mismo pueden ser refinados o simplemente decolorizados por medio de las tierras Fuller. Sin embargo se tienen que usar diferentes métodos para los diferentes productos. En los aceites ligeros se emplea generalmente para mejorar su color, aunque también se usan para otros fines, tales como la eliminación de ácido, trazas de álcali y jabón, reducción de goma y en pequeño porcentaje disminución de azufre. Las tierras Fuller tienen también uso como catalizadores, en la producción de sub-productos y en los últimos años se ha usado también en la destilación destructiva "cracking". El uso de las tierras Fuller ha sido recomendado para prevenir que se formen depósitos de "sludge" sedimento en el aceite transformador.

En la industria de la refinación del petróleo se distinguen tres diferentes métodos para aplicar las tierras Fuller al aceite. El aceite, se puede tratar en la fase de vapor, es decir se pone en contacto con las tierras cuando el aceite está en la fase de vapor, y en este caso se habla de la refi-

nación en la fase de vapor. Cuando el aceite está líquido, hay dos maneras o métodos para aplicar las tierras, el método de contacto y el de percolación. En el primero se mezcla la tierra con el aceite y se agita, en el segundo el aceite es filtrado a través de una columna de material absorbente. Tenemos un método de refinación por contacto, que es antiguo y en el que el aceite es destilado en presencia del material absorbente. Este método tiene el inconveniente de destruir fácilmente el poder de la tierra, debido a las altas temperaturas a que se sujeta en la torre fraccionadora.

En la refinación del petróleo se usan dos clases de absorbentes, los sintéticos y los naturales, aunque en éstos últimos se hace la división en el caso de las tierras en naturales propiamente dichas y las artificialmente activadas.

Los absorbentes sintéticos incluyen el gel hidróxido de fierro, silica gel y el alumina gel, así como combinaciones de estos dos últimos. De estos absorbentes el mejor que se conoce es el silica gel. La palabra "gel" no sugiere exactamente la naturaleza física del material como se usa, sino que se refiere a las condiciones en uno de los escalones de su manufactura. El estado que guarda al usarse es de un material duro vidrioso, con apariencia de una arena clara de cuarzo, y de fórmula química SiO_2 . La característica principal que diferencia a este producto de la arena común, es su estructura altamente porosa pero especialmente el tamaño y la uniformidad de sus poros.

La silica gel se prepara mezclando bajo condiciones adecuadas y de especial manera soluciones de silicato de sodio y ácido sulfúrico. Después de varias horas esta mezcla se vuelve una masa homogénea de aspecto gelatinoso a la cual se le llama hydrogel. Este hydrogel es entonces partido en pedazos y lavado perfectamente con agua para librarlo del sulfato de sodio y exceso de ácido. A continuación se seca, en esta operación disminuye su volumen cerca del 10% del original y en estas condiciones sale al mercado. El silica gel es usado hasta cierta extensión para refinar productos del petróleo, pero el alto costo de este absorbente retarda su gran uso.

La cantidad de absorbentes naturales (minerales) usados en la refinación del petróleo es muy grande. Se estima que más del 97% de la producción anual es consumida por la industria petrolera. Las principales fuentes de estas tierras las tenemos en los Estados Unidos en el Estado de Arizona, Sur de California, Colorado, Florida, Georgia Illinois y Texas. Los principales yacimientos de tierra Fuller inglesa la encontramos en los alrededores de Londres, en Surrey alrededor de Reigate, en Kent por Madstone y en Bedfordshire las encontramos en Woburn. Alemania también tiene grandes yacimientos en Fraustadt, Weigersdorf y Bunzlau, las fuentes más grandes se encuentran en Bavaria, en Moosburg, Mainburg, Landshut y Landau cerca del río Isar.

En México tenemos también grandes yacimientos pero no los podemos considerar que sean de tierra Fuller. Son arcillas y bauxitas mezcladas, con propiedades decolorantes, algunas específicas aunque no bien definidas, la causa del yacimiento no es bien conocida y la mayoría de las

tierras no son explotadas. Los yacimientos más importantes los tenemos en Torreón, Campeche, Guanajuato aunque impuras, Puerto México, etc. La mayoría de estas tierras como dije anteriormente están mezcladas con bauxita que en general es más apropiada para la industria del petróleo.

Se ha visto que los aceites de Pennsylvania salen con tal grado de pureza que apenas necesitan una ligera refinación, que comparativamente con otros aceites lubricantes como los de México, necesitan una refinación en grado menor, y algunos investigadores suponen que los aceites de Pennsylvania han sufrido una filtración a través de una capa de material filtrante que les ha implicado una refinación, esa capa de material filtrante se cree haya sido tierra decolorante.

Las tierras Fuller las podemos dividir en dos grandes grupos: el primero en las tierras naturales y el segundo las tierras naturales a las cuales hay que sujetarlas a un tratamiento químico para su activación artificial.

Kohlendorfer fué el primero que descubrió que el proceso de lixiviación era capaz de mejorar el efecto decolorante de las tierras. El proceso de lixiviación no es más que la eliminación de las sales solubles, de los canales microscópicos y ultramicroscópicos de la tierra. Los canales vacíos eliminan más fácilmente las impurezas de los aceites. Hay que tener la precaución de no lixiviar demasiado una tierra ya que entonces el efecto es contraproducente ya que las paredes de los canales microscópicos se adelgazan resultando la destrucción completa de la estructura microscópica.

Kohlendorfer trituró una tierra y la mezcló con 10% de ácido sulfúrico a una temperatura de 100° C., después la neutralizó con amoníaco, y después de este proceso la filtró y secó. Kohlendorfer no obtuvo resultado muy satisfactorios ya que no estableció que la concentración del ácido juega un importantísimo papel.

Este nuevo método ha originado el desenvolvimiento de una industria completamente nueva. Varios métodos han sido propuestos para incrementar el efecto decolorante de las tierras siendo la mayoría un secreto del manufacturero; pero casi todos estos procesos secretos dependen de la lixiviación de las tierras inactivas; pero activables con la ayuda de ácidos clorhídrico o sulfúrico concentrado bajo condiciones adecuadas. Dos son los factores de mayor importancia en el proceso de lixiviación: el mantenimiento de la concentración de ácido y de la temperatura. En general el proceso de lixiviación es como sigue: Después de que se ha mezclado la tierra con el ácido para obtener una masa uniforme, ésta es calentada a una temperatura de 100-110° C., sosteniendo esta temperatura por varias horas con agitación ocasional. Durante este tratamiento el ácido ataca a la tierra, transformando una parte de los silicatos en sulfatos. Después del cocimiento, la pulpa caliente es diluida con agua y agitada con aire para mezclarla perfectamente bien con el objeto de disolver todas las sales y el ácido. Después de una agitación vigorosa y dejando decantar la tierra, ésta es lavada repetidas veces con agua para eliminarle todo el ácido, aunque no es posible eliminarle en su totalidad ya que siempre la tierra retiene huellas de ácido.

La aplicación de la tierra Fuller a los aceites lubricantes se hace generalmente de dos maneras: Por el método de contacto y por el de percolación. El método más antiguo y mejor conocido en la industria del petróleo para la decoloración de los aceites por medio de las tierras decolorantes es el proceso de percolación. La refinación por percolación es generalmente aplicada a las ceras parafinosas y aceites lubricantes, algunas veces se aplica a kerosinas pero nunca a gasolinas, excepto en combinación con otro tratamiento.

El proceso de absorción por el método de percolación puede ser explicado de la siguiente manera: en la primera fase, el aceite es succionado en la tierra en el momento de contacto con el absorbente. En la segunda fase, las materias colorantes, ácidos, compuestos asfáltico y resínicos son rápidamente absorbidos al interior de los canales microscópicos del absorbente, permaneciendo el aceite puro en la parte superior de las canales.

La temperatura durante el proceso de percolación juega un importantísimo papel, y tiene que ser determinado experimentalmente para cada aceite. Para el cylinder stock es aproximadamente 220° fahr., para otros aceites no es arriba de 100° fahr., y para las ceras parafinosas es 25° fahr., arriba de su punto de fusión. Las temperaturas altas tienen que evitarse ya que puede sobrevenir la descomposición y polimerización de ciertos hidrocarburos, dando como resultado la obstrucción de los canales microscópicos por las sustancias altamente polimerizadas del eck.

El aparato usado para percolar el llamado percolador consiste en un tanque cilíndrico vertical, teniendo un fondo falso perforado que está encima del fondo de la salida para retener la tierra Fuller y dejar pasar el aceite.

El tamaño del percolador es generalmente de 1.8 a 3 metros de diámetro y de 3 a 5 metros de altura. El percolador se llena con la tierra dejando un espacio en la tapa y fondo de 60 ctms., la carga del material requiere un cuidado especial, ya que hay que colocarla de tal manera que cada partícula entre en contacto con la tierra. El tamaño de los granos de la tierra son de importancia, mientras mayor sean los granos menor será el poder absorbente, en cambio si es muy fina, la resistencia por fricción que habrá que vencer será muy grande retardando así la percolación, aunque esto también depende de la viscosidad del aceite.

El refinador que emplea el proceso de percolación está sujeto a escoger de varias tierras granulares comerciales con diferentes propiedades. La selección de un absorbente deberá basarse en el proceso de refinación. El descuido a esta consideración llevará a un costo excesivo de filtración debido a la selección de un material inferior. Las siguientes características de las diferentes tierra deberán determinarse.

- 1.—Eficiencia inicial de percolación.
- 2.—Eficiencia de regeneración.
- 3.—Características de la tierra en la operación de lavado y vaporización.
- 4.—Relación Peso-Volumen.

Los valores relativos de estos productos pueden ser determinados en

el Laboratorio. El control técnico de la operación en la planta de filtración deberá basarse sobre tipos definitivos establecidos para cada aceite individualmente por investigaciones preliminares en el laboratorio. Estos tipos deberán incluir los siguientes factores:

Tiempo de contacto tierra y aceite; temperaturas óptimas de filtración; tiempo de operación, etc.

Antes de trabajar un aceite en el percolador se deberá hacer un estudio en el laboratorio para establecer el tiempo óptimo de contacto y la temperatura de percolación necesaria para obtener el producto de la calidad deseada. El éxito de cualquier estudio del proceso de percolación en el laboratorio depende de la estrecha correlación entre los resultados de la planta y del laboratorio.

