

UNIVERSIDAD
NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO.
FACULTAD DE CIENCIAS E INDUSTRIAS QUIMICAS

—o—



QUIMICA

ACRITES LUBRICANTES DERIVADOS DEL PETROLEO CRUDO DE
"EL LAGO". VENEZUELA.

T E S I S

que presenta:

GUANSHINO ENRIQUEZ G.

para su examen
final de la ca
rera de:
Químico Petrolero

1484



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.

En el transcurso de la práctica profesional que tuve la oportunidad de efectuar en parte de los años de 1929-30 en la Refinería de la Huasteca Petroleum Co., se le presentó a la Cia. por primera vez el problema de obtener aceites lubricantes, ya que hasta entonces su planta se reducía a una instalación para la destilación primaria del petróleo o "Topping Plant". Se levantaron las instalaciones necesarias para ese fin, después de efectuar la experimentación suficiente en el laboratorio sobre la materia prima que se trataría, habiendo decidido la Cia. adoptar como tal el crudo de "El Lago" de Venezuela.

Esto fué una oportunidad espléndida para mí, ya que se resolvió desde sus bases un problema tan interesante en el que tuve ingerencia directa.

En el presente trabajo quiero mostrar la forma en que fue resuelto ese problema, enseñando como se abordaron los diversos factores que en él intervinieron.

Por lo expuesto, no es de extrañar el título de esta Tesis, que hubiera yo deseado presentar sobre un aceite de nuestro País y no sobre uno extranjero. Sin embargo, las condiciones apuntadas creo que me disculpan, así como la consideración de que lo que pretendo principalmente es mostrar como fue resuelto un problema práctico en la Industria que facilmente puede hacerse extensivo en casos análogos.

Dado el carácter práctico que pretendo imprimir a estos renglones, que como digo, son mas bien una relación de la práctica que efectuó en la Refinería, todos los datos experimentales los reporte en la forma usual en la industria, v.g.: densidad B \acute{e} . A.P.I., viscosidad en segundos, temperatura en grados Fahrenheit, etc., pues considero que en esa forma son de mayor utilidad inmediata.

Acompaño mi trabajo con una colección de muestras de aceites que separé expreso de las diversas operaciones y experiencias que se realizaron, muestras que iré mencionando y cuya lista incluyo al final. Esta colección la cedo al museo Tecnológico de nuestra Facultad pues quizá puedan ser de alguna utilidad.

D I S T R I B U C I O N

PRIMERA PARTE

MATERIA PRIMA. TIPOS DE ACEITE QUE SE PRETENDEN OBTENER.

- A.- Petróleos crudos de Venezuela. Características del crudo de "El lago".
- B.- Aceites lubricantes minerales. Composición. Principales tipos comerciales. Aceites escogidos para su obtención a partir del crudo de "El lago", Venezuela.

SEGUNDA PARTE

DESTILACION.

Nociones de Destilación. Sistemas y aparatos empleados. Destilación fraccionada continua. Destilación con vapor. Práctica de la Destilación. Obtención de las fracciones lubricantes del crudo de "El lago" para lograr los lubricantes escogidos.

TERCERA PARTE

Refinación de los aceites obtenidos por destilación.

- A.- Tratamiento con ácido Sulfúrico. Factores que intervienen. Proceso de la refinación.
- B.- Inestabilidad de los aceites y acción solar sobre ellos.
- C.- Purificación con materiales adsorbentes. Adsorción. Métodos. Proceso de la refinación por contacto.
- D.- Aceites finales. Diagrama de todo el proceso efectuado.

Lista de las muestras que se anexan.

P R I M E R P A R T E .

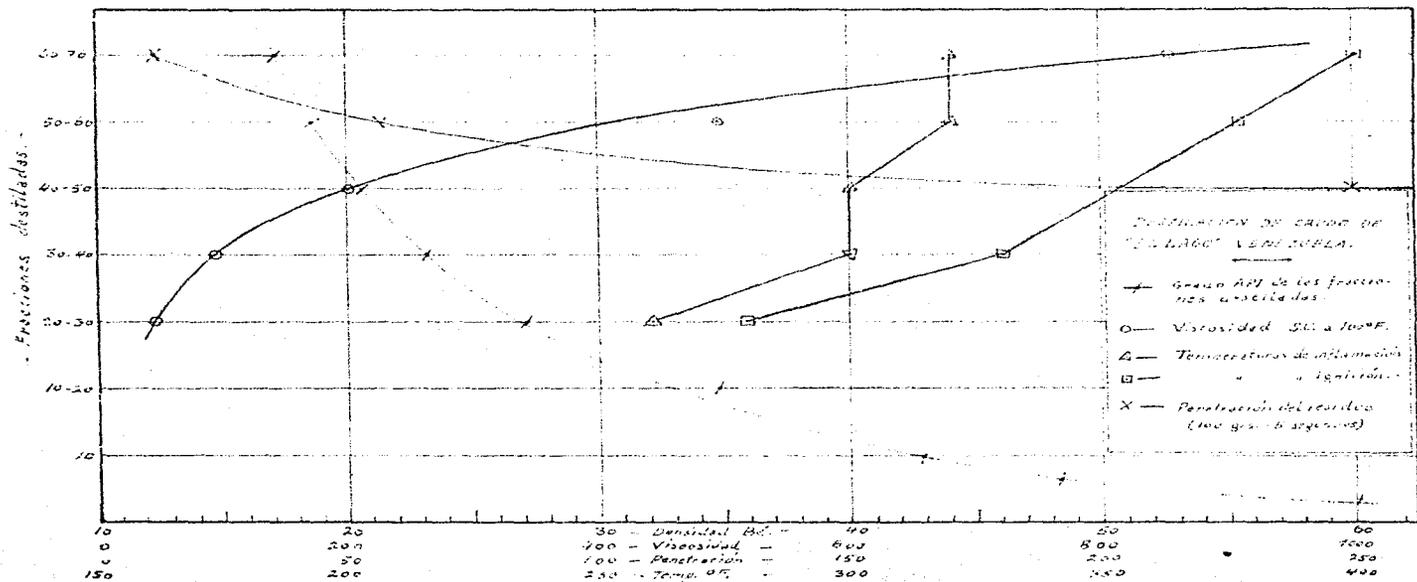
MATERIA PRIMA. TIPOS DE ACEITES QUE SE PRESENTAN OBTENIR.

A.- Petróleos crudos de Venezuela. Características del crudo de "El "

En 1925 la Oficina de Minas del Departamento de Comercio de E. U. U. publicó en el folletín técnico #346, un estudio de los principales tipos de petróleos crudos de nuestro continente. En ese trabajo están incluidos dos análisis de petróleos de Venezuela de los que concluyen lo siguiente: "Ambos crudos son muy parecidos, siendo marcadamente viscosos o pesados, negros, con proporción alta de azufre (promedio: 2.58%), un poco bajos en "gasolina y nafta" (promedio: 11.8%) y conteniendo proporciones considerables de destilados al vacío que no muestran contenido de parafina. No presentan destilado de querosena por el método de análisis e interpretación del "B or B". El residuo de carbón es alto como podría esperarse dado su alto contenido de S."

Posteriormente en un artículo del "Oil and Gas Journal" de 1928, se hace notar que en vista del desarrollo tan intenso que había sufrido la explotación en Venezuela, los datos referentes a los crudos de ese país reportados en el boletín mencionado habían quedado incompletos. Al efecto true tablas que muestran las fuentes de producción, algunas propiedades físicas y datos que enseñan la "base" de una serie de aceites. A continuación se condensan en una tabla esos datos:

CAMPOS:.....	Mene Grande-	Lago---	Ambrosio---	Rosa-----	Concepcion---	Mene
PROPIEDADES DEL CRUDO.						
*Bé. A.P.I.	16.0	17.9	21.3	25.2	33.4	35.2
% de S.	2.65	2.51	2.02	1.69	.88	.58
Viscosidad S.U. a 100° F.	1370	790	507	133	52	34
"Pour Test".....	-de 5°	-de 5°	-de 5°	-de 5°	-de 5°	-de 5°
Residue Carbonoso.	19.1%	22.4%	17.8%	14.9%	9.0%	15.2%
G.SOLINA:						
%.....	9.2	14.6	13.2	18.9	21.0	47.4
*Bé. A.P.I.	48.3	53.2	55.4	57.4	57.4	55.7
FRACCION DESTILADA A LA PRESION AT. ENTRE 250-275° C. (482-527° F.):						
*Bé. A.P.I.	29.5	29.3	32.1	34.8	37.4	26.8
FRACCION DESTILADA A 40 mm DEL VACIO ENTRE 275-300° C. (527-572° F.):						
"Pour Test" °F....	-de 5	-de 5	90	80	90	80
BASE:	Naftenos-	Naft.	Híbrida.	Intermedios.	Híbrida.	



- FIGURA I -

B.- Aceites lubricantes minerales. Composición. Principales tipos comerciales. Aceites escogidos para su obtención a partir del crudo de "El Lago", Venezuela.

El objeto de la lubricación es disminuir la fricción. No entrará en consideraciones acerca de la fricción y de la Teoría de la lubricación por ser asuntos que dada su índole y extensión no tienen lugar en este trabajo, sino me limitaré a exponer la naturaleza de los aceites lubricantes y las condiciones que deben llenar para conseguir una lubricación apropiada. Señalaré después los aceites mas usados indicando los cuatro tipos que pretendo obtener a partir de la materia prima que hemos visto ya.

La función de un lubricante líquido es doble: la primera es actuar como un medio de soporte entre las superficies de frotamiento, resguardándolas de entrar en contacto y substituyendo el frotamiento de las superficies sólidas por la fricción interna del lubricante. El factor que determina si el lubricante es adecuado para tal fin, es su viscosidad. En esta propiedad radica la facilidad para la formación de la "película de presión" y la cantidad de energía que se pierde en ella ya que se ha formado. Un aceite de alta viscosidad formará y mantendrá la película con mayor facilidad que uno de poca viscosidad; pero en cambio causará una pérdida de energía mayor que la de un aceite delgado, debido a su alta fricción interna. Lo mejor es seleccionar el aceite de menor viscosidad posible con el fin de evitar un calentamiento indebido.

La segunda función de un lubricante es satisfacer la exigencia de una baja velocidad y una alta presión (condiciones que se encuentran en cualquier sistema de chumacera, al igual que en los casos de movimiento). En tal caso la velocidad no es suficiente para la formación de la "película de presión". La persistencia de cualquier lubricante entre las superficies de frotamiento bajo carga depende entonces de una propiedad específica del mismo, que evita sea expulsado por cualquier presión. Esta propiedad específica es conocida con el nombre de "lubricidad" o "aceitosis". Hurshel la define en término de sus efectos, como siendo la propiedad que hace var diferentes coeficientes de fricción en aceites de igual viscosidad, en igualdad de condiciones de experimentación. Según la opinión de los científicos en la materia, la aceitosis es debida a la tendencia que presenta el lubricante o algunos constituyentes del mismo, de ser adsorbido en una o ambas superficies de la interfase, formando así un estado muy favorable atractivo de las superficies y disminuyendo su capacidad de corrosión.

V I S C O S I D A D . - La viscosidad de un líquido puro puede ser considerada como dependiente de su constitución química. Actualmente los lubricantes comerciales son, sin embargo, mezclas complejas y su constitución física puede influir en ellas. Es muy conocido que el cambio en marcado de viscosidad con la temperatura, así como ciertos casos de histéresis, que ocurren los aceites, son propiedades que pueden preverse en un sistema heterogéneo en el cual se altere la estructura por un cambio de temperatura. Lo mejor que puede decirse es que posiblemente un carácter coloidal sea la causa de cuando menos parte de la viscosidad de los aceites lubricantes de petróleo.

La constitución de los hidrocarburos presentes en una fracción lubricante y a cuales de ellos se debe principalmente la viscosidad, ha sido estudiada extensamente. Mabery analizó fracciones de alto punto de ebullición en el vacío, de diferentes aceites. Reconoció compuestos de composición empírica C_nH_{2n} hasta C_nH_{2n-8} , disminuyendo la proporción de H a medida que

aumenta el punto de ebullición. Dicho autor por medidas de viscosidad y pruebas de fricción demostró que las fracciones adecuadas para lubricación, aumentaban en viscosidad y durabilidad, en una chumacera, a medida que la proporción de H era menor.

Ya que los hidrocarburos parafínicos, nafténicos, aromáticos y no saturados son considerados como los constituyentes básicos del petróleo, cabe buscarse entre los miembros superiores de estas series a los que se relaciona de la viscosidad y de las propiedades lubricantes.

Composición de las fracciones lubricantes:-

A pesar del mucho estudio que se ha hecho sobre este asunto, las conclusiones a que se ha llegado son muy dudosas. Gruse dice al tratar de clasificación, lo siguiente: "El intento de hacer una clasificación de los petróleos crudos sobre la base de las series de Hidrocarburos predominantes se ha dificultado no solo por la falta de información sobre los petróleos crudos de los diversos campos, sino también, por el hecho de que tales conclusiones han sido sacadas de los exámenes hechos principalmente de sus constituyentes de bajas temperaturas de ebullición, los cuales son más fácilmente estudiados. Prácticamente NO SE CONOCE NADA de la composición y constitución de los constituyentes menos volátiles de cualquier petróleo". A continuación haré una exposición de los principales trabajos realizados, considerando las cuatro familias básicas de hidrocarburos que hemos anotado:

P A R A F I N A S .- Los hidrocarburos parafínicos están en muy corta proporción en las fracciones lubricantes. La parafina que se puede obtener de los crudos parafinosos raramente excede de 2 a 3 %. Las parafinas de muy bajo punto de fusión que no son recuperables por prensado a baja temperatura, probablemente no excedan de dos veces aquel %. Diversos investigadores han demostrado el bajo poder lubricante de estos hidrocarburos, de manera que no es esta familia la que le comunica al aceite sus propiedades lubricantes.

HID. NO SATURADOS. - El petróleo durante su formación y acumulación está expuesto durante períodos muy grandes de tiempo a los agentes tales como calor, presión, soluciones salinas, masas de contacto ácidas o alcalinas, etc., quienes hacen imposible la existencia continua de grandes cantidades de olefinas, sin embargo, como es muy difícil evitar sobrecalentamientos locales al efectuar destilaciones principalmente en las fracciones pesadas, es muy posible que puedan estar presentes en ellas compuestos no saturados que no se encontraban en el crudo.

Muchos de los argumentos concernientes a la presencia de grandes cantidades de hidrocarburos no saturados, son debidos al resultado de los análisis elementales que arrojan composiciones correspondientes a hidrocarburos muy pobres en H, aunque por las pruebas químicas ordinarias, los compuestos parecen ser de naturaleza saturada.

Generalmente se acepta que los Hid. no saturados son absorbidos por ac. sulfúrico concentrado y que la no saturación puede ser estimada directamente por la cantidad de I o Br absorbidos por el compuesto o mezcla. Sin embargo, hay hechos que no nos permiten aceptar esto de una manera general. El tratamiento de las fracciones lubricantes por el ácido sulfúrico lo veremos adelante y podremos apreciar la inexactitud de la prueba que hasta hace pocos años servía de norma para apreciar los hidrocarburos no saturados. Brooks y Humphrey han demostrado que esta reacción varía también con la estructura y el Peso Molecular de los compuestos.

Brooks dice que un índice de I pequeño encontrado en productos de alto P. M. indicará un porcentaje elevado de olefinas, de tal manera que un aceite lubricante de un índice de I de 12 puede contener 20% de olefinas. Esta conclusión está basada en la suposición de que todo el halógeno consumido ha sido adicionado a grupos no saturados, no efectuándose sustitución ninguna. Johansen ha estudiado una serie completa de productos del petróleo usando el método de Mc Ilhenny para determinar cuando se efectúa adición y cuándo sustitución; e indica que la reacción del reactivo de Hanus con moléculas de aceites lubricantes es prácticamente solo sustitución, debido a la presencia de grupos fácilmente sustituibles, probablemente todos aquellos que contengan H en C terciario.

Un aceite pesado refinado enérgicamente por el mismo autor, con 13. sulfúrico, mostró valores bajos de adición y de sustitución y el mismo en menor grado de refinación mostró baja adición y alta sustitución. Los compuestos atacados por el I y eliminados por el ácido, no son aparentemente ni olefinas ni acetilenos, sino probablemente hidrocarburos conteniendo grupos arborescentes inestables.

Mabery intentó separar por solución fraccionada los constituyentes de varios residuos de crudos no volátiles en vacío a 300°C, concluyendo que esas fracciones extremadamente pesadas son aun más pobres en H que lo que se ha creído. Hizo determinaciones de índices de I y asegura que tiene lugar sustitución y no adición.

