

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

Refinación de la Kerosina cruda
con
Plumbito de Calcio

TESIS
que para su examen profesional de
QUIMICO
presenta la alumna
Herminia Bellato Montaña.



QUIMICA

7

1



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis padres.

**Al señor:
Lorenzo Curanzas.**

A mis hermanos.

A mis maestros.

Hago presente mi agradecimiento a los Sres.
Federico Aznar S.
Gerente de la Refinería de Atzacozalco y
Ruffo Pérez Pliego,
Jefe del Laboratorio de la misma Ref.
Por las facilidades que me proporcionaron para
efectuar este trabajo.

REFINACION DE LA KEROSINA CRUDA CON PLUMBITO DE CALCIO.

Introducción.

- Cap. I Características físicas y químicas de las kerosinas empleadas en las estufas domésticas y como combustible industrial.**
- Cap. II Método de refinación de la kerosina cruda con plumbito de calcio.**
- Cap. III Conclusiones.**

INTRODUCCION

Kerosina es el nombre general aplicado a un grupo de fracciones de hidrocarburos, obtenidos del petróleo, shale oil o algún material similar. Cuando se obtiene a partir del petróleo, es una fracción intermedia entre la gasolina y el gas-oil y que generalmente destila entre 150° y 300°C.

No es posible dar una definición precisa de kerosina, debido entre otros motivos a la gran complejidad de la mezcla de hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos que son los que esencialmente intervienen en su composición; generalizando puede decirse que consiste en las fracciones del aceite crudo que destilan entre los límites de gasolina y gas-oil. Estos límites en los puntos de ebullición están determinados en parte, por los puntos final e inicial de los productos anterior y posterior respectivamente, y en parte por las demandas del mercado, que varían según los usos a que se destina el producto.

La kerosina se emplea como aceite para alumbrado y como combustible en estufas y algunas máquinas donde se requiere un aceite uniforme. Tanto en México como en algunos otros países se venden dos clases de kerosina, según el uso a que se destinan; una para lámparas, calentadores y estufas y otra que se usa como combustible industrial.

La gran diversidad en las características de las kerosinas nos muestra una amplia variación en las propiedades de las mismas que depende:

1o. del tipo del crudo del cual se obtienen

2o. de las necesidades del mercado y

3o. del tipo de tratamiento químico a que se sujetan.

La importancia de los tres factores antes mencionados que vienen a marcar las características o especificaciones que debe llenar una kerosina se debe a que algunos mercados deben ser abastecidos con un tipo o tipos de kerosina adaptable a las lámparas en uso general las cuales pueden variar desde la simple hecha en casa hasta la de tipo más complicado y eficiente.

Las kerosinas poseen en general las características de los crudos de que proceden directamente; v.gr. de un crudo de base parafínica se produce una kerosina en la que los hidrocarburos parafínicos predominan, así como también si el contenido de azufre en el crudo es alto, la kerosina tendrá una cantidad de azufre relativamente elevada, si bien es cierto que este azufre puede ser disminuído por subsecuente refinación.

El tratamiento químico aplicado a una kerosina puede encaminarse a eliminar pequeñas cantidades de compuestos indeseables o bien a alterar fundamentalmente el carácter de la kerosina por la eliminación de cierta clase de hidrocarburos o también puede tender a la mejoría de sus propiedades por la transformación de determinados compuestos en otros menos perjudiciales.

Composición química de las kerosina.—Las kerosinas están compuestas principalmente de hidrocarburos, pero usualmente presentan como impurezas compuestos derivados del azufre del nitrógeno y del oxígeno.

Hidrocarburos.—Teniendo ésta tesis un objetivo industrial, la denominación que en ella se haga de hidrocarburos parafínicos y nafténicos tiene el sentido general de la clasificación química, no así el término aromático que se refiere al grupo de hidrocarburos que se encuentran en el petróleo y que pueden ser eliminados parcialmente por el tratamiento con ácido sulfúrico de 98%.

Muy raras veces los hidrocarburos de éstas series están totalmente ausentes en los productos del petróleo, excepto en el caso de las kerosinas que han sido tratadas para eliminar especialmente los hidrocarburos aromáticos. En general las kerosinas destiladas pue-

den contener al rededor de 40% de hidrocarburos aromáticos, dependiendo este contenido de la naturaleza química del crudo de que proceden; así mismo, la relativa preponderancia de hidrocarburos nafténicos y parafínicos en las kerosinas, depende de la naturaleza química del crudo original. El tratamiento químico por el proceso de Edeleanu es frecuentemente usado para disminuir el contenido de aromáticos en los destilados de petróleo; por otra parte, se ha podido observar que de los métodos actuales de tratamiento químico ninguno altera apreciablemente el contenido de hidrocarburos nafténicos y parafínicos.

Las kerosinas obtenidas por procesos de cracking no son indicadas para ser usadas en iluminación, en cambio encuentran una gran aplicación como combustible industrial. Todas las kerosinas contienen un gran porcentaje de hidrocarburos no saturados de distintos tipos y sobre cuya composición exacta no existen datos.

Compuestos de azufre.—Las kerosinas pueden contener desde 0.02% hasta 1% de azufre total. Este azufre se encuentra formando parte de diversos compuestos orgánicos, muchos de los cuales se forman durante la destilación y cuya estructura molecular puede ser modificada mediante la refinación con ácido sulfúrico.

Puede decirse como una regla general que los crudos que dejan grandes cantidades de residuo del tipo de los bitúmenes asfálticos, producen destilados de kerosina con un alto contenido de azufre. Como ejemplo podemos citar los crudos de base del tipo nafténico y parafínico.

