

Universidad Nacional Autónoma de México
Escuela Nacional de Ciencias Químicas

Aplicación del Proceso "Unisol"
para el Tratamiento de Gasolina
"Dubbs" producida en la Refinería
"18 de Marzo"

Tesis

que para sustentar su examen profesional
de Químico presenta la alumna

Lidia Concepción Luna Olivares

2043



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Ofrezco este trabajo y con él todas las alegrías y esperanzas que representa, a mis amados padres Sr. Ing. Antonio L. Luna y Sra. Ma. Guadalupe O. de Luna, quienes con su ejemplo y consejos me orientaron y sostuvieron en la lucha, estimulando mi esfuerzo hasta alcanzar la codiciada meta, dándome así la mejor de las herencias: mi profesión.

A mis queridos hermanos, familiares y amigos.

A todos mis maestros profundamente agradecida por sus sabias enseñanzas.

LIDIA CONCEPCIÓN LUNA OLIVARES.

SUMARIO:

CAPITULO I.

GENERALIDADES.

CAPITULO II.

GASOLINA "DUBBS". TRATAMIENTOS EN USO.

PROCESO "UNISOL".

CAPITULO III.

CONTROL DE LABORATORIO.

CAPITULO IV.

CONCLUSIONES.

CAPITULO I.

GENERALIDADES

El objeto de este pequeño estudio es la demostración de la eficacia del Proceso Unisol, en la eliminación de compuestos de azufre de la gasolina obtenida en la Refinería "18 de Marzo", mediante el proceso "Dubbs" de desintegración térmica, cuya patente pertenece a la firma norteamericana "Universal Oil Products Co."

La fuente inicial de que proviene la gasolina, ya sea obtenida por destilación primaria, o por desintegración térmica, es el aceite crudo extraído de los mantos petrolíferos.

La composición exacta del aceite que procede de Poza Rica, Ver. llega a la Refinería, no es posible darla, debido a que son varios los campos de los cuales se extrae, siendo éstos: 1 de Mecatepec, 1 de Petromex y 2 de Poza Rica; pero sí puede darse una composición general del petróleo crudo, tal como sale de los pozos.

Consta éste casi completamente de compuestos de carbono e hidrógeno, estando presentes además, pequeñas cantidades de azufre, oxígeno y nitrógeno, formando compuestos orgánicos.

Los porcentajes de carbono e hidrógeno de los petróleos de todo el mundo, no difieren mucho. El contenido de carbón es de 83 a 87%, y el de hidrógeno, de 11 a 14%.

La cantidad de compuestos de azufre, oxígeno y nitrógeno, es variable; el total fluctúa de casi cero, a 4 o 5% y es considerado indeseable.

También están presentes sales inorgánicas de sodio, calcio, magnesio, etc.

Probablemente son sales solubles en aceite, de los ácidos del petróleo, o sales en solución acuosa, emulsionada en el mismo.

Existen además cuerpos extraños, tales como arcilla, agua, arena, y materias resinosas.

Los compuestos orgánicos del azufre, no pueden ser separados con facilidad; por lo general, es necesario romper la molécula, y extraer el azufre elemental combinándolo con algún metal, como por ejemplo, el cobre o el plomo.

Los petróleos crudos están compuestos en general, de hidrocarburos parafínicos, nafténicos, aromáticos, pequeñas cantidades de olefinas, y generalmente un alto porcentaje de material asfáltico, de peso molecular muy elevado, que es sin duda, un producto de la oxidación parcial de hidrocarburos más sencillos.

Estas series de compuestos pueden estar no solamente en mutua solución, sino en combinaciones de radicales de 2 o más series diferentes. Por ejemplo: una molécula puede estar formada de un núcleo nafténico o aromático, con cadenas laterales pertenecientes a las series parafínicas; o como se supone generalmente, diferentes tipos de núcleos pueden estar agrupados en la misma molécula.

El petróleo crudo, al ser sacado de los pozos, sufre en los mismos campos en Poza Rica, un proceso de estabilización, que consiste en eliminación de parte de los componentes ligeros, como propano, butano, isobutano, ácido sulfídrico, mercaptanos, etc., que aparte de ser perjudiciales, imprimen al aceite una presión de vapor muy grande, a todas luces indeseable en las líneas que lo conducen hasta la refinería de Azcapotzalco.

También se separa parte de la gasolina natural, que más adelante, entre Poza Rica y la Estación de Bombas No. 1, se inyecta en un 12%, una vez que ha quedado libre de propano. Dicha separación se hace calentando el petróleo a 104° C. separándose así parte de los gases, y después hasta 176° C. desprendiéndose casi la totalidad de ellos.

En el mismo campo se elimina el cloruro de sodio que contiene, ya que es fuente de producción de HCl, que provoca corrosión en el equipo. Esta eliminación se hace calentando el petróleo a

93" C., mezclándolo con 10% en volumen de agua caliente, formándose una emulsión, que al cabo de algún tiempo se rompe, separándose dos capas, una de aceite, y la otra de agua, en la cual va disuelt el cloruro de sodio. Este tratamiento se lleva a cabo antes de la estabilización.

Una vez desalificado y estabilizado, es conducido el petróleo, a la Refinería de Azcopotzalco, por el oleoducto.

En esta sufre una destilación primaria, mediante la cual se obtienen gases, gasolina, kerosina, gasoleo y aceite lubricante.

CAPITULO II.

GASOLINA "DUBBS". TRATAMIENTOS EN USO PROCESO "UNISOL"

El gasoleo y el residuo que se obtienen de la destilación primaria, mezclados en determinadas proporciones, sirven de carga a la Planta "Dubbs" de desintegración térmica, con el fin de obtener más gasolina.