Por otra parte, sin embargo, pueden existir en los lubricantes olefinas que tengan protegidas sus ligaduras, aunque tal vez estén en muy corta proporción. El tetrafeniletileno, por ejemplo, no es de B adición Br y ha sido demostrado por Bauer que el $(C_6H_5)_2C=CH_2$ (estilbeno) admite a dos Br en la manera ordinaria y también deja en libertad HBr, de manera que una verdadera adición se muestra como sustitución.

A R O M Á T I C O S . - No hay indicaciones de la presencia de estos hidrocarburos como tales en las fracciones pesadas del petróleo, pero la existencia de radicales aromáticos unidos a núcleos nafténicos y a otros ha sido demostrada por algunos autores, aunque parece ser que en un % muy corto.

N A F T E N I C O S . - A pesar de que es evidente que los principales constituyentes de las fracciones lubricantes son hidrocarburos cíclicos como los naftenos y polinaftenos, no hay una información exacta de la estructura de estos compuestos en esas fracciones.

Zelinski ha sintetizado los polímeros de $C_{10}H_{20}$, correspondientes a $C_{20}H_{40}$ y $C_{30}H_{60}$ siendo cuerpos sólidos de alto punto de fusión semejantes a las parafinas superiores. Se supone que estos compuestos son complejos que contienen diversos anillos de 10 at. de C cada uno y es obvio que las fracciones lubricantes pesadas no están constituidas por una gran parte de ellos. También ha sido demostrado que las fracciones inferiores contienen principalmente anillos de 5 y 6 at. con cadenas laterales y es probable que las moléculas de las fracciones lubricantes pesadas estén constituidas por diversos anillos pequeños mas bien que por 1 ó 2 grandes.

De todo lo mencionado se desprende que lo más probable es que las fracciones lubricantes estén constituidas por hidrocarburos que contengan anillos polimetilénicos pequeños, que posean cadenas laterales y en menor escala unidos a ciertos radicales aromáticos, pudiendo contener algunos ani-

línes grupos no saturados que tengan sus ligaduras protegidas.

Por medio del uso del anhídrido sulfuroso líquido, Ekloff, Moore y Morell pretenden hacer una separación justa de los hidrocarburos presentes - en las fracciones del petróleo comprobando el elevado porcentaje de naftenos en las fracciones lubricantes.

A. S. E. I. T. G. S. I. D. A. D. - Muy poco es conocido acerca de los constituyentes que comunican esta propiedad a los lubricantes. Algunos suponen que en alguna proporción sea debida a los compuestos no saturados cíclicos que como hemos visto es probable que se encuentren presentes en estas fracciones.

Por otra parte, está comprobado que los aceites minerales poseen esta propiedad en mucho menor grado que las grasas como la manteca y el aceite de caesera, que frecuentemente se usan adicionándoselos en pequeñas proporciones. Gils y Southcombe indican que una pequeña adición de ácidos grasos libres cuando se agregan a un aceite mineral causan en el aceite una acidosidad equivalente a la que tendría si se le hubiera agregado una gran proporción del glicérido correspondiente. La única explicación que dan está basada en la constitución de las moléculas respectivas.

Principales tipos de aceites lubricantes:-

El número de tipos de aceites es enorme, cada pieza en movimiento de una máquina tiene necesidad de un lubricante apropiado de aquí el gran número de ellos en el comercio. Los principales que están comprendidos en las especificaciones que el Gobierno de E. U. han fijado para los aceites que usen sus dependencias, están divididos como sigue:

- CLASE A.- Para los grados de aceites usados en la lubricación general de máquinas en las que no se necesite un aceite de alta refinación.
- CLASE B.- Para los grados de aceites que se usen en la lubricación de turbinas, dinamos y máquinas de vapor de alta velocidad usando sistemas de lubricación forzada o sencilla.
- CLASE C.- Para los aceites usados únicamente cuando las condiciones del servicio requieran un aceite propio para lubricar turbinas y máquinas de combustión interna.
- CLASE D.- Para la lubricación de máquinas de combustión interna excepto areo planos y máquinas Diesel.

Las tres primeras clases comprenden 5 grados de aceites cada una: Extra ligero, Ligero, Medio, Pesado y Extra pesado. La clase D, además comprende otros cuatro grados: Ultra pesado, Tractor, Pesado para tractor y para Motocicleta.

Además de estas cuatro clases o grupos trae principalmente estos:

aceite para	CARROS y Locomotoras eléctricas o de vapor.
"	" máquinas DIESEL.
"	" transmisiones de vehículos de motor.
"	" para aviación LIBERTY.
"	" máquinas marinas, Compuesto o natural.
"	" para CILINDROS de máquinas de vapor, Compuesto o natural, y

Como hemos visto, del crudo del crudo que nos ocupa podemos obtener fracciones lubricantes de diversas viscosidades, fracciones que se pueden obtener facilmente dado que no contienen parafina. Como para su destilación vamos a usar el sistema continuo usando torres fraccionadoras de las que podemos obtener perfectamente dos corrientes de destilados lubricantes continuamente, resulta que si tomamos como base destilar, para recoger un lubricante ligero, de una manera secundaria obtendremos al mismo tiempo otro de viscosidad mayor, medio, en la corriente inferior de la torre. Análogamente si nos proponemos recoger un destilado pesado podremos obtener también otro de viscosidad mucho menor en la corriente superior de la torre.

Fijaremos dos tipos de destilaciones, A y B, para obtener cuatro corrientes de aceite que sean de los más usados.

T I P O A .- Escogeremos un aceite medio para motores, que tiene mucha demanda y al mismo tiempo obtendremos otro de amplísima aplicación como es el aceite para Carros y locomotoras de vapor o electricas.

El primero entra en la clase "D" (medio) de las especificaciones mencionadas. Es el llamado Aceite "ROJO 300" por su viscosidad que es de - 300" a 100° F. en viscosímetro S. U.

Las especificaciones para los grados medios de las clases son como sigue: para las A, B, C y D son iguales las siguientes :

Temperatura de Inflamación (Mínima).....	335° F.
" " " Ignición	380° F.
Viscosidad S. U./100° F. (Mínima).....	270"
" " " " " (Máxima).....	330
Color, N.P.A.	7 1/2
"Pour Test" (máxima).....	40° F.
Prueba de Corrosión	NEGATIVA.

Además las siguientes especiales, según la clase :

CLASES	A	B	C	D
Acidez máxima en mgms. de KOH/grm.	No	No	0.10	0.30
Prueba de Emulsión	No	Sí	Sí	No
Prueba de Demulsibilidad	No	300	300	No
Residuo Carbonoso Max.	No	No	0.45	0.45

Trataromos de dar a nuestro aceite las especificaciones de la clase "D".

El segundo aceite que obtendremos en esta destilación será el Aceite para CARROS que sin más operaciones está listo para el mercado siempre que llene las especificaciones siguientes:

Temperatura de Inflamación, mínima:	300° F.
Viscosidad S. U./280° F., mínima:	65"
" " " " " , máxima:	75"
"Pour Test", máxima	45° F.
Prueba de precipitación, máxima:	0.5

Aumentando ligeramente la viscosidad a este aceite, podemos refinarlo y obtener un aceite que entre en las especificaciones de la Clase D,

SEGUNDA PARTE

DESTILACION.

Nociones de Destilación.- Sistemas y aparatos empleados.- Destilación fraccionada.- Destilación con vapor.- Práctica de la Destilación.- Obtención de las Fracciones Lubrificantes del crudo de " El Lago " para lograr los lubricantes escogidos.

DESTILACION es la separación por vaporización de un líquido en una mezcla, cuando el vapor es de suficiente valor para garantizar su recuperación por condensación. (LEWIS)

DESTILACION FRACCIONADA es el proceso de separar tanto como pueda ser posible, una mezcla de dos o más sustancias volátiles provocando la vaporización de la mezcla y condensando los vapores de tal manera que se obtengan fracciones con temperatura de ebullición diferentes, revaporizando esas fracciones y separando sus vapores en fracciones similares que se combinen con las de temperaturas de ebullición semejantes, repitiendo el proceso hasta obtener el grado de separación deseado. (ROBINSON).

La destilación ya sea simple o múltiple, puede ser llevada a cabo por dos procedimientos generales: Intermitente, y Continuo. En la Industria Petrolera, éste último ha alcanzado un enorme desarrollo ya que se manejan grandes volúmenes de líquidos para cuyo caso es en todos sentidos más ventajoso.

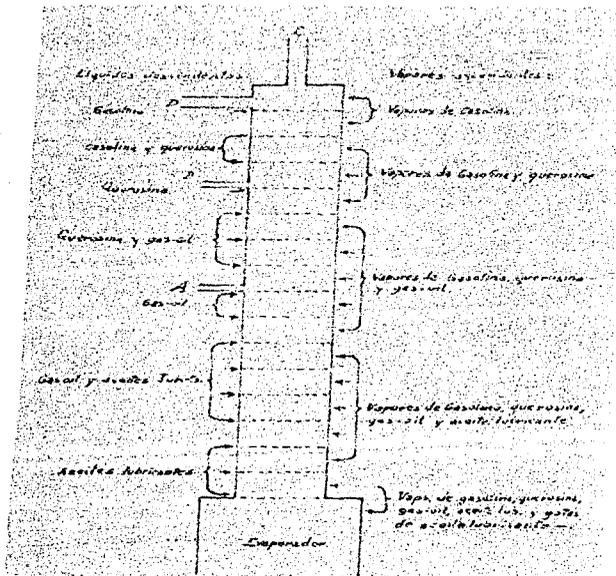
Brevemente la destilación continúa como fué entendida hace algunos años consistía en tres pasos principales: (1) Calentamiento del aceite crudo; (2) Separación de sus componentes en un evaporador; (3) Enfriamiento de los vapores y residuo

Este proceso es radicalmente distinto del antiguo proceso intermitente. En éste último el crudo es calentado lentamente a la presión atmosférica; los vapores se desprenden casi continuamente durante la destilación y, la temperatura del alambique, vapores destilados y residuo aumenta continuamente. Por el proceso continuo el crudo es calentado rápidamente, bajo presión, a una temperatura determinada no dejando escapar ningún vapor hasta que dicha temperatura es alcanzada. El crudo se hace circular rápidamente, para evitar desintegraciones, a través de un serpentín expuesto a los gases calientes o fuego directo de un hogar (alambiques tubulares). El aceite caliente pasa a una cámara evaporadora donde los componentes ligeros se separan como vapor y los más pesados son eliminados continuamente en estado líquido. Los primeros pasan a condensadores que descargan líquidos de manera continua. La principal ventaja sobre el sistema intermitente es la efectividad en la separación debida al mantenimiento de las condiciones de equilibrio durante la destilación.

El proceso así efectuado tiene una limitación muy seria, pues es aplicado unicamente para la separación primaria del petróleo crudo, o sea en dos productos unicamente: "destilado" y "residuo". Teniendo que redestilar el primero en alambiques especiales para obtener productos como: gasolinas, naftas y aceites iluminantes.

En el moderno sistema de destilación continua, el crudo después de pasar por el alambique tubular es llevado a una cámara evaporadora situada bajo una columna fraccionadora. El vapor que ahí se separa está constituido por los componentes ligeros que incluyen: gasolinas, querosenas, gas-oil, lubricantes y gotas de residuos. Esta mezcla pasa al fondo de la columna fraccionadora en donde sin calor adicional, pueden ser separados efectivamente dos o más productos semifinales que generalmente requieren un tratamiento químico posterior; pero que estando bien proyectada y operada la torre, no requieren redestilación ninguna.

Para aclarar el funcionamiento de esta columna fraccionadora, supongamos que nuestro crudo está compuesto de volúmenes iguales de gasolina, querosena, gas-oil, aceite lubricante y combustible, y que deseamos separar las 3 fracciones más ligeras. Si tal crudo fuera pasado por un alambique tubular propiamente proyectado, cerca del 70% se vaporizaría y el residuo que saliera del evaporador contendría todo el combustible y parte del aceite lubricante. El vapor contendría toda la gasolina, querosena y gas-oil como vapor, y parte como gotas mezcladas.



La acción de la columna se ve claramente en la Fig. 3.

1.- Cuando la mezcla es elevada de una manera continua, se encuentra a su entrada en la columna, líquido descendente compuesto totalmente de aceite lubricante. Este líquido que se encuentra ligeramente bajo su punto de ebullición, al ponerse en contacto con el vapor ascendente, le quita las gotas de aceite lub. que lleva mezcladas, escurriendo constantemente del fondo de la torre al evaporador donde es mezclada con el residuo y es al momento después de pasar por un cambiador de calor.

2.- Los vapores ascendentes encuentran enseguida líquido compuesto de Aceite Lub. y gas-oil. Este líquido es más frío que el líquido del fondo de la columna y por lo tanto se condensa, que los vapores que se encuentran, quitan la carga calor vaporizando su contenido de gas-oil. Al mismo tiempo que el vapor

al enfriarse un poco condensa parte del vapor de Aceite lub.. El líquido que escurre desde este punto de la columna es en su totalidad Aceite lubricante.

3.- Los vapores al elevarse más, encuentran líquido compuesto totalmente de gas-oil que al enfriar el vapor, retiene la parte de aceite lub. que quedaba en los vapores, los cuales se enriquecen en la parte de gas-oil que se vaporiza. El líquido que escurre desde este punto de la columna es una mezcla de gas-oil y aceite lubricante.

4.- El vapor, que consiste en su totalidad de gasolina, querosena y gas-oil encuentra al ascender, líquido que escurre de composición de querosena y gas-oil. La querosena en el líquido es vaporizada y parte del gas-oil en el vapor es condensado. El líquido que escurre en esta parte es gas-oil parte de el cual es retirado de la columna por un tubo lateral "A". Así, uno de los componentes del crudo es obtenido continuamente en estado de pureza.

5.- Los vapores ascendentes se encuentran ahora querosena pura descendiendo. Parte se vaporiza y retiene las últimas porciones de gas-oil que llevan los vapores.

6.- El vapor, que consiste de gasolina y querosena, encuentra gasolina líquida que condensa la querosena que es retirada de la torre en este punto.

7.- Los vapores de gasolina pura llegan al extremo de la columna y son llevados a un condensador. Parte de esta gasolina líquida es regresada a la parte superior de la columna (reflujo) donde condensa los vapores de querosena ascendentes.

Si la composición del crudo, la temperatura del alambique y la velocidad de alimentación no cambian, un volumen constante de vapores de composición uniforme es suministrado a una temperatura dada al fondo de la torre. Si un volumen constante de gasolina a una temperatura determinada, se reemplaza, las corrientes de querosena y gas-oil son retiradas en sus puntos respectivos, es evidente que la cantidad de vapor, la del líquido y la cantidad total de calor en la torre, permanecerán constantes. Más aún, las diversas condensaciones y revaporizaciones tendrán lugar a una velocidad constante con el resultado de que en cualquier punto de torre la composición del vapor y del líquido así como la temperatura permanecerán constantes. Estas condiciones favorecen el establecimiento de equilibrio que deberá existir en diversos puntos de la torre, consecuentemente, una torre fraccionadora cuando se opera continuamente deberá ser un aparato efectivo para la separación de los componentes de un petróleo crudo.

TORRES FRACCIONADORAS Y DESFLEMATORES.

La palabra torre como se emplea en la industria, puede referirse tanto a un desflemador cilíndrico, como a torres de empaque o de relleno o a torres de burbujeo, estas dos últimas siendo torres o columnas fraccionadoras. Un desflemador es un medio en el cual la mezcla de vapores es enfriada, causando una condensación parcial. El vapor puede ser enfriado usando corrientes de aire como en el llamado "condensador aeroc" o usando agua u otros medios líquidos. Puede estar provisto de "baffles" (placas sin perforaciones colocadas en el interior de la columna, con objeto de que los vapores encuentren gran superficie de condensación), placas perforadas o alguna forma de relleno, pero sin la intención de poner en contacto líquido y vapor.

llevados continua o intermitentemente en contacto con los líquidos descendentes. El intercambio de calor entre ambos causa continuamente condensaciones y redestilaciones parciales del vapor y líquido respectivamente en diversos lugares de la torre. En un desflamador siempre hay pérdida de calor que el condensado cede al medio enfriador, mientras que en una torre fraccionadora se lleva al mínimo esa pérdida.