Se han efectuado muchos trabajos de investigación encaminados a determinar, aislar y sintetizar los compuestos de azufre de los diferentes crudos. Estas investigaciones se han llevado a cabo sobre la fracción del bencol pero se ha demostrado que de los compuestos encontrados en ésta fracción sólo algunos y en muy pequeñas cantidades, están presentes en las fracciones de kerosina.

También se han sintetizado compuestos de azufre cuya presencia es posible en dichas fracciones y los cuales se caracterizan por sus puntos de ebullición que varían entre 140° y 210° C. Estos compuestos pertenecen a diversos tipos, tales como disulfuros, tiofenos, mercaptanos y tiocresoles. Durante el tratamiento con ácido sul-

fúrico se forman también ácidos sulfónicos que pueden encontrarse al terminar el tratamiento, tanto en la kerosina como en la capa ácida (sludge).

Además de los compuestos ya citados, existen en la kerosina, pudiéramos decir como impurezas, compuestos de nitrógeno y de oxígeno; compuestos que para el uso a que se destinan las kerosinas, como aceites de iluminación, para estufas y como combustible industrial, no afectan las propiedades de la misma.

Dada la composición química de las kerosinas antes expuesta, vemos que existen compuestos que son perjudiciales al producto para el empleo que se le da, por lo que se hace necesario un tratamiento de refinación adecuado que cambie o que altere el carácter general del producto o bien que elimine parcialmente esos compuestos indeseables. En la actualidad, en México se usan principalmente dos métodos de refinación que son: el del ácido sulfúrico y el de endulzamiento por el Proceso Doctor. Ambos tratamientos a pesar de dar resultados satisfactorios para las necesidades de la industria en el país, presentan cada día un problema económico más acentuado debido tanto a la incoasteabilidad por el elevado precio de las materias primas como por la escasez de las mismas, lo cual ha hecho necesario se estudien nuevos métodos de refinación que se faciliten por la existencia de la materia prima en nuestro medio y por cuya aplicación se obtengan productos que llenen las especificaciones que exige el mercado del país.

Habiéndose encontrado que la cal, por ser un reactivo de bajo precio y fácil adquisición, es una materia aprovechable para este objeto. Su utilización constituye el motivo de este trabajo que presento a ustedes como tema de tesis.

CAPITULO I

Propiedades físicas y químicas de las kerosinas.—

Las propiedades físicas de las kerosinas, se determinan como comprobación para el control de las refinerías, para determinar su conformidad con las especificaciones establecidas o bien para investigaciones especiales. Entre las principales propiedades físicas tenemos la gravedad específica, la densidad, destilación, punto de ebullición, color, punto de inflamación, índice de refracción y en algunos casos como determinación especial la prueba de combustión (burning test).

Gravedad.—El uso impropio de los términos gravedad, gravedad específica y densidad no va de acuerdo con los adelantos hechos en la tecnología del petróleo; con objeto de evitar la confusión es necesario aclarar este término.

El término gravedad se refiere a la lectura hecha en una escala arbitraria de un hidrómetro. La medida, comunmente expresada en "Bé., grados Twaddell o grados A.P.I., no tiene significación como una estimación directa de la densidad y se conserva el término por una simple razón de tradición.

Gravedad específica.—La gravedad específica o peso específico es el peso de la unidad de volumen. La temperatura a la cual es determinada la gravedad específica debe ser establecida previamente. La temperatura standard de referencia para el agua, es invariable.

mente 60° F. (15.56°C) en la industria petrolera, y la gravedad específica de un aceite es usualmente referida a 60°F, pero ambas temperaturas deberán ser siempre especificadas.

Densidad.—La densidad absoluta de una substancia es la masa de la unidad de volumen en condiciones especificadas. En el caso de líquidos debe darse la temperatura a la cual se hace la determinación y en el de los gases también la presión.

Por la definición se ve claramente que la unidad en la cual son medidas la masa y el volumen debe establecerse previamente, por lo tanto la densidad puede ser expresada en gr./c.c.; en el caso de gases más comunmente en gr./lt., esto en el sistema C.G.S. o alternativamente en lbs./pie³ en el sistema F.P.S.; también se permiten otras unidades que deben ser establecidas de antemano, tales como lbs./gln. imperial, lbs./gln. americano, etc., pero la densidad expresada en unidades C.G.S. es decir en gr./c.c. es la más frecuentemente usada.

Sabemos que el gramo es definido aproximadamente, como la masa de 1 c.c. de agua destilada a 4°C. (temperatura de máxima densidad), por lo que la densidad de una substancia en gr./c.c. es numéricamente igual a la relación de su peso, en las condiciones especificadas, con el peso de un volumen igual de agua a 4°C. A ésta relación de pesos o más propiamente, a la relación de masas de substancia y agua, en igualdad de volumen se le llama **densidad relativa**. Como se ve, es un número y no una magnitud dimensional; pero tiene la comodidad de ser un valor numérico constante en cualquier sistema de unidades.

La temperatura de 20°C. ha quedado establecida internacionalmente como la temperatura de referencia para muchas determinaciones y la densidad de los líquidos es muy frecuentemente dada a ésta temperatura.

Destilación.—Se puede decir brevemente, que una destilación simple consiste en calentar una mezcla de líquidos hasta producir vapores a una temperatura en la que se conserve el equilibrio de presiones entre los vapores y el ambiente que hay en la superficie libre del líquido; conduciendo los vapores a un condensador para ser convertidos nuevamente en líquido, y separar así las fracciones ligeras

del líquido original. El punto de ebullición de un líquido es por tanto la temperatura constante a la cual, se conserva el equilibrio entre las dos fases: los vapores producidos y el líquido en ebullición.