Antes de hacer la descripción de dicha planta, y la forma como se efectúa el proceso, explicaremos someramente en qué consiste el fenómeno de desintegración térmica.

TEORIA DE LA DESINTEGRACION TERMICA. ("CRACKING")

La desintegración térmica, es un fenómeno mediante el cual, los hidrocarburos de peso molecular elevado de un aceite, son descompuestos por el calor, en productos de menor peso molecular. Al mismo tiempo, algunas de las moléculas de estos productos, reaccionan entre sí, formando otras de mayor peso molecular que las originales.

Las más estables salen del sistema como gasolina desintegrada, pero las activas se polimerizan formando asfalto y aun coke.

Aunque la gasolina es el producto ligero más común en las plantas de desintegración, se obtienen también todos los aceites intermedios entre la gasolina y el aceite lubricante.

Sin embargo, estos materiales intermedios normalmente no aparecen como productos finales. Dichos materiales, llamados "existencia de recirculación" son conservados en el sistema mientras son descompuestos, recirculándolos en un sistema continuo, u operando una sucesión de lotes a alta presión.

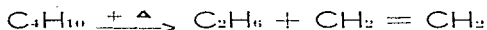
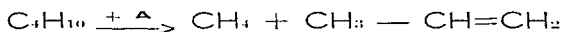
Se verifican 2 tipos generales de reacciones:

1.—Reacciones primarias, en las que moléculas grandes se descomponen en pequeñas.

2.—Reacciones secundarias de polimerización que dan lugar a la formación de materiales pesados.

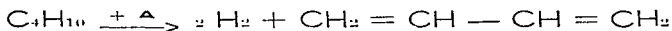
Al mismo tiempo, los productos de la polimerización, pueden descomponerse nuevamente, formando moléculas más pequeñas.

La naturaleza de las reacciones primarias, puede ilustrarse mediante el trabajo experimental de Hurd y Spence de la descomposición del butano normal a 600° C. en él, se establece que la mayor parte de la desintegración se verifica por las siguientes reacciones:



A 600° C. parece que se efectúa el 55% de la primera reacción y 40% de la segunda.

Las reacciones de deshidrogenación a buteno o butadieno, parece que representan menos del 5% del total, y son las siguientes:

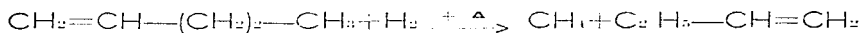
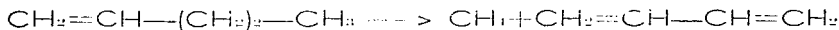


La tendencia a la deshidrogenación, dejando una olefina con el mismo número de átomos de carbono que el hidrocarburo parafínico original, disminuye rápidamente conforme ascienden las series. Es por esto, que no deberá esperarse la producción de grandes cantidades de hidrógeno proveniente de la desintegración del gaseoso.

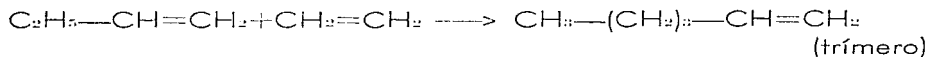
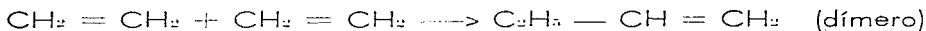
Los hidrocarburos olefínicos generalmente no están presentes en el petróleo crudo, de aquí que la descomposición de ellos,

deberá ser considerada como reacción de descomposición secundaria. Durante ella pueden ocurrir hidrogenación y deshidrogenación, produciéndose diblefinas, parafinas, polímeros, nuevas olefinas, hidrógeno, y probablemente muchos otros productos.

El penteno 1 reacciona en la siguiente forma, para formar diolefinas y parafinas:

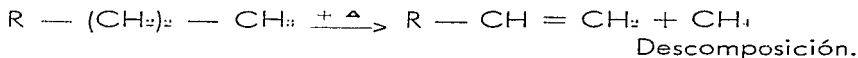


Las reacciones secundarias, mediante las cuales se forman polímeros, pueden ilustrarse como sigue:



$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{R}'-\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow$ alquitranes, aceites, polímeros, etc.

Las reacciones generales de los hidrocarburos parafínicos, pueden resumirse así:



Polimerización: $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{R}'-\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow$
 \longrightarrow alquitranes, aceites, etc.

Los hidrocarburos aromáticos y nafténicos, se producen por las reacciones térmicas de las olefinas, pero el mecanismo de ellas no está bien establecido. Parece ser que la deshidrogenación pro-

gresiva tiene lugar hasta que los compuestos de cadena lineal altamente no saturados resultantes, se unen para formar compuestos cíclicos. Las reacciones secundarias que son posibles, son innumerables, de manera que es difícil la organización de las mismas.

La gasolina a la cual se aplica el método de "endulzamiento" "Unisol" objeto de este trabajo, es obtenida en la Planta "Dubbs" de la Refinería "18 de Marzo", mediante el proceso de desintegración térmica, cuya teoría ha sido ya expuesta.

La carga de la cual se va a partir, consta de el gasoleo y el residuo obtenidos mediante destilación primaria de las Plantas Badger y Braun, más 13% de gasoleo de la Planta Mckee, que es también de destilación primaria.

PROCESO "DUBBS" DE DESINTEGRACION TERMICA

La carga entra a una columna principal de destilación, de donde se toman 2 porciones.

Una de aceite ligero, tomado de la parte media de la columna, y otra de aceite pesado, obtenida del fondo.

Ambos aceites pasan a sus respectivos calentadores; el ligero se calienta a 532°C. bajo una presión que en la entrada es de 37 Kgs/cm² y en la salida, de 17.5 Kgs/cm²; el pesado alcanza una temperatura de 488°C., entrando a una presión de 29 Kgs/cm², y saliendo a otra de 17.5 Kgs/cm².