Los componentes de un perfecto grad. separan el estado de vapor de 150 a 200 veces su volumen al estado líquido. Así, una torre fraccionadora debe contener un gran volumen de vapor y un volumen relativamente pequeño al estado líquido, pero también debe estar construida de manera que se efectúe un íntimo contacto entre vapor y líquido y puedan ser fácil y completamente separados. Muchos métodos han sido sugeridos, siendo los principales y que llenan la condición primordial, los siguientes:

- 1.- El líquido es atomizado en la parte superior de la torre o en diversos puntos de ella.
- 2.- El líquido escurre sobre un sistema de "baffles", elevándose al vapor entre los baffles a través de las perforaciones del líquido.
- 3.- El líquido escurre sobre orificios u otros materiales de celosía.
- 4.- El líquido es acumulado en una serie de platos o placas hasta un nivel. El exceso de líquido en cada plato pasa al inmediato inferior, mientras que los vapores ascendentes son obligados a burbujear en el líquido de cada plato.
- 5.- Combinación de 4 y 3.

El método 1, de un tiempo resistado usado solo, pues aunque se puede lograr buen contacto, la separación de las dos fases no se puede asegurar.

En el método 2, el contacto entre vapor y líquido es deficiente, por lo que únicamente los tres primeros u últimos métodos han sido adoptados con extensión en la Industria Petrolera.

METODO DE TORRES DE EMPAQUE O RELLENO.- Si la torre está proyectada con propiedad y usada correctamente, es un medio fraccionador muy eficiente. Es relativamente barato pues consiste de una columna cilíndrica llena con anillos metálicos, piedras u material de bardo hecho expreso en formas espirales para dar una gran superficie por donde ocurra el líquido y se obtenga un íntimo contacto con el vapor. Sin embargo, el método tiene algunos inconvenientes serios: si el relleno no está distribuido uniformemente, el líquido y vapor pueden formar canales siguiendo partes de menor resistencia, y además, si la torre no está proyectada conteniendo platos acumuladores de líquido a diversas alturas de la torre, solamente un producto puede obtenerse. Estos platos complican mucho el llenado de la torre y aumentan mucho su costo.

METODO DE TORRES DE BURBUJEO.- Este modo está considerado como de los más efectivos para la separación. El contacto entre el vapor y el líquido es positivo y diversas corrientes de líquidos pueden ser retiradas de la torre a diversas alturas al mismo tiempo. Cada plato tiene un buen número de cap-sulas que cubren, sin tocar, tubos de poca altura por donde penetran los vapores ascendentes. Los bordes de estas capsulas están cortadas en un gran número de picos o ranuras rectangulares que hacen que los vapores ascendentes formen burbujas muy pequeñas.

Hay otro tipo de torres fraccionadoras constituidas por pastillos

en la Industria Petrolera no se usa nunca, salvo en algunas torres de platos donde arriba del último se colocan algunas capas de mallas, con objeto de aumentar la eficiencia de fraccionación entre los destilados ligeros, aumentando la condensación de los vapores ascendentes.

En cualquier industria basada en procesos de destilación, se hace indispensable abordar los problemas consiguientes a la buena proyección y construcción de los aparatos empleados, desde un punto de vista teórico, modificando quizá después esa proyección en vista de los factores particulares que se presentan, tales como el costo de vapor, medios caloríficos empleados, costo de los aparatos, etc. etc.

El proyecto más interesante es el de una columna fraccionadora. Varios autores sugieren métodos matemáticos para el cálculo de sus elementos: altura, diámetro, número de placas, etc., así como para las mejores condiciones de trabajo: velocidad de alimentación, reflujo, vapor, etc.: pero esos cálculos se basan en la separación de mezclas de dos componentes volátiles, o a lo sumo, de tres. Para mezclas de mayor número de componentes es casi imposible hacer esos cálculos matemáticos precisos, de manera que para el caso de la destilación de un petróleo que es una mezcla de un número enorme de componentes, no son directamente aplicables. Sin embargo, en la Industria Petrolera, no interesa la separación de todos los componentes de un petróleo crudo, sino la producción de diversas mezclas o grupos de individuos: gasolinas, querosenas, gas-oil, etc. etc., de manera que podemos considerar la separación por pares de estas diversas familias análogamente a la separación de dos componentes puros A y B. En esta forma hemos indicado arriba el funcionamiento de la columna fraccionadora.

En esta industria, los cálculos se hacen recurriendo a métodos gráficos de aproximación suficiente para los problemas industriales. Métodos basados en la experimentación, ya que cada petróleo contiene grupos de hidrocarburos variables, que requieren columnas especiales en cada caso.

MEZCLAS BIPARIAS.— Pueden ser clasificadas en los siguientes tipos:

- 1).— No miscibles.
- 2).— Parcialmente miscibles; y
- 3).— Miscibles en todas proporciones.

Considerando la tensión de vapor de los componentes de estas mezclas, hay las siguientes distinciones:

1).— No miscibles.— Cada líquido desarrolla su tensión de vapor propia, alcanzando el valor que tendría si se encontrara sólo en el sistema a la temperatura dada. Las presiones de vapor sumadas superan a la presión atmosférica de manera que la ebullición de la mezcla puede efectuarse a temperaturas considerablemente más bajas que las de ebullición de cada componente. La composición de los vapores puede calcularse de las presiones parciales, es constante e independiente de las cantidades relativas de los componentes.

Este es el caso de la destilación con vapor de agua que se usa con extensión en la Industria. Más adelante la veremos con detalle.

2).— Parcialmente miscibles.— Mientras las proporciones de los líquidos son tales que se mezclen completamente, la mezcla sigue las reglas del caso 3); pero desde que aparece la superficie de separación, la composición de los vapores es constante, difiriendo de la calculada suponiendo no miscibilidad;

3).- Miscibles en todas proporciones.- Se subdividen en 3 clases:

- 3a).- Sin ningún punto de ebullición constante.
- 3b).- Con un punto de ebullición constante máximo.
- 3c).- " " " " " " " " mínimo.

En los tres casos el punto de ebullición y la composición del vapor varían y dependen de la composición de la mezcla. Siguen las leyes de presiones parciales de Raoult y de Henry para soluciones diluidas.

En los casos 3b) y 3c) hay una composición particular, en la cual la composición de la mezcla y de su vapor es la misma. Mezclas de esta especie no pueden ser separadas únicamente por destilación. Todo lo que sigue, se refiere a mezclas ordinarias del tipo 3a).

COMPOSICIÓN DE LOS VAPORES.- Cuando una mezcla de dos líquidos miscibles se destila, los vapores formados son más ricos que el residuo en el componente más volátil. La relación entre la composición de una mezcla y la de sus vapores en equilibrio, puede ser representada por dos curvas trazadas a presión constante, sobre un sistema rectangular que tenga como abscisas composiciones de la mezcla y de sus vapores, y como ordenadas, temperaturas.



- Fig. 3 -

Consideremos la figura 3. La curva inferior nos representa los cambios de temperaturas de ebullición a diferentes composiciones del líquido; y la superior representa la composición de los vapores coexistentes con el líquido a esas temps.

Una mezcla de composición C contiene una cantidad AC del componente más volátil "B" y una cantidad BC del más pesado "A". Podemos decir también que esta mezcla tiene una composición "CLA". La composición de los vapores formados a esa temperatura y a esa composición de la mezcla, está dada sobre la curva superior y es "C'VA".

El diagrama muestra no solo la composición, sino también las cantidades relativas de las dos fases en cualquier momento:

EQUILIBRIO EN LA DESTILACION.- Si la mezcla se evapora permaneciendo el vapor formado en contacto y en equilibrio con ella, y así la temperatura composición original es "CLA", el residuo se volverá progresivamente más pobre en el componente más volátil "B" hasta lo dado su composición por puntos sobre la curva inferior a la izquierda de "C'VA". Cuando alcance una composición: "C'LA", el vapor tendrá la misma composición que la mezcla original:.....
..... $C'VA = CLA$. Como la cantidad total del líquido y vapor se ha supuesto que no cambia, en este punto todo el líquido deberá haberse cambiado en vapor. Consideremos un punto intermedio donde la composición de la mezcla es: $C'LA$ y la de su vapor en equilibrio: $C'VA$.

Si una mezcla de peso $-L_A-$ y de composición $-L'VA-$ se destila, has ta que el residuo pese: $-L'A-$ con una composición: $-C'LA-$ y los vapores formados pesen $-V-$ con una composición $-C'VA-$, podemos escribir:

$$L_A = L'A + V$$

$$L'ACLA = L'AC'LA + V C'VA \quad , \text{ por sustitución:}$$

$$L'A(CLA - C'LA) = V(C'VA - CLA) \quad , \text{ ó:}$$

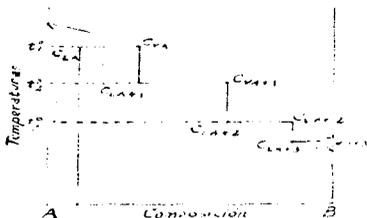
$$\frac{L'A}{V} = \frac{C'VA - CLA}{CLA - C'LA} = \frac{\text{Peso del residuo}}{\text{Peso del vapor}} = \frac{C'VA - C}{C'LA - 0}$$

que nos dá las fases en equilibrio.

Ahora bien, si el vapor formado durante la evaporación, se quita del contacto con el líquido, ya sea continuo e intermitentemente, el destilado contendrá una cantidad mayor del componente más volátil que el residuo, y al continuar la destilación, ambos destilado y residuo se volverán más pobres en este componente y más ricos en el menos volátil. El residuo tenderá a ser componente puro "A".

FRACCIONACION.- Consideremos la curva de la Fig. (4). Una mezcla de composición: C_{LA} hierve a $t^{\circ}1$ y los vapores formados que también están a esa temperatura, tienen una composición: $C'VA$. Si estos vapores son condensados enteramente, su composición no cambia, siendo: C_{LA+1} , bajando a la temperatura $t^{\circ}2$.

Si estos vapores condensados se hierven, los vapores formados tendrán una composición $C'VA+1$; que al condensarse bajarán su temperatura a $t^{\circ}3$ sin cambiar composición: C_{LA+2} , líquido que al hervir formara vapores de composición: $C'VA+2$.



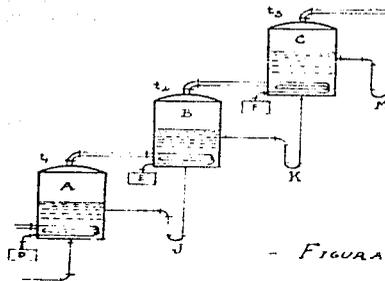
- Fig. 4 -

Análogamente los demás pasos de la figura.

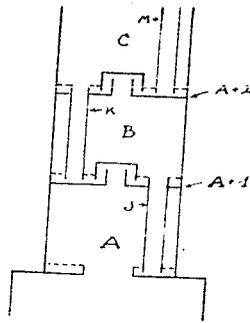
Consideremos el aparato de la Fig. 5, que consiste de una serie de recipientes: A, B, C, ... cada uno conteniendo un serpentín para calentamiento. Supongamos que el recipiente A contenga una mezcla de los líquidos considerados en la Fig. 4, cuya composición sea C_{LA} . El recipiente B una mezcla de composición C_{LA+1} ; y el C, una de composición: C_{LA+2} . Los líquidos hierven respectivamente a $t^{\circ}1$, $t^{\circ}2$, $t^{\circ}3$ Como los vapores que se elevan de A están a mayor temperatura que la temperatura de ebullición de la mezcla en B, si los pasamos por el serpentín de calentamiento en B, suministrarán calor al líquido, haciéndolo hervir a la vez que ellos se condensan. Análogamente, si los vapores formados en B los rasamos por el serpentín en C, se condensarán y harán hervir la mezcla contenida. Los vapores condensados pueden recogerse en D, E, F,.... Sin embargo, ya que la composición del líquido en B es la misma que los vapores que se desprenden en A, estos vapores se pueden mezclar con el líquido en B en lugar de separarlos en E, una vez condensados. Más sencillamente, se pueden suprimir el serpentín y los vapores ascendentes de A hacerlos burbujear en B efectuándose así el cambio de calor, evaporando vapores de composición: C_{LA+1} .

Al hervir el líquido en B formando vapores de composición: $C'VA+1$ más ricos que el líquido en el componente "B", la concentración del líquido tiende a empobrecerse en "B" a pesar de la adición de vapores procedentes de A. Ahora bien, si descargamos continuamente parte de este líquido por medio del tubo J en el recipiente A, la tendencia del líquido a empobre

mismo tiempo que el 1



- FIGURA 5 -



- FIGURA 6 -

curso en B se reducirá, al mismo tiempo que el líquido en A se enriquecerá. De la misma manera el líquido en C es descargado continuamente en B.

DESTILACION FRACCIONADA CONTINUA.- Por este proceso, si se suministra continuamente vapor al recipiente A, se obtiene una destilación fraccionada con rínua. Más aún, ya que cada depósito representa un cambio de composición correspondiente a un paso en la figura 4., si hay tantos aparatos como pasos requeridos para pasar al componente prácticamente puro "B", tal aparato, se pasará continuamente y con poco trabajo, la mezcla en sus componentes puros.

COLUMNAS FRACCIONADORAS.- El sistema así descrito, es la base sobre la que se construyen las columnas fraccionadoras. La Fig. 6, nos representa la sección inferior de una torre fraccionadora. El espacio inferior A nos representa la cámara de expansión que recibe del alambique tubular (en caso de destilación continua) la mezcla en estado líquido que al penetrar en ella se vaporiza en su mayor parte. En el caso de destilación intermitente, nos representa el alambique mismo.

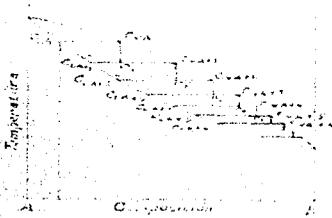
La columna contiene platillos perforados provistos de cápsulas para forzar a los vapores a burbujear en el líquido, y formando secciones A, B, C, ...etc. que tienen la misma función que los recipientes: A, B, C, ...en la Figura anterior.

Supongamos que en el alambique o cámara A hay una carga de peso L_A y de composición C_{LA} a $t^{\circ}1$, en el primer platillo A+1 hay un líquido de composición C_{LA+1} y a $t^{\circ}2$, y así sucesivamente correspondiendo a los pasos de la Fig. 4. El líquido de composición C_{LA} forma vapores de composición: C_{VA} a la misma temperatura $t^{\circ}1$. Estos vapores pasan al líquido en plato A+1 siendo condensados y cediendo su calor latente haciendo que hierva el líquido. Los vapores formados en este plato tienen una composición: C_{VA+1} , vapores que se condensan haciendo hervir al líquido de composición: C_{LA+2} quien forma vapores de composición C_{VA+2} ...etc. Vemos que los vapores progresivamente formados van siendo más ricos en el componente "B", tal co-

mo lo muestra la Fig. 4. Como sin embargo, la mezcla en A destila, se empobrece en "B". El líquido en A+1 también se empobrece a pesar de recibir vapores de A, ya que C_{VA+1} es mayor que C_{LA+1} y por consiguiente, mayor que C_{VA} . Si hay tantos platos como pasos para pasar de la composición inicial al componente puro "B", el vapor formado en el platillo inferior puede ser en su totalidad componente puro "B" así como todos los platillos pueden estar conteniéndolo, al principiar la destilación. Al finalizar el proceso, sólo el último platillo lo contendrá.

REFLUJO.- Si el líquido en A+1 escurre continuamente por el tubo T, así, lógicamente al caso de la Fig. anterior, la composición del líquido cambió a una velocidad menor, mientras que la mezcla en A se enriquecerá y también, decrecerá su velocidad de cambio de composición. De la misma manera, el líquido en cada plato se hace escurrir en el inmediato inferior retardando así el cambio de composición. Para mantener estos escurrimientos, parte de los vapores que se elevan del platillo superior son condensados y regresados a él.

FRACCIÓNACION EN LA PRÁCTICA.- Desgraciadamente este proceso teórico cuando en la suposición de que los cambios de composición corresponden a los pasos en la Fig. 4, no puede realizarse en la práctica. Los vapores ascendentes del alambique al primer plato, y en general, todos los que ascienden de plato en plato, no son condensados completamente en el líquido retenido. También, cuando los vapores burbujan en el líquido y espaldan en su superficie, arrastran mezcladas pequeñas porciones del líquido. Finalmente, en el alambique mismo la ebullición es muy vigorosa, mucho más que la sufrida en las condiciones de experimentación con cuyo resultado se tratan las curvas de equilibrio. Los vapores, formados a alta velocidad son más pobres en el componente más volátil que si hubieran alcanzado un completo equilibrio. No pudiéndose disminuir esta velocidad por cuestión económica.