La destilación de la kerosina se efectúa en la modificación estandarizada del aparato Engler usado para las gasolinas y descrito en el método A.S.T.M. D-86-30.

La prueba de la destilación es de poca significación para los aceites de iluminación siendo solo una indicación para su correcta clasificación como kerosinas.

La presencia de finales pesados no es deseable por que aumenta, en el producto que se usa para iluminación, la tendencia a ahumar y en general es preferible que la diferencia entre el punto inicial de la destilación y el final, para kerosinas sea lo más corta posible. Un residuo fuertemente colorido en la destilación puede considerarse como indicación de la presencia de compuestos perjudiciales, que al quemarse el producto, causan aumento de carbón en la mecha.

Color.—El color de la kerosina es determinado por el uso del colorímetro de Saybolt. El color no tiene una significación práctica y no da una indicación relativa del grado de refinación o de la bondad del producto como iluminante, pero como en el caso de las gasolinas es de una considerable importancia comercial.

Se ha observado que algunas kerosinas, que después de refinadas tienen un buen color, tienden a perderlo y por lo tanto a perder valor comercial, durante el almacenamiento y el transporte. La estabilidad de color de una kerosina tiene gran importancia para la refinación por que junto con las pruebas aceleradas de laboratorio da un control de la efectividad del tratamiento según el cual se efectuó la refinación.

Punto de inflamación.—Se entiende por punto de inflamación (flash point), la menor temperatura a la que debe ser calentado un líquido para producir vapores tales que al mezclarse con el aire forman una mezcla explosiva. Esta temperatura depende de la tensión de vapor del líquido y de los bajos límites de inflamabilidad de dichos vapores, pero comunmente es determinado como un factor empírico y depende en gran parte del diseño del aparato empleado.

En el caso particular de la kerosina, la importancia que tiene ésta prueba se debe a los peligros de una explosión que puede sufrir

el producto durante su transporte, almacenamiento o uso; esto ha dado lugar a que se establezcan especificaciones standard para el comercio.

Índice de refracción.—El índice de refracción de las fracciones de petróleo varía según el tipo de hidrocarburos que predominan en ellas. Los hidrocarburos parafínicos en general tienen un índice de refracción más bajo (para el mismo peso molecular) que los hidrocarburos nafténicos, y éstos un valor más bajo que los aromáticos. Se ha observado que el índice de refracción aumenta con el punto de ebullición de las fracciones de un aceite crudo y con el punto de fusión de materiales sólidos.

La densidad y el índice de refracción son dos propiedades físicas que pueden ser fácilmente determinadas con una exactitud relativamente grande. Ambas propiedades son de gran valor en el análisis de los productos de petróleo y están tan íntimamente relacionadas que pueden estudiarse a la vez.

Índice de refracción es la relación de la velocidad de la luz en el vacío a la velocidad de la luz en una sustancia dada. El símbolo que se emplea es n ; viene dado por la relación:

$$n = \frac{\text{velocidad en el vacío}}{\text{velocidad en una sustancia dada}}$$

y es conocida como índice absoluto de refracción.

En trabajos técnicos sin embargo se usa el aire como medio de referencia y el índice de refracción relativo al aire puede ser convertido en el índice de refracción absoluto multiplicando por el índice de refracción absoluto del aire (1.00029 generalmente) en las condiciones del experimento. Un instrumento muy generalmente usado en la determinación del índice de refracción, es el refractómetro de Abbé. Ha sido diseñado para operar con luz blanca y está calibrado para dar lecturas en términos de la línea D del espectro de sodio. En la industria se usan generalmente las letras I.R. para referirse al índice de refracción en la línea D.

Temperaturas standard para índice de refracción y densidades.—Dado que está perfectamente establecida la íntima relación que existe entre el índice de refracción y la densidad, ambas constantes físicas deben ser determinadas siempre a la misma temperatura, la que

según la A.S.T.M. debe ser de 20°C; en su defecto cuando por causas especiales no sea posible determinar ambas constantes físicas a esa temperatura, deben referirse a temperaturas que sean fácilmente convertibles a la temperatura antes mencionada.

Propiedades químicas de las kerosinas.

Como propiedades químicas de las kerosinas pueden considerarse, para los fines prácticos, exclusivamente aquellas que le comunican los compuestos de azufre que contiene. Para controlarlos se hace necesaria la determinación del azufre total y la prueba de combustión o quemado, (burning test).

La determinación del azufre total se lleva a cabo por medio del método de la lámpara, método A.S.T.M. D-90-34, y que consiste en quemar una determinada cantidad de kerosina; los productos de la combustión son absorbidos en una solución alcalina. El álcali sobrante se valora con ácido y de la diferencia se calcula el equivalente de azufre contenido en la muestra.

Burning test.—Esta prueba tiene importancia en las kerosinas que se destinan para iluminación debido a que el halo (bloom) producido en la bombilla, así como el carbón que se deposita en la mecha, ambos originados por los compuestos de azufre presentes, dan una indicación del grado de refinación del producto. Esta prueba es muy relativa ya que depende de las condiciones y del tipo de lámpara empleados para hacer la determinación. Se conocen diferentes tipos de lámparas pero el más aceptado es el diseñado en el método A.S.T.M. D-187-36 que tiene como principal característica la de conservar un nivel constante del líquido que se consume para que el quemado sea uniforme.

