

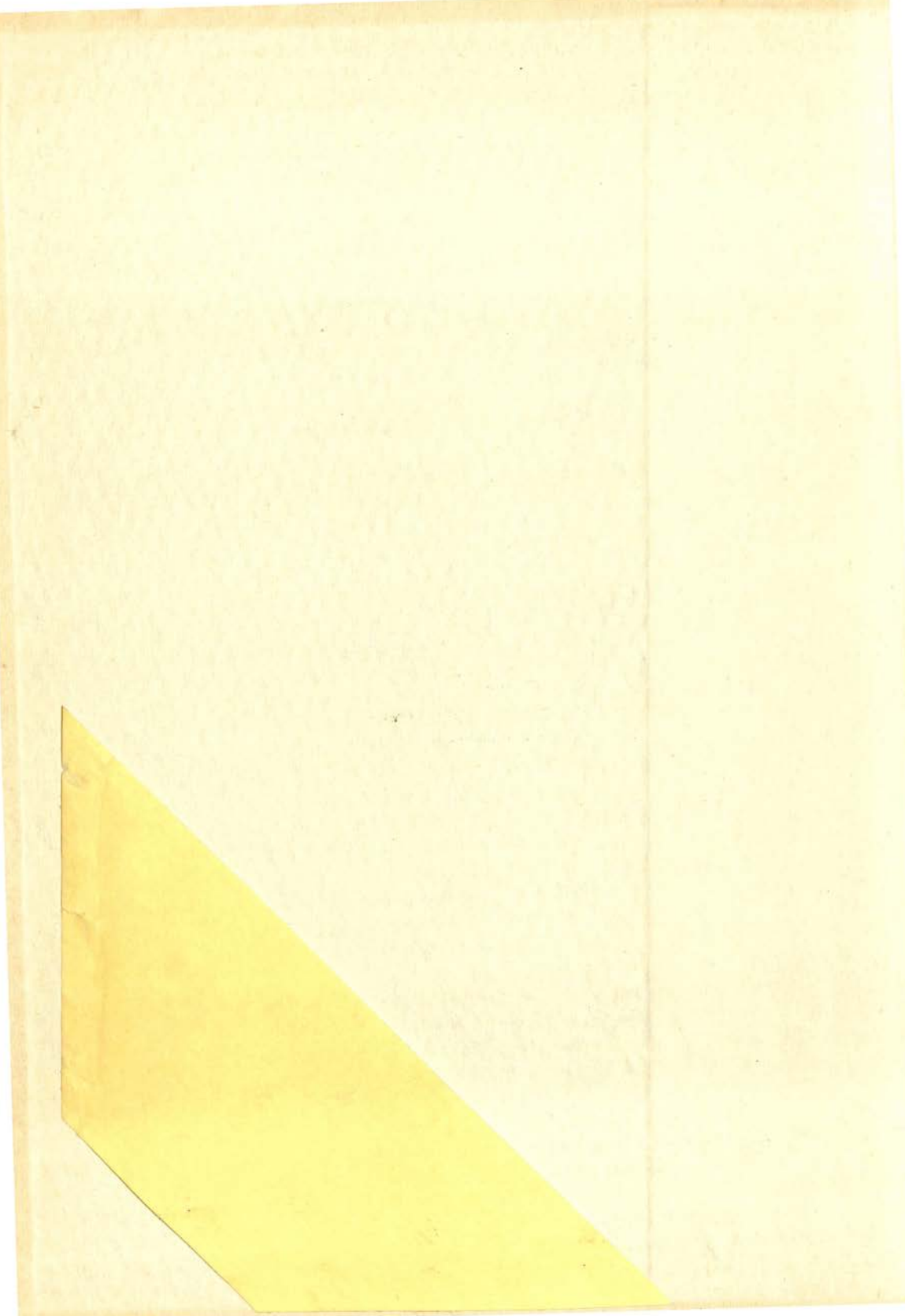
UNAM



46

TESIS-BCCT

T-46

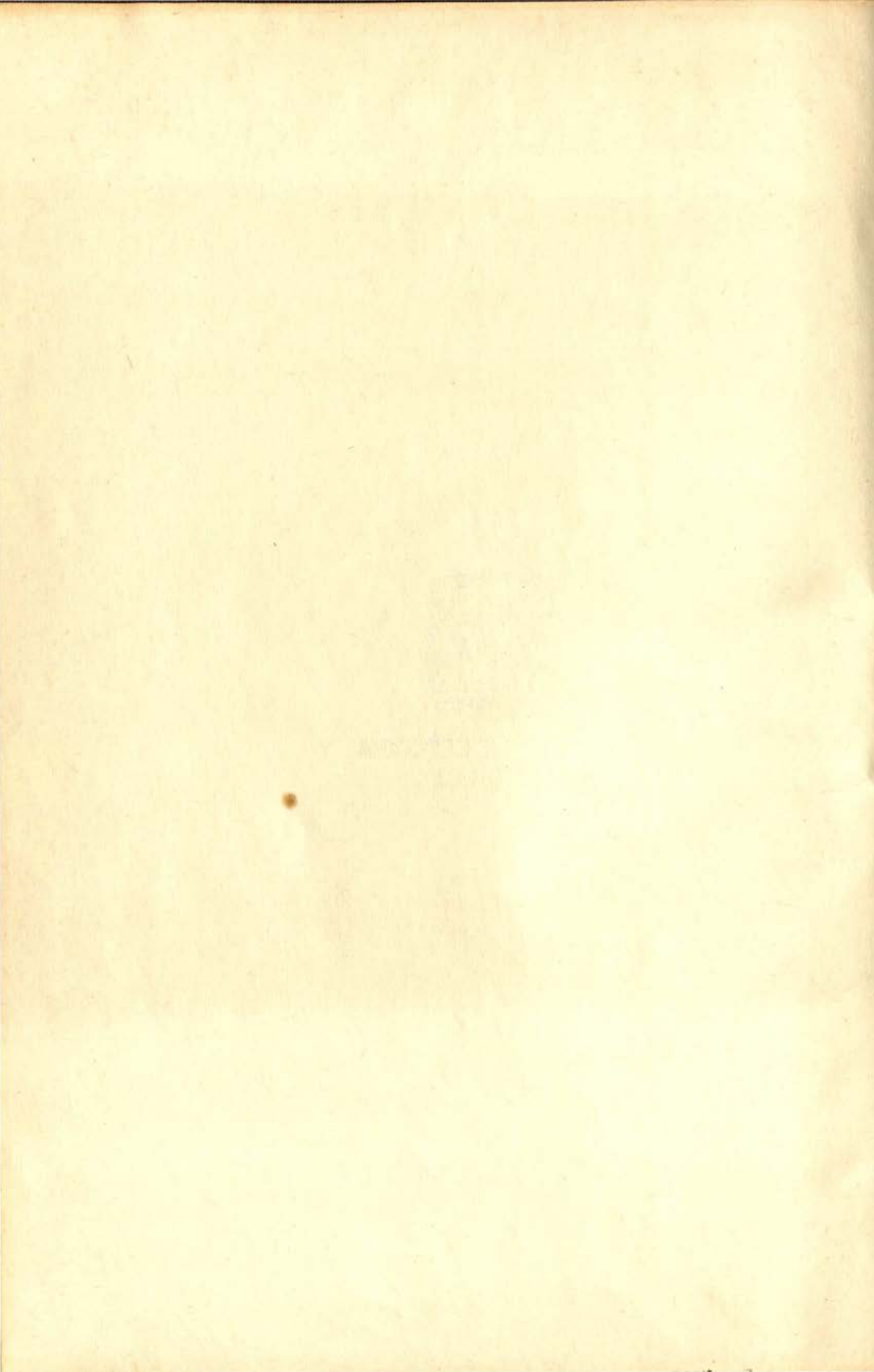




INSTITUTO DE GEOLOGIA
BIBLIOTECA

I-78

46



JUN 12 1940

I

REFINACION DE GASOLINAS
DE DESINTEGRACION POR
TRATAMIENTOS QUIMICOS
SUCESIVOS.

890
Fe 8r



MARIO FERNANDEZ VILLEGAS.

1940

CLASIF. FVM1940 I-1
ADQUIS. I-78
FECHA
PROCED.

SECRET
REPUBLICA ARGENTINA
MINISTERIO DE ECONOMIA Y FINANZAS
BUREAU

Universidad Nacional Autónoma de México.

Escuela Nacional de Ciencias Químicas.

TESIS

que para su Examen Profesional
de Químico presenta el alumno


MARIO FERNANDEZ VILLEGAS.

México, D. F.
1940.



8ap

Feb 8



**Dedico esta tesis a mis padres
con eterna gratitud y cariño.**

Al excelente amigo

Sr. José Antonio Ornelas Canales,

a quien debo el haber hecho esta tesis.

Agradezco sinceramente a la Gerencia de la Refinería de Mata Redonda, Ver., las atenciones y facilidades que me fueron proporcionadas durante el desarrollo de este trabajo.

DISTRIBUCION DEL TRABAJO.

Introducción. Objeto del trabajo.

- I.—Generalidades sobre la gasolina y sus componentes. Obtención de la gasolina por desintegración de las fracciones superiores de petróleo.
- II.—Objeto de la refinación. Acción del azufre y sus compuestos en los motores. Acción de las gomas. Agentes químicos de refinación.
- III.—Tratamiento con ácido sulfúrico.
 - a).—Acción química.
 - b).—Factores de aplicación.
- IV.—Tratamientos alcalinos.
 - a).—Sosa cáustica. Acción química y aplicación.
 - b).—Solución doctor. Acción Química y aplicación.
- V.—Tratamientos efectuados en el laboratorio. Resultados obtenidos.
- VI.—Conclusiones.

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

Este pequeño trabajo es sólo un ensayo para resolver un problema práctico de rendimiento y calidad.

La gasolina de desintegración cruda no es propia para ser empleada en los motores de combustión interna, principalmente por las propiedades corrosivas derivadas de sustancias como el azufre y sus compuestos, que se encuentran en la misma.

A fin de privarla de estas propiedades indeseables, se le sujeta a una refinación, que tiende a eliminar, o por lo menos a disminuir considerablemente, dichas sustancias perjudiciales.

Los procesos de refinación comprenden (desde luego con variantes que se explican fácilmente si se tiene en cuenta la diversidad de la materia prima empleada, las diferentes patentes de refinación, las características de cada refinería en particular, etc.):

- 1º—Tratamiento con ácido sulfúrico.
- 2º—Neutralización y lavado con sosa.
- 3º—Redestilación para eliminar color y olor.
- 4º—Tratamiento con solución doctor.