- Fig. 7 -

Consideremos la Fig. 7, curva para el mismo par de líquidos de la Fig. 4. Una línea horizontal nos representa un plato, con excepción de la superior que nos representa el alambique. De éste, se elevan vapores de composición C_{VA} los cuales son fraccionalmente condensados en el líquido del primer plato, pasando cierta parte a través de él, como vapor. Los vapores no condensados se han vuelto más ricos en "B", siendo su composición C_{VA+1} , mientras que la de los vapores condensados es: C_{LA+1} , composición igual a la del líquido en ese plato. Suposición que fué hecha también en el caso considerado arriba cuando se efectuaba completa condensación de los vapores ascendentes.

De acuerdo con las condiciones que definen el equilibrio en la destilación y la relación entre las fases coexistentes, la relación entre los vapores condensados y los no condensados será:

$$\frac{C_{VA+1} O_1}{C_{LA+1} O_1}$$

Si la composición del líquido en el plato A+1 es C_{LA+1} , los vapores formados tendrán la misma composición C_{VA+1} de los vapores que no

pores combinados del primer platillo pasan al segundo donde son fraccionadamente condensados. Análogamente en los demás platillos como se vé en la Fig. Como hemos dicho parte del líquido acumulado en cada platillo escurre por tubos especiales al platillo inferior donde es fraccionadamente destilado.

Vemos que en una columna los dos procesos, condensación y destilación fraccionadas, son llevados a cabo continua y repetidamente. Hay vapores ascendentes que son fraccionadamente condensados y líquidos descendentes que son fraccionadamente destilados, estando estas operaciones de tal manera combinadas que se efectúan por intercambios de calor entre líquidos y vapores.

MEZCLA Y MÍNIMO DE REFLUJO.— De la mencionada repetición veces por ser objeto de asegurar el escurrecimiento del líquido de plato en plato, parte de los vapores del último son condensados y regresados a ese plato. Como se ha explicado eso tiene el efecto de retardar la velocidad de cambio de composición del líquido en cada platillo y en el alambique. Es obvio que esta cantidad de reflujo tiene una marcada influencia en la fraccionación: Con reflujo completo, la fraccionación en la columna es mínima, pero la vaporización es máxima también así que para un peso dado de producto, sea infinita. Con mínimo de reflujo la vaporización es mínima, pero también la fraccionación es mínima. En la práctica hay que llegar al valor conveniente, estando claro que entre mayor sea el número de platos en la columna, menor será el reflujo que se necesite y vice versa. El que proyecta tiene que escoger entre un aparato con un costo de trabajo reducido, pero un alto capital y otro barato pero con alto costo de combustible; para lograr que el costo de trabajo final sea mínimo por unidad de producto.

DESTILACIÓN CON VAPOR.

Por destilación con vapor se entiende la que se efectúa introduciendo en el petróleo el vapor de otro líquido que generalmente es agua.

El proceso de destilación con vapor acelera la operación y sobre todo, como hemos dicho, abate las temperaturas de ebullición de los diversos componentes de la mezcla hidrocarbonada. Esto es de gran importancia puesto que dichos componentes a temperaturas elevadas reaccionan sufriendo desintegraciones y síntesis diversas que en procesos especiales son deseables; pero que cuando se quieren evitar solo se logran mediante el uso de la destilación con vapor. La única destilación que se efectúa sin vapor a la presión atmosférica es la de las diversas fracciones de los términos más volátiles o gasolinas. Quiero hacer notar que todo lo dicho acerca de destilación cuanto a procesos, se refiere al caso general de efectuarla a la presión atmosférica.

Supongamos que un hidrocarburo se destile con vapor húmedo. El hidrocarburo y el agua no son miscibles, luego para que del sistema se desprenda vapor de un modo continuo, es necesario que la presión total de los vapores sea igual a la presión atmosférica. Cuando se conocen las curvas de tensión de vapor de los componentes, puede calcularse la temperatura a que se formará una mezcla de vapores de composición determinada. Por el contrario conociendo la temperatura y las curvas de tensión de vapor, puede calcularse la composición de la mezcla de vapores. Esto se basa en el su puesto de que el sistema esté en equilibrio. Bajo estas condiciones, la Regla de las Fases indica que el sistema es univariante:

Como el número de componentes es dos y las fases son tres (agua, hidrocarburo y vapor) tenemos:

$$C = 2 + 2 - 3 = 1$$

Los mismos razonamientos pueden aplicarse a sistemas de varios componentes. La gasolina se compone de muchos hidrocarburos, si suponemos que el número de componentes es 10, tendremos:

$$C = 10 + 2 - 3 = 9$$

En este sistema las variables independientes son: la presión, la temperatura y la concentración de 9 hidrocarburos componentes de la mezcla líquida. Si se fijan la concentración de 9 de los componentes quedará fija la del décimo, quedando necesariamente determinada también la composición del vapor en equilibrio, de modo que en el caso particular de diez componentes líquidos se pierden 9 grados de libertad. Como la presión es necesariamente igual a la atmosférica, la temperatura y composición del vapor son fijos, el sistema está completamente definido. Es más sencillo considerar a la gasolina como un solo componente y no como una mezcla de varios, aunque a medida que el tiempo pasa, cambia la composición de ella variando la concentración de sus componentes, alternando la temperatura del sistema y la composición del vapor.

El proceso en operación en una Refinería es como sigue: El vapor es introducido en un alambique (destilación intermitente) por medio de tubos que se encuentran muy cerca del fondo y que están perforados en toda su longitud por numerosos agujeros pequeños por los que escapa el vapor en forma de pequesísimas burbujas que inmediatamente se elevan atravesando la masa del aceite. Cada pequeña burbuja de vapor forma un espacio dentro del cual se puede efectuar evaporación del líquido que la rodea, actuando como un vacío respecto de los vapores del aceite y tomando la cantidad de vapores correspondientes a la tensión de vapor del aceite a esa temperatura.

Supongamos que el aceite tenga una tensión de vapor igual a 400 mm de mercurio a una temperatura determinada. La burbuja de vapor de agua se expande entonces hasta que en su interior exista una tensión de 760 mm. de la cual 400 mm. corresponden al vapor de aceite y 360 al vapor de agua. Con esta composición llega a la superficie libre del aceite rompiéndose y permitiendo a los vapores pasar al espacio libre del alambique y eventualmente pasar al condensador. El porcentaje de aceite en la mezcla bajo estas condiciones óptimas, se calcula fácilmente si se conoce el peso molecular m medio del aceite; v. g., si éste es 300, la proporción del aceite al agua será:

$$\frac{400 \times 300}{360 \times 18}$$

y el destilado estará compuesto entonces de 94.3% de aceite y 5.1% de agua.

Cualquier temperatura de destilación puede elegirse, desde el momento en que el aceite comienza a dar vapores visibles, hasta su punto de ebullición, y en la práctica la elección se basa en dos consideraciones únicamente: por una parte es preferible destilar a la mayor temperatura posible para evitar desintegraciones y por otra, mientras mayor sea la temperatura menor será el gasto de vapor.

Como el petróleo es una mezcla de numerosas sustancias su tensión

de vapor no permanece constante durante una destilación a temperatura fija, sino que disminuye continuamente. Por lo tanto la destilación del petróleo con vapor puede efectuarse de tres maneras diferentes: 1) Isotermicamente: el contenido de aceite en la mezcla destilada disminuye rápidamente y por lo tanto el consumo de vapor aumenta en las fracciones más altas. 2) Manteniendo constante la proporción de agua y aceite: en este caso aumenta rápidamente la temperatura durante la destilación y hay ligeras desintegraciones en las fracciones más altas. 3) Aumentando gradualmente la temperatura y la cantidad de vapor empleado. Este es el método usual de trabajo en la planta. En nuestro caso, como usamos el procedimiento continuo, el vapor se inyecta en la base de la columna fraccionadora, en la cámara de expansión que recibe la mezcla del alambique tubular.

PRÁCTICA DE LA DESTILACIÓN.

Las operaciones más importantes de destilación en una refinación son las siguientes:

- I.- Destilación primaria (Topping)
- II.- Destilación completa del petróleo crudo:
 - a) Hasta "cylinder stock"
 - b) " " "Flux"
 - c) " " "cok."
- III.- Redestilación de gasolinas y querosenas.
- IV.- Reducción de las fracciones lubricantes hasta propiedades definidas.
- V.- Destilación a presión para desintegrar.

En nuestro caso, las operaciones que nos interesan son la (II) en la que comprendemos la (I) y por otro lado la IV en una pequeña parte. La III usando torres fraccionadoras continuas, no se usa, y la V es por sí sola un tema tan extenso e interesante que no tiene lugar en este trabajo. Veremos de una manera general las operaciones que nos interesan:

I.- DESTILACION COMPLETA PRIMARIA.- Se aplica a petróleos crudos de alta calidad o sea con alto contenido de gasolina y a los petróleos que contienen gasolinas y querosenas beneficiables y que por alguna causa no son propios para la manufactura de aceites lubricantes. Consiste, como se ha mencionado ya, en destilar los constituyentes volátiles: gasolinas, querosenas y a veces gas-oil, y dejar un residuo conveniente para utilizarse como combustible. Frecuentemente las plantas de este tipo son equipadas con instalaciones para desintegración a que se somete el gas-oil y parte del residuo.

El crudo de "El Lago" que nos ocupa, no debe ser destilado en una planta primaria, pues que aunque contiene un porcentaje elevado de asfalto, además de ser bajo en destilados ligeros, contiene fracciones considerables de aceites lubricantes que son fácilmente obtenibles dado que no contienen parafina, así que debe destilarse completamente. En nuestro caso, como empleamos el procedimiento continuo de destilación por medio de alambiques tubulares seguidos de torres fraccionadoras de burbujeo en las que se manejan grandes volúmenes de líquido, el petróleo crudo se tiene que someter forzosamente a una destilación primaria pues para efectuar la separación completa de sus componentes se requeriría una columna de características impracticables.

mos un residuo un residuo listo para venderse como combustible. Parte de este se pasa a la segunda unidad o batería donde es fraccionado recojiéndose las fracciones lubricantes que nos interesan. En esta columna se obtiene como residuo asfalto de calidad graduable.

11.- DESTILACION COMPLETA.- Se lleva a cabo según la composición del petróleo crudo de que se trate:

a) Hasta "Cylinder stock".- Si el aceite es bajo en asfalto, el producto residual de la destilación es el "Cylinder stock" o aceite para cilindros del que hemos hablado. Para conservar la alta viscosidad necesaria en este producto debe ser evitada cualquiera desintegración.

El proceso es el siguiente: Después de eliminar los componentes ligeros, la destilación se continúa intermitentemente en alambiques horizontales. Los aceites parafinosos intermedios que destilan, son redestilados con muy poca cantidad de vapor de manera que se alcancen temperaturas suficientes para desintegrar el destilado y permitir la pronta cristalización de la parafina que contienen. Las siguientes fracciones se destilan con mucho vapor con objeto de eliminar todos los constituyentes volátiles que tenderían a rebajar las temperaturas de inflamación e ignición. En esta operación se separan grandes cantidades de parafina microcristalina. El aceite para cilindros residual puede filtrarse o diluirse con nafta y enfriarse o centrifugarse, con objeto de quitarle parafina dejando un "bright stock" de bajo Pour Test.

b-) Hasta Flux.-

Envuelve la destilación de gasolinas, querosenas, gas-oil y destilados parafinosos, por medio de fuego y vapor, dejando como residuo un producto pesado llamado "Flux". Este proceso se usa en crudos de alto % de asfalto en los que el residuo no puede ser "cylinder stock" aún después de refinaciones energicas. El "Flux" se usa como material para carreteras o por reducción con vapor o insuflación de aire se hace asfalto. En la reducción hasta "Flux" las desintegraciones deben evitarse como en el caso anterior. Los destilados parafinosos (si el crudo es de base mixta) deben desintegrarse también ya sea con poco vapor o por medio de la destilación hasta cok, o sea: calentamiento prolongado en reposo.

c) Hasta cok.- Este proceso difiere en que la desintegración no es evitada. Después de eliminar los componentes ligeros de la manera usual, el crudo reducido es destilado con fuego sin vapor y solo una cantidad moderada de desflamación se le aplica. Los destilados parafinosos obtenidos contienen un 20% de la parafina total y son muy bajos de viscosidad. Las siguientes fracciones contienen compuestos asfálticos que les comunican propiedades viscosas que evitan la separación de la parafina. Estas fracciones se regresan al alambique donde reciben nueva "cocción". El residuo final en el alambique es cok más o menos seco y poroso.

Estas tres operaciones aquí descritas se refieren a la generalidad de los casos. En el nuestro particular, como el crudo no contiene parafina y es a base de naftenos, la destilación se efectúa continuamente obteniéndose diversas fracciones de lubricantes que son tratadas posteriormente algunas de ellas por los métodos que enseguida veremos, para dejar las lista para el mercado. Otras fracciones quedan listas inmediatamente después de la destilación que se efectúa.

Llevando a cabo la destilación correcta y cuidadosamente, se obtiene como residuo asfalto y aceites intermedios de todas viscosidades; haciendo notar que se obtiene un aceite que a pesar de ser destilado tiene

obtenidos como residuo de los crudos que son de base parafinosa.

Antes de entrar en detalles sobre la destilación en nuestro caso, me referiré a la operación (IV) o sea la reducción de fracciones lubricantes: Los destilados parafinosos que han sido pasados por los filtros prensas para eliminarles la parafina, son de muy baja viscosidad: 60 a 80 " S.U./100°F. Para obtener lubricantes, hay necesidad de redestilarlos con fuego y vapor, separando los componentes ligeros y dejando residuos de viscosidad media. En nuestro caso no hay necesidad de estas redestilaciones. Los lubricantes se obtienen en la columna fraccionadora continuamente de una viscosidad algo mayor que la que se desea para los productos finales y con el tratamiento químico a que se someten, quedan listos para el mercado. La única destilación que efectuamos, es con los aceites más viscosos que como no son manejables por ello, para su tratamiento de purificación se mezclan con nafta o mejor querosena que reducen su viscosidad. Una vez purificados se transportan a alambiques horizontales donde se les quita el diluyente, regulándose en esta operación la viscosidad y puntos de inflamación e ignición del aceite.

DESTILACIONES TIPOS "A" Y "B".- Estas destilaciones que nos hemos fijado para obtener los tipos de aceites que hemos escogido, se hacen en la planta en la siguiente forma:

Se somete el crudo a una destilación primaria pasándolo por una batería de 6 alambiques tubulares en paralelo seguidos de una torre fraccionadora de burbujes, con objeto de separarle los componentes volátiles que forman las fracciones de gasolina y naftas, dejando un residuo combustible que llene las especificaciones del mayor consumo en un mercado.

Este combustible es la materia prima para trabajar la segunda batería compuesta de dos alambiques tubulares en serie construidos para trabajar a mayores temperaturas que los de la batería anterior, seguidos de otra torre fraccionadora de burbujes que consta de cuatro secciones; de manera que se pueden obtener continuamente cinco productos diferentes.

Para trabajar la batería se necesita en primer lugar, fijar el tipo de aceite que se quiera obtener de preferencia, con objeto de regular las temperatura y las válvulas de salida de los líquidos acumulados en las secciones, para obtener el mayor rendimiento en ese aceite. Es natural que a medida que se aumenta la temperatura en la torre, los líquidos que salen de las secciones aumentan en sus temperaturas de ebullición y demás características, y recíprocamente; de manera que el control de temperaturas nos hace salir, a voluntad nuestra, por un mismo platillo aceites que difieran grandemente en sus características.

En la siguiente página se anotan los rendimientos y características de los productos obtenidos en la torre al hacer esas dos destilaciones con objeto de obtener: en la primera, un aceite destilado que una vez terminada su refinación nos dé el aceite "ROJO 300" y en la segunda un destilado "CYLINDER STOCK". En la primera obtenemos secundariamente el aceite para "CARROS" y en la segunda el aceite "ROJO 700"

Como se puede apreciar, el aceite para CARROS llena las especificaciones que hemos anotado anteriormente, de manera, que, hemos obtenido ahora, el primer aceite listo para el mercado, de los que habíamos escogido. De éste por refinación, previa dilución con querosina obtendremos el aceite para tractores de la CLASE D. - El destilado "Cylinder oil" lo podemos emplear directamente como aceite para "FRAMISIONES". De éste por refinación análoga obtenemos el "ACEITE REFINADO PARA CILINDROS" y de éste podemos obtener, mediante mezcla con grasa animal, el aceite para "MOTOR S".