De esta manera adquieren el calor necesario para la desintegración. Los calentadores son de tipo celular y tienen los quemadores en el techo, en lugar de tenerlos en la base, como es convencional; el del aceite pesado consta de 5 celdas, y el del ligero, de 4. Con este tipo de calentadores se prolonga el tiempo durante el cual trabaja la planta, sin necesidad de suspender la operación para hacer limpieza y revisión.

Se ha procurado que la desintegración en los calentadores, sea la mínima posible, verificándose la mayor parte, en una cámara de reacción, que es el sitio a donde pasan los aceites ligero y pesado al salir de sus respectivos calentadores.

Dicha cámara es un gran recipiente cilíndrico de 15.24 mts.

de alto, por 2.44 mts. de diámetro, que opera a una presión de 17.5 Kgs./cm².

La mezcla de aceites entra en ella por la parte superior, a 499° C. permaneciendo allí el tiempo indispensable para que se verifiquen las reacciones de desintegración, saliendo por la base a una temperatura de 477° C., pasando por medio de una válvula reductora de presión, a la cámara de destilación primaria, que opera a una presión de 9.1 Kgs./cm² y a la cual entra la carga a una temperatura menor, o sea a 471° C. Aquí se destilan los productos ligeros por la parte superior, saliendo a 427° C. y en la parte inferior se recoge el residuo a 438° C., el cual pasa a una segunda cámara de destilación, en donde, sometido a una presión de 2.1 Kgs./cm², se le extraen los últimos restos de productos ligeros, enviándolos a sus líneas respectivas. El residuo, libre de ellos, es enfriado y enviado a los tanques de almacenamiento de aceite combustible.

Los productos ligeros, a elevada temperatura, pasan de la cámara de destilación, a la base de la columna principal de destilación, donde se separan varios productos: aceite pesado en la base, aceite ligero en la parte media, y gasolina y gases en la parte superior. Esta columna es un recipiente de grandes dimensiones: 24 mts. de alto por 3.5 mts. de diámetro, que opera a una presión de 8.75 Kgs./cm² y a una temperatura de 393° C. en la base y 199° C. en la parte superior. La presión de operación es necesaria para la obtención máxima de gases.

Los aceites pesado y ligero pasan a sus calentadores respectivos, y la gasolina y los gases, a un condensador primario, del que se obtiene reflujo para el control de temperatura del domo de la torre constituyendo un volumen circulante. Pasan después a un separador de gas y líquido.

El primero pasa a una columna de absorción que impide la pérdida de constituyentes valiosos, y la gasolina, a una columna depropanizadora, en donde se eliminan por destilación, el propeño y propileno y gases más ligeros. De ahí pasa a una torre debutanizadora, donde destilan el buteno e isobuteno. En el fondo de esta columna queda la gasolina.

La planta "Dubbs" opera por ciclos, y periódicamente se para con objeto de eliminar carbón que se acumula en los tubos de

los calentadores y en algunas partes del equipo, y hacer revisión general.

PROCEDIMIENTOS EN USO PARA ENDULZAMIENTO DE GASOLINA DUBBS

La gasolina así obtenida, contiene compuestos de azufre tales como mercaptanos, sulfuros, y aún azufre elemental, que la hacen corrosiva y le imparten muy mal olor; existen varios métodos para eliminarlos, siendo los más importantes los que usan los siguientes reactivos:

- 1.—Solución acuosa de sosa cáustica.
- 2.—Solución "doctor", compuesta de solución alcalina de litargirio.
- 3.—Solución alcohólica de algún hidróxido alcalino. En el caso del procedimiento "Unisol", se trata de alcohol metílico y NaOH .

TRATAMIENTO CON NaOH .

En éste se usa una solución de NaOH , aproximadamente al 20%, la cual se agita con la gasolina durante un tiempo determinado, eliminándose de esta manera, el H_2S y algunos de los mercaptanos de peso molecular más bajo.

En algunas ocasiones se forman emulsiones molestas, difíciles de romper, con las consecuentes pérdidas de gasolina y reactivo.

Si existen en la gasolina, H_2S y una pequeña cantidad de azufre elemental, se pueden eliminar éstos, tratando la gasolina en caliente con una cantidad muy pequeña de solución concentrada de NaOH . El Na_2S formado absorberá el azufre elemental, formando polisulfuro, quitándole a la gasolina el poder corrosivo.

Kimball asegura que los mercaptanos son removidos poniendo en contacto, vapores de gasolina con una solución concentrada de NaOH calentada arriba de la temperatura de condensación de los vapores de gasolina, pero abajo del punto de ebullición de la solución alcalina.

Sin embargo, la eficacia de esta modificación es dudosa.

TRATAMIENTO CON SOLUCION "DOCTOR".

Por muchos años se ha tenido la práctica de tratar ciertos destilados de petróleo, tales como gasolina y kerosina, con una cantidad bien definida de azufre, y una solución acuosa de sosa y óxido de plomo (litargirio), llamada solución "Doctor", para eliminar mercaptanos y H_2S .

Al tratar la gasolina con dicha solución y azufre, se efectúa una reacción química entre el plumbito existente en ella, y los mercaptanos convirtiéndose éstos en disulfuros dialquílicos y sin duda en algunos trisulfuros, y el azufre, principalmente en sulfuros, polisulfuros y tiosulfato de sodio.

El H_2S se combina con el plumbito de sodio existente en la solución "doctor", para formar sulfuro de plomo, pero generalmente es eliminado más económicamente del destilado, lavando con solución acuosa de $NaOH$.