CAPITULO II

Métodos de refinación de la kerosina cruda con plumbito de calcio.

Teniendo en cuenta que la kerosina es una fracción intermedia destilada del petróleo crudo y que por lo tanto posee propiedades y compuestos característicos del crudo original, y siendo el azufre y sus derivados los principales compuestos nocivos que se encuentran en cantidades tan elevadas como en el crudo original (principalmente en los crudos mexicanos), es de gran importancia el problema de su eliminación. Dicho azufre y sus compuestos, en el caso de la kerosina, le comunican un carácter corrosivo, mal olor, aumento de carbón residual, etc., perjudiciales todos ellos para los usos a que se destina el producto. Tomando en consideración lo anterior, vemos que, las fracciones de kerosina destiladas deben someterse a un proceso adecuado para disminuir su contenido de azufre y obtenerlas en condiciones tales que sean aprovechables para los fines industriales a que se dedican.

Los métodos de refinación, para kerosinas, empleados actualmente en las refinerías del país, son principalmente: el tratamiento con ácido sulfúrico y el endulzamiento por el Proceso Doctor.

Tratamiento con ácido sulfúrico.—Los factores de importancia en el tratamiento con ácido son:

la concentración del ácido,

la cantidad en por ciento, de ácido, con que se efectúa el tratamiento.

el tiempo de tratamiento y

la temperatura del mismo.

El tratamiento consiste en agitar la kerosina con ácido sulfúrico de distintas concentraciones, siendo las más usuales de 92% y de 85%, según la calidad del producto que se desea obtener. La cantidad de ácido empleado varía entre 1.5% a 4%; el tiempo de agitación entre 10 y 30 minutos y la temperatura no debe pasar de 70°F.

Una vez tratado el producto, se deja asentar el sludge, se decanta y se somete a un tratamiento por contacto con tierra fuller. Este segundo tratamiento con tierra, tiene por objeto neutralizar el exceso de ácido y mejorar el color del producto y tiene una duración de 30 minutos generalmente. Se deja sedimentar la tierra y se separa de la kerosina que se pasa, como última operación por un filtro.

Este tratamiento tiene la ventaja, sobre otros conocidos, de eliminar completamente, no solo compuestos de azufre sino también compuestos asfálticos, algunos aromáticos y muchos otros compuestos perjudiciales que se eliminan tanto por disolución en el ácido como por la precipitación de los derivados sulfónicos correspondientes.

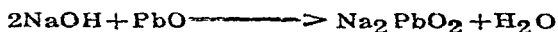
Presenta el inconveniente industrial del alto costo de los reactivos y del desgaste del equipo por la naturaleza misma del tratamiento. Ahora bien, para los usos a que se destina ordinariamente la kerosina, no es necesaria una refinación tan completa como la que se obtiene con este tratamiento.

Endulzamiento por el Proceso Doctor.—Este proceso es empleado exclusivamente para la eliminación de ácido sulfhídrico y de los mercaptanos de los destilados ligeros.

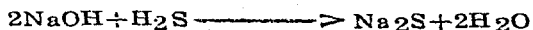
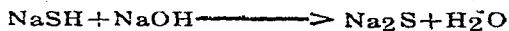
Se dice que una kerosina es amarga, cuando da positiva la reacción o prueba Doctor. Esta prueba tiene por objeto indicar la presencia de mercaptanos y consiste en tratar la kerosina con una tercera parte, en volumen, del reactivo de plumbito de sodio; se agrega más o menos 1 mgr. de azufre en polvo, se agita y en el plano de separación se observa que el azufre agregado toma una coloración que varía

desde el amarillo rojizo hasta el café oscuro la cual es debida a la formación de un mercapturo generalmente de peso molecular elevado. Cuando la prueba anterior es negativa se dice que el producto está dulce.

Los reactivos empleados en el Proceso Doctor son: solución de sosa cáustica, generalmente de 17% de concentración y solución de plumbito de sodio, que se prepara disolviendo litargirio (PbO) en sosa cáustica, según la reacción siguiente:

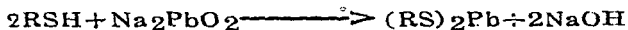


El proceso consiste esencialmente en un tratamiento preliminar con la solución de sosa cáustica. Con este pretratamiento se logra la eliminación completa del ácido sulfhídrico, verificándose la siguiente reacción:



El sulfuro de sodio formado es soluble en la solución de sosa cáustica, con la cual se separa.

Después se trata con la solución de plumbito de sodio, cuya acción refinante se puede explicar en la siguiente forma: los mercaptanos reaccionan con el plumbito de sodio para dar el mercapturo de plomo correspondiente; la reacción es acelerada por la solubilidad de los mercaptanos la cual los lleva entonces a íntimo contacto con el plumbito dando lugar a la reacción.



La mezcla reaccionante es colorida, este color varía desde el amarillo al rojo. Los mercapturos de bajo peso molecular son ligeramente coloridos y son precipitados de la solución, pero los mercapturos de peso molecular elevado son solubles en la kerosina, comunicándole un color rojo; por lo tanto, hasta este punto del tratamiento se han eliminado por precipitación los mercapturos de plomo de bajo peso molecular y la desulfurización no es completa. Es neces-

rio eliminar los mercapturos de plomo de alto peso molecular disueltos, lo que se consigue por la adición de azufre elemental, dando lugar a la reacción que sigue:



En la reacción anterior, el sulfuro de plomo se separa de la solución, como un precipitado negro, en tanto que se forma un disulfuro orgánico soluble en la kerosina, que viene a quedar en el seno de ésta como estaba el mercaptano original y que no le imparte propiedades perjudiciales, lo que lo hace tolerable en el producto final.