Rendimientos y características de los destilados en las

DESTILACIONES TIPOS:

		"A"				"B"	
	Vapores	Querosena	7 %	Densidad Bé API. Azufre % Color Saybolt. Densidad Bé API. Temp. de Infl. °F Azufre Densidad Bé API. Infl-Ig. °F. Visc. S.U./100° "Pour Test" °F. Densidad Bé API. Infl-Ig. °F. Visc. S.U./210° F "Pour Test" °F/ Res. de Carbón Precipitación. Densidad. 77/77° Penetración 100/5" Ductibilidad, 77°	Querosena	11 %	
	1a. Sec.	42 .52 17			39.5 .57 1.2		
	2a.	Gas-oil	18 %		Gas-oil Pesado	21 %	
		30 78 1.1			26 160° 1.35		
	3a.	Lubricante 300	34 %		Lubricante 700	19 %	
		19.8 385-430 360 -de 15			18.4 415-475 800 -de 25		
	Fondo	Aceite Carros	4 %		Aceite Cilindros	6 %	
		18.1 425-495 74 -de 25 .75 .5			15 490-590 250 -de 40 2.96 -		
		Asfalto- 1.040	36 %		1.065-Asfalto.	42 %	
		100 100 cm.			30 8 cm.		
		Pérdida: $\frac{1}{100} \%$		Pérdida: $\frac{1}{100} \%$			

(Las muestras correspondientes a estos aceites destilados son: Lubricante 300, # 3; Aceite para carros: # 4; Lubricante 700: # 5; Aceite para Cilindros: # 6.)

Si queremos obtener como aceite principal, en la destilación TIPO A, el aceite para Carros, cerramos la válvula de salida a la segunda sección y controlando cuidadosamente la temperatura y el vapor, obtenemos un aceite para Carros de características iguales al señalado, en un rendimiento mucho mayor. Como sigue:

Querosena y Gas-oil.....	20 %
Aceite Carros	14 %
Residuo. (Flux)	65 %
Pérdida:	1

TERCERA PARTE

REFINACION DE LOS ACEITES OBTENIDOS POR DESTILACION.

A.- Tratamiento con Acido Sulfúrico. Factores que intervienen. Proceso de la Refinación.

Los diversos productos o fracciones obtenidas del petróleo crudo, por procedimientos físicos, tales como, destilación y cristalización, son seguidos generalmente de una purificación suplementaria por medios químicos, ya que dichas fracciones contienen todavía sustancias nocivas o inconvenientes para poder considerarlas como productos finales.

La naturaleza de las sustancias que hay que eliminar puede variar con la fracción; por ejemplo : los hidrocarburos aromáticos que para una gasolina son ventajosos, son inconvenientes en una kerosena. En general, todas las sustancias que son fácilmente oxidables, sustancias inestables, y materiales resinosos o asfálticos, son perjudiciales en todos los productos refinados.

La acción del ácido sulfúrico sobre las fracciones del petróleo, es dentro de su sencillez, aparente, sumamente complicada. La mayoría de -- autores e investigadores creen haber resuelto mucho acerca del comportamiento frente al ácido de los destilados ligeros, que son las mezclas más sencillas; pero, de las fracciones siguientes, son incapaces de afirmar con exactitud, sus reacciones numerosas con el ácido. Como hemos visto en el primer capítulo, esto es debido, al desconocimiento que existe de la composición de dichas fracciones.

Por lo anterior, la mejor manera de estudiar la acción del ácido sulfúrico sobre las fracciones del petróleo, es señalar su comportamiento -- frente a las principales familias de hidrocarburos que las constituyen. Por esto, aunque mi intención era tratar únicamente sobre la refinación por el ácido sulfúrico de los destilados lubricantes que obtuvimos por destilación, como se vió en el Capítulo anterior, creo que para dar un poco de claridad -- en este asunto, será mejor hacer referencia a todos los productos destilados que reciben refinación por el ácido.

Las características predominantes de la reacción del ácido sulfúrico, son el desprendimiento de anhídrido sulfuroso (indicio de oxidación), y la precipitación de un "lodo ácido asfáltico" o "alquitrán ácido".

A continuación expondremos brevemente la acción del ácido sobre las principales familias de hidrocarburos:

HIDROCARBUROS SATURADOS.

Los hidrocarburos saturados, no son atacados por el ácido de una manera general, sin embargo, se ha observado que destilados: Gasolinas y Querosenas, procedentes de petróleos a base parafínosa, tratados por porciones de H_2SO_4 sulfúrico de varias fuerzas, no son atacados a menos que no traten con ácido fumante de 6 a 12 % de SO_3 . En las refinerías este ataque se conoce con el nombre de "variación volumétrica". La pérdida puede ser hasta de 10% y a veces más de 35% para petróleos de base mixta. Las cadenas arborescentes tales como el isopropil, experimentan grandes pérdidas volumétricas, pues llegan hasta 32.2% de su volumen original, cuando se trata con ácido conteniendo 15% de SO_3 agitando por espacio de 35 minutos a 22° C.

Para los Saturados de más alto Peso Molecular, se encuentra también que son afectados por el ácido concentrado, pero la naturaleza propia de la reacción es desconocida aún. En la práctica de la refinación, se emplea ácido de 66° Bé. (95.4%), que no ataca a los Hidrocarburos Saturados.

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

Estos Hidrocarburos no son atacados bajo las condiciones ordinarias de refinación, pero si se usa ácido fumante o se eleva mucho la temperatura, puede ocurrir sulfonación. La reacción es de importancia en el caso de crudos en que predominen estos hidrocarburos.

Cuando se encuentran presentes Aromáticos y Olefinas, el ácido puede efectuar condensaciones entre ambos. Brochet encontró que el Benceno y el Exileno, en presencia de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico de 66° Bé, se condensan dando exil-benceno, metil-butil-fenil-metano y otros compuestos semejantes.

HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS

Estos Hidrocarburos, como los Parafínicos, no son atacados a la temperatura baja y durante el corto tiempo del tratamiento usual; aunque en Nafas y Querosenas de Baki se han encontrado porciones disueltas en el "lodo ácido" resultante de su tratamiento.

El ácido concentrado no muestra acción en Etio; en caliente y usando particularmente ácido fumante, produce oxidación. Los derivados del ciclohexano dan compuestos benénicos sulfonados en corta proporción, acompañados de muchos compuestos no reconocidos. Los ciclo-pentanos son menos oxidados.

HIDROCARBUROS NO SATURADOS

Desde hace tiempo se ha creído que el ácido sulfúrico en exceso puede eliminar todos los compuestos no saturados, y esta reacción ha constituido una prueba normativa por muchos años. Últimamente se ha comprobado que la prueba no es específica más que para algunos casos.

Cuando un Hidrocarburo monocilénico se trata con ácido sulfúrico, cuatro reacciones son posibles, variando en extensión según la naturaleza del cilénico, la fuerza del ácido, el tiempo y la manera de agregarlo.

1) - FORMACION DEL MONO Y DI-ALKILSULFATES - La reacción es la siguiente:



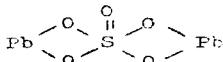
este compuesto es soluble en los destilados del petróleo, insoluble en agua. No se hidroliza muy rápidamente a temperatura ordinaria, pero el el curso de la hidrolización dá un alcohol secundario y la temperatura tiende a elevarse. Reacciona con otro etilénico:



este di-alkil-éster desgraciadamente es soluble en los compuestos del petróleo y no es aislado por la sosa en solución acuosa, implicando esto una de las mayores dificultades de la refinación.

Si se destila el grupo gasolinas-querosenas que contienen este compuesto, se desprende SO_2 el que es aislado con una solución diluida de sosa utilizada en las torres de desulfuración de algunos sistemas de destilación; pero si se quiere evitar este desprendimiento, basta abatir la temperatura destilando con vapor.

2).- FORMACION DE ALCOHOLES.- Cuando los etilénicos se tratan con ácido Sulfúrico y la mezcla se vierte sobre hielo picado, se separa un aceite de color amarillo, principalmente compuesto de alcoholes secundarios y terciarios. Se ha creído, que son productos de hidrolizis de los ésteres alkil-sulfúricos, pero esto no es así. Los productos se separan rápidamente mientras que la hidrolizis de los ésteres es muy lenta. Más bien, estos alcoholes se deben a la hidrolizis de un ácido ortosulfúrico que no se ha aislado (H_4SO_5) Los ésteres dobles de este ácido difieren en estabilidad de los del ácido sulfúrico normal. Los ésteres del ortosulfúrico tampoco se han aislado, pero se conocen a través de un sulfato básico:



Los alcoholes no son más que ligeramente solubles en los destilados y el olor de los destilados sobre todo en los que proceden de desintegración se debe probablemente a la presencia de ellos. La formación de alcoholes se debe en gran parte a la naturaleza del etilénico generador. El ácido de 80 a 90% es el que favorece más la formación. El de 100 % no forma.

3).- POLIMERIZACION.- No se polimerizan hasta alquitranes. Lo dominante es en di-polímeros y otros grados un poco mayores. Son solubles en los destilados y reaccionan con el Sulfúrico menos que los etilénicos. Tienen el inconveniente de no entrar en los "alquitranes ácidos". En los destilados procedentes de desintegración, constituyen la impureza menos deseable. Se oxidan rápidamente dando mal olor al destilado y en buena parte son los responsables de la formación de compuestos gomosos y resinosos que tan comunemente se encuentran en las gasolinas. Afortunadamente esta reacción es de poca cuantía.

4).- OXIDACION.- No se conoce en toda su extensión el mecanismo de esta reacción. Se lo mide por el desprendimiento de SO_2 y es de menor cuantía que las anteriores.

Cualesquiera otras series de Hidrocarburos no Saturados, tales como Di-olefinas, Acetilénicos, así como, los compuestos de marcada actividad, cíclicos o de cadenas arborescentes, ya sea que persistan del crudo o más probablemente como resultado de sobrecalentamiento local durante la destilación, en general, son polimerizados o resinificados, siendo eliminados por el ácido o convertidos en formas más estables. Así, análogamente, la trementina es rápidamente polimerizada por el ácido y una ligera elevación de temperatura ayuda la formación de un alquitrán que posee muy acentuadas, la forma y propiedades del "lodo ácido" del petróleo.

Los compuestos de Azufre, Nitrógeno, Oxígeno y las resinas y asfaltos, son también la causa probable de la inestabilidad, o mal color y depósito de gomas en las gasolinas y querosenas, así como, del color oscuro y propiedades gomosas de los aceites lubricantes. Una gran proporción de Azufre y Oxígeno están presentes en los constituyentes asfálticos. El mecanismo de la eliminación de estas sustancias, por el tratamiento por el ácido Sulfúrico, no está completamente dilucidado; pero, es casi seguro que sea tanto químico como físico.

El hecho de que el asentamiento del lodo ácido, se facilite por la adición de pequeñas cantidades de una o solución alcalina, sugiere que tenga lugar, una precipitación de materia coloidal en suspensión. La idea de que la acción refinadora, consista esencialmente en la precipitación por el ácido de un oleosol de material asfáltico, se debe a Ubbelohde. Schulz la modificó y desarrolló experimentalmente; que ese asfalto en suspensión es adsorbido por el ácido: el asfalto contenido en una fracción de querosena, fue medido colorimétricamente y estudiada por este medio, la acción refinadora pareció alcanzar un equilibrio expresado por la ecuación:

$$C = K \cdot C_1^2$$

En la que C = concentración del asfalto en el aceite, y C_1 = concentración del asfalto en el ácido. Ecuación análoga a la isotérma de Freundlich.

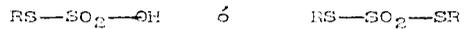
Por otra parte, Condra, se opone a estas ideas demostrando, que un verdadero equilibrio no existe, ya que, un aumento de aceite no reduce ve el asfalto precipitado. Comprobándose además que el lodo ácido perfectamente lavado, resultante de aceites libres de Azufre, puede contener de ocho a nueve por ciento, de Azufre, el que únicamente puede tener origen en el ácido refinador.

Una de las miras más importantes de la refinación es la de eliminar los compuestos de Azufre. En el caso de los crudos de nuestro País, que son de porcentajes elevados de Azufre, se dificulta mucho la refinación, además de aumentar mucho su costo, dadas las cantidades de reactivo que se necesitan. Esta fase de la refinación puede decirse que sea la más importante para nuestros petróleos. En el caso del aceite de Venezuela que tratamos, también es importante pues como señalamos es un crudo de alto % de Azufre.

La naturaleza de los compuestos de Azufre no comprendidos dentro de los constituyentes asfálticos, no es conocida con tal exactitud que permita una exacta predicción de su comportamiento frente al ácido Sulfúrico. En general, se puede decir que el ácido sulfhídrico y los mercaptanes, son oxidados; los sulfuros y disulfuros alquílicos, así como los sulfóxidos y sulfonas son disueltos.

Según Gruse, un destilado puede rebajar su contenido de Azufre,

de .51 a .13 % mediante dos tratamientos de ácido concentrado. Algunos tratamientos que efectuó sobre querosenas de petróleo crudo de Cerro Azul, rebajaron el azufre de .91 a .12 %, pero mediante tratamientos energéticos. Estos tratamientos, en muchos casos no son recomendables, pues aunque rebajan mucho el azufre, ocasionan pérdidas muy grandes, existiendo además el peligro de que pasado cierto límite, el azufre en el destilado aumenta, debido posiblemente a la formación de alquil-tio o ditio-sulfatos formados de los mercaptanos por oxidación del ácido Sulfúrico:



PROCESO DE LA REFINACION CON ÁCIDO SULFÚRICO

Se efectúa por dos procedimientos: el continuo, aplicado principalmente a los destilados ligeros que requieren un tratamiento moderado; y el proceso de carga o "Batch" para los aceites lubricantes que requieren una purificación enérgica. Algunas querosenas de petróleos Mexicanos de alto contenido de azufre, requieren también este procedimiento.

Este procedimiento se lleva a cabo en agitadores cilíndricos de capacidad variable, hasta 5,000 barriles, de fondo cónico para facilitar la descarga del lodo ácido. Están provistos de tuberías adecuadas para conducir el aceite, líquidos refinadores, agua y aire. Algunos están provistos de serpentinas de vapor.

Después de que el aceite ha sido introducido en el agitador, la cantidad de ácido requerida es suministrada efectuándose agitación vigorosa ya sea por medio de aire o de bombas, o de cualquier medio mecánico. Después de reposo, el lodo formado se expulsa y el destilado está listo para recibir nueva cantidad de ácido o bien el lavado final alcalino, que si se trata de naftas o querosenas, se efectúa en el mismo agitador pues el lodo que se produce es muy fluido y al expulsarse puede dejar perfectamente limpio el destilado. En el caso de que se traten aceites lubricantes que requieren lavado alcalino, se necesita cambiar de agitador pues el lodo formado es duro, pastoso y pegajoso llegando a veces a solidificarse en el mismo agitador; evitándose, con el cambio, disolución de porciones de dicho lodo.

Para una refinación correcta con ácido Sulfúrico, hay que efectuar muchas pruebas experimentales, con cada clase de aceite, variando los factores de los que depende un producto de alta calidad que pueda obtenerse. En los aceites ROJO 500 y ROJO 700 que recogimos en las destilaciones efectuadas, una medida del grado de refinación la da el color resultante inmediatamente después de efectuada; de manera que, al hacer las experiencias, variamos factores con objeto de obtener el mejor color posible. Los principales factores de que depende la refinación son los siguientes:

CONCENTRACIÓN Y CANTIDAD DE ÁCIDO.-- Para el caso de refinación de aceites semejantes a los nuestros, se encontró después de larga experiencia, que bajo el punto de vista práctico así como del económico, los mejores resultados se obtienen usando ácido de 66° Bé (93 %). Los tratamientos que efectuó sobre los aceites de que se trata, con ácido fumante, me dieron resultados un poco mejores que con aquel ácido; diferencias muy pequeñas que no compensan la diferencia de costo (Muestras números 17 y 18 de la colección). El ácido de 93% es más activo para desulfurizar y es el que se emplea para tratar los destilados ligeros del crudo que nos ocupa así como de los de cualquier crudo Mexicano.

La cantidad de ácido que se use, varía con el material de que se dispone y el grado de refinación que éste requiera. Sin entrar en consideraciones económicas, el grado de refinación dependerá del uso a que se destine el aceite. No es lo mismo para un lubricante de motor, que para un aceite para transformadores o que para uno medicinal.

En conexión a este asunto Gurvitch cita lo siguiente: "Esta rama de la refinación es tan empírica que requiere trabajo especial en casi cada tipo de aceite que se quiere tratar, con objeto de asegurar una refinación que dé el resultado deseado. Esta es una razón explicativa de la carencia de datos en la literatura".