Las gasolinas que han sido sometidas a estos tratamientos quedan en condiciones de emplearse en los motores de combustión interna.

Sin embargo, en la tercera etapa, o sea en la redestilación las cantidades de gasolina que se refinan, sufren una merma considerable, y al establecerse una comparación de las pérdidas sufridas en las diversas etapas, se verá como el rendimiento en la redestilación difiere bastante de los rendimientos obtenidos en los otros tratamientos.

En los siguientes datos podemos ver un caso general de pérdidas por tratamiento:

	Rendimiento.
Gasolina tratada con ácido	96.53%
Residuos de ácido	80 „
Pérdidas	2.67 „
Gasolina tratada con solución doctor	97.98 „
Pérdidas	2.02 „
Redestilación de la gasolina	89.54 „
Fondos	9.49 „
Pérdidas	97 „

Como se ve, las pérdidas por concepto de redestilación, constituyen más del 10%, (incluyendo los fondos como pérdidas, pues pasan a aprovecharse como productos de menos valor) lo que en plantas de 2,000 a 3,000 barriles diarios de capacidad es de alguna consideración.

Examinando el balance de pérdidas, francamente favorable a los tratamientos químicos, se puede plantear el problema sobre la posibilidad de obtener una gasolina comerciable por tratamientos sucesivos, químicos solamente, variando factores tales como: concentración, cantidad y tiempo de contacto de los agentes químicos empleados, a fin de obtener un producto, cuyas especificaciones se encuentren dentro de los límites que permitan su aplicación comercial.

En el caso práctico de nuestras gasolinas, si bien es cierto que el porcentaje de azufre es algo elevado, por variación de la materia prima de carga (aceite más ligero con mayor cantidad de azufre que el reducido o el crudo) sería lógico pensar que es factible obtener especificaciones correctas para la gasolina refinada por tratamientos químicos sucesivos.

La objeción que tendría una gasolina así refinada, sería el color, aunque esta objeción sería muy relativa, puesto que datos experimentales de investigadores como Morrel, Egloff y otros demuestra que el color no es dato que indique inestabilidad o cantidad excesiva de gomas, sino que por el contrario, gasolinas cuya proporción de gomas es mínima y su estabilidad probada, poseen una marcada coloración.

Dentro de este trabajo he puesto algunas nociones químicas del proceso de desintegración, para coordinar mejor la idea de la obtención de la gasolina de desintegración con la de su composición, que es el factor que determina la menor o mayor severidad del tratamiento.

CAPITULO I

GENERALIDADES

Se consideran gasolinas, el conjunto de hidrocarburos que siendo líquidos en las condiciones ordinarias de temperatura y presión, tienen un límite de ebullición de 35°C mínimo y de 235°C máximo.

Entre estos límites se pueden encontrar hidrocarburos alifáticos, desde el butano al dodecano, así como hidrocarburos aromáticos y nafténicos.

Una gasolina cruda, especialmente si ha sido obtenida por destilación primaria, debe en gran parte su composición a los aceites crudos de los cuales proviene. En las gasolinas de desintegración si bien la materia prima de carga tiene una gran influencia en la composición final de las mismas, no es tan decisiva, pues intervienen otros factores más poderosos, como son los que regulan las operaciones de desintegración (cracking).

Es conveniente hacer resaltar algunos de los tipos representativos que se encuentran en la gasolina, a fin de darse mejor cuenta de la influencia que tiene el mayor o menor contenido de estos compuestos en las propiedades de la misma.

TIPOS PRINCIPALES

Hidrocarburo saturado.	Desde el término de cuatro carbonos hasta el de doce.
Hidrocarburos no saturados	Series olefínica y diolefínica.
Hidrocarburos aromáticos.	Serie del benceno.
Hidrocarburos nafténicos.	Serie polimetilénica.

Además de estos compuestos, se encuentran también compuestos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, así como azufre libre y otros elementos en cantidades menos importantes.

Por la manera de obtenerlas, podemos dividir las gasolinas en dos clases:

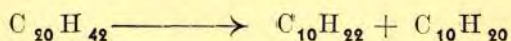
I.—GASOLINAS NORMALES O PRIMARIAS.—Son aquellas fracciones del petróleo que se obtienen al destilar hasta los 220°C más o menos, los aceites crudos, debiendo su nombre a la operación, que se denomina destilación primaria.

II.—GASOLINAS DE DESINTEGRACION (**cracked gasoline**).—Estas son el producto de la degradación de las fracciones del petróleo de alto peso molecular, por medio del proceso de desintegración.

DESINTEGRACION.—Se denomina desintegración, la degradación o rupturas que sufren las cadenas hidrocarbonadas de alto peso molecular por la acción de las altas temperaturas, con su transformación consiguiente en productos de bajo peso molecular.

La pirólisis de los hidrocarburos de alto peso molecular, trae como consecuencias, además de la producción de hidrocarburos más ligeros, la formación de hidrocarburos más complejos que aquellos que se encuentran presentes en la materia prima original.

Una reacción clásica de degradación es la siguiente:



en el cual un hidrocarburo parafínico rompe su molécula formando una parafina y una olefina, ambas de menor peso molecular que el hidrocarburo original.

Un caso de desintegración completa es el siguiente:



este caso de desintegración se evita en los procesos comerciales tanto como es posible.

Los productos principales de la desintegración son: gasolina, alquitrán, productos de bajo punto de ebullición y gases. La operación se lleva a cabo a temperaturas que varían entre 400 y 650 grados centígrados, a presiones ligeramente superiores a la atmosférica o a presiones elevadas, lo que depende del tipo de proceso empleado. Existen los procesos que se llevan a cabo en fase de vapor, que requieren altas temperaturas y presiones relativa-

mente bajas, y los que se efectúan en fase líquida, que inversamente requieren temperaturas inferiores a 500°C y presiones hasta de 1,000 libras por pulgada cuadrada.

Las temperaturas a que se lleva a cabo la operación, están ligadas no sólo con las presiones, sino también con la clase de materia prima empleada, la cual consiste por lo general en gas oil o aceites reducidos.

El mecanismo de las reacciones que se llevan a cabo durante la desintegración, es muy complicado, pues comprende tanto reacciones de descomposición como de polimerización simultáneamente, dependiendo los productos finales, como se ha dicho, de la naturaleza de la carga, de la temperatura y presión empleadas, así como del tiempo de duración del proceso.

Algunas de las reacciones que se efectúan durante los procesos de degradación, tienen carácter reversible, (entre otras la deshidrogenación de parafinas a olefinas, la del ciclohexano a benceno y posiblemente la polimerización y rompimiento de las mismas olefinas), sin embargo, la mayor parte de las reacciones tienen carácter de irreversibilidad, siendo muy probable que la última fase del proceso de desintegración sea el equilibrio metano-hidrógeno-carbono.

La experiencia indica, que en las operaciones usuales de los procesos de desintegración, dentro de las temperaturas de 400-600°C a que generalmente se trabaja (comprendiendo tanto los procesos en fase líquida como en fase de vapor), las diferentes series de hidrocarburos, se comportan en el siguiente orden de estabilidad creciente con respecto a la descomposición térmica:

- 1.—Parafinas.
- 2.—Monolefinas.
- 3.—Diolefinas.
- 4.—Naftenos (mono y polinucleares).
- 5.—Aromáticos (mono y polinucleares).

Esta clasificación, hay que hacer notar, sólo tiene valor entre los 400-600°C, pues a mayores temperaturas las diolefinas llegan a ser más estables que los naftenos.

Se ha observado que la estabilidad de los miembros de alto peso molecular aumenta con la disminución de átomos de hidrógeno, o lo que es lo mismo, los hidrocarburos con menos hidrógeno son más estables, (como es el caso de los hidrocarburos aromáticos

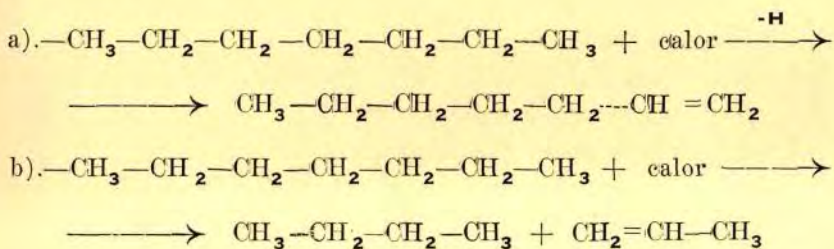
polinucleares). De esta regla práctica son excepción los hidrocarburos nafténicos de alto peso molecular.

Respecto de las cadenas laterales, se ha encontrado que son más estables a la acción del calor que los extremos de los hidrocarburos lineales, aunque investigadores como Tilicheyev, McKee y Szaina opinan lo contrario.

El comportamiento de una cantidad tan grande y diversa de hidrocarburos (como lo es la que constituye el petróleo), durante las operaciones de desintegración, es muy complejo. A este respecto, se ha podido llegar a algunas conclusiones estudiando los procesos pirolíticos de los hidrocarburos puros y aislados, y por este medio se ha logrado averiguar que como resultado de las reacciones que se llevan a cabo al principio, se forman productos que se denominan primarios, que son diferentes de aquellos producidos durante cambios posteriores y que son el resultado de una operación más prolongada.

Los productos primarios sufren invariablemente cambios secundarios que tienden a complicar el curso de las reacciones, particularmente cuando es muy largo el proceso a temperaturas de desintegración.

Como se ha dicho antes, las parafinas son los hidrocarburos que sufren primero la acción de la temperatura, descomponiéndose. La reacción inicial de descomposición de las parafinas de alto peso molecular puede consistir, o bien en una deshidrogenación produciéndose una olefina con el mismo número de carbonos, o en la ruptura de un enlace C²C produciéndose entonces una parafina de menor peso molecular y una olefina.



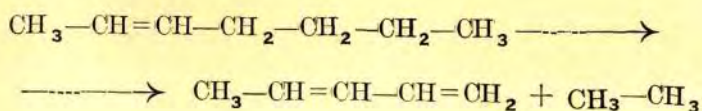
La primera reacción, va siendo menos frecuente a medida que aumenta la magnitud molecular, hasta dejar de verificarse en las condiciones prácticas de la desintegración. En la segunda reacción

(primaria) el punto de ruptura de un enlace C-C parece ocurrir en cualquier lugar de la molécula, pero se ha observado que la presión tiende a forzar el rompimiento del hidrocarburo hacia el centro del mismo, con la producción de una parafina de menor peso molecular y de una olefina, ambas con el mismo número de carbonos aproximadamente. De acuerdo con algunas investigaciones, las parafinas más resistentes a la temperatura, son aquellas que contienen de doce a quince carbonos.