Existe dificultad en la adición de cantidades apropiadas de azufre elemental; si se agrega demasiado, el exceso que permanece en la gasolina, a menos que se reduzca aproximadamente a 10 p.p.m., puede hacerla corrosiva.

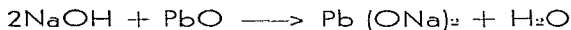
Los mercaptanos no son corrosivos ni al cobre ni al mercurio metálico, a menos que también esté presente azufre elemental; y contrariamente a la opinión general, el azufre elemental, en cantidades tan grandes como 150 mgs./lt. de gasolina, no corroe al cobre aún a 50° C. durante 3 horas, excepto el caso en que haya mercaptanos, o que la solución gasolina-azufre, haya sido expuesta a la acción de los rayos directos del sol, o la luz ultravioleta, durante un tiempo que varía de 5 a 40 minutos. Bajo cualquiera de estas condiciones, una cantidad tan pequeña como 10 a 15 mgs./lt. de azufre, es corrosiva al cobre.

El azufre elemental, bajo todas condiciones, reacciona con el mercurio metálico.

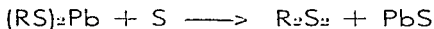
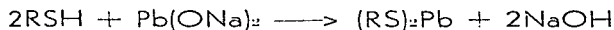
Sin embargo, como los mercaptanos de bajo peso molecular tienen olores muy desagradables, y el azufre elemental, es probable que sea expuesto a condiciones que lo hagan corrosivo, o hagan que el destilado sea de color inestable, las refinerías modernas de gasolina, encuentran práctico eliminar de sus productos, los mercaptanos y el azufre elemental.

En general, el contenido total de azufre, no es reducido por este tratamiento, salvo que esté seguido de la redestilación del producto tratado, y aún así la reducción es pequeña.

La reacción de formación del plumbito de sodio existente en la solución "doctor", es la siguiente:



y la que se verifica entre los mercaptanos, el plumbito de sodio y el azufre, es aproximadamente la siguiente:



Estas reacciones indican, que a menos que el azufre elemental que toma parte en la reacción, esté ya presente en la gasolina, el contenido de azufre de la misma, no es reducido por el tratamiento "doctor".

Además muestran que el azufre libre, como tal, puede ser eliminado por medio de los mercaptanos y solución de plumbito.

Estas ecuaciones no siempre representan todas las que se verifican en el tratamiento. De acuerdo con ellas, sólo el PbS se precipita, mientras que en realidad el precipitado puede contener una cantidad comparativamente pequeña de PbS. Además de mercapturos neutros, se forman mercapturos básicos. Si no se agrega suficiente azufre, la gasolina comunmente tendrá color café, debido a la formación de productos intermedios, como por ejemplo, mercapturos de plomo, y algo de PbS parcialmente soluble, o mantenido en estado coloidal en la gasolina; esto se evita, agregando más azufre.

Bajo la influencia de la luz y el calor, el azufre libre en la gasolina, no solamente la hace corrosiva, sino que causa una reversión en el color, y formación de gomas.

PROCEDIMIENTO "UNISOL" PARA ENDULZAMIENTO DE DESTILADOS DE PETROLEO

Por este procedimiento se remueven esencialmente, y de modo cuantitativo, todos los mercaptanos de los productos ligeros del petróleo, obtenidos ya sea por destilación primaria, o por desintegración térmica. En este trabajo, su aplicación se hace en la gasolina obtenida mediante el proceso "Dubbs".

Consiste en tratar el producto con una solución concentrada de NaOH que contiene un determinado porcentaje de alcohol metílico. Mediante este procedimiento, la eliminación de los mercaptanos resulta completa. La susceptibilidad de la gasolina al tetraetil plomo que se le agrega para mejorar el índice de octano, aumenta como consecuencia de dicha eliminación, pues los compuestos de azufre, no sólo reducen el índice de octano del combustible no tratado con tetraetil plomo, sino que lo hacen menos susceptible al mejoramiento del citado índice con dicha adición.

Este método supera al tratamiento "Doctor", pues reduce el contenido total de azufre casi completamente, mientras que este último no lo reduce. Así mismo, evita el problema de la retención del azufre, que bajo cualquiera de sus formas, disminuye la eficacia de los inhibidores que son substancias que impiden la formación de gomas, y que se emplean para estabilizar las gasolinas en las presentes prácticas de refinación.

Otra ventaja de este procedimiento radica en que el disolvente empleado, el metanol, es más volátil que la solución cáustica con que se le mezcla, por lo que se le recobra substancialmente intacto durante cada una de las reacciones del tratamiento. En consecuencia, el metanol puede añadirse de nuevo a la solución regenerada para volverlo a usar, sin pérdida apreciable.

La solución cáustica viene gradualmente contaminándose por la retención de los sulfuros, las sales de los ácidos grasos, fenoles, ácidos nafténicos, etc., todos los cuales, excepto los fenoles, reducen la eficacia extractiva del reactivo. Esta solución contaminada, se descarta, al cabo de cierto tiempo de uso, sin pérdida alguna de metanol, el cual se recupera por destilación antes de haber descartado la solución cáustica.

La aplicación de este procedimiento requiere el empleo de un tambor para el lavado previo con sosa cáustica, una torre de contacto, un recalentador, una columna de recuperación del metanol, un separador de los mercaptanos, y las diversas bombas de provisión de solución de NaOH y metanol, fresca y usada, provisión de gasolina tratada y sin tratar, y de otro equipo auxiliar y accesorio.

APLICACION DEL PROCEDIMIENTO.