Los destilados parafínicos requieren generalmente un tratamiento de 10 libras por barril. Aceites derivados de crudos con un porcentaje moderado de asfalto requieren de 15 a 20 libras por barril. Aceites para usos medicinales requieren refinaciones sucesivas energéticas.

Los destilados "300" y "700" que nos ocupan, los sometí a una serie de tratamientos con ácido de 93% variando los factores de que estamos tratando y se obtuvieron los mejores resultados empleando una cantidad de ácido de 20 libras por barril (muestras del # 12 al 18 y la #7). Los más pesados se refinaron con 35 libras, previa dilución con querosena como dije.

Grandes cantidades de ácido aseguran una eliminación mayor de impurezas, pero puede atacar hidrocarburos indispensables para una buena lubricación como son los hidrocarburos no saturados cíclicos a quienes muchos autores aseguran se deba la propiedad de acidez a que ya hemos hecho referencia. Se puede asegurar que, a mayor tratamiento de un aceite, menor valor lubricante absoluto corresponde; he querido decir con esto que no se deban refinar los aceites, pues es evidente que hay que eliminarles compuestos que perjudicarían por su inestabilidad el buen trabajo de ellos.

TEMPERATURA DE LA REFINACION.- La experiencia ha enseñado que en lo general la mejor temperatura para aplicar el ácido es a 70° F. Como la acción del ácido causa una elevación de temperatura de 10 a 20 grados (variando naturalmente con el porcentaje usado, agitación, etc.) es necesario enfriar el aceite en algunos casos, antes de tratarlo. Los tratamientos efectuados a temperaturas inferiores a la normal pueden ser buenos para algunos destilados ligeros; pero para el caso de las fracciones lubricantes, los productos obtenidos adquieren color obscuro. Este efecto probablemente se deba al incremento en viscosidad que impide la pronta y completa separación del "lodo ácido" que como veremos más adelante es un artículo de los más interesantes en la refinación de lubricantes. Los tratamientos de ácido a temperaturas elevadas dan productos de baja calidad y oscuros. Ziloziecki lo explica como debido a la formación de agua que diluye el ácido precipitando de él algunos de los productos de refinación oscuros, que son solubles en el aceite

TIEMPO DE CONTACTO.- El tiempo de contacto varía principalmente con las características del material por tratar, así como de la eficiencia de la agitación. Cuando se refinan destilados ligeros, bastan unos cuantos minutos de contacto, mientras que los destilados lubricantes requieren una hora o más de agitación. Este asunto es también de experimentación. En nuestro caso, se efectuaron diversos tratamientos variando el tiempo de contacto y una vez obtenidos los mejores resultados, se adaptaron como constantes para lo sucesivo. Estando este punto en conexión directa con el siguiente:

MANERA DE AGREGAR Y-MEZCLAR EL ACIDO.- Desde hace tiempo está generalizada la manera de agregar la cantidad total de ácido en diversas porciones con períodos de tiempo de reposo seguidos de eliminación del "lodo ácido". La p primera adición de ácido unas cuantas libras, sirve principalmente para deshidratar el aceite permitiendo que sea más efectiva la siguiente adición. Gurvitch explica los excelentes resultados obtenidos al agregar el ácido en porciones, diciendole, al agregar una cierta cantidad de ácido, forma un "lodo ácido" que reacciona con ácido que se agregue posterior, pero que, si se elimina ese lodo, la nueva porción de ácido atacará completamente a los constituyentes del aceite.

Lo más cómodo es agregar el ácido en dos porciones: la primera, deshidratante, de unas cuantas libras y en la siguiente el resto de ácido. Así se procedió en nuestro caso, dando un tiempo de agitación (en la planta) de 15 minutos para la primera porción de cinco libras y después de reposo y separación del lodo ácido, una agitación de 45 minutos para las quince libras restantes. A estos resultados se llegó después de basta experimentación en el laboratorio combinada con diversas consideraciones prácticas y económica

La agitación necesaria para un buen contacto se efectúa generalmente por medio del aire, dada su gran comodidad para manejar. Se objeta que obscurece los destilados efectuando oxidaciones y que la humedad que lleva es adsorbida por el ácido diluyéndolo; pero ambas objeciones no se toman en cuenta por el corto grado en que se realizan. La única verdaderamente seria es para los destilados ligeros, pues origina grandes pérdidas por volatilización.

AGREGAMIENTO DEL "LODO ACIDO"

Como se ha señalado arriba, el asentamiento del "lodo ácido" se facilita por la adición de pequeñas cantidades de agua. Cuando se mezcla el ácido con el aceite, la masa presenta una apariencia más o menos homogénea, después de que se asientan las partículas mayores del lodo. Al agregar el agua se observa inmediatamente la precipitación de las pequeñas partículas que se asientan más o menos rápidamente, dependiendo de la viscosidad del destilado. Esta precipitación se asemeja a la precipitación de un suspensión coloidal, y es probable que tenga ese carácter, siendo la causa inmediata la adsorción por las partículas del lodo del agua que se agrega.

Una reacción que puede estar comprendida en este fenómeno, es la señalada por Gurvitch, quien indica que algunos hidrocarburos forman con el ácido compuestos inestables que se descomponen en contacto con agua.

En Europa se sigue la práctica de precipitar el lodo con soluciones concentradas de Sosa. Lo que me consta que da resultados excelentes es efectuar esta precipitación con sal fina de pulverizada, pues elimina al mismo tiempo, algunos compuestos ácidos solubles.

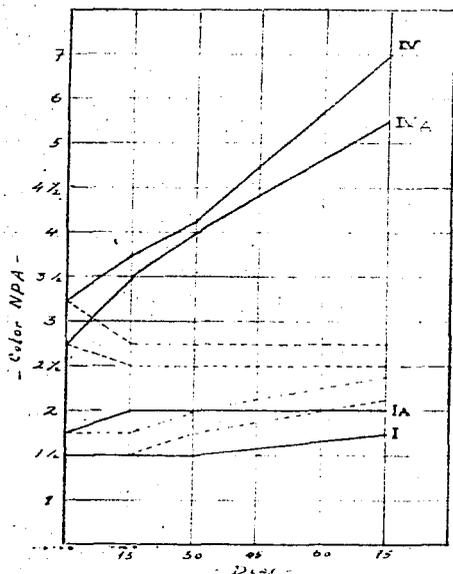
Con objeto de estudiar si la precipitación por medio del agua, conviene aplicarla a cualquier aceite, efectuó una serie de pruebas sobre destilados de viscosidad diferente, que fueron obtenidos por redestilación, en un alambique experimental, de un aceite "ROJO 500". Se separaron cuatro fracciones de características siguientes:

B.- INESTABILIDAD DE LOS ACEITES Y ACCION SOLAR SOBRE ELLOS.-

La mayoría de los aceites minerales no conservan el color que presentan inmediatamente después de terminada su refinación, sino que lo cambian en un periodo de tiempo variable. Esta inestabilidad se cree debida a reacciones de oxidación facilitadas por la luz solar. Adelante expondremos algunas opiniones.

Davis, en un trabajo sobre este asunto, trae curvas que enseñan, que hasta los veinte días después de tratado el aceite con la tierra no estabiliza su color, permaneciendo constante en adelante. Esta generalización, no es cierta en el caso de los aceites que nos ocupan pues a continuación veremos los interesantes cambios que sufren con el tiempo, ya sea al abrigo de la luz o expuestos a ella.

Inmediatamente que se terminó el tratamiento de las ocho porciones de aceite mencionadas, se observó el color que presentaban y que hemos anotado arriba. En seguida se tomaron dos muestras de cada una en botellas de 4 onzas y una serie se guardó al abrigo de la luz y la otra se dejó en un lugar donde recibía luz directa del sol. Periódicamente se hicieron lecturas en el colorímetro, de las 16 muestras. La gráfica siguiente muestra esas lecturas hechas en un periodo de tiempo de 75 días. Para claridad en la figura, no se han colocado más que los datos de las muestras correspondientes a las fracciones primera y cuarta. El comportamiento de las muestras de la segunda fracción es semejante a las de la primera y el de las de la tercera, a las de la cuarta, aunque en menor grado ambas.



Examinando la figura vemos en primer lugar los colores iniciales que hemos anotado ya, y que nos hizo asentar la conveniencia en el caso de lubricantes ligeros, de no precipitar con agua el ácido, así como de hacerlo sobre los lubricantes pesados. Al cabo de los 75 días que duró la experimentación, observemos variaciones muy notables en los colores, como sigue:

	COLORES:		
	Inicial	A los 75 días:	
Facción I:			
sin agua:	1 1/2	1 1/2-2	+2
con " :	1 1/2-2	2	-2 1/2
Facción IV:			
sin agua:	2 1/2-3	5 1/2	2 1/2
con agua:	3-3 1/2	7	2 1/2-3

NOTA.- Como la variación entre dos vidrios consecutivos en el colorímetro NPA, es muy amplia, al hacer las observaciones, dividimos cada intervalo en 4 divisiones, las que señalamos para facilidad, aproximando al No. correspondiente, v. g.: 2, 2, 2-2 1/2, -2 1/2, y 2 1/2. En esta forma observamos los tonos intermedios a los vidrios 2 y 2 1/2.

De los datos considerados, observa-

1o.- Las dos muestras de la primera fracción, al abrigo de la luz, aumentaron muy ligeramente de color, conservando pu diferencia inicial (Muestras números 24 y 29)

2o.- Las dos muestras correspondientes a las anteriores y expuestas a la luz, aumentaron su color, dando valores superiores. (Muestras #s 34 y 38)

3o.- Las muestras de la cuarta fracción, mantenidas al abrigo de la luz, aumentaron muy considerablemente su color, haciéndolo notablemente más el aceite al que no le fué presipitado con agua el "lodo "ácido" (Muestras: IV la # 32 y IV_A la # 27); y

4o.- Las muestras correspondientes a esas 2 porciones y expuestas a la luz solar, no solamente no aumentaron su color, sino que lo disminuyeron marcadamente. (Muestras #s: 41 y 37)

Vemos, en resumen, que la acción solar en un caso, (lubricantes ligeros) provocó un oscurecimiento ligero y en el otro (lubricantes pesados) efectuó un blanqueo notable. Inversamente fueron los resultados obtenidos en las muestras no expuestas a la luz.

No he podido encontrar una explicación satisfactoria a este comportamiento de los aceites que nos ocupan. Muchos autores están conformes en asegurar que el oscurecimiento de los aceites es debido a reacciones de oxidación, pero no creo que esa sea la causa principal en nuestro caso, pues el fenómeno aquí es reversible, es decir, el aceite más oscuro, al dejarse en contacto de la luz solar empieza a recobrar su color primitivo, aunque nunca lo alcanza, de manera que, en este caso, creo que además de oxidación haya otras causas, posiblemente polimerizaciones, que se efectúen, para oscurecer el aceite, polimerizaciones que los rayos solares destruyen probablemente.

A pesar de la opinión de Hirsh, quien hizo pasar aire a través de aceites lubricantes minerales y después de doce horas a 70° y en presencia de Hidróxido de Sodio, no encontró señales de oxidación, es un hecho cierto, que esta tiene lugar. Charistechkow obtuvo por la acción de aire y en presencia de ~~agua~~ y-aire de Soga, ácidos casi insolubles en eter de petróleo que llamó ácidos polinafténicos o asfaltogénicos.

El Dr. Sligh, manifiesta que el oscurecimiento de los aceites lubricantes es debido a la combinación del ~~xxxxxxx~~ Oxígeno, resultando un cambio en la estructura de los compuestos del Carbono; formándose a veces ácidos orgánicos. El principal producto de la oxidación son los Asfaltenos.

Esta oxidación puede llevarse hasta convertir el aceite en una masa gomosa que es practicamente toda, asfalto. La manufactura de asfalto es un ejemplo de esta oxidación extrema.

Cuando un aceite oxidado es mezclado con nafta ligera, se precipitan los Asfaltenos. La cantidad de precipitado ha sido tomada a veces como una medida de la oxidación del aceite, siendo estos asfaltenos los responsables de las características gomosas de los aceites, que tan perjudiciales son en las máquinas, pues forman acumulaciones y pueden también dar origen, al contacto con agua, a emulsiones.

Meyerheim piensa que el incremento en contenido de asfalto que con el tiempo muestran los aceites abandonados a la influencia de luz y aire, sea debido a polimerizaciones o a cambios de las condiciones coloidales originales a formas insolubles. Determinó los cambios en contenido de asfáltico en dos aceites, colocándolos en la obscuridad, en luz difusa y bajo la influencia de emanaciones de radio. Después de ocho meses no encontró diferencia debida a la acción del radio. Después de ese mismo tiempo, el aceite colocado en la luz difusa mostró un asfalto mayor que el colocado en la obscuridad. El autor no hace referencia al color de los aceites que experimentó.

Hackensie mostró la acción de la luz sobre soluciones de asfalto en tetracloreuro de carbono, aumentando considerablemente el porcentaje de "carbonos" o betumen insoluble, debido a la formación de ácido clorhídrico que los precipita.

Es posible que las opiniones enumeradas puedan constituir una base para estudiar e investigar los cambios que en su constitución hemos visto que sufren los aceites que nos ocupan. Cambios que se manifiestan por la inestabilidad del color, inestabilidad, que como hemos dicho, debe reprimirse, ya que el color es un factor comercial importantísimo.

C.- PURIFICACION CON MATERIALES ADSORBENTES. ADSORCION. ELTODOS. PROCESOS DE LA REFINACION POR CONTACTO.

Diversos métodos han sido ensayados para completar la purificación de los aceites después de haber recibido un tratamiento con ácido Sulfúrico. Dos son los de mayor importancia:

En el primero se emplea una solución de Sosa de concentración determinada, según el destilado por tratar, solución que neutraliza la acidez libre que presenta el aceite, eliminando además los ácidos nafténicos y sulfónicos, éstos últimos formados por el tratamiento con el ácido y que son solubles en el aceite. Con ambos ácidos forma jabones que contribuyen a la formación de las emulsiones que son tan molestas para romper y complican las operaciones de la refinación, necesitándose lavar abundantemente con agua para lograrlo, Después de insuflar aire y calentar el aceite. Este procedimiento descrito así a grandes rasgos, tiene diversas variantes, entre las que se encuentra la práctica común de usar centrifugas para romper la emulsión formada.

En el segundo método, se usan materiales adsorbentes, ya sea empleados en combinación con el método anterior después de la neutralización con la solución de Sosa, para proceder a filtrar el aceite a través de percoladores cargados generalmente con tierra de Fuller; o bien, usándolos sin ese lavado y en algunas ocasiones, sin previo tratamiento ácido, directamente sobre el aceite destilado.

Esta eliminación de impurezas en el aceite por su relativa Adsorción en materiales sólidos, viene recibiendo día a día más amplia aplicación. Una creciente demanda de productos altamente refinados con propiedades especiales ha favorecido el extendimiento de esta práctica, contribuyendo también a ello, la creencia popular de que los aceites claros son de mejor calidad que los aceites oscuros,

Esta demanda de color en los lubricantes, unida a la competencia tan marcada en este artículo, ha forzado al refinador a mejorar continuamente el color de sus productos, de tal manera que la decoloración se vuelve una operación muy importantes y el costo de la filtración un factor muy serio en los costos de manufactura.

Hay una gran variedad de métodos que usan materiales adsorbentes, pero en general se reducen a: filtración a través del material (Percolación): filtración en filtro prensa (Contacto) y métodos en los que el aceite se detila en presencia del material o los vapores a través de él.

Los más usados y que más nos interesan, son los dos primeros, habiendo notar que el antiguo método de percolación está siendo sustituido en lo general por el nuevo método por contacto, dadas las grandes ventajas que reporta y que iremos señalando en el curso de este capítulo.

En el método por percolación, se cargan columnas cilíndricas con el material adsorbente en una forma granular y el aceite es obligado, frecuentemente por presión, a atravesar el espesor total de la tierra, obteniéndose en la parte inferior una corriente del aceite que varía gradualmente en sus propiedades físicas como veremos adelante.

En el método por "contacto", se agrega el material en una corta proporción al aceite contenido en agitadores cilíndricos, siendo la idea básica de este método, el dar al aceite por decolorar, el más íntimo contacto con el medio adsorbente, lográndose esto, ventajosamente, si se encuentra el aceite en un alto grado de fluidez y el medio de filtración siendo agregado en la mayor fineza posible. Después de un corto tiempo de contacto, se filtra la mezcla en un filtro Sweetland, obteniéndose en esta forma un aceite de calidad uniforme.