Después de las reacciones primarias, sobrevienen los cambios secundarios, por los cuales, las parafinas y olefinas producto de las reacciones primarias se descomponen o polimerizan.

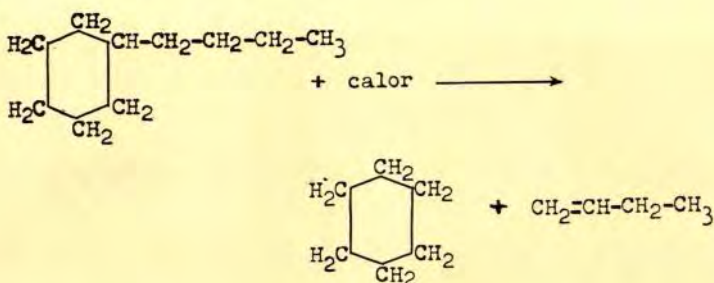
Los hidrocarburos no saturados, que rara vez se encuentran en cantidades considerables en las gasolinas obtenidas por destilación primaria, son sin embargo, de los productos más importantes de la desintegración. Las olefinas de menor peso molecular, se forman generalmente durante las operaciones de desintegración como productos primarios, los cuales sufren después, por la acción de las altas temperaturas, diversas transformaciones que comprenden tanto la polimerización como la descomposición. Las reacciones de polimerización juegan un papel muy importante, sobre todo en el caso de las olefinas superiores, dando lugar a compuestos de mayor peso molecular y punto de ebullición más altos que aquellos que se pueden encontrar en la carga original.

Los productos de la polimerización pueden sufrir a su vez rupturas posteriores, con la formación de dos olefinas de menor peso molecular. Finalmente la simple desintegración en las olefinas trae como consecuencias la formación de una diolefina y una parafina, ambas de menor peso molecular.

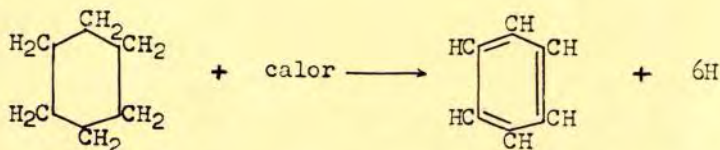


Los hidrocarburos nafténicos se descomponen a altas temperaturas (400°C, ó más), y los compuestos cíclicos de seis carbonos pueden ser deshidrogenados hasta hidrocarburos aromáticos.

a)



b)



Los hidrocarburos aromáticos que se forman de las parafinas olefinas y naftenos como consecuencia de una serie de reacciones a temperaturas superiores a 550°C , son muy estables al calor, particularmente los miembros polinucleares. Estos hidrocarburos, tienden a formar sistemas de anillos condensados, en los cuales el núcleo benzenico permanece intacto con liberación simultánea de hidrógeno. A este respecto, como ya se ha dicho antes, los hidrocarburos aromáticos pueden considerarse como formadores de coque.

En los cambios secundarios, que tienen lugar durante la desintegración de los aceites, la polimerización de las olefinas formadas durante la reacción primaria es de gran importancia, pues los productos polimerizados sufren nuevas rupturas con la acción prolongada de las temperaturas elevadas, produciéndose nuevos hidrocarburos no saturados que pueden sufrir una polimerización posterior. El efecto de esta sucesión de polimerizaciones y rompimientos trae como consecuencia la formación simultánea de productos gaseosos, hidrocarburos de bajo peso molecular, hidrógeno y compuestos cada vez más complejos y de menor contenido en hidrógeno. La desintegración prolongada produce invariablemente coque, que se puede considerar como el producto de una serie de polimerizaciones.

Los factores de la desintegración que más influencia tienen en la composición final de una gasolina, son pues: la temperatura, la

presión, la duración del proceso y la naturaleza de la carga. En resumen, puede decirse que la mayor temperatura, orienta las reacciones hacia la mayor producción sucesiva de olefinas ———> diolefinas ———> aromáticos y coke.

La presión influye de una manera menos marcada en la composición final de una gasolina, si bien es cierto que aumenta la polimerización disminuyendo la producción de no saturados.

Todo lo visto anteriormente, se refiere a condiciones de desintegración a temperaturas de 400-600°C. A mayores temperaturas las reacciones son más energéticas, produciéndose como resultado final de las mismas cantidades cada vez mayores de hidrocarburos aromáticos, coke y gas permanente.

Por todo lo visto anteriormente se comprende con facilidad que en la composición de una gasolina de desintegración, entren como componentes esenciales los hidrocarburos no saturados (olefinas y diolefinas), los parafínicos y los aromáticos.

La composición final de una gasolina de desintegración, es la siguiente:

Hidrocarburos no saturados	15 a 30%
Hidrocarburos aromáticos	6 a 9 „
Hidrocarburos parafínicos	40 a 50 „
Hidrocarburos nafténicos	10 a 30 „

La cualidad más notable de los procesos de degradación, es la facilidad con que se pueden obtener gasolinas de alto poder anti-detonante. Sin embargo, al lado de las ventajas que presentan dichas gasolinas, encontramos que adolecen de dos grandes inconvenientes:

1º—Contienen una alta proporción de azufre y compuestos del mismo.

2º—Dan lugar a la formación de productos de oxidación denominados gomas.

Estas dos objeciones, constituyen los dos problemas más importantes de la refinación de las gasolinas de desintegración, y hasta la fecha, la resolución de los mismos no ha sido completa. Respecto de la coloración, es un problema secundario, más bien comercial, pues como ya vimos anteriormente, el color más o menos pronunciado de una gasolina, no significa mala calidad de la misma, por lo que a estabilidad de gomas o contenido en azufre se refiere.

CAPITULO II

OBJETO DE LA REFINACION.—Hemos visto que las gasolinas de desintegración, contienen compuestos de azufre y este mismo en estado elemental, en proporciones considerables no tanto por las cantidades en que se encuentran sino por la actividad con que estos compuestos atacan las partes metálicas del motor con las cuales tienen contacto, ya sea antes o después de la combustión. Las gasolinas de desintegración tienden a formar gomas, sobre todo aquellas que han sido obtenidas por desintegración en fase de vapor. Las gomas como el azufre deben eliminarse lo más completamente posible. Es por esto que la refinación de una gasolina tiene como objeto inmediato, lo siguiente:

1º—Obtener una gasolina cuyo contenido en azufre esté dentro de las especificaciones legales (que se traducen en el máximo permisible sin perjuicios al aplicarla en los motores de combustión interna.

2º—La obtención de una gasolina estable, es decir resistente a los agentes de oxidación, ya sea por la índole del tratamiento o por la adición de sustancias (inhibidoras) que impiden la oxidación de los compuestos formadores de gomas.

Antes de pasar estudiar la refinación, es conveniente hacer notar el papel que como sustancias perjudiciales, juegan los compuestos de azufre y las gomas.

ACCION DE LOS COMPUESTOS DEL AZUFRE SOBRE LOS MOTORES.—Los compuestos del petróleo tanto en la forma líquida como en la forma sólida, contienen compuestos de azufre. Las diferentes variedades de compuestos sulfurados que se encuentran en las fracciones pesadas del petróleo, al pasar por los procesos de desintegración sufren múltiples transformaciones, de tal manera que en una gasolina obtenida por estos medios, se encuentra

una mayor variedad de compuestos de azufre que en la materia prima original. Por la acción corrosiva de estos compuestos y por la cantidad en que se encuentren presentes las gasolinas requieren para su refinación un tratamiento más o menos costoso.

Durante los últimos años, se han hecho numerosas investigaciones con el fin de averiguar de una manera exacta la cantidad máxima de azufre que puede existir en una gasolina, sin que ésta resulte perjudicial a los motores. Desde luego, no todos los compuestos de azufre que se encuentran presentes en las gasolinas tienen propiedades corrosivas, pero todos sin excepción, son transformados en anhídrido sulfuroso durante la combustión, el cual al combinarse con la humedad y el oxígeno del aire, llega hasta ácido sulfúrico. Entre los compuestos que como tales no presentan propiedades corrosivas marcadas, se pueden mencionar los tiofenos, sulfuros de alkylo, sulfuro de carbono, etc., en cambio, presentan estas propiedades el azufre elemental, el ácido sulfhídrico, los mercaptanos, los sulfóxidos y los polisulfuros.

El azufre elemental, corroe el sistema de alimentación, formándose sulfuros de cobre que se depositan en los flotadores del carburador, en los inyectores y en la rejilla de los filtros, llegando a obstruir la circulación del combustible. La acción corrosiva del azufre es aumentada grandemente por la temperatura.

El azufre libre es corrosivo en cantidades superiores a .15% en gasolinas que no contengan mercaptanos, y a .01% en presencia de los mismos.

Los mercaptanos pueden ser considerados, desde el punto de vista de la corrosión, como los más activos entre todos los compuestos del azufre. Su acción corrosiva se debe a la formación de mercapturos metálicos por reacción directa entre los mercaptanos y el metal. Estos mercaptanos se descomponen principalmente por el calor, formándose un sulfuro metálico y un sulfuro alquílico.

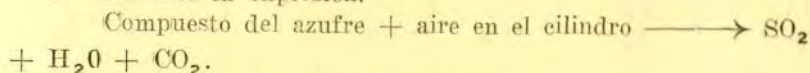
Los otros compuestos del azufre, como ya se dijo antes, deben su acción corrosiva principalmente a la transformación que sufren al pasar durante la combustión a anhídrido sulfuroso.

MECANISMO DE LA CORROSION EN LAS PRINCIPALES PARTES DE LOS MOTORES.—La presencia del azufre y sus compuestos, afecta también la caja del cigüeñal, chumaceras, pistones y cilindros, y aun a los escapes y silenciadores. En estos casos, aunque la presencia de azufre es la causa principal, la corrosión se debe a la formación de ácido sulfúrico.

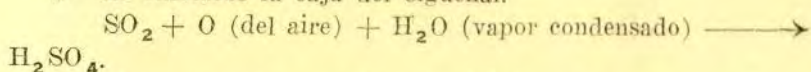
Como ha sido señalado por Diggs, el ácido sulfúrico formado en la caja del cigüeñal es casi insoluble en los aceites lubricantes, los cuales tienden a mojar las superficies de los metales en mayor grado que las soluciones acuosas, por lo que en todas aquellas partes metálicas en las cuales la capa protectora de aceite permanece intacta, la corrosión es despreciable. A pesar de esto, tanto en las paredes de los cilindros como en los muñones, al iniciar o suspender la marcha el motor, la capa de aceite tiende a romperse, y en este caso el ácido suspendido en el aceite, ataca al metal directa y vigorosamente.