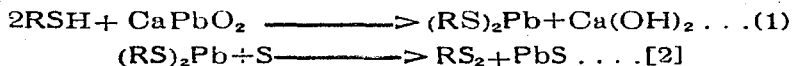
El tratamiento descrito anteriormente es el llamado Proceso Doctor. Cuando por la presencia de azufre elemental, en el aceite, en cantidades suficientes, se hace innecesaria la adición de azufre durante el tratamiento, se emplea solo la solución de plumbito de sodio para efectuar este último, y entonces se denomina Tratamiento del Plumbito.

De las anteriores consideraciones químicas, vemos que el tratamiento Doctor es insuficiente para una completa desulfurización ya que solo los derivados de plomo de los mercaptanos de peso molecular bajo son eliminados por precipitación, no así los mercaptanos de alto peso molecular en los que el azufre contenido en los disulfuros formados correspondientes, es el mismo que el del mercaptano original; entonces es recomendable posteriormente otro proceso de refinación. Durante la adición de azufre en el Proceso Doctor debe tenerse especial precaución, pues teniendo en cuenta la presencia en algunas ocasiones de azufre elemental, en el producto a refinar, puede llegarse a un exceso de azufre elemental que elevaría el contenido total de azufre en la kerosina refinada.

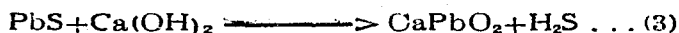
Tratamiento de kerosina cruda con plumbito de calcio.

Teniendo en cuenta el mecanismo químico del tratamiento con plumbito de sodio, para desulfurizar kerosinas por eliminación de mercaptanos, se me sugirió el tratamiento de endulzamiento con plumbito de calcio, tema de ésta tesis, tomando en consideración la escasez y costo de los reactivos usados en los métodos descritos anteriormente, y que son los que se emplean en las refinerías del país en la actualidad.

Como reactivo se usa una mezcla de hidróxido de calcio y litargirio que es el agente refinante; estos dos reactivos forman el plumbito de calcio hipotético; además, como el Proceso Doctor se agrega azufre elemental durante el tratamiento. El proceso comprende un ciclo al final del cual la pérdida de plomo es mínima debido a que el reactivo en contacto con los mercaptanos forma el disulfuro según se ve en la reacción siguiente:



El sulfuro de plomo precipitado, reacciona con la cal de la reacción (1) para formar un plumbito de calcio naciente:



El ácido sulfhídrico de la reacción (3) reacciona en la forma siguiente:



formándose sulfuro de calcio como producto final. Al agregar el azufre elemental, que tiene por objeto la formación de los disulfuros según la reacción (2), debe tenerse especial precaución como en el Proceso Doctor para evitar un exceso de azufre elemental que elevaría el contenido de azufre total en el producto final.

Como quedó anotado anteriormente la pérdida de plomo durante el proceso es muy pequeña debido al ciclo de reacciones antes expuestas.

A continuación se expresan tabulados los resultados obtenidos al tratar kerosina cruda destilada en la Planta Braun, de la Refinería de Atzacapotzalco, con diversas cantidades de hidróxido de calcio, litargirio y azufre. Según se puede observar en las tablas siguientes se trató de fijar los límites óptimos en las condiciones del tratamiento.

TABLA I

Límite óptimo de azufre.

Kerosina muestra	Hidróxido de calcio	Litargirio gramos	Agua c.c.	Azufre grs.	Agitación mec. con aire	
No.	%	%		%		Minutos
1	2	0.2	25	0.75		30
2	4	0.4	25	0.50		30
3	2	0.4	25	0.25		30
4	2	0.4	25	0.30		30
5	4	0.4	25	0.25		30
6	4	0.4	25	0.20		30
7	4	0.4	25	0.10		30
8	3	0.4	25	0.05	25	
9	4	0.4	25	0.05	120	
10	4	0.4	25	0.05		75
11	4	0.4	25	0.025		75
12	4	0.4	25	0.025	60	
13	4	0.4	25	0.01	90	
14	4	0.4	25	0.01		90

Como se observa en la tabla anterior, en las muestras 1 y 2 las cantidades de reactivo empleadas fueron escogidas arbitrariamente con el objeto de tener únicamente una orientación general. A partir de la muestra número 3 las cantidades de reactivo siguieron un plan determinado siendo como se indica en la columna correspondiente el azufre el que varió, con objeto de establecer el límite óptimo (en este caso la cantidad mínima); el límite fué, en este caso 0.025 grs. %. Teniendo en cuenta el factor tiempo, quedó establecido en 60 minutos de agitación mecánica como puede observarse en la muestra número 12.

En las muestras 13 y 14 la cantidad necesaria de azufre es de 0.01 %, límite mejor que el anterior pero con el inconveniente de requerir mayor tiempo de agitación tanto mecánica como con aire.

TABLA II

Límite óptimo de hidróxido de calcio.

kerosina muestra No.	hidróxido de calcio %	litargirio gramos o/o	agua c.c.	azufre grs. %	agitación mecánica mins.
15	3	0.4	25	0.025	60
16	2	0.4	25	0.025	60
17	1	0.4	25	0.025	60
18	0.5	0.4	25	0.025	60
18	0.25	0.4	25	0.025	60

Cmo indica la muestra 18 el límite óptimo (cantidad mínima), de hidróxido de calcio es de 0.5% habiendo conservado constantes los demás reactivos así como el tiempo, lo que demuestra que en realidad la cantidad de 0.5% de hidróxido de calcio es la verdaderamente óptima.