El proceso empieza con un lavado previo de la gasolina para eliminarle el H₂S que pueda contener, y los ácidos alifáticos, con una solución de NaOH diluída. El lavado cáustico en muchas gasolinas, produce un aumento en la susceptibilidad al plomo, pero generalmente este lavado endulzará sólo parcialmente la gasolina, y una proporción considerable de mercaptanos, probablemente los de punto de ebullición alto, y los que tienen cadenas laterales, permanecen en el aceite.

Estos mercaptanos evitan una posible mejoría en la susceptibilidad al plomo, y necesitan un tratamiento posterior para obtenerse un producto mejor.

En seguida se pone en contacto la gasolina, con solución concentrada acuosa de NaOH y metanol en la cual el volumen de sosa es generalmente 2.5 veces el de metanol empleado.

La solución de NaOH se introduce en una columna de burbujeo en una torre empacada, a una temperatura de 39° C. y a una presión de 5.3 a 7 Kgs./cm.².

La gasolina cruda entra a la torre cerca de la base, y asciende hasta salir por el domo. Para reducir al mínimo las pérdidas de metanol, éste se introduce en un punto a la mitad aproximadamente de la torre.

La solución de NaOH que entra por la parte alta, se pone en contacto con la gasolina, y remueve de ésta al metanol, ya que el alcohol se disuelve muy fácilmente en esa solución. De este modo, la pérdida de alcohol en la gasolina, se reduce al mínimo, pues el contenido alcohólico de la misma, no suele pasar de alrededor de 0.004% de alcohol en peso.

Prácticamente toda la remoción de mercaptanos se verifica en la parte media de la torre, abajo de la entrada del alcohol.

La solución de reactivo contaminada, se lleva desde el fondo de la torre de contacto a la columna purificadora. En el fondo de la columna, se introduce vapor sobrecalentado a 148.8° C o más normalmente. Mediante esta operación se remueven de la sosa, los mercaptanos disueltos, esencialmente no alterados y el metanol. La sosa libre de mercaptanos y metanol, se devuelve a la torre de contacto o se la almacena para reincorporarla al proceso cuando convenga, con lo que éste se convierte en continuo.

Los vapores de metanol y mercaptanos se condensan y recogen en un acumulador. Se añade determinada cantidad de agua para obtener una solución acuosa de metanol de la concentración requerida; los mercaptanos insolubles, quedan separados, por consiguiente, como capa superior en este sistema de 2 fases. Las dos capas se separan mecánicamente. La solución acuosa de metanol, pasa del separador, a una pequeña columna fraccionadora, donde el alcohol es llevado hacia arriba y es regresado a la columna de extracción.

Un aspecto importante del proceso, es el gran poder absorbente de la solución de NaOH que contiene metanol. Debido a esto, es suficiente una velocidad de circulación baja, de la solución reactivo, para la extracción efectiva de los mercaptanos.

PERDIDAS EN LA REACCION.

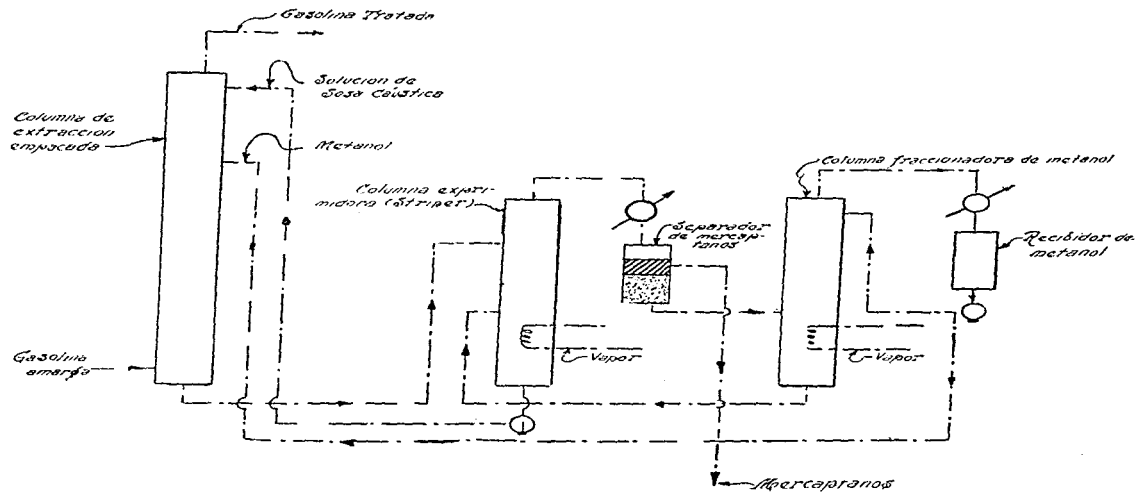
Una de las pérdidas que existen, es debida a la reacción de la sosa con el fenol y los ácidos nafténicos. Los compuestos que se forman, o sea los fenolatos y naftenatos de sodio, no se regeneran apreciablemente con el proceso de calentamiento mediante el cual se eliminan los mercaptanos. Por esta razón dichos compuestos aumentan, hasta alcanzar un grado de concentración tal, que hace inútil la solución, la cual tiene que ser descartada y substituída por una nueva. Esta pérdida, sin embargo, varía con las cantidades de fenoles y ácidos nafténicos presentes en la gasolina cruda, y no constituye comunmente un factor económico estimable.

Aunque no es aconsejable remover los fenoles de la gasolina cuando están presentes en baja concentración, sí es deseable algu-

na remoción de ellos, cuando están presentes en cantidades grandes, en interés tanto de la eliminación de gomas, como del mejoramiento en la estabilidad durante el almacenamiento.

La capacidad circulatoria varía del 2 al 4% o más, de la gasolina tratada, según la cantidad de azufre mercaptánico de la gasolina, y la concentración de NaOH libre de la solución reactivo. La baja capacidad circulatoria, permite disminuir el consumo de vapor, y reduce los costos de aplicación del procedimiento.