El método de contacto se ha venido desarrollando a última fecha, que es cuando se comenzaron a usar las tierras finas. Este método consiste en agitar el aceite con la tierra fina, utilizando así más efectivamente la superficie de absorción. Diferentes productos del petróleo son tratados por el método de contacto, aunque se han hecho varias modificaciones en el proceso general por las diferentes refinerías.

Generalmente el aceite es tratado primero con ácido, aunque no necesariamente y luego se pone en contacto con la tierra, ésta última es separada luego por filtración, y hay un método que pudiéramos decir es mixto, pues primero se trata el aceite por contacto y luego se percola a través de más tierra. Hay varios métodos para separar la tierra del aceite como son: dejando que se asiente la tierra, por centrifugación, etc. El tratamiento continuo es el que generalmente es usado. El tiempo necesario para lograr el efecto deseado en las tierras Fuller es variado, pero generalmente es corto. En el caso de tratar una gasolina cruda por el método de contacto se le puede inyectar la tierra en contracorriente a la gasolina. Así también hay distintas maneras de agregar la tierra a los aceites en el método de contacto. Un método antiguo pero que parece haber dado muy buenos resultados es el de agregar la tierra a la torre destiladora (o al alambique) y varios autores afirman que es muy eficiente y economiza el consumo de tierra. La gran desventaja de este método es el que la tierra, además de actuar a veces como catalizador, es destruida rápidamente por la alta temperatura a que se le sujeta.

La aplicación del método de contacto en los productos ligeros del petróleo se hace generalmente adicionando la tierra al aceite y agitando mecánicamente, ya sea por aire o con palas o con los dedos. Muchas veces en vez de aire se usa un gas inerte, ya que en algunos aceites es perjudicial agitar con aire pues oxidan el aceite y lo oscurecen, en cambio en otros aceites es favorable. La adición de la tierra se puede hacer por fracciones o de una sola vez.

Por lo general los aceites minerales son tratados primero con ácido sulfúrico, formándose así un sedimento que por lo común siempre es eliminado antes de agregar la tierra, aunque hay casos cuando se usan pequeñas cantidades de ácido, que no es necesario eliminarlo antes. En algunos casos se ha visto que es ventajoso agregar el ácido y la tierra al

mismo tiempo, para esto se hace una papilla con la tierra y el ácido, y de esta manera se le agrega el aceite. En el tratamiento de algunos aceites, el ácido es neutralizado con sosa cáustica en solución, y el aceite ligeramente alcalino es entonces mezclado con el absorbente. Cuando se calienta el aceite toda el agua es evaporada y el álcali concentrado neutraliza los ácidos orgánicos débiles. Esta reacción origina la formación de jabones, que son absorbidos por la tierra Fuller.

Se han logrado obtener resultados bastante satisfactorios agregándole agua a las tierras antes de ser aplicadas al aceite. Esto es particularmente cierto en el caso de los productos pesados del petróleo. El agua adicionada, produce vapor que ayuda a la agitación y la capa de vapor que se forma arriba en la superficie del aceite, protege a éste de una oxidación con el aire. Cuando se trabaja con productos pesados de petróleo es mejor agitar con vapor sobrecalentado que agitar con aire, ya que éste último causa una excesiva evaporación de los aceites ligeros siendo estos un peligro de incendio. Además de que el aire oscurece muchas veces a los aceites ya sean ligeros o pesados.

En los aceites ligeros es también común emplear el proceso de contacto. La mayoría de los refinadores usan mezcladores mecánicos. Pero esto, solo se puede aprovechar cuando el aceite es ligero como las gasolinas, kerosinas, spindle oil, etc. Los aceites viscosos deben ser diluïdos con nafta antes de poder ser mezclados mecánicamente con la tierra. En el caso de tratar la gasolina con tierra algunos refinadores bombean la mezcla a través de tanques verticales, manteniendo la velocidad de flujo a tal grado que las partículas de tierra son retenidas en suspensión. Este proceso parece dar el máximo contacto entre la gasolina y la tierra. De aquí pasa la gasolina a un filtro en donde es eliminada la tierra.

El tratamiento de los destilados ligeros del petróleo por medio de las tierras se hace cuando estos están al estado de vapor por lo que a este proceso de refinación se le llama refinación en la fase de vapor. Son generalmente las gasolinas crackeadas (destilación destructiva) las que son tratadas con este proceso. El punto más conveniente de aplicar la tierra a los vapores de las gasolinas es entre el alambique y los condensadores. Ya que en este punto la temperatura de los vapores es bastante alta, y la acción de los absorbentes es más enérgica. En la refinación de la gasolina crackeada con tierra Fuller el principal objeto que se persigue es el de mejorar el color, olor y disminución de goma. Algunos absorbentes reducen el contenido de azufre pero en pequeña cantidad. La refinación en la fase de vapor es mucho más sencilla que la refinación en la fase líquida, los costos son menores y el tiempo también es reducido considerablemente.

TIERRA FULLER IDEAL

La técnica de la refinación del petróleo, ha sufrido unos cambios de naturaleza revolucionaria en la pasada década.

Los adelantos han sido particularmente acentuados en el campo de los combustibles para motor y en la manufactura de lubricantes. El efecto de este progreso, ha sido la creación de nuevos tipos de calidad y costos minorados, contribuyendo así a estudios más intensos de los viejos métodos suplementarios de refinación; en los cuales, las tierras decolorantes, han jugado un importante papel. Estudios sobre las tierras decolorantes y especialmente la tierra finamente dividida conocida como "tierra de contacto", no solamente han resultado en un incremento sustancial en la eficiencia de operación de parte del refinador; sino que han guiado a un grado bastante marcado de posibles nuevos usos que hasta ahora no han sido completamente reconocidos.

Mucho se ha publicado, en libros, revistas, etc., respecto a los métodos comerciales y tipos de equipos usados en la aplicación de las tierras por contacto a la industria de la refinación del petróleo. También se han publicado magníficos trabajos relacionados a la acción de las tierras. Pero ha habido un hueco en la información concerniente a la aplicación práctica de las tierras, lo mismo que la evaluación de los factores relacionados a esto.

Absorbentes Industriales.

Los absorbentes comercialmente importantes en orden de tonelaje consumido, junto con los principales usos son como sigue:

Tierras decolorantes.—Catalizadores del petróleo y ácidos grasos.

Carbón animal.—Refinación del azúcar.

Carbón decolorizante.—Líquidos acuosos y no acuosos.

Carbón gas-absorbente.—Purificación de gases.

Sílica gel.—Refrigeración y deshumidificación.

Aluminio activado y Bauxita.—Absorción de vapores y humedad, catalizadores.

Para tener una idea, de la magnitud de la industria de las tierras de-

colorantes y particularmente la inmensa demanda de estas tierras en los pasados 15 años se puede ver inmediatamente la lista puesta a continuación:

Manufactura de tierras decolorantes en América del Norte.

| Año | Tonelaje de tierra | | Total | Método contacto | |
|------|--------------------|-----------|---------|-----------------|----------------|
| | Natural | Activable | | Tonaladas | % total tierra |
| 1920 | 128.487 | 0 | 128.487 | 6.424 | 5 |
| 1935 | 227.745 | 82.396 | 310.141 | 155.070 | 50 |

Aproximadamente el 90% del tonelaje de tierra aquí indicado es consumido en la industria del petróleo. El 10% restante es usado la mayor parte en la industria de los aceites grasos.

En la figura 11, se compara el consumo de tierra fuller con el índice de refinación del petróleo y con las producciones de lubricantes. La proporción de aceites lubricantes en comparación con el consumo de gasolina en los coches es atribuida al incremento del promedio de intervalos entre los cambios de aceite. Antes se acostumbraba cambiar el aceite cada 500 millas; pero algunos fabricantes de carros, recomiendan cambiarlo solamente cada 2000 o 5000 millas, y algunos "trucks" de operación nunca cambian el aceite.

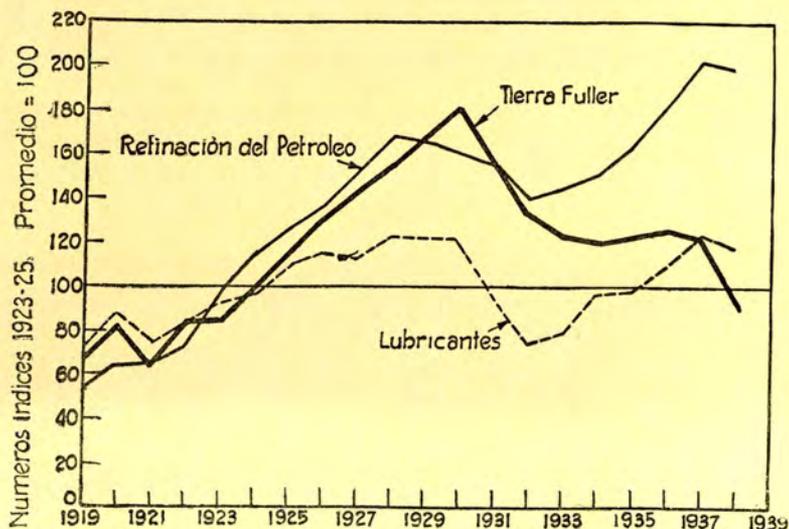


FIG. 4

Desde el punto de vista del precio de ventas las tierras decolorantes ocupan el último lugar entre los adsorbentes industriales. El campo está representado por materiales de propiedades físicas y químicas completamente

diferentes, siendo en todos casos, la propiedad decolorante el rasgo más importante. El tipo de color y el grado de eliminación que van a dar determinan sobre todo las características que deben tener las tierras para su mayor eficiencia. Sin embargo, debido a los recientes métodos suplementarios para mejorar la refinación, el poder decolorante de los tierras está a veces subordinado a otras propiedades.

En el caso de una tierra bien seleccionada, es frecuente obtener condiciones óptima por la modificación de la técnica operatoria. Otras tierras no responden a estas modificaciones, y por lo tanto son desventajosas.

Se debe hacer notar que el nombre amplísimo de "tierras decolorantes" se refiere a materiales en forma granular apropiada para la percolación, así como también a la tierra fina para el tratamiento por contacto. Este último material puede o no ser de la misma fuente que el material para percolación. El material crudo que da los mejores resultados en el proceso de contacto, generalmente no es satisfactorio para la percolación. Las tierras usadas en el método de contacto pueden ser naturales o artificiales. En ambos casos, la tierra para usos comerciales, es secada y molida a una determinada especificación de humedad y malla. El contenido de humedad libre en las tierras de contacto varía de 5-20%. El análisis granulométrico varía entre 60-95% a través de una malla de 200. Estudios recientes han demostrado claramente que la presencia de cierta cantidad de humedad libre en la tierra es ventajoso cuando se trabaja a una temperatura arriba de 98.9°C.