TABLA III

Límite óptimo de litargirio (PbO).

kerosina muestra No.	hidróxido de calcio %	litargirio gramos %	agua c.c.	azufre grs. %	agitación mecánica mins.
20	0.5	0.3	25	0.025	60
21	0.5	0.1	25	0.025	60
22	0.5	0.05	25	0.025	60
23	0.5	0.03	25	0.025	60
24	0.5	0.02	25	0.025	90

Habiendo establecido los límites óptimos (cantidades mínimas) de hidróxido de calcio y de azufre, la tabla III muestra la cantidad óptima de litargirio necesaria para obtener un producto dulce, con relación a los otros reactivos empleados; siendo 0.03% la cantidad óptima buscada y que corresponde a la muestra Núm. 23 dentro de los límites de tiempo empleados para las otras muestras.

TABLA IV

Observaciones efectuadas durante el tratamiento de 24 muestras de kerosina con objeto de fijar los límites óptimos de cada uno de los reactivos empleados.

Muestra	Observaciones.
No.	
1	Después de la agitación no rompió; cambió de color del amarillo hasta el rojo; se le agregó un exceso de azufre pero solo con 24 horas de reposo se logró que rompiera cambiando de color hasta café oscuro y dando el Doctor negativo.
2	Se le agregó el azufre junto con los otros reactivos desde un principio; al terminar la agitación, rompe y queda dulce.
3	Sufrió cambios de color del amarillo al café, sin romper la emulsión; con 24 horas de reposo la kerosina quedó dulce.
4	Después de los 30 minutos de agitación inicial, se agitó otros 30 minutos logrando romper la emulsión y obteniéndose la kerosina dulce.
5	Con 30 minutos más de agitación, después de la inicial y con reposo de 24 horas, rompe la emulsión y queda la kerosina dulce.
6	Después de 60 minutos de agitación total y de 24 horas de reposo la kerosina da el Doctor negativo.
7	Con 45 minutos de agitación y 24 horas de reposo se logró obtener una kerosina dulce.
8	El cambio de color al tratar ésta muestra fué muy rápido; con 25 minutos de agitación mecánica y reposo de 16 horas se obtuvo una kerosina dulce y de color muy claro.
9	A ésta muestra se le hizo la reacción Doctor cada 15 minutos y hasta los 105 todavía la dió positiva; con 15 minutos más rompió la emulsión y la kerosina quedó dulce.

- 10 El cambio de color en ésta muestra fué muy rápido; a los 75 minutos de agitación dió el Doctor negativo pero quedó en la kerosina, suspendido un precipitado muy fino; después de tres lavados quedó la kerosina limpia y muy clara.
- 11 Además de los 75 minutos de agitación iniciales, se le dieron otros 30; rompió la emulsión y quedó dulce la kerosina.
- 12 Con 60 minutos de agitación rompió la emulsión perfectamente y dió la reacción Doctor negativa.
- 13 Después de 90 minutos de agitación y de 4 horas de reposo, rompió la emulsión y dió Doctor negativo.
- 14 Con 90 de agitación, necesitó 6 horas de reposo para romper y quedar dulce la kerosina.
- 15 Fueron suficientes 60 minutos de agitación para romper la emulsión y obtener la kerosina dulce.
- 16 Esta muestra al sufrir la agitación, tomó un color café muy oscuro; con 60 minutos rompió la emulsión y dió Doctor negativo.
- 17 A los 60 minutos de agitación rompió la emulsión y quedó dulce la kerosina.
- 18 Con 60 minutos de agitación da el Doctor negativo.
- 19 Con 60 minutos de agitación y 24 horas de reposo no rompió la emulsión y quedó amarga la kerosina.
- 20 Después de 60 minutos de agitación rompe la emulsión y da el Doctor negativo.
- 21 Con 60 minutos de agitación quedó amarga la kerosina; después de 10 minutos más rompe la emulsión y quedó dulce la kerosina.
- 22 Con 90 minutos de agitación, quedó dulce la kerosina.
- 23 Después de 60 minutos de agitación se rompe la emulsión y la kerosina da el Doctor negativo.
- 24 Con 60 minutos de agitación quedó amarga la kerosina; con 30 minutos más y reposo de 16 horas todavía dió el Doctor positivo.

Para corroborar la efectividad del tratamiento con los límites óptimos de cada uno de los reactivos empleados, según los datos obtenidos en las tablas anteriores (I, II, y III), se procedió a determinar el porcentaje de azufre total en las 24 muestras referidas anteriormente, habiéndose obtenido los datos que se expresan en la

TABLA V

Determinación del azufre total según el método A.S.T.M. D-90-34.