Las reacciones principales de corrosión que tienen lugar en la caja del cigüeñal, son las siguientes:

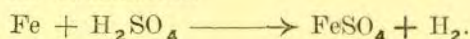
1º—Durante la explosión.



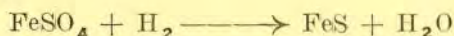
2º—Al enfriarse la caja del cigüeñal.



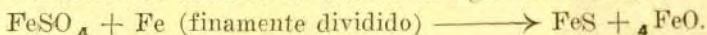
3º—Al romperse la capa de aceite lubricante que protege el metal de las chumaceras.



4º—En reacciones secundarias que se llevan a cabo en las chumaceras.



Posiblemente también se efectúe la siguiente reacción.



Estas reacciones sin embargo, pueden no ocurrir en gran parte, si se previene la condensación de agua en la caja del cigüeñal, cosa que sucede en las épocas cálidas del año por el aumento de la temperatura o cuando dicha caja está dotada de buena ventilación.

Diggs ha hecho una investigación con el fin de averiguar, la cantidad máxima de azufre que una gasolina puede contener su causar seria corrosión a los motores. De esta investigación dedujo que una muestra de gasolina conteniendo .46% de azufre, causa una corrosión excesiva, una con .15% produce una corrosión todavía apreciable, mientras que un porcentaje de .04 no produce efecto perceptible. Esta investigación, concuerda con las conclusiones obtenidas en trabajos hechos con anterioridad, que señalan

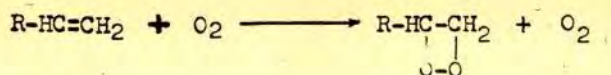
los porcentajes de .16, .11, y .06 como produciendo un efecto apreciable, tenue y nulo respectivamente.

EFFECTOS DE LAS GOMAS EN LOS MOTORES.—El problema de prevenir la formación de gomas se presenta sólo en las gasolinas de desintegración, pues las gasolinas primarias se encuentran prácticamente libres de ellas. Las gomas se depositan en los tanques de almacenamiento, tuberías, carburadores de los motores, obturando el sistema de combustión, con formación de depósitos en las partes más calientes de las máquinas.

La formación de las gomas ha sido estudiada cuidadosamente, encontrándose que en las gasolinas de desintegración se encuentran numerosos hidrocarburos que pueden ser considerados como formadores de las mismas. Se ha demostrado que las gomas son productos de oxidación, consecuencias del contacto de la gasolina con el oxígeno aire y de la exposición de la misma a la luz solar, porque en gasolinas preservadas del contacto del aire y mantenidas en la obscuridad, no aumenta en proporción sensible el contenido original de gomas.

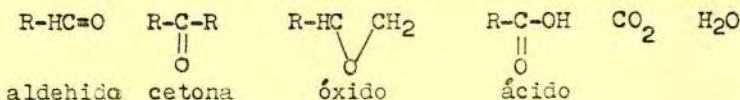
La naturaleza química de las gomas, así como el mecanismo de su formación, no ha sido hasta la fecha completamente explicado. Se asienta sin embargo, que las gomas se deben en principio a la oxidación de hidrocarburos no saturados como olefinas y diolefinas, sobre todo estas últimas. Estas oxidaciones son sin duda acompañadas de reacciones de condensación y de polimerización. La rapidez con que se forma una goma, aumenta con la temperatura y con la presencia de sustancias extrañas.

Investigadores como Story, Provine y Bennett, han demostrado, que las gomas en las gasolinas resultan de los procesos de oxidación, con la formación intermedia de un peróxido que después se transforma en aldehídos, cetonas, ácidos, etc., siendo representados estos cambios en las siguientes formas:



olefina

peróxido



Estos mismos investigadores, han estudiado la influencia que tiene la luz solar en la formación de los peróxidos en las gasolinas de desintegración, exponiéndolas también, tanto a la acción del oxígeno puro como a la acción del oxígeno atmosférico a temperatura y presión normales. Las cantidades de peróxidos formadas después de diferentes tiempos de exposición, se encuentran expresadas en la siguiente tabla en equivalentes de yodo por 100 cc. de gasolina.

Horas de exposición.	Luz solar con oxígeno. Mg.	Luz solar con aire. Mg.	Luz solar solamente. Mg.	En la obscuridad con oxígeno. Mg.
0	0	0	0	0
2	22.0	12.0	4.0	Huellas.
4	44.0	24.0	4.0	Huellas.
10	102.0	36.0	4.0	Huellas.
14	232.0	60.0	8.0	Huellas.
36	548.0	300.0	8.0	Huellas.

(tabla sacada de Kalichevsky.—Chemical refining of petroleum).

De estas investigaciones se dedujo, que la gasolina continúa absorbiendo oxígeno, aun durante períodos en que no está expuesta a la luz solar. De donde se observa, que las exposiciones periódicas a la luz solar directa y a la luz difusa, favorecen la oxidación.

Aunque por tratamiento adecuado con ácido sulfúrico se pueden remover muchos de los hidrocarburos no saturados, es generalmente por el uso de sustancias antioxidantes (inhibidores) como se previene la formación de las gomas en gasolinas que no tienen un empleo inmediato. El contenido máximo fijado por las especificaciones de goma en las gasolinas es de 30 mg. por 100 cc.

Después de haber visto las anteriores explicaciones, sobre el papel que desempeñan como sustancias perjudiciales, el azufre y las gomas, es fácil comprender, por qué es necesario someter las gasolinas producto de la desintegración de los productos pesados, a tratamientos de refinación mucho más enérgicos que los empleados para refinar gasolinas de destilación primaria.

En la refinación, se emplean agentes químicos que eliminan o transforman en compuestos de propiedades diferentes, las diversas sustancias nocivas que como tales se encuentran en las gasolinas. Estos tratamientos químicos son seguidos por lo general, de una redestilación que elimina el color y los polímeros, productos de la redestilación y de los tratamientos.

Entre los diversos agentes químicos que se emplean en la actualidad con éxito en la refinación de los productos ligeros del petróleo, se encuentran: el ácido sulfúrico, los álcalis, la solución alcalina de plumbito de sodio (solución doctor), hipoclorito de sodio, anhídrido sulfuroso líquido, cloruro de cobre, etc.

Estas sustancias eliminan, además del azufre y algunos de los hidrocarburos no saturados formadores de gomas, los hidrocarburos inestimables, sustancias resinosas, nitrógeno y algunos compuestos aromáticos.

Posteriormente, en este trabajo veremos más detalladamente los agentes como el ácido sulfúrico, la sosa cáustica y la solución doctor, que son de los que más empleo tienen en las refinerías de nuestra República.

CAPITULO III

TRATAMIENTO CON ACIDO SULFURICO

El origen de su empleo data del año de 1792, en la purificación del "coal-oil" en Inglaterra. Posteriormente con el descubrimiento y explotación rudimentaria del petróleo en los Estados Unidos, se continuó usando, y durante la evolución petrolera mundial hasta la actualidad, ha sido el agente refinador que se ha empleado con mayor éxito.

VENTAJAS DEL ACIDO SULFURICO.—Varias son las cualidades de este ácido, que lo hacen el agente máspreciado, sobre todo para tratar gasolinas de desintegración, de alto contenido en azufre: su precio relativamente bajo, la posibilidad de graduar su acción por cambios de concentración y temperaturas de tratamiento, además de su aplicación casi general a los varios problemas que al respecto existen en las plantas refinadoras.

El comportamiento químico del ácido sulfúrico para con los destilados del petróleo, es complejo y poco conocido, pues reacciona con casi todos los hidrocarburos que lo constituyen, incluyendo los mismos hidrocarburos no saturados. Puede sin embargo, por la variación de factores como lo son: concentración, cantidad, etc., que aumentan o disminuyen su acción, lograrse que reaccione de un modo más o menos selectivo.

a).—**Acción química del ácido sulfúrico sobre los constituyentes de las gasolinas de desintegración.**—El comportamiento químico del ácido sulfúrico frente a las gasolinas crudas, ha sido objeto de largos estudios, pero dista mucho de conocerse completamente, siendo muchos de los resultados obtenidos empíricos. Esto es fácilmente explicable, si se tiene en cuenta la multitud de reacciones posibles entre la enorme cantidad de compuestos que

forma el petróleo y sus derivados como la gasolina y el ácido. Así aunque hay algunas reglas prácticas obtenidas por la experiencia y que son aplicables a una refinería cualquiera, dado el carácter local de cada petróleo y de cada subproducto del mismo, estas mismas reglas requieren un estudio más detallado para su aplicación a un problema en particular.

ACCION DEL ACIDO SULFURICO SOBRE LAS PARAFINAS.

—Las parafinas con excepción del metano, sufren sensiblemente la acción del ácido sulfúrico fumante. El etano, propano y butano son poco atacados por ácido que contenga menos de 12 ó 15% de anhídrido sulfuroso o por el empleado para sulfonar los homólogos inmediatamente superiores.

En general, el ácido sulfúrico reacciona lentamente con los hidrocarburos parafínicos. A elevadas temperaturas los hidrocarburos saturados sin excepción, son oxidados. Existe una gran confusión entre los investigadores con respecto a la acción producida por ácidos de concentraciones diferentes, sobre todo cuando se consideran también las temperaturas a las cuales se llevó a cabo el experimento, tiempo de contacto y pureza del ácido empleado. Así, algunos de los investigadores, reportan que el ácido de 85% de concentración a temperaturas normales, tiene una acción mínima sobre los hidrocarburos parafínicos, mientras que con ácido de 90 a 98% ya se logra una acción apreciable. Otros afirman que sólo con ácido de 98% de concentración se obtiene una acción francamente sulfonante.

La solubilidad de las parafinas en el ácido sulfúrico, aumenta con la concentración del mismo (posiblemente con la única excepción de los hidrocarburos gaseosos), y con el aumento en el peso molecular de los hidrocarburos.

La configuración de la molécula de un hidrocarburo parafínico en el espacio, tiene también mucha importancia, especialmente en aquellos casos en que un átomo de hidrógeno está unido a un carbono terciario, estas parafinas son más atacables que aquellas que tienen una configuración más sencilla.

Sin embargo, en una planta tratadora con ácido, es muy poco probable que las parafinas sean oxidadas de manera notable, aunque en presencia de otros hidrocarburos pueden ser fácilmente disueltas en el ácido.