El material usado en estos métodos es numeroso siendo en general de estructura porosa. Varias tierras y minerales tales como la tierra de Fuller, la de infusorios, Alúmina, Caolinita, Bauzita, Magnesita, Óxido de Hierro, óxidos alcalinotérreos de Ca y Mg, arcillas de numerosas clases, B Bentonita, Sílice gelatinosa, cenizas de huesos, arcillas activadas con numerosos nombres comerciales y materiales carbonosos como: cpk, carbones de piedra, madera, huesos, sangre, etc., han sido usados en la Refinación de Aceites minerales.

Los más empleados en la refinación de aceites como los que nos ocupan, son las tierras arcillosas al estado natural o activadas previamente; debido a su costo, facilidad de manejo y sobre todo a su eficiencia decolorante:

Estos materiales son arcillas altamente silíceas, que se cree sean un producto de desintegración de los feldospatos, hornblendas o augitas. Su composición varía ampliamente, siendo practicamente todas, silicatos de Aluminio hidratados. Su composición varía como sigue:

Sílice	de	44.0	a	72.0	%.
Alúmina	"	5.0	"	33.0	"
Fe ₂ O ₃	"	1.2	"	15.0	"
CaO	"	.3	"	2.4	"
MgO	"	.4	"	4.3	"
Na ₂ O K ₂ O	"	.4	"	8.3	"
Agua	"	4.3	"	25.0	"

La influencia del contenido de agua sobre la eficiencia de la adsorción, varía en diferentes arcillas; pero es probable que su gran contenido original de agua y su posterior eliminación estén conectados en alguna forma con la estructura coloidal que se supone para explicar sus propiedades.

Como hemos apuntado arriba, en el proceso de "percolación", se usa el material (tierra de Fuller generalmente), en una forma granular, mientras que en el método por "contacto", se usa finamente pulverizado,

Se usan dos clases de materiales, finamente pulverizados. De la primera clase son tierras arcillosas naturales, que no tienen mucha diferencia con las de Fuller, como no sea en cuanto a su forma granular; no es posible emplearlas en el método por "percolación" pues la filtración se hace casi imposible.

La segunda parte consiste en arcillas a las cuales se les comunica un alto poder adsorbente, mediante tratamiento químico. Estas arcillas, no tiene (o muy ligeramente) poder de adsorción, en estado natural y al ser tratadas desarrollan un valor decolorante cinco veces mayor que las tierras de Fuller.

La preparación de estas tierras activadas, se hace de la siguiente manera: reciben un tratamiento con ácido, generalmente sulfúrico, y una vez que la reacción ha sido completa, se lavan abundantemente con agua, dejando que la arcilla se sedimente en forma lodosa o de limo, el que es pasado a través de filtros prensas, quitándole una gran parte de agua. Después se le seca, se le parte en pedazos y finalmente se le pulveriza finamente.

Hay un procedimiento que está basado en el empleo del material en forma lodosa obtenido en la primera fase de la activación, eliminando en esta forma las últimas operaciones, de filtrado, secado, partido y pulverizado, que son costosas. Como veremos mas adelante, este proceso que es aplicado bajo algunas patentes, está en contraposición con la teoría química que adelante expondremos.

La "sílice gelatinosa", muy usada en destilados ligeros, por su gran poder selectivo para la eliminación de los compuestos de Azufre, se prepara análogamente, tratando silicato de Sodio con Acido Sulfúrico.

El gran poder decolorante sobre los aceites, de todos estos hidrosilicatos, así como la singularidad que poseen de su "selectividad" ante las diversas impurezas que aquellos contienen, ha sido cuestión de numerosa investigación, dividiéndose al presente las opiniones, ya que mientras unos aseguran que se debe a su estructura altamente porosa que interviene como factor principal en el proceso de decoloración puramente físico, efectuado por Adsorción, y siguiendo las leyes que para este fenómeno se han encontrado; otros, sostienen, que la acción decolorante se debe a procesos o cambios químicos de combinación entre el silicato y los compuestos que imparten color a los aceites. Quizá los que estén en lo justo, sean los que suponen una acción mixta, indicando que la decoloración se efectúa por el proceso físico de Adsorción, acompañado secundariamente, de reacciones químicas.

Las tres hipótesis tienen argumentos muy fuertes en que apoyarse, pero también presentan puntos débiles por donde atacárseles, de manera que a continuación presentaré una ligera exposición de este asunto del que no se ha dicho todavía la última palabra.

La Adsorción es un fenómeno que no ha tenido una explicación satis-

factoria. Hay varias hipótesis acerca de su mecanismo: hipótesis mecánica, eléctrica, química, de Langmuir basada en la afinidad química, y las indispensables hipótesis mixtas.

Como sería muy largo analizar todas estas hipótesis, que como tales presentan puntos oscuros sin resolver, salíedome además de la índole y finalidad del presente trabajo, únicamente me contentaré a enunciar lo que se entiende por "Adsorción", anotando el Teorema de Gibbs, sobre el que descansan en mayor o menor grado todas las hipótesis mencionadas.

Se entiende, generalmente, por ADSORCIÓN, el fenómeno por el cual, se experimenta una variación de concentración en la interfase de un sistema heterogéneo compuesto de dos fases en equilibrio.

Esta variación de concentración, tiene efecto siempre que se reúnan las condiciones que enuncia Gibbs en su Teorema: "Siempre que exista una superficie limitante de dos fases con un potencial de una energía cualquiera, cuyo valor pueda ser disminuido por una variación en la concentración del disperseido adyacente, tendrá lugar esta variación"

Si un cuerpo sólido es introducido en una solución, cuya tensión superficial sea de tal manera influenciada por las sustancias disueltas, que disminuya su valor, con el aumento en concentración de éstas últimas, resultará un aumento de concentración de dichas substancias en la superficie de separación o interfase. Si la solución es eliminada, la película con alta concentración de soluto, permanecerá adherida al cuerpo introducido. En otras palabras, dicho cuerpo, habrá adsorbido una porción del soluto, habiendo dejado una solución de menor concentración de la original.

Es claro que la adsorción debe ser mayor entre mayor sea la superficie de contacto entre la solución y el cuerpo sólido, dependiendo, por otra parte de la influencia específica que ejerzan los cuerpos extraños a la solución sobre los cambios de su tensión superficial. En general, un poder adsorptivo considerable solo se efectuará por cuerpos muy finamente divididos o muy finamente porosos; pero tales cuerpos tendrán muy poco efecto si únicamente tienen pequeña influencia sobre la variación de la tensión superficial con la concentración de la solución, por lo que, si se ha encontrado que cierta sustancia tiene un poder adsorptivo grande en un caso, no hay seguridad de que sea efectiva en otros casos.

En opinión de Eibru, el hecho de que haya materiales porosos que a pesar de una gran superficie no posean poder adsorbente en algunos casos en los que otros materiales análogos sí la efectúan, es decir, en el caso de la Adsorción Selectiva, que siempre se presenta en estos materiales, no puede servir como base a una teoría química del fenómeno de la Decoloración en nuestro caso, pues es como pretender del hecho de que solo ciertos metales y ligas metálicas son magnéticas, que el magnetismo sea un fenómeno químico.

Gurwitsch es de opinión de que la adsorción no solo sea un proceso físico en el caso de los aceites, sino que también es acompañado secundariamente por procesos puramente químicos tales como la polimerización de Hidrocarburos no saturados. Esto lo demostró haciendo cambiar amilco en Diamileno. El mismo autor demuestra que no tiene lugar combinación química entre el agente decolorante y la materia adsorbida, tratando un producto de petróleo soluble en gasolina con un polvo decolorante: extrajo el polvo con gasolina

... el aceite extraído. El color del aceite ~~xxx~~ recuperado ~~es~~ ligeramente menor que el original y la cantidad más pequeña que la cantidad tomada por el polvo. Aunque una parte de la sustancia aceitosa permaneció firmemente adherida al material adsorbente no pudiendo extraerse por la gasolina, sí puede ser extraída por otros solventes tales como éter y benzol, dejando al polvo libre completamente de ella y demostrando con esto que no hubo reacción o combinación química alguna.

Ha sido definitivamente demostrado por muchos investigadores que el gran poder de blanqueo de cualquier hidrosilicato es independiente de su composición química, dependiendo principalmente de su estructura interna. Gurwitsch ha demostrado por examen comparativo de el producto "Floridin" finamente pulverizado, en luz ordinaria y en luz polarizada, que aún las más pequeñas partículas de la tierra no son compactas, sino que poseen una muy fina microestructura; partículas que están surcadas por innumerables canales microscópicos que aumentan enormemente la superficie de Adsorción. A esta constitución amorfa de los silicatos creen se deba su poder adsorbente, pues con cuerpos cristalizados como el Carbonato de Calcio, aunque todas sus partes individuales sean menores que las del hidrosilicato, se observa un poder adsorbente muy corto; igual comportamiento presenta el sulfato de Bario y otra serie de cuerpos cristalizados finamente divididos.

En el caso de las tierras activadas, se supone que cuando son disgregadas en polvo y tratadas con ácidos, formar sales, sales que al disolverse dejan libres cavidades microscópicas que aumentan la superficie enormemente.

Como las tierras obran también neutralizando la acidez libre presente en el aceite después del tratamiento ácido, y en el caso de las tierras activadas, como han recibido un tratamiento ácido que evidentemente elimina los compuestos básicos en el silicato, dicha neutralización o mejor desacidificación, no se efectúa por reacciones químicas sino únicamente físicas, estando demostrado que las tierras que poseen el mayor poder de blanqueo son también las más potentes desacidificadoras.

Por otra parte, Bell es de opinión que la decoloración se efectúa por procesos tanto físicos como químicos; estando indicada la reacción química por aumento de temperatura durante la filtración. Gilpin y Schreebeger consideran la tierra de Fuller como un separador dialítico y el petróleo como un emulsóide; dializador que permite el libre paso de las parafinas y causa la coagulación y adsorción de los bitúmenes, causando también la introducción de los compuestos nitrogenados y de Azufre, así como las Olefinas que se encuentran presentes.

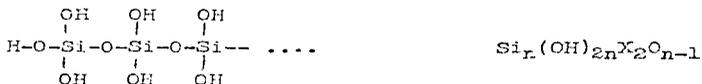
Uno de los principales partidarios de que la acción de los hidrosilicatos sobre los aceites sea una acción meramente química, es Nutting, quien en 1929 publicó la teoría que a continuación expongo:

Supone que como las tierras son silicatos que provienen de combinación de bases con ácidos débiles silíceos y aluminosilíceos, pueden efectuarse pequeños cambios de bases con los aceites que contienen muchos radicales orgánicos que varían ampliamente en basicidad, dando productos de reacción (hidrocarburos silíceos) que no son solubles generalmente en el aceite. Sin embargo, para este intercambio de radicales orgánicos, aquellos cambios son muy débiles, siendo necesario para obtener una acción filtrante satisfactoria, eliminar al filtro sus radicales básicos, dejando ligaduras abiertas listas a atacarse por los radicales del aceite por filtrar. En otras palabras, el filtro es escogido o preparado de tal manera que tenga radicales oxhidrilos terminales, a expensas de los cuales por calentamiento se forma agua dejando ligaduras libres especiales para la filtración. Siendo la ac-

ción filtrante una eliminación de los radicales alquílicos menos firmes de determinados hidrocarburos.

El filtro ideal de esta clase es la "Sílice gelatinosa".

En este caso, una cadena hidrosilícica:



conteniendo cerca de 23% de agua es calentada hasta cerca del rojo para reducir el agua a 3%, siendo usada antes de que pueda tomar agua de la atmósfera.

La cadena presentará entonces la forma: $-\overset{\text{O}}{\text{Si}}-\text{O}-\text{Si}-\dots$

partiendo las ligaduras libres, tanto del átomo de Si, como del de Oxígeno. El agua puede ser eliminada totalmente por calentamiento a muy alta temperatura por largo tiempo. Tal calentamiento destruye el poder de filtración, quizá porque las ligaduras libres se unen unas con otras reduciendo el compuesto a cuarzo inactivo que tiene muy pequeña afinidad por el agua y los radicales ácidos y básicos.

Esta hipótesis, expuesta con todas las reservas del caso, el mismo autor la hace extensiva a otros compuestos que presentan cualidades decolorantes en los aceites y que he citado arriba, como son: los óxidos de Al y Fe preparados por secado de sus hidróxidos gelatinosos. Los silicatos de los metales Cu, Zn, Ni, Pb, Mn, etc. precipitados de soluciones salinas por el silicato de Sodio, lavados y secados presentan características semejantes.

Una observación en favor de esta Teoría, es que cuando se agrega aún una pequeñísima porción de ácido, no afecta la acción de la tierra, mientras que una de álcali la destruye.

Por esta Teoría, se suponen reacciones superficiales o cierta afinidad entre el silicato y ciertos hidrocarburos, dando como resultado una película de silicatos orgánicos (o hidrocarburos silíceos) sobre la superficie. Muchos cientos de estos compuestos son conocidos siendo de interés citar una característica de su estructura: En una molécula hidrosilícica, los átomos de Si están unidos usualmente por intermedio de un átomo de Oxígeno. En los hidrocarburos los átomos de Carbono están unidos directamente sin intermedio ninguno de Oxígeno. En la estructura de los silicatos orgánicos, prevalece una mezcla de ambas características: v.g.: En el trietilsilano: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-Si-O-H}$, el H está unido por intermedio de O, los radicales orgánicos directamente. En el $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-Si-C}_2\text{H}_5$, tres de los étiles están unidos con el Silicio por intermedio de Oxígeno y el cuarto directamente. En

En el silicato deshidratado en parte como se indicó arriba, se encuentran ligaduras abiertas partiendo de átomos de O y de Si, de aquí, que pueda tener un carácter selectivo con respecto a radicales alquílicos distintos.

En contradicción aparente a los experimentos de Gurwitsch, el autor de esta Teoría sostiene que una tierra usada no puede ser lavada dejándola perfectamente limpia, aun por los solventes más poderosos como el tetracloroetano, no pudiendo desprender la película ni con solución hirviendo de Carbonato de Sodio. Esta película se carboniza a 800°C en aire; indicando todo

este comportamiento la formación de algunos compuestos mucho más estables que cualquier simple hidrocarburo.

Muchas de las mejores tierras deben ser tratadas por ácido, como hemos indicado. Estas tierras tienen radicales terminales $-OK$, $-ONa$ ó $-O_2Mg$. El tratamiento con el ácido los convierte en óxidos y sales, sales que son eliminadas por lavado, y secado a temperatura conveniente el material, se producen las ligaduras abiertas necesarias para la filtración.

Hemos visto hasta aquí los principales argumentos en que se apoyan las hipótesis que tratan de resolver el fenómeno de la Decoloración y desacidificación en los aceites minerales por medio de los diversos materiales silíceos empleados con ese fin.

Lo más acertado quizá, sea aceptar el fenómeno como producido básicamente por el proceso físico de adsorción y que como resultado de la acumulación íntima de materias de diversas clases, la superficie del cuerpo adsorbente se efectúan ciertos cambios o reacciones químicas que se manifiestan por elevación de temperatura durante el proceso. Elevación de temperatura que es otro argumento esgrimido en favor de la teoría química antes expuesta.

Lo interesante para nosotros, son los resultados prácticos obtenidos por la aplicación de este proceso. Ya sea por una causa ó por otra, hay una considerable eliminación de sustancias inestables y que comunican color a las fracciones lubricantes, eliminación que trae consigo la modificación de las propiedades físicas que presenta el aceite antes de su tratamiento. veremos a continuación como varían dichas propiedades: (El aceite que muestra la tabla es una aceite para CILINDROS, diluido con querosena)

TABLA QUE MUESTRA LOS CAMBIOS EFECTUADOS POR FILTRACION. (PERCOLACION)

Volumen filtrado,
barriles:.....

			25	150	520
	Accite Original	Primera porción:			
Temperatura, °F.:		106	118	68	68
Densidad, °Bé API:	41.6	49.0	46.2	41.9	41.5
% de azufre:134	.011	.045	.125	.129
Después de Reducir:					
Densidad, °Bé API: ...	23.0	30.7	27.7	24.1	23.3
Temp. de Inflamación °F:	430	460	440	470	440
" " Ignición, °F:	540	535	540	545	535
Viscosidad S.U./210°F:	156	90	95	140	140
"Pour Test" °F.:	60	55	65	65	65
Residuo carbonoso: %...	2.25	.008	.115	1.49	1.79

Como vemos en la tabla, la corriente de aceite en la parte inferior del percolador, varía constantemente en sus propiedades, siendo muy delicado el manejo del método cuando se quiere obtener un aceite de características definidas. Por otra parte, este método está cayendo en desuso por la lentitud de filtración y por las operaciones periódicas de carga y descarga de la tierra y su posterior revivificación en hornos especiales costosos.