Muestra No.	% Azufre	Muestra No.	% Azufre
promedio	0.455	12	0.2640
K. cruda		13	0.4850
1	0.2928	14	0.5261
2	0.2670	15	0.4832
3	0.4120	16	0.3144
4	0.4370	17	0.4200
5	0.5276	18	0.5226
6	0.6235	19	0.3271
7	0.5451	20	0.3840
8	0.2430	21	0.4286
9	0.4189	22	0.2796
10	0.4259	23	0.5263
11	0.2790	24	0.2728

Observando los porcentajes de azufre tabulados, vemos que el contenido de azufre total en las kerosinas tratadas, con relación al por ciento de azufre promediado en la kerosina cruda, a pesar de indicar una disminución, solo en la muestra 12 se obtiene la cantidad mínima en el contenido de azufre total. Es de notarse en la muestra 8 un contenido de azufre total más bajo que el correspondiente a la muestra tomada como límite óptimo de azufre (teniendo en cuenta que los otros reactivos están en cantidad suficiente para efectuar la transformación total de mercaptanos en disulfuros). Las observaciones indican que el tiempo de tratamiento requiere 24 horas de reposo para obtener el producto dulce, y siendo un factor de gran importancia el tiempo, no puede tomarse dicha muestra como óptima.

ya que la muestra 12 a pesar de un contenido total de azufre ligeramente mayor en las mismas condiciones, no requiere más de los 60 minutos de tratamiento efectivo, lo que representa en realidad una mayor eficiencia del tratamiento.

De acuerdo con los resultados de las tablas I, II y III se procedió a efectuar un tratamiento en una kerosina cruda empleando las cantidades óptimas de cada reactivo, en la forma siguiente: a la kerosina se le agregaron al estado sólido los reactivos en las cantidades siguientes: 0.5% de hidróxido de calcio, 0.03% de litargirio, 0.025% de azufre y 25 c.c. de agua; una vez agregados los reactivos se agitó mecánicamente (agitador de aspas) durante 60 minutos al cabo de los cuales se suspendió la agitación rompiéndose inmediatamente la emulsión y separándose dos capas; se tomó una muestra de la capa superior, que es la kerosina, para hacerle la prueba Doctor la que resultó negativa indicando con esto que el producto estaba dulce.

La kerosina endulzada, obtenida por el tratamiento antes mencionado da los siguientes resultados analíticos:

Peso específico a 20/4°C	0.803
Punto de inflamación (copa cerrada)	81.5 °C
Color	Water White
Azufre total	0.29 mgrs.%
Mercaptanos	0.00%
Hidrocarburos Aromáticos	12.00%
Hidrocarburos no saturados	12.00%
Hidrocarburos parafínicos	76.00% (Dif.)
Prueba de quemado (Burning Test).	
 Carbón (mgrs./litr.)	 40.30

Aspecto de la bombilla.—Fluorescencia blanca-azulosa.

DESTILACION

Engler.—Método A.S.T.M. D-86 30.

Punto inicial de ebullición.	187.5 °C
10 % a	207.0 „
20 „ „	212.0 „
30 „ „	216.0 „
40 „ „	219.0 „
50 „ „	221.5 „
60 „ „	223.5 „
70 „ „	226.0 „
80 „ „	229.0 „
90 „ „	232.0 „
Punto final de ebullición.	239.0 „
Recobrado	98.5 c.c.
Resíduo	1.0 c.c.
Pérdida	0.5 c.c.

Por los datos del análisis anterior y de acuerdo con las especificaciones establecidas para las kerosinas, el producto obtenido por el tratamiento con plumbito de calcio sólido (hipotético), es satisfactorio.

Dadas las condiciones de las plantas de tratamiento que operan comunmente con reactivos en solución se trató de encontrar la manera de preparar el reactivo en solución, así como la efectividad del tratamiento en estas condiciones, para lo cual se verificaron las siguientes pruebas. Las dos primeras tentativas se hicieron poniendo en agua hidróxido de calcio y litargirio, en exceso en la primera, y en la segunda las cantidades obtenidas según el cálculo estequiométrico; ambas mezclas recibieron agitación con aire, en caliente, durante dos horas, no habiéndose obtenido ningún resultado satisfactorio. Se efectuó la misma operación en frío, teniendo en consideración que el hidróxido de calcio es más soluble en frío que en caliente; para la preparación de esta tercera muestra, a un litro de agua se le agregaron 2 gramos de hidróxido de calcio (la solubilidad del hidróxido de calcio en frío es de 1.8 gramos por litro) y 15 gramos de litargirio; se sometió a agitación mecánica durante una hora.

A la solución obtenida se le determinaron:

Alcalinidad. 0.5%
Plomo. 0.2%

Por ser la solución anterior la obtenida en las condiciones óptimas, (temperatura, tiempo y agitación), se empleó para efectuar los tratamientos que a continuación se tabulan:

TABLA VI

Muestra No.	Plumbito de Calcio %	Tiempo de agitación mecánica
1	10	180 minutos
2	15	140 "
3	20	120 "
4	40	60 "

Teniendo en cuenta que el factor tiempo es de gran importancia en cualquier tratamiento, en la tabla VI, se tomó como límite óptimo el correspondiente a la muestra número 3 que es de 20% de solución reactivo y que requiere un tiempo de 120 minutos: aún cuando en la muestra número 4 se logró una mejoría de tiempo, se necesitó un porcentaje de solución reactivo que emulsiona fuertemente con la kerosina a tratar, lo que causa posteriormente una pérdida considerable de tiempo para que la emulsión formada, durante el tratamiento por agitación, se rompa: por lo cual no se continuó buscando un límite óptimo en el tiempo real de tratamiento, ya que esto traería consigo un aumento en el volumen de la solución reactivo con los inconvenientes antes mencionados, quedando establecido por lo tanto el porcentaje de reactivo y el tiempo correspondientes a la muestra número 3, como las condiciones de tratamiento más favorables.

Con objeto de comprobar la efectividad del tratamiento tema de ésta tesis, a continuación se exponen tabulados, los resultados analíticos obtenidos en una kerosina cruda y en la misma tratada de acuerdo con los procedimientos que se siguen actualmente en las refineras del país, así como en la tratada con plumbito de calcio en solución.