Esto es particularmente cierto en el caso de tierras artificialmente activadas con estructura mucho más delicada. Este punto es ilustrado en la tabla No. 1 en donde se ve que una tierra activada es más eficiente para la decoloración de un "cylinder stock" cuando contiene aproximadamente un 15% de humedad libre.

TABLA I

| Material | % Humedad libre | % Eficiencia. |
|-----------------|-----------------|---------------|
| Tierra activada | 0 | 75 |
| " " | 5 | 86 |
| " " | 10 | 96..... |
| " " | 15 | 100 |
| " " | 20 | 95 |
| " " | 25 | 87 |

En esta prueba fué secada una tierra artificialmente activada en el laboratorio en una estufa Freas a 98.9°C que tenía una humedad inicial de 25%. Obteniendo así muestras de menor porcentaje de humedad. Estas muestras fueron valoradas con un aceite de "Mid-Continent" usando una temperatura de contacto de 500°fah, durante 20 min.

Por la simple adición de agua, a las muestras anteriores deshidratadas no fué posible revivir su eficiencia proporcionalmente.

Por el hecho de otras pruebas parece que el contenido de humedad libre en las tierras natural típicas de contacto, solamente se puede bajar hasta 5-10% sin perjudicar la eficiencia de la tierra.

La reciente expansión de las tierras artificialmente activadas se puede explicar en parte por el hecho de que su promedio es 3-4 veces más eficiente que el de tierras naturales para contacto; mientras mayor en su precio, está justificado el menor consumo de ellas, los menores requisitos de equipo, menor costo de manipulación y la reducida pérdida de aceite. Por muchos conceptos este tipo de tierra es el IDEAL.

METODOS GENERALES DE CONTROL

Tanto en el método de contacto como en el percolación el control se hace por medio del calor. Para usos prácticos es suficiente el colorímetro Tag-Robinson, pero para una exactitud mayor se usa en el laboratorio el colorímetro de Lovibond.

Los aceites refinados por medio de solventes y que generalmente ya no hay que mejorar sus color, son tratados con tierra para "estabilizarlos". En este caso se habla del control que se hace sobre el "sludge" (formación de sedimento) oxidación y la prueba de emulsibilidad.

Para el control de las tierras es muy importante saber su eficiencia. Para esto se sigue el método de comparación en el cual se comparan los resultados de la tierra problema con los resultados de otra tierra cuya eficiencia se conoce perfectamente bien. La comparación se hace por medio de curvas que se obtienen con los resultados obtenidos en las diferentes pruebas a que se somete la tierra. Pero estas curvas que fueron determinadas para un tipo de aceite no son aplicables a otros tipos. Diferentes aceites se comportan muy distintamente con varias clases de tierra.

En todo caso para medir la eficiencia se deberán hacer pruebas en el laboratorio acercándose lo más posible al proceso usado en la planta.

Entre las características buscadas por los refinadores de petróleo en las tierras decolorantes se pueden encontrar los siguientes:

Aceites Lubricantes y especialidades:

Propiedad altamente decolorable.

Valor bajo de retención de aceite.

Filtración eficiente y satisfactoria clarificación.

Mantener la fluorescencia o mejorarla.

Buena estabilización del color, reducción de carbón, mejoramiento en la oxidación y emulsificación.

Combustibles para Motocres:

Buena decoloración.

Mejoramiento de goma.

Propiedades estabilizadoras.

Medio satisfactorio para la catálisis y polimerización.

Mantener o mejorar el actano.

Es de interés comparar algunas de las antes mencionadas característi-

cas con las propiedades físicas y químicas de varios adsorbentes comerciales. (Tabla 2).

Notable en calidad son los tipos de tierra "A" y "C". El análisis químico no es de ninguna importancia.

Las presentes investigaciones no solamente consisten en explorar nuevos campos de material crudo, sino también en un estudio más inteligente de los materiales existentes, individuales o combinados, designados a formar un medio adsorptivo de calidad específica para los variados usos de la industria.

TABLA 2.—Datos físicos y químicos para las tierras de contacto comerciales.

| Tierra | "A" | "B" | "C" |
|--|----------------------|---------------------|---------------------|
| | Tierra activada % | Tierra natural % | Tierra natural % |
| Análisis (base seca): | | | |
| Sílice | 71.71 | 67.70 | 68.30 |
| Titanio | 0.05 | 0.66 | 0.78 |
| Aluminio | 19.78 | 12.37 | 24.20 |
| Oxido de fierro | 1.20 | 4.31 | 2.68 |
| Oxido ferroso | 0.07 | 0.23 | 0.22 |
| Oxido manganeso | 0.01 | 0.03 | 0.01 |
| Magnesio | 5.13 | 11.62 | 1.31 |
| Cal | 0.27 | 1.63 | 0.75 |
| Sosa | 0.06 | 0.03 | 0.18 |
| Potasa | 0.06 | 0.81 | 1.28 |
| Anhidrido fosfórico | nada | 0.06 | 0.06 |
| Dióxido de carbono | 0.06 | 0.15 | 0.11 |
| Cloro | 0.03 | 0.04 | 0.03 |
| Anhidrido sulfúrico | 0.97 | 0.03 | 0.03 |
| TOTAL | 99.40 | 100.03 | 99.94 |
| Determinaciones Físicas: | | | |
| | "A" | "B" | "C" |
| Contenido volátil % | 21.0 | 16.0 | 15.0 |
| Volumen peso libra por pie cuadrado | 39.0 | 26.0 | 36.0 |
| Malla, % a través de 200 | 93.0 | 94.0 | 92.0 |
| Eficiencia decolorante (comparada con una tierra activada sobre un aceite lubricante típico) | 100.0 | 20.30 | 25.35 |
| Propiedad productora de fluorescencia | buenas | mediana | mediana |
| Retención de aceite (total de aceite y asfalto) base, carga de tierra | 50.0 | 75.0 | 38.0 |
| Grado de compresión % (comparada con una tierra activada) | 100.0 | 120.0 | 110.0 |

Métodos para determinar la eficiencia de las tierras decolorantes por el método de contacto.

Aparatos

- 1.—Estufa de contacto.
Filtración al vacío.
Medición del color (cualquier método).

Procedimientos.

- 1.—Pesense 200 gr. del aceite en el recipiente de contacto.
- 2.—Introdúscase la porción de tierra pesada.
- 3.—Colóquese el agitador en el interior del recipiente de contacto.
- 4.—Echese a andar el agitador; caliéntese rápidamente a 150° C.
- 5.—Continúese calentando hasta la temperatura deseada.
- 6.—Mantengase la temperatura deseada por 20 minutos.
- 7.—Déjese de calentar y enfriarse a 150° C.
- 8.—Párese el agitador y filtrarse el aceite por un embudo al vacío.
- 9.—Obtenganse el color del aceite frío.

Observaciones: La agitación se puede hacer también por medio de vapor sobrecalentado o con un gas inerte como el dióxido de carbono. El primero es más fácil de conseguir mientras que el último es más fácil de regular, y eliminar la sobre-ebullición.

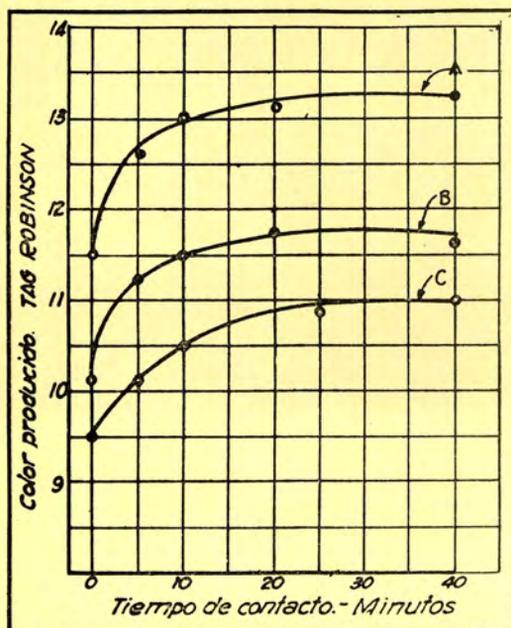


FIG. 11

El tiempo y la temperatura varían en alto grado, dependiendo de la clase de tierra y naturaleza del aceite. El tiempo recomendado para las pruebas de laboratorio es de 20 minutos porque parece que se alcanza el equilibrio para todas las pruebas prácticas Fig. 11. Estas condiciones pueden ser fácilmente alteradas para obtener especificación especial.

Otro método para medir la eficiencia decolorante de las tierras ha sido recomendado por J. B. Hill, L. W. Nichols y H. C. Cowles Jr. Esta basado este método en la adsorción de azul de metileno por las tierras. El método general es agitar una cierta cantidad de tierra pesada con una cierta cantidad de solución standard del colorante bajo ciertas condiciones, y comparar los colores resultantes con diferentes tipos hechos con la misma solución standard de azul de metileno pero diluidas correspondientemente. Una concentración de 0.25 gr. de colorante por litro fué la que se encontró más conveniente para la solución original. Un considerable número de variables concernientes al método fueron investigadas por separado y standardizadas.

Estas variables fueron el peso de la tierra, el tiempo de agitación y la temperatura. En las siguientes tablas se puede ver esto claramente:

Efecto de varios pesos de tierra.

| Tierra | Número de azul de metileno | | | |
|--------|----------------------------|-------|-------|-------|
| | 2 gr. | 5 gr. | 4 gr. | 5 gr. |
| B | | | | |
| A | 9 | 1.3 | 0.9 | 0.5 |
| A | 24 | 8.0 | 4.5 | 2.0 |
| C | 28 | 9.0 | 6.0 | 3.0 |
| D | 30 | 10.0 | 6.5 | 3.0 |
| E | 34 | 12.0 | 7.5 | 4.0 |
| F | 44 | 20.0 | 11.0 | 7.0 |
| G | 50 | 22.0 | 15.0 | 11.0 |
| H | 52 | 26.0 | 22.0 | 16.0 |

La muestra "A" es una tierra que no se ha usado, las demás muestras son tierras que se han usado una o más veces.