— ESQUEMA de una Unidad de Tratamiento "UNISOL" —



CAPITULO III

CONTROL DE LABORATORIO.

Como se dijo anteriormente, la gasolina sin tratar, contiene un elevado porcentaje de azufre mercaptánico, el cual fué eliminado experimentalmente con el proceso "Unisol"; con este fin, se hicieron varios ensayos, teniendo en cuenta diversas proporciones en los componentes del reactivo, porcentaje de éste sobre la muestra problema y tiempos de contacto entre la gasolina y el reactivo, mediante agitación.

Se preparó el reactivo en 4 distintas proporciones:

1a:	11%	H ₂ O	16%	NaOH	73%	CH ₃ :OH
2a:	20%	..	3%	..	77%	..
3a:	15%	..	5%	..	80%	..
4a:	11%	..	12%	..	77%	..

Cada una de estas soluciones se mezcló con la gasolina en las relaciones de 5, 10 y 15% en volumen, y se le sujetó a una agitación mecánica durante 5, 10, 15 y 20 minutos sucesivamente.

Al final de la operación, se dejó reposar para que se separara la gasolina en la parte superior, y el reactivo en la inferior. Eliminando éste con un embudo de separación, quedó la gasolina en condiciones de podersele determinar el contenido de azufre mercaptánico presente, y por diferencia, el eliminado con el tratamiento.

DETERMINACION DE AZUFRE MERCAPTANICO:

En un matraz Erlenmayer de 250 c.c. con tapón esmerilado, se pusieron 50 c.c. de muestra. Se agregó una cantidad de solución valorada 0.05 Normal de AgNO_3 tal, que quedara en exceso al reaccionar con los mercaptanos contenidos en la gasolina, y precipitar el mercapturo de plata. (Para la gasolina "cruda" o sea antes del tratamiento, son suficientes 20 c.c. de Nitrato de plata, cantidad que va disminuyendo conforme va siendo mejor el tratamiento). Se agitó durante 5 minutos para asegurar una reacción completa, y se agregaron 10 c.c. de alcohol etílico para romper la emulsión que se forma, y 2 c.c. de una solución fuertemente nítrica de alumbre amónico férrico (sulfato de aluminio y fierro) como indicador. El exceso de AgNO_3 se retituló con solución valorada 0.05 Normal de NH_4SCN hasta aparición de un color rojo profundo.

El cálculo del azufre mercaptánico se hizo con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ S. Merc.} = \frac{(\text{c.c. AgNO}_3 \times \text{N.} - \text{c.c. NH}_4\text{SCN} \times \text{N.}) \times 0.032 \times 100}{50 \times \text{D}}$$

en la que:

N = Normalidad de las soluciones

D = Densidad de la gasolina

La tabla No. 1 contiene los datos obtenidos en los análisis efectuados; en ella se puede apreciar que el contenido más bajo de azufre mercaptánico fué de 0.00024 %, operando con un reactivo de 11% de H_2O 16% de NaHO y 73% de CH_3OH , estando éste en la relación de 15% en volumen con respecto a la gasolina, y con tiempo máximo de agitación de 5 minutos.

TABLA No. I

Muestra No. (250 c.c.)	Conc. H ₂ O	de la NaOH	mezcla CH ₂ OH	% de la mezcla sobre gasolina (en volumen)	Tiempo de agitación	% de azufre mercaptánico
						0.04868
Gasolina cruda						
1	11%	16%	73%	5	5 min.	0.00495
2	"	"	"	"	10 "	0.00454
3	"	"	"	"	15 "	0.00355
4	"	"	"	"	20 "	0.00355
5	"	"	"	10	5 "	0.00249
6	"	"	"	"	10 "	0.00181
7	"	"	"	"	15 "	0.00090
8	"	"	"	"	20 "	0.00046
9	"	"	"	15	5 "	0.00024
10	"	"	"	"	10 "	0.00024
11	"	"	"	"	15 "	0.00024
12	"	"	"	"	20 "	0.00024
13	20%	3%	77%	5	5 "	0.00962
14	"	"	"	"	10 "	0.00724
15	"	"	"	"	15 "	0.00618
16	"	"	"	"	20 "	0.00591
17	"	"	"	10	5 "	0.00221
18	"	"	"	"	10 "	0.00194
19	"	"	"	"	15 "	0.00194
20	"	"	"	"	20 "	0.00194
21	"	"	"	15	5 "	0.00194
22	"	"	"	"	10 "	0.00194
23	"	"	"	"	15 "	0.00183
24	"	"	"	"	20 "	0.00178

Muestra No. (250 c.c.)	Conc. H ₂ O	de la NaOH	mezcla CH ₃ OH	% de la mezcla sobre gasolina (en volumen)	Tiempo de agitación	% de azufre mercaptánico
25	15%	5%	80%	5	5 min.	0.00068
26	"	"	"	"	10 "	0.00068
27	"	"	"	"	15 "	0.00068
28	"	"	"	"	20 "	0.00068
29	"	"	"	10	5 "	0.00068
30	"	"	"	"	10 "	0.00068
31	"	"	"	"	15 "	0.00068
32	"	"	"	"	20 "	0.00068
33	"	"	"	15	5 "	0.00395
34	"	"	"	"	10 "	0.00374
35	"	"	"	"	15 "	0.00353
36	"	"	"	"	20 "	0.00353
37	11%	12%	77%	5	5 "	0.00100
38	"	"	"	"	10 "	0.00059
39	"	"	"	"	15 "	0.00059
40	"	"	"	"	20 "	0.00059
41	"	"	"	10	5 "	0.00059
42	"	"	"	"	10 "	0.00038
43	"	"	"	"	15 "	0.00038
44	"	"	"	"	20 "	0.00038
45	"	"	"	15	5 "	0.00038
46	"	"	"	"	10 "	0.00038
47	"	"	"	"	15 "	0.00038
48	"	"	"	"	20 "	0.00038

Posteriormente se hicieron tratamientos de gasolina "cruda" de la misma que se utilizó para el tratamiento "Unisol", con solución de NaOH al 20 % y con solución "Doctor", con objeto de ver hasta qué grado reducen los mercaptanos, y comparar resultados.