Las parafinas por sus propiedades químicas, frente al ácido sul-

fúrico, tienden a aumentar de concentración en una misma cantidad de materia prima tratada; pues siendo los compuestos menos atacados por el ácido, el porcentaje en que se encuentran presentes, aumenta al eliminarse otras variedades de hidrocarburos que si son atacados. Es de esta manera, que las propiedades antidetonantes de una gasolina, se ve disminuída por la proporción de hidrocarburos aromáticos que son eliminados al llevarse a cabo un tratamiento con ácidos de fuertes concentraciones. Es por esto, que que nunca se recomienda un tratamiento de ácido demasiado severo.

ACCION SOBRE LOS NAFTENOS.—El comportamiento de estos hidrocarburos en las condiciones ordinarias de refinación, es muy semejante al de las parafinas, pues no son atacados por ácido concentrado ni aun fumante, aunque se disuelven bastante en presencia de otros hidrocarburos en el "sludge" (fondos del ácido, formado por éste y por los productos disueltos en el mismo). La resistencia de los naftenos hacia el ácido, es sin embargo, menor que la que ofrecen las parafinas ya que pueden ser atacados por ácidos hasta de 93% de concentración.

Los hidrocarburos nafténicos, por sus propiedades antidetonantes, son de los constituyentes deseables en las gasolinas.

ACCION SOBRE LOS AROMATICOS.—Estos hidrocarburos, son más atacables que los naftenos y las parafinas, aunque su resistencia es suficiente para que no sean eliminados en grandes proporciones en los procedimientos ordinarios de tratamiento.

Algunos miembros de esta serie, presentan en particular, una marcada resistencia a la acción del ácido, y así, los derivados disustituídos en *para* y los tetrasustituídos del benceno, con un ácido de concentración menor de 95% de concentración, no pueden ser eliminados. El tolueno y homólogos, tampoco son removidos por ácidos de menor de 92%.

Sin embargo, en general, ácidos de 85% de concentración, pueden eliminar porcentajes, que varíen entre 20 y 30% del total de hidrocarburos aromáticos presentes, dependiendo de la clase de hidrocarburos con que se encuentren mezclados.

En una planta refinadora, en que se tiene como fin la remoción de hidrocarburos aromáticos, no puede emplearse para ese objeto, ácido de menor concentración que 93%, y aun en este caso la remoción no es completa.

ACCION SOBRE LOS HIDROCARBUROS NO SATURADOS.

—Las olefinas, que se encuentran en las gasolinas de desintegración, en proporciones bastante elevadas, son atacadas por el ácido sulfúrico con facilidad, aun cuando éste tenga una concentración de 75% y se aplique a temperaturas ordinarias.

El grado de actividad de las olefinas es diferente en cada grupo de las mismas, y aun dentro de cada grupo existen algunos hidrocarburos que requieren un tratamiento más severo para su remoción. De los hidrocarburos no saturados, son solubles en el ácido, los de menor peso molecular, aun a temperatura ordinaria, pues son los más activos.

Las olefinas, excepción hecha de aquellas que reaccionan con el oxígeno, no son compuestos indeseables. Cuando las olefinas reaccionan con el ácido, ocurre con frecuencia la formación de polímeros, aparte de la producción de alcoholes secundarios, terciarios, éteres ácidos y neutros del sulfúrico.

La importancia de las reacciones que ocurren entre las olefinas y el ácido, varían en un amplio margen, dependiendo de la estructura y magnitud molecular de las mismas, de la temperatura, concentración y tiempo de contacto empleados durante la aplicación del tratamiento ácido.

La tendencia de las olefinas a formar sulfatos de alkilo, se ve incrementada por el aumento en el peso molecular del hidrocarburo, esta tendencia alcanza su máximo en los amilenos y hexenos. En los términos superiores a éstos, la tendencia desaparece, presentando en cambio una marcada facilidad hacia la polimerización, que llega a su mayor grado en el dodecileno $C_{12}H_{24}$. Los polímeros superiores no destilan como gasolina y pasan a aprovecharse como productos más pesados.

Las olefinas no afectan el color ni el olor de las gasolinas; pero sí las diolefinas, que se consideran como sustancias que dan lugar parcialmente a la formación de gomas, proporcionándole además una coloración más marcada. Ejemplos clásicos de diolefinas que ofrecen tal comportamiento, son el isopreno y el dimetilbutadieno. La remoción de las diolefinas se pueden considerar como uno de los principales propósitos de la refinación de las gasolinas, lo que se lleva a cabo sin dificultad especial, ya que por su actividad química reaccionan fácilmente con el ácido sulfúrico.

Esta breve descripción del comportamiento químico de las olefinas con el ácido sulfúrico, muestra claramente, que no es nece-

saría una completa eliminación de hidrocarburos no saturados, sino sólo de los miembros más activos de los mismos.

ACCION SOBRE LOS COMPUESTOS OXIGENADOS.—Existen en los petróleos y sus derivados una gran variedad de compuestos oxigenados. En gran parte, estos compuestos deben su origen a la absorción lenta del oxígeno del aire por los destilados. Las principales formas que abarcan estas sustancias, son: cetonas, aldehídos, alcoholes, fenoles y ácidos nafténicos. Tanto los fenoles como los ácidos nafténicos son poco deseables por sus propiedades ácidas y por lo tanto corrosivas. Los aldehídos y las cetonas tampoco constituyen compuestos cuya presencia sea aceptable en las gasolinas, pues tienden a la formación de compuestos resinosos o gomas.

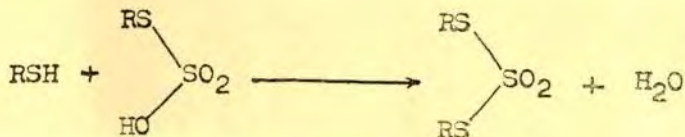
Se cree también (Shrauth y Quasebarth) que los fenoles forman productos de condensación con los naftenos durante el tratamiento ácido, dando lugar a productos coloridos al reaccionar con las olefinas.

ACCION SOBRE LOS COMPUESTOS SULFURADOS. — El ácido sulfúrico, reacciona casi con todos los compuestos del azufre. Al combinarse con los mercaptanos transforma éstos en disulfuros por oxidación mientras el ácido se reduce a anhídrido sulfuroso.

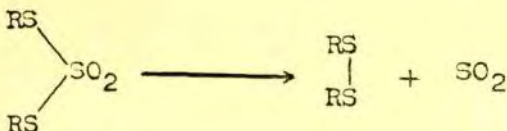
(1)



(2)



(3)



Los disulfuros, como productos finales son removidos por el "sludge". La reacción anterior que se verifica en tres etapas, es reversible, y una gasolina dulce puede volverse amarga por la reducción de los disulfuros a mercaptanos. Los mercaptanos y el azufre elemental no son removidos por el ácido sulfúrico, aun cuando se empleen grandes cantidades de este último. Los disulfuros se disuelven únicamente en ácidos de concentraciones superiores a 93%. Con ácidos de esta misma concentración, los tiofenos son convertidos en ácidos tiosulfónicos que son también solubles en el "sludge".

El ácido sulfhídrico, es oxidado por el ácido sulfúrico de 93% de concentración hasta azufre libre.



Por la separación de azufre libre en la reacción anterior, se requiere un previo tratamiento de la gasolina con sosa cáustica, para eliminar el ácido sulfhídrico, pues de otra manera se necesitaría un tratamiento especial, pues como se ha dicho antes, el azufre libre no es removido por el ácido sulfúrico. Los sulfóxidos y las sulfonas, así como los sulfatos de alquilo, son eliminados también por ácido de las concentraciones antes citadas.

Las bases nitrogenadas como la quinolina y la piridina, son también eliminadas con facilidad.

b).—**Factores de aplicación del ácido sulfúrico.**—Como se ha dicho en páginas anteriores, la refinación por medio del ácido sulfúrico, no es un problema que se haya resuelto completamente en forma satisfactoria, pues aunque es el agente refinador que con mayor éxito se ha usado desde los principios de la industria petrolera, no han podido encontrarse todavía, métodos de aplicación que tengan como resultado una refinación más o menos perfecta.

La resistencia de la gasolina a la acción refinadora del ácido, varía, según se la haya obtenido por desintegración en fase líquida en fase de vapor, pues en el primer caso, las grandes presiones a que se verifica el proceso, favorecen la polimerización especialmente, mientras que cuando la desintegración se lleva a cabo en fase de vapor, las reacciones que se efectúan durante la operación, son en gran parte de deshidrogenación y degradación de las cadenas de elevado peso molecular. En los procesos en fase de vapor

se verifican también reacciones de polimerización, pero no en el grado con que se llevan a cabo en los procesos en fase líquida, en los cuales, uno de los papeles que juegan las presiones elevadas es precisamente el de polimerizar. Es por estas causas, que en los procesos en fase de vapor se produce tan gran cantidad de hidrocarburos no saturados, entre los cuales se encuentran las diolefinas y algunas olefinas, que se consideran como sustancias que dan origen parcialmente, a la formación de gomas y cuya eliminación completa por medio del ácido sulfúrico es casi imposible.

Otros compuestos como son los sulfurados, de los cuales algunas variedades se encuentran en los aceites por desintegrar, al llevarse a cabo el proceso se descomponen parcial o totalmente, reaccionan con los grupos de hidrocarburos presentes y dan lugar a la formación de un número de compuestos sulfurados mayor del que existía en la materia prima original. Estos compuestos se comportan ante el ácido sulfúrico de una manera desigual, y aumenta la resistencia de las gasolinas de desintegración a la acción refinadora del mismo.

Se consideran cuatro los factores principales, por medio de los cuales se puede graduar la acción del ácido sulfúrico.

a).—Concentración.

b).—Cantidad.

c).—Tiempo de contacto de la gasolina con el ácido.

d).—Temperatura de aplicación.

ESTUDIO DE CADA FACTOR

a).—**Concentración.**—La concentración del ácido que se emplea para refinar en producto del petróleo, depende desde luego del producto por tratar y de la impureza que se desea eliminar, o más bien dicho del fin que se persigue con la refinación. Por ejemplo, cuando una gasolina no contiene un porcentaje elevado de azufre, si se desea obtener ante todo una buena coloración, el empleo de ácidos diluïdos de 70 a 85% de concentración, es lo más conveniente. En cambio si se desea la mayor remoción posible de azufre y sus compuestos, es necesario usar ácidos de 93% de concentración en adelante.

El empleo de un ácido concentrado, implica mayores pérdidas de gasolina como "sludge", que el ácido sulfúrico diluïdo, de tal manera, que para obtener el mejor resultado tanto en calidad co-

mo en rendimiento, se hace necesario un estudio cuidadoso de las características del producto por refinar, antes de emplear un ácido de concentración determinada.

En la refinación de productos ligeros, encuentra amplia aplicación el ácido de 85-93%, aunque con frecuencia se usa también hasta ácido fumante. El ácido de concentración de 80-85% se emplea sobre todo para efectos decolorantes, y a fin de obtener por medio de estas concentraciones un color estable, se prolongan los tiempos de tratamientos.