Efecto del tiempo de agitación:

| Tiempo de agitación en minutos | Número de azul de metileno | |
|--------------------------------|----------------------------|-----|
| | Tierra "C" | "H" |
| 5 | 22. | 40 |
| 10 | 9. | 26 |
| 20 | 3.2 | 12 |

Efecto de la temperatura:

| Tierra | Temperatura °C | °F | Número azul de metileno |
|--------|----------------|-----|-------------------------|
| "C" | 15.6 | 60 | 15. |
| | 32.2 | 90 | 9. |
| | 57.2 | 135 | 4. |

METODO FINAL.

Se hace una solución de azul de metileno disolviendo aproximadamente 0.25 gr. del colorante en 1 lr. de ácido sulfúrico 0.1N. Esta solución es ajustada de tal manera que una dilución con 9 partes de agua comparada en una botella de 4 onzas iguale a una solución standar de cobalto en un recipiente igual en intensidad de color. La solución standard de cobalto es una solución de cloruro de cobalto en alcohol de 95% conteniendo 2.5% por volumen de ácido clorhídrico de 32% y 0.4700 gramos de cobalto por 100c.c. a 15.6°C (60°F).

Se preparan varios standards en botellas de 4 onzas diluyendo la solución original con diferentes % de agua y se marcan con el porcentaje de solución original. Es conveniente hacer un serie de disoluciones tales como 1. 2. 3. 5. 7. 10. 13. 16. 19, 22, 25, y 30. Standard menor de uno también se pueden preparar, pero estos últimos deberán prepararse cada vez que se haga una prueba ya que no son estables.

4 gr. de la tierra son añadidos a 100 c.c. de la solución original a 32.2°C (90° fahr. en un matraz Erlen Meyer de 300 c.c. se tapa inmediatamente y se agita por 10 minutos exactamente 100-200 sacudidas por minuto, luego la solución es rápidamente decantada y pasada, un tubo de centrifugación, y centrifugado por 10 minutos mas o menos, la solución clara es entonces puesta en un tubo para comparar los colores con los diferentes standards diluidos.

El poder de adsorción de azul de metileno de las diferentes tierras puede verse a continuación.

| Tierra | | No. de azul de metileno |
|----------|----------|-------------------------|
| Tonsil | menor de | 0.05 |
| Campeche | " " | 0.05 |
| Guerrero | " " | 0.05 |
| Hidalgo | " " | 0.05 |

La solución se ve casi clara, y la pequeña porción de azul de metileno es menor que el tipo más bajo que se diluyó.

Como se verá más tarde en los ensayos, estos procedimientos para determinar la eficiencia de las tierras son muy relativos ya que algunas tierras decoloran perfectamente una solución de un colorante en cambio con un aceite mineral se comportan de una manera muy distinta. Como conclusión sacamos que cada aceite se deberá trabajar con diferentes tierras hasta obtener aquella en donde los resultados sean favorables.

REGENERACION DE LAS TIERRAS

En los primeros días de la industria de la refinación de aceites, las tierras decolorantes que habían sido ya usadas eran consideradas como un producto inservible. El uso de la decoloración en la refinación de los aceites resultaba con considerables pérdidas de aceites, originadas por la acción adsorbente de las tierras. El primer paso tomado para prevenir estas pérdidas fué la extracción del aceite adsorbido por medio de solventes adecuados. La gasolina fué la elegida como solvente. Varios métodos fueron usados en los cuales la gasolina era tratada al estado líquido o al estado condensado fresco.

Se ha demostrado sin embargo, que el tratamiento con gasolina no eliminaba todo el aceite. De acuerdo con los estudios posteriores de los investigadores, se encontró, que el benzol, cloroformo, tetracloruro etc. tienen una fuerza de extracción mayor que la gasolina. Esta fué la razón porque muchos refinadores de Europa trataron de extraer el aceite absorbido por medio de otros solventes orgánicos. Tal extracción ha sido llevada a cabo y ciertas tierras demostraron estar aptas para repetir el proceso de adsorción; es decir, algunas tierras fueron parcialmente REGENERADAS.

Esto hizo que muchos químicos regeneraran las tierras. En otras palabras, la aspiración de la industria de la refinación de aceites para eliminar toda substancia de los canales microscópicos de las tierras. Parson, eliminó toda substancia absorbida por las tierras usando una mezcla de alcohol y ácido. El ácido transforma las materias colorantes básicas fuertes en sales colorantes, siendo estas últimas solubles en alcohol. De esta manera la materia colorante básica puede ser eliminada del interior de los canales microscópicos.

De acuerdo con Thiele y Cordes, la regeneración de las tierras gastadas puede ser llevada a cabo de tal manera que el aceite sea eliminado del interior de los canales por medio de gasolina, después de lo cual son eliminadas las materias colorantes básicas por medio de disulfuro de carbono.

Estos métodos, aunque mejoran la actividad de las tierras hasta cierto grado, no pueden vaciar completamente los canales microscópicos. por esta razón se ha usado vapor, consistiendo el método más simple en soplar vapor a través de una capa de la tierra gastada.

Hindelang ha mejorado este método: la tierra gastada es primero prensada por 15 minutos, luego prensada por una hora más o menos a una temperatura de 100°C. y más tarde tratada con vapor. El "Plausons Forschungsins-

titut" en Hamburgo Alemania recomienda un procedimiento que consiste en tratar con vapor sobre calentado con o sin adición de un gas inerte. Desde luego, la temperatura de vapor no deberá exceder a la temperatura de descomposición de la tierra.

Allen y Holde patentaron un método similar. La tierra gastada es tratada en una autoclave con vapor sobrecalentado a 180°C. El aceite y las materias colorantes son eliminadas, y de acuerdo con estos investigadores este procedimiento resulta en una completa regeneración de las tierras gastadas.

Al buscar métodos adicionales de regeneración de tierras, se ha encontrado que el uso de aire caliente o los gases de chimenea ayudan bastante. Manning regeneró una tierra gastada, pulverizándola y sujetándola a la corriente de aire caliente hasta que este último causara una oxidación o reducción de los compuestos adsorbidos.

Reford, propone humedecer primero la tierra gastada con agua, y luego sujetarla a la acción de la corriente de aire caliente hasta que la tierra esté seca. A continuación la tierra seca es tratada con vapor sobrecalentado.

Bolton y Lush regeneran la actividad de las tierras fuller tratándolas con vapor sobrecalentado a una temperatura de 230-300°C. La compañía Fil-trol regenera las tierras artificialmente activadas tratándolas con vapor sobrecalentado y pasándose oxígeno a través de la capa, quemando así todos los compuestos adsorbidos por los canales microscópicos.

La acción del aire caliente, vapor sobrecalentado y el gas de chimenea nunca han sido capaces de restablecer la actividad original de las tierras decolorantes gastadas. Es verdad que han penetrado mejor en el interior de los canales microscópicos, pero también es verdad que no han mejorado la actividad de las tierras gastadas. La razón de esto es que se forman partículas de carbón en polvo durante el proceso de oxidación de los compuestos adsorbidos, siendo adsorbidas estas mismas partículas de carbón por los mismos canales microscópicos de la tierra gastada.

Un proceso muy interesante para eliminar el aceite adsorbido del interior de los canales microscópicos consiste en el desplazamiento del aceite por agua. De acuerdo con Lewite, este desplazamiento puede ser llevado a cabo económicamente cuando el aceite adsorbido no ha penetrado completamente en el interior de la estructura de la tierra. Si se usan grandes cantidades de agua caliente, 2/3 partes del aceite adsorbido puede ser eliminado. La Floating Metal Company ha patentado un proceso que consiste en mezclar la tierra usada con agua, y luego soplar aire a través de la masa. Esto hace que el aceite suba a la superficie del agua; sin embargo estos métodos no restablecen la actividad de la tierra, porque como ya he dicho, solamente una parte del aceite es eliminada, y los canales microscópicos tienen que ser vaciados completamente.

La regeneración de las tierras gastadas puede ser también acompañada por medio de ácidos y álcalis. Desde luego, el aceite adsorbido tiene que ser eliminado primero de la tierra gastada. G. de Salvo propone la reactivación de la tierra gastada tratándola con ácido sulfúrico diluido

y caliente y mezclándolo con agua hirviendo. Después la tierra es secada en un horno a la tem. 300C. y finalmente es pulverizada. Rosenbaum trató las tierras con ácido nítrico, clorídrico, acético y ácidos crómicos neutralizando la mezcla con amoníaco, después de lo cuál era secada.

Los álcalis también son capaces de reactivar las tierras gastadas.

El método más simple consiste en tratar la tierra con una solución acuosa alcalina. Esto destruye las materias colorantes básicas y las elimina del interior de los canales microscópicos. La operación es llevada a cabo de la siguiente manera: la tierra libre de aceite adsorbido es mezclado con álcali (5% por peso de tierra) luego se le añade agua hasta que se forma una fina pulpa. Esta mezcla es calentada a fuego directo o tratada con vapor directamente. Después de un corto tiempo la solución se oscurece. El tratamiento es continuado hasta que el oscurecimiento aumente. La mezcla es entonces bombeada a un filtro prensa y lavada con agua. El líquido de descarga, es decir, la solución alcalina de color oscuro, contiene todas las materias colorantes y otros compuestos adsorbidos. La tierra que queda es luego secada, y se dice que está otra vez capacitada para ser usada en el proceso de adsorción. Garstenberg regenera las tierras gastadas primero eliminando el aceite adsorbido por solventes volátiles, luego lava la tierra con una solución alcalina a una alta temperatura. Lawery regenera las tierras gastadas lavándolas con una solución alcalina a una temperatura de 80 a 90°C después de lo cual, deja que la mezcla repose, la tierra es filtrada del líquido y lavada con agua.

Voy ahora a considerar la reactivación de las tierras por medio del proceso de calcinación. Ha habido muchas discusiones sobre la temperatura adecuada. Naturalmente que no se puede decir que si la temperatura varía un poco de la sugerida, la tierra se va a echar a perder. Hay que considerar un número de factores en conexión con esto. Por ejemplo, de los diferentes tipos de tierras, la cantidad de materia volátil y carbonosa en la tierra alimentada al horno y el método de tomar las lecturas de la temperatura. Para llevar a cabo la reactivación de las tierras gastadas por medio de la calcinación, los compuestos orgánicos tienen que ser primero eliminados del interior de la estructura de la tierra. De acuerdo con Singer la calcinación de las tierras gastadas tiene que ser efectuada en la presencia de aire para hacer que las trazas de compuestos orgánicos sean oxidados y eliminados en forma de gases. En la ausencia de aire estos compuestos son reducidos a particular de carbón, que son adsorbidas por los canales microscópicos, deteriorando así la calidad de la tierra reactivada.