La solución de sosa se usó al 20% por ser esta concentración la que se usa en la práctica de Refinería.

Se hicieron pruebas con el 10, 15, 20 y 25% en volumen sobre la muestra, habiéndose alcanzado el resultado óptimo de... 0.01054% de S. Merc. cuando se usó 25% de reactivo, según puede apreciarse en la tabla número 2.

TABLA No. 2

Gasolina "Dubbs" tratada con NaOH al 20%.

Gasolina	% de sosa sobre muestra (en vol.)	% S. Merc.
Cruda		0.04868
a	10	0.01945
b	15	0.01440
c	20	0.01269
d	25	0.01054

Con la Solución "Doctor", de la cual más adelante se da la composición, se hicieron tratamientos en gasolina que contenía 0.04868% de S. Merc. empleando el reactivo en proporciones de 5, 10, 15, 20 y 25 % en volumen sobre la muestra; se agitó la gasolina con el reactivo durante 10 minutos y se agregó azufre en polvo, en cantidad tal, que se rompiera la emulsión que se había formado.

En la tabla No. 3 aparecen los resultados obtenidos con este tratamiento, y en ella se observa que el contenido más bajo de S. Merc. a que se pudo llegar fué de 0.00273 %, usando 15% del reactivo y 0.6 g. de flor de azufre.

TABLA No. 3

Gasolina "Dubbs" tratada con solución "Doctor"

Gasolina	% Sol Doctor sobre muestra (en vol)	gs. S.	% S. Merc.
Cruda			0.04868
a	5	0.85	0.00564
b	10	1.15	0.00449
c	15	0.6	0.00273
d	20	0.4	0.00336
e	25	0.7	0.00286

Composición y preparación de la solución Doctor.

Disolver 125 g. de NaOH en 1 lt. de agua destilada, agregar 60 g. de litargirio (óxido de plomo) y agitar mecánicamente durante 2 horas; dejar asentar, decantar la solución clara y filtrar en la na de vidrio.

La gasolina, para poder salir al mercado, debe satisfacer ciertos requisitos que garanticen su efectividad en el trabajo, entre ellos la ausencia de substancias que puedan causar deterioros en los motores en que se use.

Para comprobar lo anterior se le somete a distintas pruebas físicas y químicas, siendo las más importantes las siguientes:

Destilación Engler, en que se toman en cuenta las temperaturas inicial y final de ebullición, y aquellas a las cuales destilan el 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 y 90%. Esta prueba tiene por objeto determinar si el corte en la destilación estuvo bien hecho, es decir, si no tiene demasiados productos ligeros volátiles a bajas temperaturas, lo que haría a la gasolina poco estable, y además, si no contiene en proporción apreciable, productos de la fracción siguiente, es decir, kerosina.

Peso específico, que va relacionado con la destilación y permite apreciar en términos generales, la calidad del producto.

Índice de Octano, que califica la mayor o menor efectividad de la gasolina como carburante, y que se estima por el comportamiento de aquella en un motor standard de acuerdo con la A.S.T.M.,

en comparación de combustibles tipo (mezclas de iso-octano y heptano normal), usados como combustibles de referencia. Mientras mayor sea el índice de octano será mayor la calidad de la gasolina, la cual se puede mejorar por adición de Tetraetil Plomo (T.E.L.).

Para este trabajo experimental, se determinó el índice de octano en la gasolina "cruda" y en las gasolinas tratadas con NaOH, solución Doctor, y reactivo Unisol, sin Tetraetil Plomo, y con 1 y 3 c.c. de TEL por galón, obteniéndose los resultados que aparecen en la tabla No. 4.

Reacción. Esta se determina en el residuo de la destilación Engler y debe ser neutra al anaranjado de metilo, para evitar corrosión. Como todos los tratamientos se hicieron con reactivos que contenían sosa, hubo necesidad de lavar posteriormente las muestras tratadas, hasta que dieran reacción neutra con fenoltaleína.

Prueba "Doctor", que tiene por objeto denotar la presencia o ausencia de H_2S y mercaptanos, y que consiste en agitar durante un minuto en una probeta graduada, con tapón esmerilado, 2 volúmenes de gasolina, con 1 volumen de solución doctor, agregar después aproximadamente 0.05 g. de azufre en polvo, volver a agitar fuertemente, y esperar a que separen la gasolina y la solución en 2 capas; en la superficie de separación de ambas, queda el azufre. Si éste conserva su color original (amarillo claro) es indicio de ausencia de ácido sulfhídrico y mercaptanos en cantidad apreciable, y se dice que la prueba doctor es negativa, y por ende, la gasolina es "dulce".

Si el azufre cambia de color, es decir, pasa a rojizo o café, debido a la formación de PbS , denota la existencia de H_2S o mercaptanos, siendo la prueba "positiva" y la gasolina "amarga".