En el laboratorio, al hacer algunos experimentos, pude notar que tratando la gasolina con ácido de 87%, ésta resultaba de un color bastante más claro que el de la gasolina no tratada, aunque en el transcurso de unas horas se oscurecía.

Con ácidos de diferentes concentraciones obtuve los siguientes resultados: la gasolina tratada con ácido de 87% de concentración, resultó de un color bastante claro, siendo su contenido en gomas relativamente bajo (34 mgs. por 100 cc. de gasolina). Estos resultados confirman en gran parte, las reglas empíricas encontradas con respecto a la acción selectiva del ácido. El ácido de 87% de concentración, tiene sin embargo el inconveniente de polimerizar en mayor grado que los ácidos concentrados, además de su corrosividad en los equipos de tratamiento.

Las pérdidas en el laboratorio, en los tratamientos efectuados con ácido de estas concentraciones fueron de 1%.

Con ácido de 90% de concentración y sobre todo con el de 98%, se acentúan (3%), y si bien la eliminación de azufre es más completa, también es cierto que la gasolina resultante tiene un color mucho más pronunciado.

El ácido de 93-103% de concentración es efectivo cuando se usa a bajas temperaturas, pero, en general, el ácido fumante produce una coloración pronunciada en las gasolinas, por la oxidación que provoca en compuestos poco estables.

Para que una gasolina refinada tenga mejor color, es preferible el empleo de ácido de 93%, y si su contenido en azufre no es muy elevado, se puede usar ácido de 85%. Puede considerarse como cantidad no excesiva de azufre, un porcentaje de .20-.25%.

b).—**Cantidad.**—La mayor cantidad de ácido empleada es inversamente proporcional al mejoramiento del color, aunque si es proporcional a la remoción de azufre.

A mayor cantidad de ácido usado en un tratamiento, mayores

son las pérdidas producidas como "sludge", estas pérdidas tampoco son proporcionales a la remoción de azufre, es decir, aumentan con mayor rapidez las pérdidas de gasolina como fondos de ácido, que la eliminación de azufre. Así, en tratamientos de 8, 20, 30 libras de ácido de 98% de concentración, por barril de gasolina, se producen pérdidas de 2.9, 7.9, y 14.4% respectivamente.

Los tratamientos hechos por mí en el laboratorio, fueron de 1, 1.5, 2 y 3 libras por barril de gasolina, con una concentración de 98%, y de 1, 3 y 4 libras por barril con ácido de 87%.

Con referencia al color, por los tratamientos hechos con cantidades crecientes de ácido, obtuve escalas de color, que nunca en los mismos tiempos de tratamiento fueron iguales, pues el color, fué siempre más elevado los tratamientos con mayor cantidad de ácido, aun cuando se hubieran hecho con tiempos iguales de agitación, que aquellos tratados con cantidades inferiores.

Las pérdidas son mayores mientras más ácido se emplea, porque éste engloba cantidades cada vez más grandes de hidrocarburos no saturados y aromáticos. En el laboratorio, al pasar de un tratamiento de 1 lb. por barril a otro de 3 lbs. el incremento en las pérdidas fué de 2%.

Si la concentración del ácido que se usa no es muy elevada, se le puede sustituir por otro de concentración menor, aumentando la cantidad, esto trae como consecuencia un mejoramiento en el color, mayor remoción de no saturados y menor pérdida en hidrocarburos aromáticos. Esta observación la pude comprobar comparando los tratamientos de 1, 1.5, y 2 lbs. con ácido de 98% con los de ácido de 87% en cantidades de 3 y 4 libras por barril.

c).—**Tiempo de contacto de la gasolina con el ácido.**—Son en realidad dos los factores comprendidos en esta denominación:

1º—El tiempo empleado en dispersar el ácido como material refinador, a través de la gasolina.

2º—El tiempo tardado (después de la operación anterior) en separar el residuo de ácido ("sludge") de la gasolina.

Tiempos de contacto, excesivamente cortos, mal calculados, pueden dar lugar a pérdidas de ácido por falta de su completo aprovechamiento. Por otra parte; un tiempo prolongado de contacto con el "sludge", tiene como resultado la poca estabilidad, tanto en gomas como en color.

Las gasolinas de desintegración, en los sistemas continuos de tratamientos, están en contacto con el ácido menos de un minu-

to. El tiempo de contacto, mientras más corto es más ventajoso, pues disminuye tanto la polimerización como la sulfonación. En algunas refinerías modernas, el tiempo de contacto con el ácido, es disminuído por medios mecánicos de agitación hasta algunos segundos, mientras el tiempo de separación y asentamiento del "sludge" es casi nulo por el auxilio de las máquinas centrífugas usadas.

Por el sistema de "batches", el contacto es más largo, hasta de cuarenta minutos para los destilados pesados.

d).—**Temperatura.**—La importancia de este factor, reside en la influencia del mismo en la polimerización y en el color.

Las pérdidas por polimerización son mayores a mayor temperatura, y a menos que se tenga como fin la polimerización, como en los casos excepcionales del aprovechamiento del "sludge", las temperaturas bajas son las más favorables.

Las temperaturas elevadas favorecen la remoción de olefinas y diolefinas, así como de sustancias resinosas de origen asfálticos, pero la gasolina resultante es más pobre en color. Las temperaturas bajas favorecen en cambio la coloración, y la eliminación del azufre y sus compuestos es más completa. A estas temperaturas, la pérdida de ácido como "sludge" es un poco mayor por el aumento de viscosidad, pero es compensada por el uso de menor cantidad.

Se ha observado que en las gasolinas refinadas en las épocas más frías del año, se logra una mejor eliminación de los compuestos de azufre, olefinas y diolefinas, sin reducción notable de hidrocarburos aromáticos. La estabilidad de las gomas en las gasolinas, ha sido también mayor en las refinadas en épocas más frías.

La observación de estos fenómenos, ha originado el establecimiento de refinerías modernas en el extranjero, dotadas de aparatos de refrigeración.

De los cuatro factores antes citados, concentración, cantidad, tiempo de contacto y temperatura de tratamiento, sólo pude hacer pruebas sobre los tres primeros, por carecer de aparatos para efectuar tratamientos a bajas temperaturas y llevar un control efectivo de éstas.

CAPITULO IV

TRATAMIENTOS ALCALINOS

El gran empleo de los tratamientos alcalinos, se debe en gran parte a que complementa los tratamientos hechos con ácido sulfúrico, los cuales no eliminan mercaptanos, los ácidos orgánicos, el ácido sulfhídrico ni el azufre libre. Además, en las gasolinas tratadas con ácido, quedan pequeñas cantidades del mismo, así como productos de las reacciones entre el ácido y los componentes de la gasolina, que pueden ser eliminados por medio de los tratamientos alcalinos.

1°—**Tratamiento (lavado) con sosa cáustica.**—La sosa se emplea como agente neutralizante, después de los tratamientos con ácido sulfúrico, en la eliminación de ácido sulfhídrico y de mercaptanos de bajo punto de ebullición.

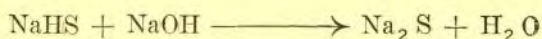
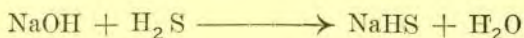
La presencia del ácido sulfhídrico, es indeseable en las gasolinas entre otras razones, por las siguientes:

a).—Por su toxicidad, pues se desprende espontáneamente a presión y temperatura normales, sobre todo en aquellas gasolinas que provienen de aceites crudos de gran contenido en azufre.

b).—Por la facilidad con que se oxida en presencia del aire para dar agua y azufre al estado elemental.

c).—Por su acción corrosiva en los equipos.

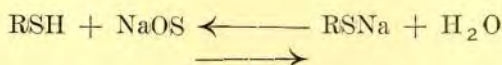
La aplicación de la sosa tiene como fundamento, las siguientes reacciones:



Algunos mercaptanos (los primeros miembros) son también extraídos con la sosa cáustica.

Las razones por las que, la eliminación de mercaptanos por medio de la sosa es incompleta, son:

1º—Los mercapturos de sodio son fácilmente hidrolizables por el agua, esto es, la reacción es reversible.



2º—Porque la facilidad de sustitución del átomo de hidrógeno ácido del mercaptano, por el metal alcalino, decae rápidamente con el aumento en el peso molecular del mercaptano.

Meyer, tratando un destilado que contenía mercaptanos y utilizando soluciones de sosa de diferentes concentraciones, obtuvo resultado que indicaban, que para un mismo peso de sosa, la mayor extracción de mercaptanos correspondía a la solución más diluída. Sin embargo, para una solución de sosa de determinada concentración, la cantidad de mercaptanos extraída, no es proporcional al volumen de la solución; esto es, a un doble volumen de solución usada, no corresponde una cantidad doble de mercaptanos extraída.

Para la extracción de mercaptanos, dió mejor resultado, el empleo de soluciones por medio del sistema de lavados por contracorriente, que el sistema de "batches", estando representada la

eficiencia del sistema por la expresión $\frac{n}{n+1}$, donde n significa

el número de etapas (que corresponde a otros tantos tanques de sedimentación). Así en un sistema de cuatro etapas, la eficiencia sería de un 80%. Los mercaptanos así extraídos pueden ser recuperados por ebullición de la solución de sosa.

2º—**Tratamiento doctor.**—(Sweetening).— Por endulzamiento, se entiende generalmente, la oxidación de los mercaptanos presentes en una gasolina o kerosina, a disulfuros. Estos procedimientos son usados para remover el azufre libre y los mercaptanos, que no son eliminados por los procedimientos ordinarios de refinación.

Cualquier proceso que comprende la eliminación de mercaptanos en una gasolina es desde luego una operación de endulzamiento.

Los mercaptanos se necesitan remover del combustible, por el

mal olor que le proporcionan, y sobre todo por la corrosividad que muestran hacia los metales, especialmente cuando se encuentran en presencia de azufre elemental, formando los hidrocarburos metálicos respectivos. La reacción se verifica directamente entre los mercaptanos y el metal. Los mercaptanos son mucho más corrosivos, cuando se encuentran en presencia de humedad, probablemente por el aumento de ionización. El ácido sulfhídrico también es removido por la solución doctor, pero por razones de economía se le elimina previo tratamiento con sosa cáustica.

Los procedimientos más empleados para el edulzamiento de una gasolina, son: el tratamiento doctor, el tratamiento con hipoclorito de sodio y el de cloruro de cobre.