Desde luego que la temperatura juega un importante papel. El U. S. Bureau of Mines recomienda una temperatura de 700°Fahr. para tierra fuller nueva, 1000° fahr. para la primera calcinación, y 1050° para todas las demás calcinaciones. Por experimentos se ha visto que la superficie áspera de las tierras fuller se lisan un poco a la temperatura de 1300° fahr. El objeto del calor en el proceso de reactivación es primero eliminar el agua y las materias volátiles que están presentes en cantidades limitadas. Esto requiere una temperatura de 600°fahr. Luego sobreviene la oxidación del carbón.

Las condiciones que favorecen una rápida oxidación son: Una temperatura arriba de la temperatura de ignición, continua agitación para exponer nuevas superficies a las condiciones oxidantes, temperaturas mayores de 950° fahr. para producir las llamas azules vacilantes que indican que la rápida oxidación toma lugar, aunque la materia carbonosa se quemara a una temperatura un poco más baja. Es de gran importancia asegurarse de una agitación rápida para eliminar los gases y vapores formados durante la calcinación de las tierras usadas. Más aún, el volumen de los gases y vapores eliminados tiene que ser muy pequeño porque sino se eliminan también partículas muy finas. Esto causa la obstrucción de los orificios de salida del horno de calcinación, y los productos alquitranosos que destilan no pueden ser descompuestos.

La primera consideración es siempre prevenir un sobrecalentamiento. La temperatura del material cuando entra en el horno subirá y tratará de alcanzar la temperatura de él indicado por el pirómetro. Si el contenido de carbón fuese tan grande en la tierra que la temperatura subiera mucho y rápidamente el pirómetro lo registraría inmediatamente. Cuando este exceso de temperatura disminuya también será registrado. Por lo tanto bajo todas condiciones deberán usarse los pirómetros para registrar la temperatura del gas. El registro deberá ser en la parte caliente del horno, que significa el lado seguro. Este registrará cualquier cambio y lo harán correctamente. En contraste con la pérdida de tiempo en indicar un cambio de temperatura cuando el cople del pirómetro está sumergido hondamente en la tierra. La tierra en el hogar se oxida mayormente en la superficie. Supongamos que esta superficie por alguna razón se calienta demasiado. Desde luego que la lenta penetración del calor es finalmente registrado por el pirómetro.

De esto sacamos la conclusión de que la temperatura y la cantidad apropiada de aire son los dos más importantes factores en este proceso. Con el conocimiento de estos factores básicos, muchos procedimientos se han patentado, los más importantes los vamos a tratar aquí.

Ujhely regenera las tierras gastadas en un tambor por el cual pasa aire caliente, causando que la tierra se ponga incandescente en una retorta de construcción especial. Hartly propone un procedimiento que permite que la tierra sea regenerada continuamente. La tierra gastada pasa a través de varios hogares, y mientras tanto es agitada para que así, una gran superficie sea expuesta al proceso de oxidación. Al mismo tiempo, se le dirige una corriente de oxígeno en dirección contraria al hogar. Si se han insertado termocoples en las partes "frías" del hogar, por ejemplo, entre la salida de los gases de la chimenea y los quemadores, la temperatura de los gases que se retiran de los coples registrarán la temperatura del gas, siendo esto una guía segura:

| | |
|-------------|------------|
| Horno No. 1 | 500° Fahr. |
| " " 2 | 1000° " |
| " " 3 | 1000° " |
| " " 4 | 1100° " |
| " " 5 | 800° " |
| " " 6 | 600° " |
| " " 7 | 400° " |

Temperatura de salida de la Tierra ... 150° Fahr.

Esta última temperatura depende mucho en la completa oxidación. La temperatura de la Tierra completamente oxidada bajará rápidamente, mientras que la tierra que todavía no se ha oxidado totalmente cuando sea transportada de la zona de oxidación, causará muchas veces serias dificultades en la correa de transmisión.

Sauer trabajó en un método que regenera las tierras gastadas pasándolas a través de varias retortas por medio de un aparato mecánico especial. Aquí también se le pasa una corriente de aire en sentido contrario a las retortas. Más aún, un procedimiento muy interesante ha sido patentado por la G. G. Brockway Company de Filadelfia. Es un horno de múltiples hogares por el cual se pasa la tierra. Su mayor ventaja es la posibilidad de regular la temperatura en los hogares. Esta ventaja previene la destrucción de las tierras decolorantes.

Las arriba indicadas temperaturas se refieren a las tierras naturales, es decir, a las tierras Fuller. Algunas tierras artificialmente activadas adecuadas para la decoloración de los aceites lubricantes no pueden ser calentadas arriba de 600° Fahr. sin dañar su eficiencia. La razón de esto es que los canales microscópicos de estas tierras son tan delgados que al excederse a estas temperaturas destruyen la estructura microscópica. Por eso se han hecho esfuerzos para bajar la temperatura necesaria para oxidar y destruir las impurezas adsorbidas en las tierras agregándoles a estas pequeñas cantidades de ciertos catalizadores, pero hasta ahora no han sido practicables. Lang, Anderson y Fuchs encontraron que el metal catalítico a cierta temperatura disminuía la materia carbonosa en la tierra pero todos los metales con la posible excepción de Cadmio y Aluminio empeoran el poder decolorante de la tierra.

Sin embargo no todas las tierras recobran su actividad original, la razón es que no todas las tierras tienen canales microscópicos rectos y por lo tanto las impurezas adsorbidas no pueden ser eliminadas del interior de la estructura microscópica. Aun cuando estas impurezas sean transformadas a gases, una parte se carbonizará. Por lo tanto, es necesario examinar las tierras decolorantes antes de usarlas en el proceso de adsorción. La razón es que los canales microscópicos de esas tierras están estrechamente encadenados. Para eliminar las impurezas adsorbidas bajo tales circunstancias es completamente imposible.

4.-ENSAYOS

a).—Comparación de las Nacionales con la Tonsil (Alemana).

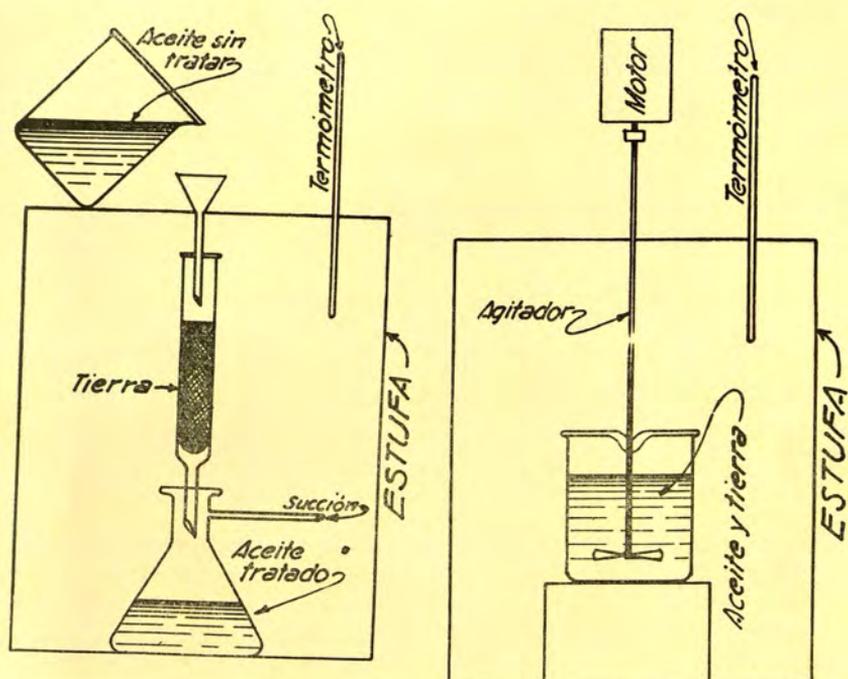
La tierra Tonsil Optimum es una tierra decolorante altamente activa. Esta se tomó como tipo de comparación para medir el poder decolorante de las tierras domesticas. Estas últimas son de diferentes regiones de la República Mexicana, y son como sigue: de Campeche, Guerrero e Hidalgo. La tierra de Campeche es un producto nacional elaborado por la Negociación Minera e Industrial S. A. de Campeche, Cam. México, y su nombre comercial es "X X F". Las otras dos son tierras que no han sido todavía explotadas.

En la siguiente tabla se ven expuestas sus constantes físicas. Su análisis químico no se les hizo ya que éste no es de ningún valor para medir su poder decolorante.

| Tierra | Tonsil | Campeche | Guerrero | Hidalgo |
|---|--------|----------|----------|-------------------|
| Peso específico | 2.504 | 2.48 | 2.31 | 2.75 |
| Peso específico aparente | 0.55 | 0.65 | 0.80 | 1.03 |
| Porosidad | 78.0 % | 73.8 % | 65.3 % | 62.7 % |
| Humedad | 6.12 % | 9.00% | 1.55% | 5.92% |
| Poder Adsorbente 100 partes de tierra adsorbieron | 117.0 | 109.9 | 96.0 | 93.0 |
| | | | | partes de aceite. |

α-1).—En aceite lubricante.

Los métodos usados fueron el de contacto y el de percolación. Con el fin de tener una temperatura fija en estos dos procesos adapté una estufa que tenía regulación de temperatura haciéndole en su parte superior unos agujeros. En el proceso de contacto la agitación la practiqué de dos maneras, mecánica y por medio de aire. Como columnas de percolación usé unas alargaderas a las cuales les adapté una como bolsa de tela de alambre y manta para retener así la tierra y obtener una filtración favorable. En las figuras 12 y 13 se puede ver el aditamento para cada proceso.