KEROSINA CRUDA.

Peso específico a 20/4 °C.	0.8025
Punto de inflamación (copa cerrada).	65.5 °C
Color.	1
Azufre total.	0.455 mgrs. %
Mercaptanos.	0.02 %
Hidrocarburos aromáticos.	10.0 %
Hidrocarburos no saturados.	12.0 %
Hidrocarburos parafínicos.	78.0 % (Dif.)
Prueba de quemado (Burning Test).	
Carbón (mgrs/ltr.)	42.34

Aspecto de la bombilla.—Fluorescencia café-azulosa.

DESTILACION.

Engler.—Método A.S.T.M. D-86-30

Punto inicial de ebullición	162.0 °C
10 % a	182.0 „
20 % a	189.0 „
30 % a	195.0 „
40 % a	201.0 „
50 % a	208.0 „
60 % a	215.0 „
70 % a	224.5 „
80 % a	236.5 „
90 % a	252.0 „
Punto final de ebullición	275.0 „
Recobrado	99.0 c.c.
Residuo	1.0 c.c.
Pérdida	0.0 c.c.

KEROSINA TRATADA CON PLUMBITO DE SODIO.

Peso específico á 20/4° C.	0.8053.
Punto de inflamación (copa cerrada)	61.5 °C
Color.	Water White
Azufre total	0.30 mgrs. %
Mercaptanos	0.0 %
Hidrocarburos aromáticos	11.5 %
Hidrocarburos no saturados	10.0 %
Hidrocarburos parafínicos	78.5 % (Dif.)
Prueba de quemado (Burning Test).	
Carbón (mgrs./litr.)	25.58
Aspecto de la bombilla.—Fluorescencia Blanca-Azulosa.	

DESTILACION.

Engler.—Método A.S.T.M. D-86-30.

Punto inicial de ebullición	164.0 °C
10 % a	184.0 „
20 % a	191.0 „
30 % a	198.0 „
40 % a	205.0 „
50 % a	211.0 „
60 % a	219.0 „
70 % a	228.0 „
80 % a	239.0 „
90 % a	256.0 „
Punto final de ebullición	280.0 „
Recobrado	98.0 c.c.
Residuo	1.0 c.c.
Pérdida	1.0 c.c.

KEROSINA TRATADA CON ACIDO SULFURICO.

Peso específico a 20/4 °C.....	0.8013
Punto de inflamación (copa cerrada)	59.5 °C
Color	Water White
Azufre total	0.074 mgrs.%
Mercaptanos	0.0 %
Hidrocarburos aromáticos	13.0 %
Hidrocarburos no saturados	8.0 %
Hidrocarburos parafínicos	79.0 % (Dif.)
Prueba de quemado (Burning Test).	

Carbón (mgrs./ltr.) 11.0

Aspecto de la bombilla.—Fluorescencia Blanca-Azulosa.

DESTILACION.

Engler.—Método A.S.T.M. D-86-30.

Punto inicial de ebullición	162.5 °C
10 % a	180.5 „
20 % a	187.5 „
30 % a	193.0 „
40 % a	199.0 „
50 % a	205.0 „
60 % a	212.0 „
70 % a	220.5 „
80 % a	232.0 „
90 % a	247.5 „
Punto final de ebullición	275.0 „
Recobrado	99.0 c.c.
Residuo	1.0 c.c.
Pérdida	0.0 c.c.

KEROSINA TRATADA CON PLUMBITO DE CALCIO (en solución)

Peso especificado a 20/4 °C	0.8017
Punto de inflamación (copa cerrada)	59.5 °C
Color	Water White
Azufre total	0.27 mgrs.%
Mercaptanos	0.0 %
Hidrocarburos aromáticos	13.0 %
Hidrocarburos no saturados	9.0 %
Hidrocarburos parafínicos	78.0 % (Dif.)
Prueba de quemado (Burning Test).	

Carbón (mgrs./litr.) 40.3

Aspecto de la bombilla.—Flourescencia Blanca-Azulosa.

DESTILACION.

Engler.—Método A. S. T. M. D-86-30.

P. I. de ebullición	160.5 °C
10% a	178.0 „
20% „	185.0 „
30% „	192.0 „
40% „	198.5 „
50% „	205.0 „
60% „	212.0 „
70% „	221.0 „
80% „	232.5 „
90% „	252.0 „
P. F. de ebullición	280.0 „
Recobrado	99.0 c.c.
Residuo	1.0 c.c.
Pérdida	0.0 c.c.

CAPITULO III

CONCLUSIONES

De los resultados analíticos obtenidos en la kerosina tratada con plumbito de Calcio, tanto sólido como en solución y expuestos comparativamente en el curso de esta Tesis, se puede concluir:

1o. Que el tratamiento con Plumbito de Calcio es técnicamente industrial. El producto final obtenido acusa una disminución en mercaptanos y en azufre total que mejora la calidad de la kerosina, obteniéndose un producto con las especificaciones requeridas por el mercado, lo que comprueba la efectividad del proceso y

2o. Que los reactivos empleados son de fácil acceso en el país así como que las cantidades requeridas para obtener un producto "dulce" son en tan pequeña proporción que hacen de este método un proceso industrialmente costeable con las ventajas consiguientes de la facilidad de adquisición de los reactivos y el bajo costo de los mismos.

BIBLIOGRAFIA

Science of Petroleum

The Petroleum of Motor fuel. Preparation and Application

by Nash and Howes.

Petroleum and its Products

by Gruse.

Petroleum Refiner. (Review).

Petroleum News (Review)