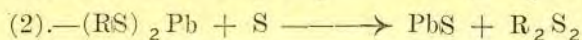
El tratamiento de doctor, que se puede asegurar es uno de los más usados en el país, consiste en agitar el destilado con solución alcalina de plumbito de sodio y en agregar azufre en cantidad suficiente para precipitar el sulfuro de plomo. Existen varias maneras de llevar a cabo el tratamiento, pero todas estas diferencias sólo residen en la forma de mezclar el azufre y el producto por endulzar. En general se mezcla azufre con gasolina y en seguida se trata con plumbito de sodio.

La explicación de las reacciones que se verifican durante el tratamiento son las siguientes:

1º—El destilado amargo reacciona con la solución doctor (plumbito de sodio) produciéndose en la reacción mercapturos de plomo, que se disuelven en la gasolina proporcionándole un color amarillo.

2º—Al agregar el azufre se forma sulfuro de plomo insoluble, de un color que varía desde rojo ladrillo hasta negro, los disulfuros permanecen disueltos.

Las ecuaciones que indican estas reacciones son las siguientes:



La mayor parte del sulfuro de plomo se deposita, pero los disulfuros se disuelven en cantidad apreciable en el destilado. Sin embargo, como los disulfuros se descomponen a elevadas temperaturas, el tratamiento es preferible llevarlo a cabo después de la destilación de la gasolina ácida.

El azufre elemental, tanto el existente en la gasolina como el

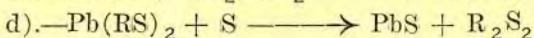
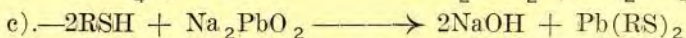
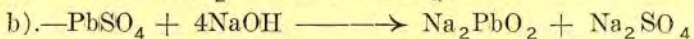
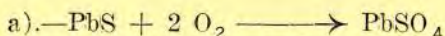
que se ha agregado, es eliminado por estas reacciones; pero si el azufre agregado llega a serlo en exceso. (0.1% más del requerido por la reacción), permanece en la gasolina, que se vuelve corrosiva.

Aunque se sabe con certeza que las reacciones antes mencionadas se llevan a cabo, hay otros muchos cambios intermedios, que no aparecen, siendo efectivamente el tratamiento con solución doctor mucho más complicado, de lo que aparentemente indican las reacciones anteriores.

Wendt y Diggs han demostrado que no sólo los mercaptanos son convertidos en disulfuros por la acción oxidante del azufre sobre los mercapturos de plomo, sino que también el sulfuro de plomo formado durante el endulzamiento, funciona como agente endulzante poderoso por la propiedad que tiene de absorber mercaptanos, propiedad que se aprovecha para economizar azufre en esta clase de tratamientos.

Por otra parte, Morrell y Faragher no están de acuerdo con esta explicación y a su vez dan las siguiente: el sulfuro de plomo es oxidado a sulfato por el aire que ha intervenido durante la agitación, este sulfato reacciona con el hidróxido de sodio para formar plumbito de sodio. Estos investigadores basaron su explicación en el hecho siguiente: algunas muestras de gasolina amarga, daban prueba positiva de doctor en presencia de hidróxido de sodio o de una mezcla de hidróxido de sodio y sulfuro de plomo al ser agitadas con aire durante treinta minutos. En cambio, al ser agitadas con una mezcla de hidróxido de sodio, sulfuro de plomo y azufre (esto es, de todas las sustancias necesarias para el endulzamiento), las muestras eran endulzadas en ocho minutos y la solución alcalina acusaba la presencia del ión sulfato en cantidades apreciables.

Las reacciones propuestas fueron las siguientes:



En esta prueba, además del sulfuro de plomo se pueden usar sulfuros de cobre, mercurio, níquel, etc.

El proceso de doctor es difícil de controlar y por eso se debe

de considerar el efecto químico del tratamiento, en particular para cada destilado

Hay gasolinas que por su gran contenido de azufre libre requieren la adición de mercaptanos o de destilados amargos antes del tratamiento, pues los mercaptanos son necesarios para completar la reacción con azufre.

PREPARACION DE LA SOLUCION DOCTOR.—La solución de plumbito de sodio se prepara disolviendo óxido de plomo (litargirio) en una solución acuosa de hidróxido de sodio que tenga una concentración de doce a treinta grados Beaumé (8 a 24%). Si el tratamiento doctor precede al tratamiento ácido, es preferible usar una concentración mayor, sin embargo no se recomienda usar soluciones de hidróxido de sodio demasiado concentradas porque ocasionan pérdidas por emulsificación.

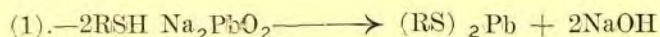
La solubilidad del óxido de plomo en la solución de sosa, aumenta con la concentración de ésta, siendo aproximadamente de 1.5% en una solución de 16°Be. (11%) y de 3% en una solución de 30°Be. (24%). La solubilidad del litargirio también depende de la temperatura y de la pureza del mismo.

El consumo de óxido de plomo por barril de gasolina de desintegración es aproximadamente de .05 libras por barril.

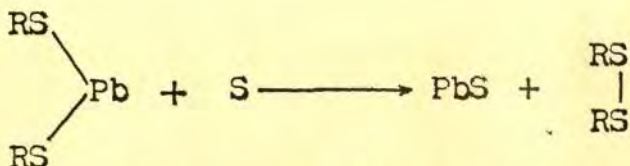
En el tratamiento de doctor se debe usar azufre que sea fácilmente soluble en la gasolina y se recomienda para el caso el azufre rómico o azufre en trozo (previamente pulverizado). El azufre en flor no es suficientemente soluble.

Los destilados que se van a tratar con solución doctor, se deben someter previamente a un lavado preliminar con solución de hidróxido de sodio, con el fin de evitar que la solución de plumbito se contamine rápidamente con los ácidos orgánicos y fenoles presentes en el destilado, lo que ocasiona que el uso de la solución de doctor ya "gastada" provoque un deterioro en el color de la gasolina, conduciendo a una rápida emulsificación con la misma.

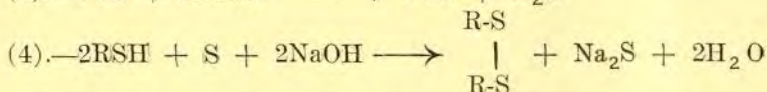
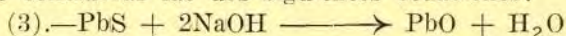
El mecanismo de los procedimientos comerciales de endulzamiento por medio de la solución doctor corresponden en lo general a las dos ecuaciones siguientes:



(2)



En la ecuación (1) una molécula de óxido de plomo reacciona con dos moléculas de mercaptano, mientras en la ecuación (2) un átomo de azufre reacciona con dos moléculas de mercaptano. Sin embargo en la práctica, una molécula de óxido de plomo original, reacciona no sólo con dos, sino con diez o veinte moléculas de mercaptano. Este comportamiento sólo puede explicarse según los investigadores en el caso de una regeneración del sulfuro de plomo formado en la ecuación (2), hasta óxido de plomo o por la acción catalítica del sulfuro de plomo. En este último caso se tienen que considerar las dos siguientes ecuaciones:



en la ecuación (3) se puede notar la regeneración del sulfuro de plomo a óxido de plomo, mientras que en la ecuación (4) se puede ver la oxidación directa del mercaptano a disulfuro, por medio del azufre y del hidróxido de sodio. Cada uno de estos procesos, tanto el que se verifica en caso de la ecuación (1), como en el de la ecuación (2), han sido defendidos por diversos investigadores, pero Lachman ha mostrado que ambas reacciones pueden ocurrir al mismo tiempo.

Por razones de índole económica, se ha prestado mucha atención al problema de recuperar las mayores cantidades posibles de los agentes refinadores y por lo que respecta a la solución doctor, existen varias formas de llevarla a cabo, entre las que se cuentan:

1º—La recuperación del plumbito de sodio por oxidación del sulfuro de sodio a sulfato por medio del oxígeno del aire, tratando el sulfato con sosa cáustica con lo que se obtiene el plumbito de sodio.

2º—Tratamiento del sulfuro por el ácido sulfúrico del "sludge" previamente separado del tar, por dilución y el sulfato resultante es tratado con sosa cáustica para dar solución fresca de doctor.

CAPITULO V

Teniendo en cuenta que los tratamientos con solución doctor y sosa cáustica se llevan a cabo con una proporción de estos reactivos mayor de la necesaria, todos los tratamientos efectuados por mí tuvieron por objeto averiguar el empleo del ácido sulfúrico en las mejores condiciones, o lo que es lo mismo el estudio que tienen en la refinación de la gasolina de desintegración, los factores: concentración, cantidad y tiempo de contacto del ácido con la gasolina.

Los tratamientos se verificaron en la siguiente forma:

1.—Tratamientos en tiempos largos de 5, 10 y 15 minutos con ácido de 98% de concentración.

2.—Tratamientos en tiempos cortos de 2, 3 y minutos con ácido de 98% de concentración.

3.—Tratamientos en tiempos de 3, 5 y 7 minutos con ácido de 87%.

4.—Tratamientos en tiempos cortos de 1, 2, 3 y 4 minutos con una cantidad máxima de ácido (3 libras por barril) de 98% de concentración. En este tratamiento lavé ligeramente con sosa la gasolina cruda para retirar el ácido sulfhídrico, lavando con agua dos veces la gasolina antes de volver a tratar con sosa.

1°—**Tratamientos en tiempos largos.**—Utilicé en estos tratamientos, primero una libra de ácido por barril de gasolina, después una y media libras y finalmente dos libras.

El tiempo empleado en el asentamiento y decantación del ácido fué de 3 a 4 minutos. Posteriormente lavé la gasolina con solución de sosa .5°Be., en cantidad equivalente al 5% (en volumen) de la gasolina tratada, haciendo en seguida el tratamiento doctor, hasta obtener pruebas correctas de doctor y de corrosión.

NOTA.—El orden de las operaciones principales fué el mismo

en las primeras tres formas de tratamiento, esto es primero el tratamiento ácido, lavado con sosa después y por último el tratamiento doctor.

Después de estos tratamientos en sus tres etapas se hacen las siguientes pruebas a las gasolinas:

- Prueba de mercaptanos (doctor).
- Pruebas de corrosión.
- Número de cobre.
- Número de octano.
- Contenido de azufre.
- Goma actual (Air jet — A. S. T. M.).
- Temperatura crítica de solución (índice de anilina).
- Goma acelerada (período de inducción).

La gasolina obtenida tuvo una coloración que variaba del amarillo claro hasta un color rojizo, en proporción con el tiempo de agitación y cantidad de ácido empleada.