Corrosión. Esta prueba indica la presencia de azufre, ya sea elemental o combinado, el cual es corrosivo, y consiste en someter una laminilla de cobre de 7.35 cm. de largo por 1.2 cm. de ancho, perfectamente pulida con esmeril, a la acción de la gasolina, a 50° C. durante 3 horas. Si al terminar la prueba, la lámina está como en un principio, ello es señal de la ausencia de azufre y la gasolina no es corrosiva, diciéndose que la prueba de corrosión "pasa". Si la lámina de cobre muestra manchas oscuras, es señal de que la gasolina es corrosiva y la prueba "no pasa".

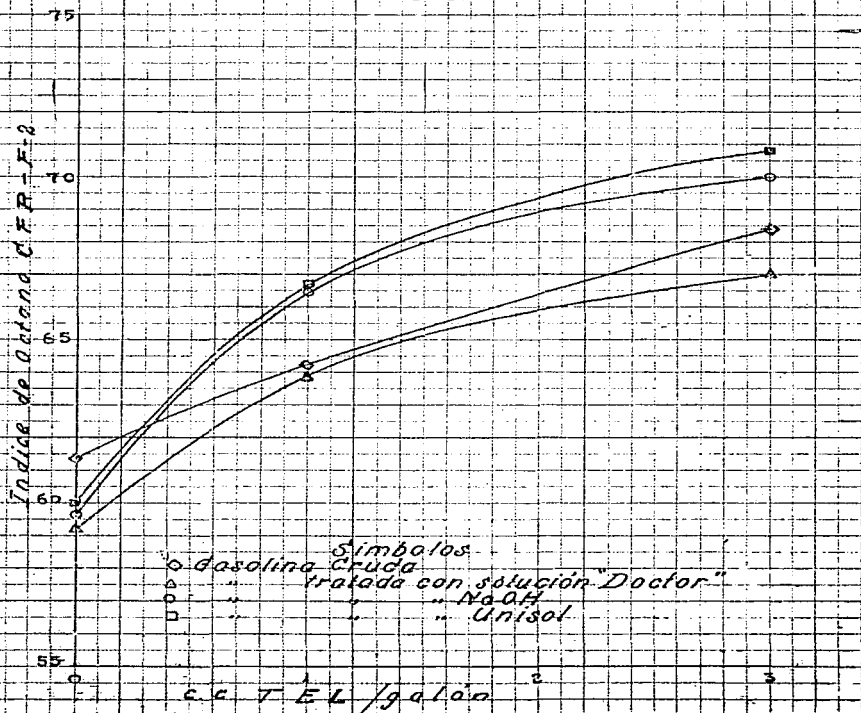
Presión de vapor. Esta prueba es importante, pues cuando el valor de ella excede de ciertos límites (9 lbs/pulg² para las gasolinas de México), la gasolina puede gasificarse en el carburador, ocasionando el fenómeno que en los textos ingleses y americanos se llama "vapor lock", y que consiste en que los vapores de la gasolina en el carburador, ejercen presión en el tubo de alimentación que viene del tanque de la gasolina, impidiendo que ésta fluya normalmente hacia el carburador, originando por ésto que el motor cese de trabajar.

Los resultados de dichas pruebas constan en la tabla No. 4 y son comparables entre sí por haber sido determinadas en las mismas condiciones de trabajo.

TABLA No. 4

	Gasolina cruda	Trat. con Sosa	Trat. con Doctor	Trat. con Unisol
T.I.E.	48° C	42° C	43° C	45° C
10% dest. α	66	66	65	68
20% "	76	77.5	77.5	79
30% "	87.5	90	88.5	91
40% "	101	104	104	104
50% "	115	119	118.5	118
60% "	130	134	133	132
70% "	145	149	148	142
80% "	161	166	163.5	159
90% "	179	182	181	178
T.F.E.	203	210	198	205
Recuperado	98%	98.5%	98%	98%
Residuo	1%	1%	1%	1%
Pérdida	1%	0.5%	1%	1%
Peso específico	0.747	0.748	0.751	0.748
Reacción	Neutra	Neutra	Neutra	Neutra
"Doctor"	Positivo	Positivo	Negativo	Negativo
Indice de Octano	61.4	59.7	59.2	60.0
Índice de Octano { sin TEL 1 c.c. TEL/gln 3 c.c.	64.2	66.6	64.0	66.8
	68.4	70.0	67.0	70.8
% S. merc.	0.04868	0.01054	0.00273	0.00024
Corrosión	no pasa	pasa	no pasa	pasa

GRAFICA de la Susceptibilidad al Plomo
de la Gasolina Dubbs"
cruda y tratada con diferentes
procesos.



CAPITULO IV.

CONCLUSIONES

De los datos obtenidos experimentalmente, se deduce la eficacia del tratamiento "UNISOL", ya que con él se obtienen las siguientes ventajas que no se tienen con los otros dos tratamientos:

1a.: El contenido de mercaptanos es reducido casi completamente, quitándole a la gasolina el mal olor y el poder corrosivo.

2a.: La susceptibilidad al Tetraetil Plomo aumenta, ahorrándose por consiguiente una considerable cantidad de TEL.

BIBLIOGRAFIA

Chemical Refining of Petroleum.---KALICHEVSKY.

Petroleum Refinery Engineering.---NELSON.

The Chemistry of Petroleum Derivatives.---ELLIS.

Standards of Petroleum products and Lubricants.---AMERICAN SOCIETY
FOR TESTING MATERIALS.

Petroleum Production Engineering.---UREN.

Laboratory Test Methods for Petroleum and its Products.---UNIVERSAL
OIL PRODUCTS CO.

Handbook of the Petroleum Industry.---DAVID T. DAY.

Gasoline and Other Motor Fuels.---ELLIS-MEIGS.

Petroleum Refining.---ANDREW CAMPBELL.

Petróleo Interamericano (Revista) Enero de 1947.

Nueva Refinería "18 de Marzo".---PETROLEOS MEXICANOS.