El aceite que usé para estos dos procedimientos, fué un aceite sin tratar procedente de la Refinería de Minatitlán. El análisis de dicho aceite se puede ver a continuación:

| | |
|----------------------------------|---------|
| Peso específico a 15.5/15.5 °C | 0.899 |
| Punto de inflamación P. M. °C | 165.5 |
| Punto de inflamación C.O.C. °C | 178.0 |
| Viscosidad S. U. a 37.8 °C | 95" |
| Punto de congelación °C | -10 |
| Color Unión | 3 1/2-4 |
| Color Lovibond celda 1/2" S. 500 | 50 |
| Acidez mgrms. KOH/gramo | 0.25 |
| Por ciento Carbón Conradson | 0.08 |

En el proceso de contacto la temperatura y el tiempo de agitación fueron respectivamente de 90°C durante 20 minutos. Están constantes las tomé ya que con ellas se obtienen los máximos rendimientos. Después de agitar el aceite y la tierra a la temperatura y por el tiempo antes indicado, lo filtré en caliente por un embudo de filtración Buchner con la ayuda de succión. El color lo tomé en el aceite frío.

El tratamiento fué en todas las tierras igual y los resultados obtenidos se pueden ver a continuación:

| Tierra | 1% | 2% | 3% | 4% | 5% | 6% | |
|----------|----|----|----|----|----|----|--|
| Tonsil | 25 | 14 | 9 | 5 | 3 | 2 | Los porcientos tomados aquí están en relación con el aceite. |
| Campeche | 37 | 31 | 27 | 25 | 24 | 23 | |
| Guerrero | 42 | 36 | 33 | 30 | 28 | 29 | |
| Hidalgo | 46 | 42 | 40 | 37 | 36 | 35 | |

Los valores representados en la tabla anterior se refieren al COLOR que se tomó en el colorímetro Lovibond.

Para ilustrar más la tabla anterior voy a dar los resultados en por ciento de decolorización en este caso la tabla tiene los siguientes valores:

| Tierra | 1% | 2% | 3% | 4% | 5% | 6% |
|----------|----|----|----|----|----|----|
| Tonsil | 50 | 70 | 83 | 93 | 95 | 96 |
| Campeche | 23 | 38 | 48 | 50 | 51 | 52 |
| Guerrero | 18 | 28 | 35 | 40 | 41 | 42 |
| Hidalgo | 9 | 16 | 21 | 25 | 28 | 30 |

Todas las tierras usadas en el método de contacto fueron tamizadas, pasando el 80% a través de un tamiz de 200 mallas. La agitación usada fué mecánica. Todas las pruebas anteriores dieron el mismo resultado con agitación por medio de aire. Experimenté agregándole el por ciento de tierra en varias porciones al aceite pero los efectos fueron enteramente iguales.

Los Pfirschingen Mineralwerke observaron que el tratamiento del aceite humedo con tierra Frankonit daba mejores resultados y estos fueron también confirmados en la planta. Por esto, con la mira de mejorar la eficiencia de las tierras domésticas trabajé este método que es en general como sigue:

Agregar al aceite pequeñas cantidades de agua antes de comenzar la decolorización. La cantidad de agua que hay que agregarle al aceite es de 40-50% con referencia a la cantidad de tierra usada. La operatoria es como sigue: El aceite se calienta a 60-70°C y se agita constantemente de esta manera se le agrega la cantidad de agua y después de que el agua esta perfectamente bien suspendida se le agrega la tierra. La temperatura se eleva ahora a 90-105°C. El efecto decolorante comienza cuando se evapora el agua, y se forma abundante espuma. Una vez que el agua se ha evaporado totalmente que se reconoce porque ya no se forma espuma, se sigue agitando por unos 15-20 min. y después se filtra todo.

Este proceso no mejoró marcadamente el poder decolorante de la tierra. El color bajo unos puntos pero en mi opinión no se debio al efecto del agua, sin al mayor tiempo de contacto, ya que este procedimiento se llevo a cabo en más o menos una hora.

En los aceites tratados por contacto les hice el análisis para ver si habia disminuido su acidez y el carbón, y noté que tanto el carbón como la acidez disminuyeron con el incremento de por ciento de tierra.

En la siguiente tabla se puede ver esta disminución.

| Tierra | Tonsil | | Campeche | | Guerrero | | Hidalgo | | | |
|---|-----------------|---|----------|------|----------|------|---------|------|------|------|
| % de tierra | 3 | 6 | 3 | 6 | 3 | 6 | 3 | 6 | | |
| Acidez del aceite antes del tratamiento | mgms. KOH/gm. | | 0.25 | | 0.25 | | 0.25 | | | |
| Acidez del aceite después del tratamiento | mgms. KOH/ gms. | | 0.10 | 0.09 | 0.11 | 0.09 | 0.20 | 0.15 | 0.17 | 0.12 |
| Carbón C. antes del tratamiento | % | | 0.08 | | 0.08 | | 0.08 | | 0.08 | |
| Carbón C. después del tratamiento | % | | 0.02 | 0.00 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.02 | 0.03 | 0.01 |

La temperatura en las pruebas por percolación fué un poco mayor que en la de contacto, ya que para obtener mayor fluidez es necesario elevar la temperatura. La estufa la regulé a 110°C. En ella introduje las columnas de percolación cargadas con su respectiva tierra adaptandoles en el fondo un matraz de filtración al vacío para poder así filtrar con mayor rapidez. El por ciento de tierra usada en todas las pruebas fué 10%. El aceite lo calenté a la temperatura de la estufa y se lo agregué a las columnas con tierra por la parte superior de la estufa, una vez que el aceite había pasado totalmente, dejé la succión puesta para que escurriera la mayor cantidad de aceite. Una vez frío el aceite los medí para calcular su pérdida y le tomé color. Este mismo aceite lo volví a pasar por la misma capa de tierra, lo volví a medir y tomar su color, y así sucesivamente hasta que el color permaneció igual. En la siguiente tabla se puede ver los efectos alcanzados por las diferentes tierras:

| Tierra | Tonsil | Campeche | Guerrero | Hidalgo |
|----------------|--------|----------|----------|---------|
| 1a. Percolada | | | | |
| Color Lovi. | 32 | 38 | 39 | 39 |
| Perdida | 3% | 3% | 2% | 3% |
| 2a. Percolada. | | | | |
| Color Lovi. | 27 | 34 | 35 | 36 |
| Perdida | 0.5% | 1% | 1.5% | 2% |
| 3a. Percolada | | | | |
| Color Lovi | 24 | 32 | 33 | 34 |
| Perdida | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% |
| 4a. Percolada | | | | |
| Color Lovi | 22 | 32 | 33 | 33 |
| Perdida | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% |
| 5a. Percolada | | | | |
| Color | 22 | — | — | 33 |
| Pérdida | 0.5% | — | — | 0.5% |

La percolación la efectué también poniendo las tierras en diferentes capas poniendo lana de vidrio entre capa y capa, pero los resultados fueron muy semejantes al de poner la tierra en una sola capa.

La tierra que usé en el procedimiento de percolación fué en todas las pruebas del mismo grueso. Todas las tierras las tamizé para obtener una tierra gruesa y una fina que fueran respectivamente en mallas como sigue la fina pasando el 80% a través de un tamiz de 200 mallas, la otra la gruesa es la que retuvieron los tamizes de 30-60 mallas.

Para determinar la eficiencia de una tierra es indispensable conocer el número de veces que esta se puede usar. Estos datos los determiné de la siguiente manera: después de haber usado la tierra, la lavé perfectamente con una mezcla de gasolina y benzol (50 y 50) para eliminarle todo el aceite, después de esto, la calciné a 450-500°C. durante 15 minutos. Y así sucesivamente hasta agotar la tierra. En la siguiente tabla se puede ver esto con toda claridad:

| Tierra | Tonsil | Campeche | Guerrero | Hidalgo |
|----------------------|------------------------------|----------|----------|---------|
| No. de calcinaciones | Valor decolorizante (puntos) | | | |
| 1 | 68 | 58 | 47 | 46 |
| 2 | 50 | 40 | 38 | 38 |
| 3 | 47 | 37 | 35 | 33 |
| 4 | 41 | 33 | 29 | 29 |
| 5 | 37 | 25 | 23 | 24 |
| 6 | 35 | 21 | 20 | 23 |
| 7 | 33 | 20 | 19 | 20 |
| 8 | 31.5 | 18.5 | 18 | 18.5 |
| 9 | 30 | 17 | 17 | 16 |
| 10 | 28.5 | 16 | 15 | 15 |

El método que usé en este caso para determinar la eficiencia de la tierra fué usándola en decolorar un aceite lubricante por el método de contacto.

α-2) En parafina:

4

El procedimiento que usé para decolorar la parafina fué únicamente el de contacto. La parafina usada fué una parafina cruda procedente de la Refinería de Tampico, siendo su punto de fusión de 54.5°C. y su color de 120, éste último fué tomado en el colorímetro Lovibond Celda de 18 "S. 500. a la temperatura de fusión de la misma.

La temperatura y el tiempo de contacto fueron respectivamente de 15°C. arriba del punto de fusión de la parafina y el tiempo fué 20 min. La cantidad de tierra que dió mejores resultados fué de 3-4.%. La parafina que resultó después de este tratamiento tuvo un notable mejoramiento en su color. Su punto de Fusión disminuyó un poco. En la siguiente tabla se puede ver esto con mucha claridad:

| Tierra | Tonsil Campeche | | Guerrero Hidalgo | |
|--|-----------------|---------|------------------|---------|
| Punto de fusión antes del tratamiento | 54.5°C. | | | |
| Punto de fusión después del tratamiento. | 51.5°C. | 53.0°C. | 52.5°C | 52.0°C. |
| Color antes del tratamiento | 120 | | | |
| Color después del tratamiento | 0.9 | 1.5 | 1.8 | 2.0 |

La cera parafinosa que fué retenida por la tierra fué extraída de esta por medio de un solvente (Gasolvente). Después de ser extraída y de haberle eliminado el solvente se le determinó su punto de fusión, notándose un pequeño aumento:

Cera parafinosa extraída de la tierra

| | Tonsil | Campeche | Guerrero | Hidalgo |
|---------------------|--------|----------|----------|---------|
| Punto de fusión °C. | 55.9 | 55.3 | 56 | 55.5 |

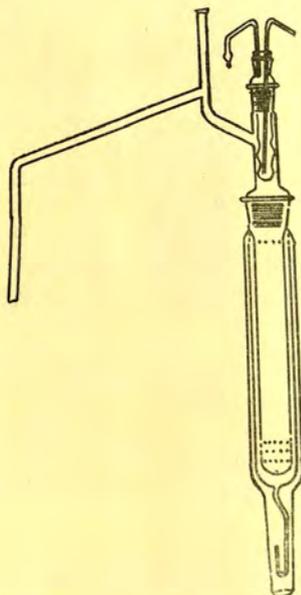
La cera parafinosa también la traté en un solvente. La disolví en 50% del solvente y la traté por contacto de igual manera que la anterior nada más que después evaporé el solvente. Los resultados obtenidos en esta clase de tratamiento se asemejan muchísimo al tratamiento sin solvente.