RESULTADOS DE ESTOS TRATAMIENTOS

1 lb.	Pruebas.	Dr. Corr. correcta.	NoCu 1 mg.	GA mg cc.	NºOct.	S%	T.C.S. °C
5 min.		„	„	39	65	.28	34.6
		„	„	34	65	.32	34.6
10 min.		„	„	38	66.4	.36	34.8
		„	„	38	65.5	.33	34.7
15 min.		„	„	70	65.8	.34	34.9
1.5 lb.	Pruebas.	Dr. Corr. correcta.	NoCu 1 mg.	GA mg cc.	NºOct.	S%	T.C.S. °C
5 min.		„	„	80	66.2	.35	35.9
10 min.		„	„	30 6	66.0	.38	35.4
15 min.		„	„	62	66.3	.33	35.6
2 lb.							
5 min.		„	„	61	67.0	.26	37.0
10 min.		„	„	60	66.7	.30	36.8
15 min.		„	„	48	66.7	.27	36.8

Siendo el promedio de azufre en la gasolina cruda de .32, .35% puede verse que en estos primeros tratamientos, en la gasolina ya refinada el contenido de azufre es a veces igual y, aun mayor que en la gasolina cruda. Debido probablemente a la disolución de parte del "sludge" en la gasolina a causade un tiempo de contacto demasiado largo (3-4 minutos)

Las cantidades de goma actual en las pruebas fueron considerables ya que el mínimo permisible es de 30 miligramos.

Respecto del poder antidetonante de la gasolina sufre una disminución de 1 a 2 octanos. Esta pérdida es proporcional a la cantidad y concentración del ácido empleado. Esta prueba, está ligada, así como la temperatura crítica de solución, con una mayor o menor sulfonación de los hidrocarburos aromáticos. A mayor temperatura crítica de solución corresponde una acción sulfonante más enérgica del ácido sobre dichos hidrocarburos.

2º—Tratamientos en tiempos cortos de 2, 3 y 4 minutos con ácido de 98% de concentración.

En estos tratamientos seguí el mismo orden que los anteriores, disminuyendo el tiempo de reposo, que fué de 30 segundos a un minuto.

Resultados:

2 lb.	Pruebas	Dr. Corr. correcta.	NoCu 1 mg.	GA mg cc.	S%
2 min.		"	"	32	.34
		"	"	26	.25
		"	"	38	.23
3 min.		"	"	24	.23
		"	"	26	.23
4 min.		"	"	24	.30
		"	"	26	.23
		"	"	25	.27

Los resultados obtenidos con el cambio de tiempos tanto de tratamiento, como de asentamiento y separación del "sludge" dieron un resultado mejor tanto en azufre como en goma.

Casi todos los resultados referentes al contenido de azufre, fueron inferiores al promedio contenido en la gasolina cruda.

Los resultados en gomas también fueron bastante más bajos que los anteriores. A pesar de que los resultados anteriores fueron más favorables, el color de la gasolina aunque más claro no fué estable.

3º—Tratamiento con ácido de 87% de concentración, en tiempos de 3, 5 y 7 minutos.

3 lb.	Pruebas.	Dr. Corr. correcta.	NoCu 1 mg.	GA mg cc.	G.P.	S%
3 min.		”	”	34	240	.26
		”	”	33	240	.21
		”	”	36	180	.26
5 min.		”	”	32	205	.21
		”	”	60	135	.23
4 lb.						
3 min.		”	”	20	165	.23
		”	”	24	210	.20
7 min.		”	”	38	165	.22
		”	”	44	—	.20
		”	”	40	—	.19

Estos tratamientos aunque dieron mejores resultados, en azufres, goma actual y período de inducción, fueron los únicos hechos con ácidos de concentración menor de 98%, pues sólo se emplea en plantas acondicionadas, ya que su corrosividad en los equipos tratadores es mayor que la de los ácidos más concentrados.

La coloración resultó inestable, sobre todo en los tratamientos con tres libras y en los de cuatro en tiempos de tres minutos.

4º—Tratamiento en tiempos de 1, 2, 3 y 4 minutos con tres libras de ácido de 98% de concentración.

En estos tratamientos seguí el orden siguiente:

- a).—Lavado con sosa para eliminar el ácido sulfhídrico.
- b).—Tratamiento con ácido.
- c).—Asentamiento y decantación del “sludge”. Filtrado de la gasolina.
- d).—Lavado con agua.
- e).—Lavado con sosa.
- f).—Tratamiento con solución doctor.

NOTA.—Se filtró la gasolina para separar con más eficacia el “sludge”.

Resultados obtenidos en estos últimos tratamientos:

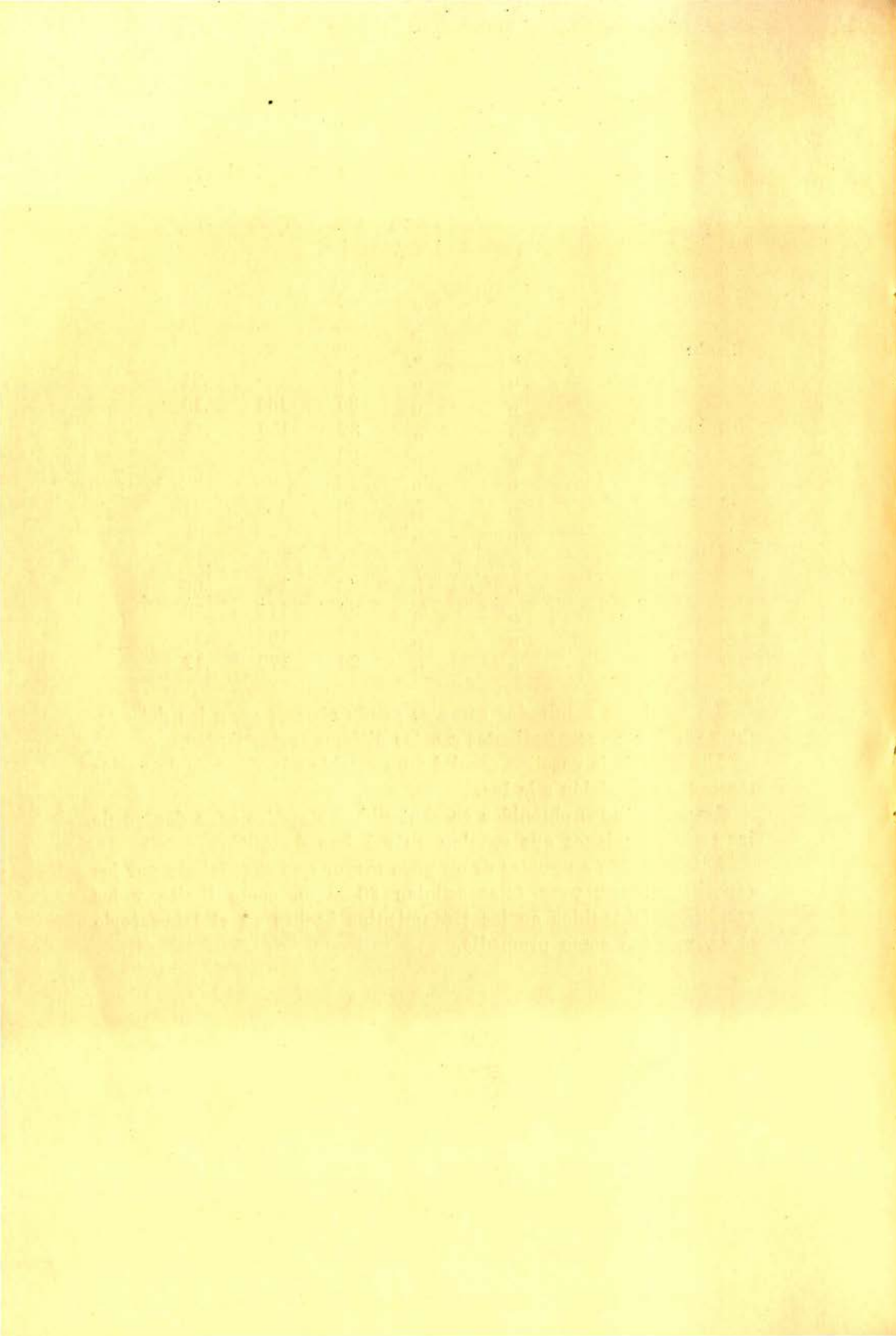
3 lb.	Pruebas.	Dr. Corr. correcta.	Nocu 1 mg.	GA mg cc.	G.P.	S%
1 min.		”	”	40	—	.23
		”	”	36	—	.23
2 min.		”	”	32	—	.22
		”	”	37	—	.21
3 min.		”	”	35	135	.19
		”	”	32	150	.13
		”	”	32	180	.20
		”	”	23	—	.22
4 min.		”	”	28	160	.21
		”	”	28	—	.19
		”	”	31	175	.19
		”	”	33	145	.20
		”	”	34	115	.19
		”	”	29	135	.17
		”	”	28	170	.17

Los mejores resultados como se puede observar son los del cuadro anterior correspondientes a estos últimos tratamientos.

El color de la gasolina resultó muy estable aún después de varios meses de exposición a la luz.

Los resultados obtenidos en contenido en azufre caen dentro de las especificaciones que señalan un máximo de .20%.

El contenido en gomas es un poco mayor que el señalado por las especificaciones, pues éstas señalan 30 mgm. como límite y los resultados obtenidos en los tratamientos hechos en el laboratorio se obtuvieron como promedio.



CONCLUSIONES

Observando los resultados anotados en el cuadro de los últimos tratamientos, se puede ver, que en los llevados a cabo en los tiempos de 3 y 4 minutos, la mayor parte de los resultados está dentro de las especificaciones, siendo el período de inducción bastante satisfactorio.

Con respecto al color de la gasolina así obtenida, (que es de un color amarillo), puede ser presentada como algunas gasolinas americanas que se venden en el comercio teñidas de un color adecuado.

La gasolina que se obtuviera en la planta de la misma manera que se obtiene en el laboratorio, sería más económica en lo que respecta a pérdidas por tratamiento, pues se evitaría la redestilación que representa el 105 de las mismas.

Teniendo en cuenta pues, los resultados obtenidos en los últimos tratamientos se puede concluir, que si es factible la refinación de una gasolina de desintegración por medio exclusivamente químicos.

BIBLIOGRAFIA

Kalichvski.—Chemical refining of petroleum.

Nash and Howes.Principles of motor fuel preparation and application.

Elis.—The chemistry of petroleum derivatives.

Nelson.—Petroleum refinery engineering.

Oxford University Press.—The science of petroleum.

UNAM

FECHA DE DEVOLUCIÓN

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MÉXICO