α-3). En gasolina (Procedimiento Gray).

El procedimiento Gray ya lo expliqué en el inciso c de la parte práctica. Que consiste en hacer pasar los vapores de la gasolina por una capa de tierra. El aparato que usé para este fin está representado en la figura No. 14. La gasolina tratada por este procedimiento fué una gasolina cuyo análisis se expone a continuación:

| | |
|------------------------------------|-------|
| Peso específico a 20/4°C | 0.748 |
| °A. P. I. 15.5/5.5°C | 58.9 |
| Color (Celda 18" Lovi) .. mayor de | 4 |
| Goma (mlgms.) | 600 |
| Ázufre (peso) | 0.53% |
| Índice de Octano | 66 |

FIG. 14



Destilación ASTM Nivel de México.

| | | |
|---------------------|------|------|
| P. I. E. | °C.— | 28 |
| 10% Destila a | " — | 46.5 |
| 20% " " | " — | 60.5 |
| 30% " " | " — | 78 |
| 40% " " | " — | 100 |
| 50% " " | " — | 125 |
| 60% " " | " — | 149 |
| 70% " " | " — | 165 |
| 80% " " | " — | 177 |
| 90% " " | " — | 192 |
| P. F. E. | % — | 205 |
| Recobrado. | % — | 98 |
| Residuo. | % — | 1 |
| Pérdida | % — | 1 |

| | |
|---------------------|------|
| Destilado a 50°C —% | 13 |
| " " 75 " —% | 28.5 |
| " " 100 " —% | 40 |
| " " 125 " —% | 50 |
| " " 135 " —% | 54.5 |
| " " 140 " —% | 57.5 |
| " " 150 " —% | 61 |
| " " 175 " —% | 79.5 |

El aparato de la fig. 14 lo ajusté a un matraz, en donde de antemano había puesto la gasolina. La columna del aparato la llené con tierra representando ésta un 10% con respecto a la gasolina cargada. A la salida del aparato le ajusté un refrigerante para poder condensar los vapores ligeros. Los resultados se pueden ver en la tabla siguiente; en general son buenos pero en todas las pruebas hubo una pérdida de 10-15% ya que fué imposible condensar los vapores ligeros.

En todas las pruebas usé las tierras que retenían los tamices de 36-60 mallas.

| Tierra | Tonsil Campeche | | Guerrero Hidalgo | |
|---------------------|-----------------|------------|------------------|------|
| In. Octano antes | | | 66 | |
| In. Octano después | 74 | 71 | 70 | 69 |
| % azufre antes | | | 0.53 | |
| % azufre después | 0.33 | 0.35 | 0.41 | 0.47 |
| Goma mlgms. Antes | | | 600 | |
| Goma mlgms. después | 8 | 11 | 8 | |
| Color antes | | mayor de 4 | | |
| Color después | | menor de 1 | | |

A continuación expongo los principales puntos de las diferentes destilaciones ASTM de las gasolinas obtenidas con las diferentes tierras:

Gasolina obtenida con la tierra Tonsil:

| | |
|----------------------|-------|
| P. I. E. °C. | 30.5 |
| 10% destila α " | 43 |
| 20% " " " | 59.5 |
| 50% " " " | 126.5 |
| 90% " " " | 194 |
| P. F. E. " | 203 |

Gasolina obtenida con la tierra de Campeche:

| | |
|----------------------|-------|
| P. I. E. °C. | 32 |
| 10% destila α " | 45 |
| 20% " " " | 60 |
| 50% " " " | 127.5 |
| 90% " " " | 197 |
| P. F. E. " | 203 |

Gasolina obtenida con la tierra de Guerrero:

| | |
|----------------------|------|
| P. I. E. °C. | 32 |
| 10% destilada " | 45.5 |
| 20% " " " | 60 |
| 50% " " " | 128 |
| 90% " " " | 195 |
| P. I. E. " | 204 |

Gasolina obtenida con la tierra de Hidalgo:

| | |
|----------------------|-------|
| P. I. E. °C. | 32.5 |
| 10% destilada " | 46.5 |
| 20% " " " | 59 |
| 50% " " " | 128 |
| 90% " " " | 195 |
| P. F. E. " | 203.5 |

b). Conclusiones:

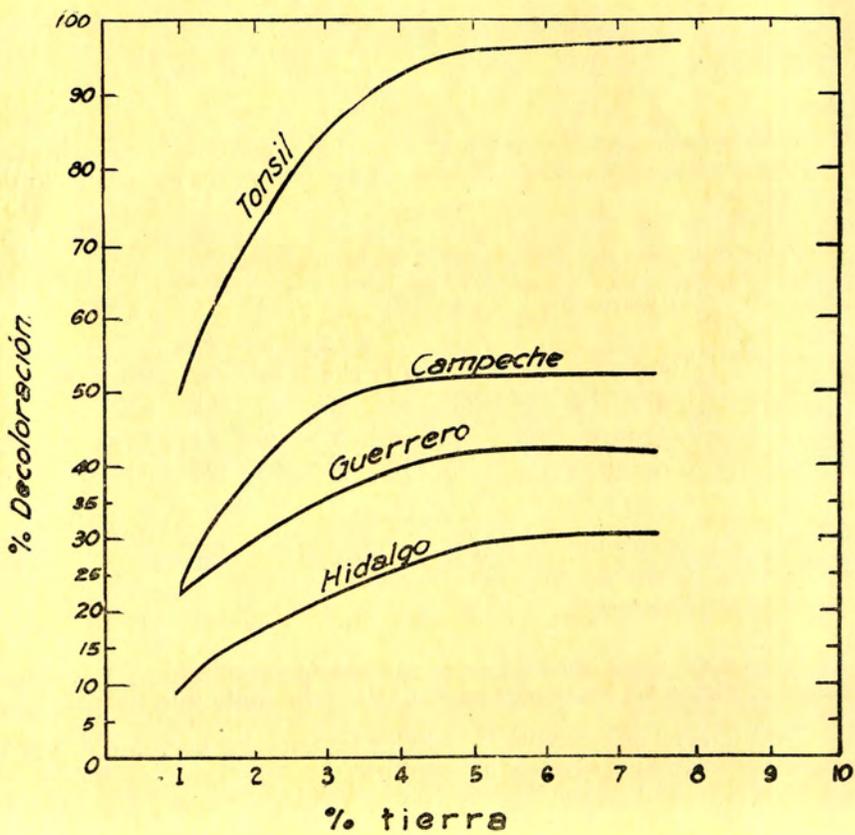
Si nosotros tomamos la tierra Tonsil como 100% eficiente y comparamos las tierras domésticas con ésta, obtenemos los porcentos de eficiencia de las demás tierras

Estos datos los obtenemos de la tabla siguiente:

| % tierra | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------|--------------------|-------------------|----|----|----|----|
| | | % de decoloración | | | | |
| Tonsil | 50 | 70 | 83 | 94 | 95 | 96 |
| Campeche | 23 | 33 | 48 | 50 | 51 | 52 |
| Guerrero | 23 | 28 | 35 | 40 | 41 | 42 |
| Hidalgo | 9 | 16 | 21 | 25 | 28 | 30 |
| Tonsil | 100% de Eficiencia | | | | | |
| Campeche | 58% | " | " | | | |
| Guerrero | 42% | " | " | | | |
| Hidalgo | 25% | " | " | | | |

Estos datos, estn basados en el método de percolación y se refiere únicamente al efecto de las tierras en el aceite lubricante que usé.

Para ilustrar gráficamente lo anterior tenemos las curvas obtenidas con las diferentes tierras a diversos porcentajes:



BIBLIOGRAFIA

REVISTAS:

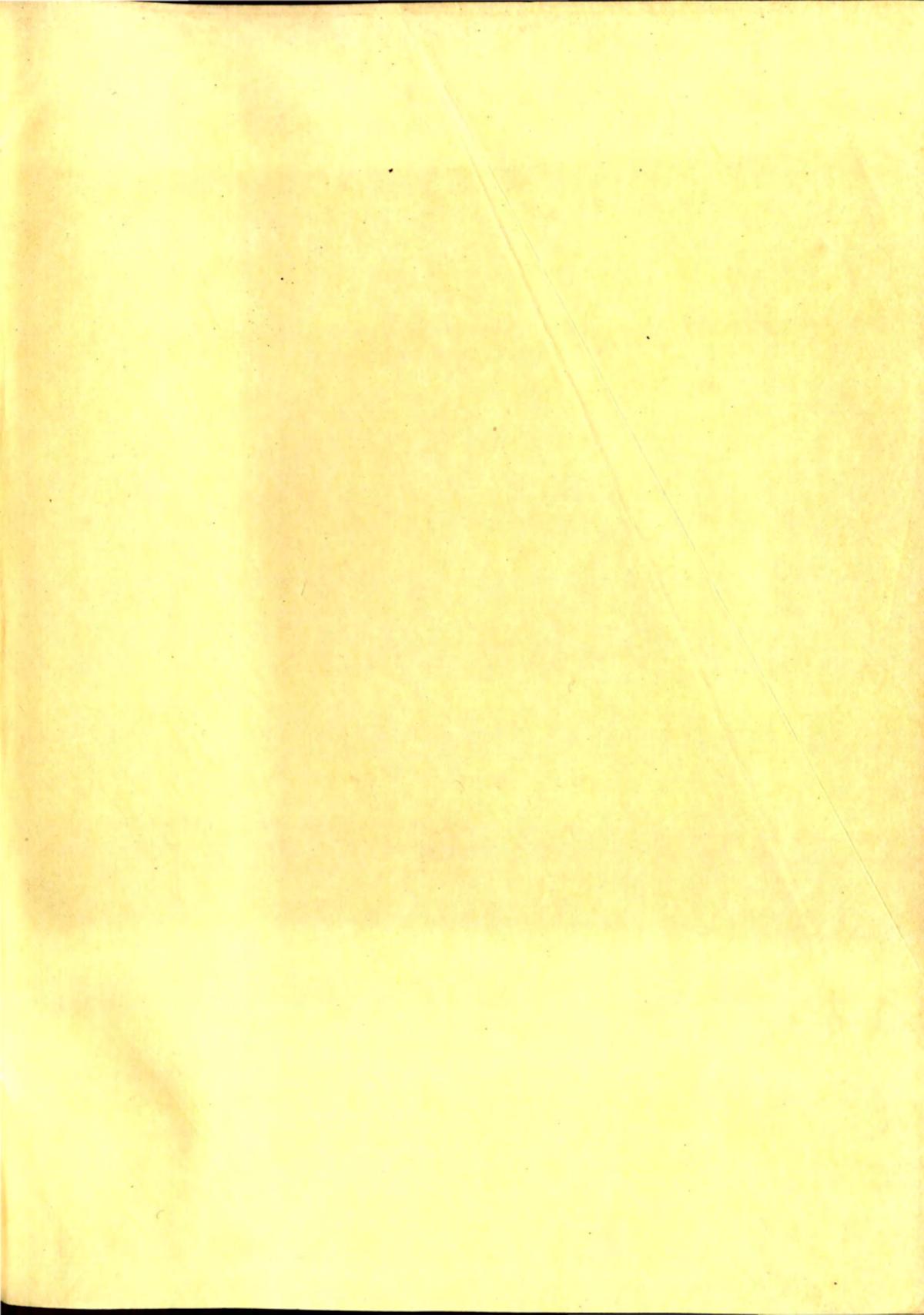
- The Oil and Gas Journal.
The Petroleum Engineer.
Industrial and Engineer Chemistry.
Refiner and Natural Gasoline Manufacturer.
Inhalt der Zeitschrift Petroleum No. 15.
Die Bleicherden und ihre Bewertung in der Mineral-
olindustri von Dr. Edward Erdheim, Boja Mare
(Rumaenien,).

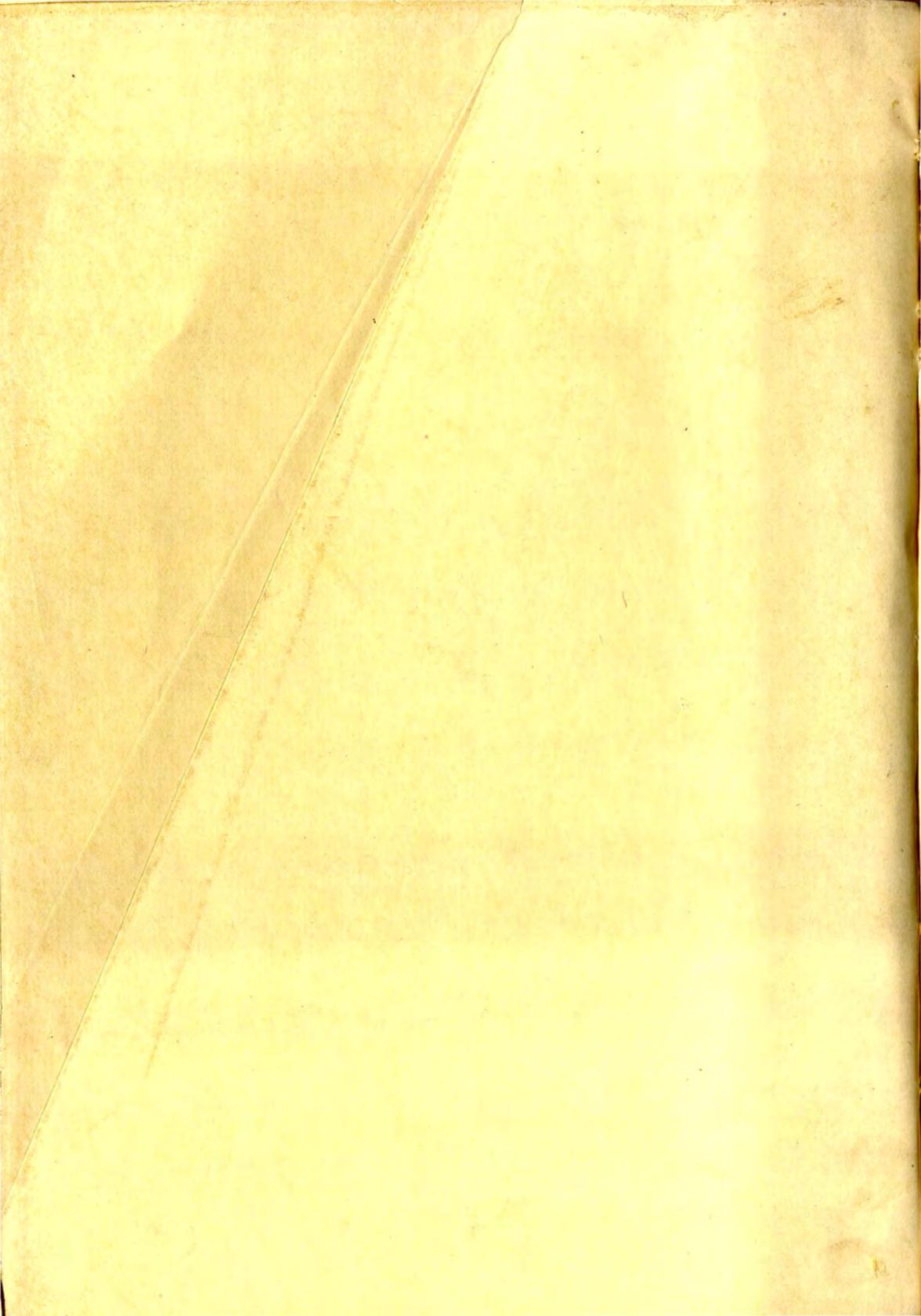
LIBROS:

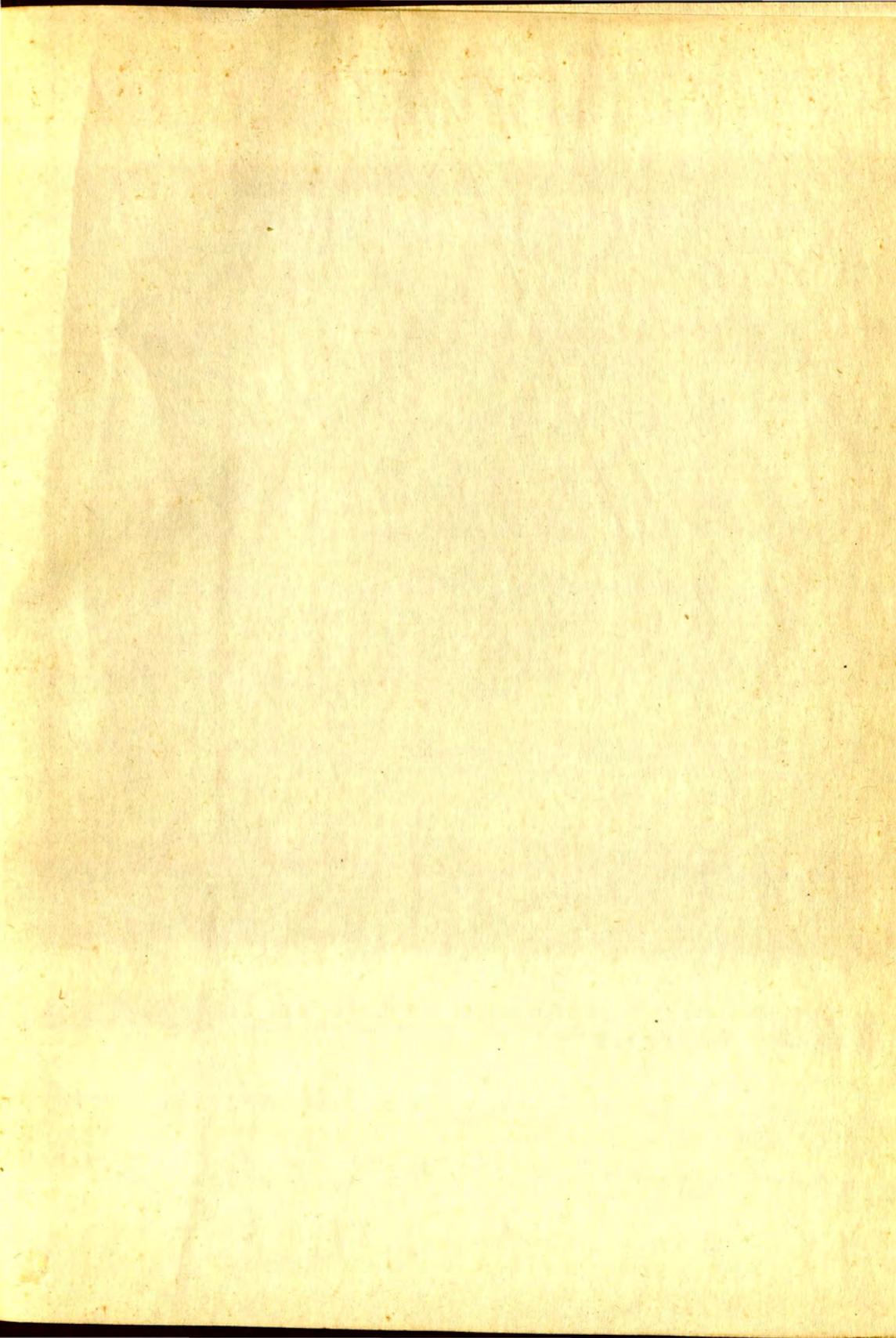
- Aktive Tonerde ihre Herstellung und Anwendung.
von Dr. Ing. Franz Krczil.
Die Bleicherde. Ihre Gewinnung und Verwendung.
von Dr. Ing. Otto Eckart und Dr. Ing. A. Wirzmue-
ller.
Das Erdoel. Engler Hoefel.
Petroleum Refinery Engineering. W. L. Nelson.
Petroleum Technologie. Gurwitsch Moore.
Polymerization. Robert E. Burk.
Chemical Refining of Petroleum by V. A. Kalechewsky
and Bert A. Stagner Ph. D.
Applied Colloid Chemistry. Bancroft.

FOLLETOS:

- United States Department of the Interior Bureau of
Mines.
Chapter Clays. (preprint) from Mineral Yearbook 1939







FECHA DE DEVOLUCION

El lector se obliga a devolver este libro antes del vencimiento de préstamo señalado por el último sello.