El tratamiento ácido seguido de filtración por "contacto" da por otra parte, un producto superior al obtenido por percolación después de

neutralización química con álcalis.

El método por contacto simplifica enormemente las operaciones, siendo muy rápido y sencillo, dando un aceite cuya calidad se prevé de antemano rápidamente en el laboratorio.

Este método es el que aplicamos para completar la purificación de los aceites lubricantes que nos ocupan.

PROCESO DE LA PURIFICACION POR "CONTACTO"

Después de que el aceite ha recibido su tratamiento ácido correspondiente, estando emulsionado con el agua que se le agregó para precipitar el "lodo ácido" en suspensión, es transportado en estado ácido a un agitador contiguo agregándole en seguida la cantidad necesaria del material adsorbente. Por medio de una bomba, se hace circular la mezcla con objeto de asegurar un íntimo contacto y con él de elevar su temperatura pasándola por un calentador tubular. La temperatura que alcanza oscila entre 230 y 240 °F, eliminándose así el agua al propio tiempo que ocurre un ligero desprendimiento de anhídrido sulfuroso. En continuación, la mezcla es pasada caliente a través de un filtro Sweetland, donde se elimina la tierra y finalmente el aceite filtrado es llevado a almacenar pasándolo por un enfriador del mismo tipo que el calentador mencionado.

El procedimiento como se ve, no puede ser más sencillo. El problema que se presenta es el siguiente: ¿qué material debe ser usado y qué características debe tener el aceite destilado antes del tratamiento para obtener un aceite final determinado?

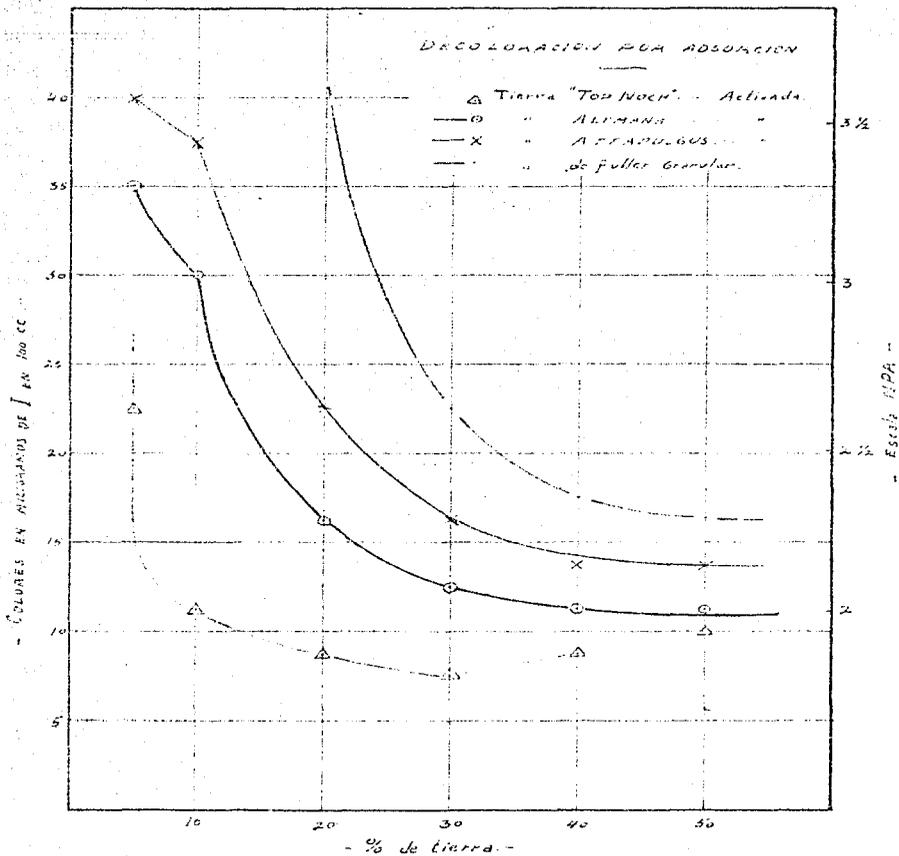
Los dos puntos están ligados íntimamente entre sí, así como también con la operación anterior de refinación con el ácido. Su resolución es cuestión de experimentación en el laboratorio en combinación con factores prácticos y económicos diversos.

El procedimiento que seguimos en el caso de nuestros aceites, fue el siguiente: Una serie considerable de muestras de tierras de diferentes procedencias, fueron probadas, añadiéndose a un aceite ácido en diversos porcentajes. Porcentajes que no pasaban del coste máximo fijado para el tratamiento con tierra. Fácilmente, así, se obtuvo la tierra conveniente para desacidificar el aceite y decolorarlo dentro de ciertos límites, observándose las características físicas y químicas en el aceite purificado con la tierra escogida al porcentaje antes dicho, que, si no correspondían a las deseadas, bastaba alterar tal del destilado para llegar a ellas, manteniendo constante el tratamiento con ácido.

Sin embargo, para hacer un estudio de la decoloración y de la eficiencia de una tierra determinada con respecto a otras, efectuó varios tratamientos con cuatro tierras diferentes, sobre un aceite "Destilado 800" al estado ácido, que fué tratado con veinte libras por barril de ácido Sulfúrico de 93 %. los resultados están graficados en la Fig. 2.

Insistiré en que, estas pruebas, están hechas desde un punto de vista meramente teórico, siendo los únicos valores prácticos y económicos en ellas, los correspondientes a porcentajes reducidos de tierra.

Las cuatro tierras usadas fueron las siguientes:



- FIGURA 9 -

- 1).- Tierra Alemana activada.
- 2).- " Americana " "Attapulguas" de Ga.
- 3).- " " " " "Top Noch" " Cal.
- 4).- " de Fuller granular de 30 a 60 mallas.

La gráfica está construida haciendo una escala colorimétrica con soluciones de Iodo a concentraciones decrecientes, pues no disponía más que del colorímetro NPA cuyas divisiones son muy amplias para determinar estas curvas. Los valores de la soluciones de Iodo están colocadas como ordenadas y los colores NPA correspondientes se encuentran a la derecha de la gráfica. Como abscisas se encuentran los porcentajes de tierra usados.

Curwitsch, a quien se debe mucho trabajo sobre la Adsorción, asegura que los aceites "neutros" frente a frente de los ~~xxxxxxx~~ silicatos siguen las leyes generales sobre la Adsorción.

La ley de Freundlich está expresada por la ecuación:

$$\frac{x}{m} = A c^P ; \text{ donde:}$$

x = Color adsorbido por la tierra.

m = Cantidad de tierra usada.

C = Concentración del color después del equilibrio.

A y P = Constantes para un aceite y tierra dados.

Partiendo de lubricantes neutros, Davis estudia la eficiencia de varias tierras para decolorarlos, construyendo curvas que siguen la ley arriba citada conocida como "Isoterma de Freundlich", sacando conclusiones muy interesantes. Sin embargo, nada de esto es aplicable para el caso de aceites en estado ácido como son los que nos ocupan.

En el caso de los aceites ácidos, no se siguen las leyes de Freundlich, aunque la decoloración parece acercarse a ellas después de que la neutralización o desacidificación ha sido completa; no pudiendo desarrollar ninguna relación matemática, pero sí determinar la eficiencia directamente de las curvas de decoloración determinando el peso de diferentes tierras usadas para obtener el mismo color final.

(Las muestras correspondientes a las curvas de la gráfica están bajo los números siguientes: Para la tierra Alemana del # 42 al # 47; para la Attapulguas del # 48 al #53; para la Top Noch del #54 al #59; y para la tierra de Fuller del # 60 al # 65)

En nuestra grafica observamos que para obtener un color de 2 1/2 NPA se necesitan 5% de tierra Top Noch; 18% de tierra Alemana; 23% de tierra Attapulguas; y 34 % de tierra de Fuller. Un color de 2 NPA, sólo es logrado con tierra "Top Noch".

Vemos palpablemente que la tierra Top Noch es la más ventajosa, haciendo notar que una vez alcanzados el máximo de decoloración, a mayor porcentaje de tierra corresponden colores menos claros. Sin embargo, la tierra que se escogió para trabajar en la planta fué la Attapulguas, que se encuentra en tercer lugar en la gráfica, pues que teniendo un valor menor que las otras, con un 10 % se obtiene un color de 3 1/2 NPA, más que suficiente para la clase de aceite de que se trata.

Como se vé, para cada aceite se necesitan hacer curvas análogas, aún cuando se disponga en igualdad de precio, de diversos materiales.

En relación a este asunto vale la pena mencionar que en nuestro País se puede disponer de materiales adsorbentes al estado natural, que podrían sustituir a las tierras extranjeras que aquí se usan. Diversas experiencias que hice con caolines y tierras de infusorios de algunas regiones de la República, así me lo confirmaron; pero por ahora no son aplicables por diversos factores entre los que se puede mencionar lo referido que se encuentran del lugar de consumo.

Hemos visto ya, como se efectúa la última operación para completar la refinación de los aceites que nos ocupan. Para cada uno de ellos, se hicieron pruebas análogas a las mencionadas de las que se concluyó que un 10 % de tierra attapulgués bastaba para neutralizar o desacidificar los aceites y dejarlos con un color perfectamente aceptable.

Los aceites para CILINDROS y para CILINDROS, como hemos dicho repetidas veces, antes de recibir el tratamiento por el ácido, se diluyen con querosena, después son pasados al agitador contiguo donde son tratados por medio de la tierra y el aceite después de filtrado (Muestras # 8 y # 10) es llevado a un alambique donde se le retira el diluyente regulándole sus propiedades, para dar lugar en el primer caso al Aceite para Trucks y Tractores (Muestra # 9) y en el segundo: al Aceite Refinado para Cilindros de Máquinas de Vapor al que le es mezclado en el mismo alambique 6 % de Sebo de Toro, que deja listo el producto llamado Para Cilindros Compuesto, ó Aceite Para VALVULAS (Muestra # 11).

CARACTERÍSTICAS DE LOS ACEITES FINALES.

	ROJO 300:	ROJO 700:	TRACTOR:	VALVULAS:
Densidad @ 60° API.	214.	20	18.5	17.2
Inflamación. °F	380	410	440	490
Ignición. °F	425	470	-	-
Viscosidad: S.U.	306/100	710/100	75/210	150/210
Color NPA.	2	3 1/2	-	-
"Pour Test": °F.	-de 15	-de 25	-de 30	-de 10
Acidez:	.25	.30	.30	.80
Corrosión:	Neg.	Neg.	Neg.	-
Residuo carbonoso.	.18	.31	1.10	2.75
Precipitación:	-	-	-	.5
Grasa animal %:	-	-	-	.6

MUESTRAS DE ACEITES QUE ACOMPAÑAN ESTA TESIS.

Productos de la Destilación fraccionada:

- 1.- Querosena
- 2.- Gas-oil
- 3.- Lubricante 300
- 4.- Aceite para Carros.
- 5.- Lubricante 700.
- 6.- Aceite para Cilindros.

Productos intermedios y Finales:

- 7.- Lubricante 700 con "lodo ácido"
- 8.- Aceite para carros diluido con Querosena. Tratado.
- 9.- Lubricante Final para "Trucks y Tractores".
- 10.- Aceite para Cilindros, diluido con Querosena. Tratado.
- 11.- " " " " Refinado. Compuesto. Para Valvulas.

Tratamiento con Ácido Sulfúrico:

- 12.- Lubricante 300 tratado con 10 libras por barril. Acido de 66° Bé.
- 13.- " " " " 20 " " " " " " " "
- 14.- " " " " 30 " " " " " " " "
- 15.- " " " " 40 " " " " " " " "
- 16.- " " " " 50 " " " " " " " "
- 17.- " " " " 10 " " " " " " " "
- 18.- " " " " 20 " " " " " " " "

Fraccionación de un Destilado lubricante 300:

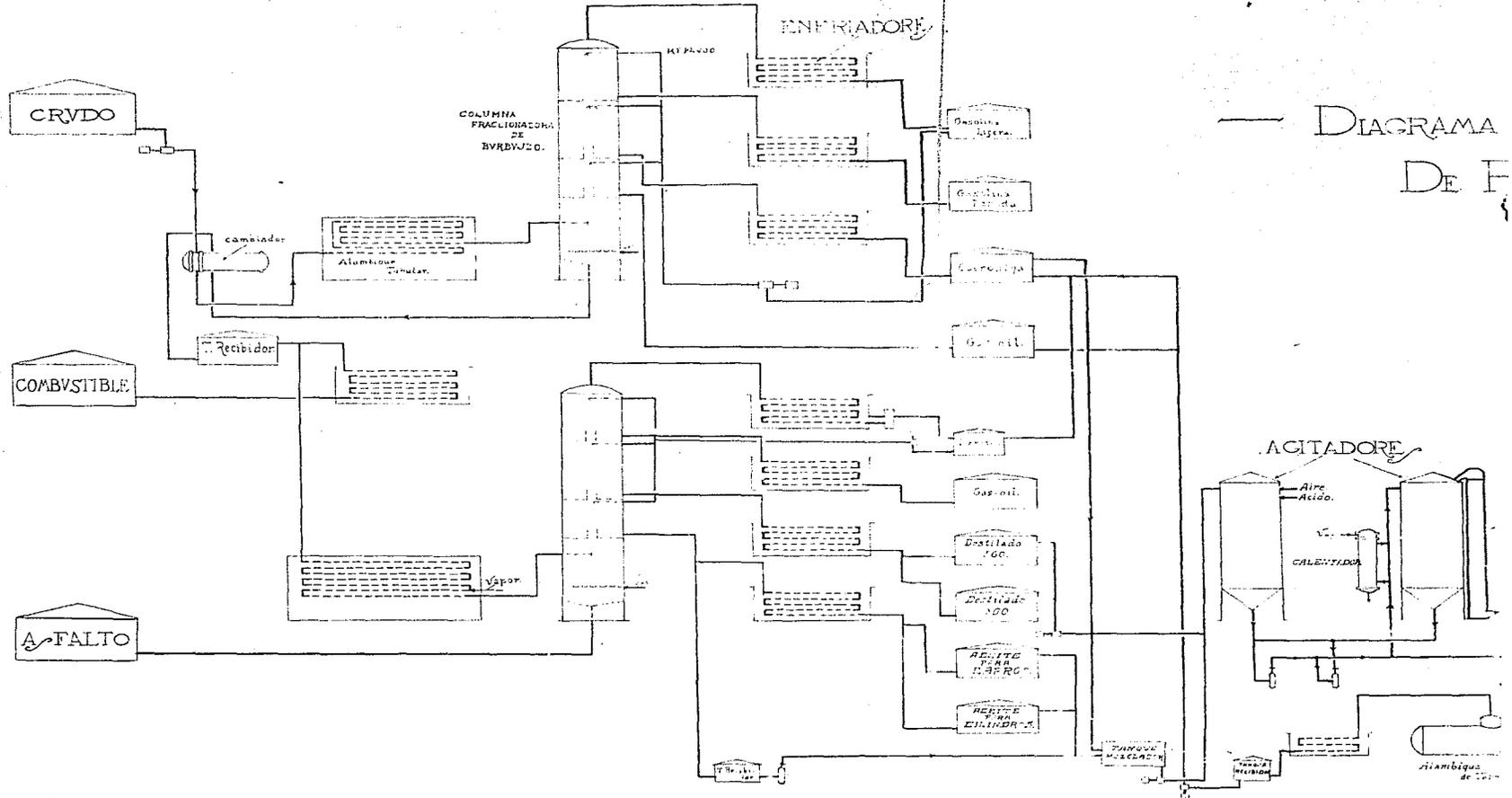
- 19.- 1a. Fracción.
- 20.- 2a. "
- 21.- 3a. "
- 22.- 4a. "
- 23.- Residuo.

Acción solar sobre ellas y efecto de la precipitación del "lodo"

- 24.- 1a. Fracción. Con agua y Sin Luz.
- 25.- 2a. " " " " " "
- 26.- 3a. " " " " " "
- 27.- 4a. " " " " " "
- 28.- Mezcla de las 4 fracciones. Con agua y Sin luz.
- 29 al 33.- Las cuatro fracciones Sin Agua y sin luz, y la Mezcla.
- 34 " 37.- " " " " Con " y Con "
- 38 " 41.- " " " " Sin " y " "

Decoloración con materiales Adsorbentes:

- 42 al 47.- Serie correspondiente a la tierra Alemana.
- 48 " 53.- " " " " " " Attapulguis.
- 54 " 59.- " " " " " " Top Hoch,
- 60 u 65.- " " " " " " de Fuller granular.



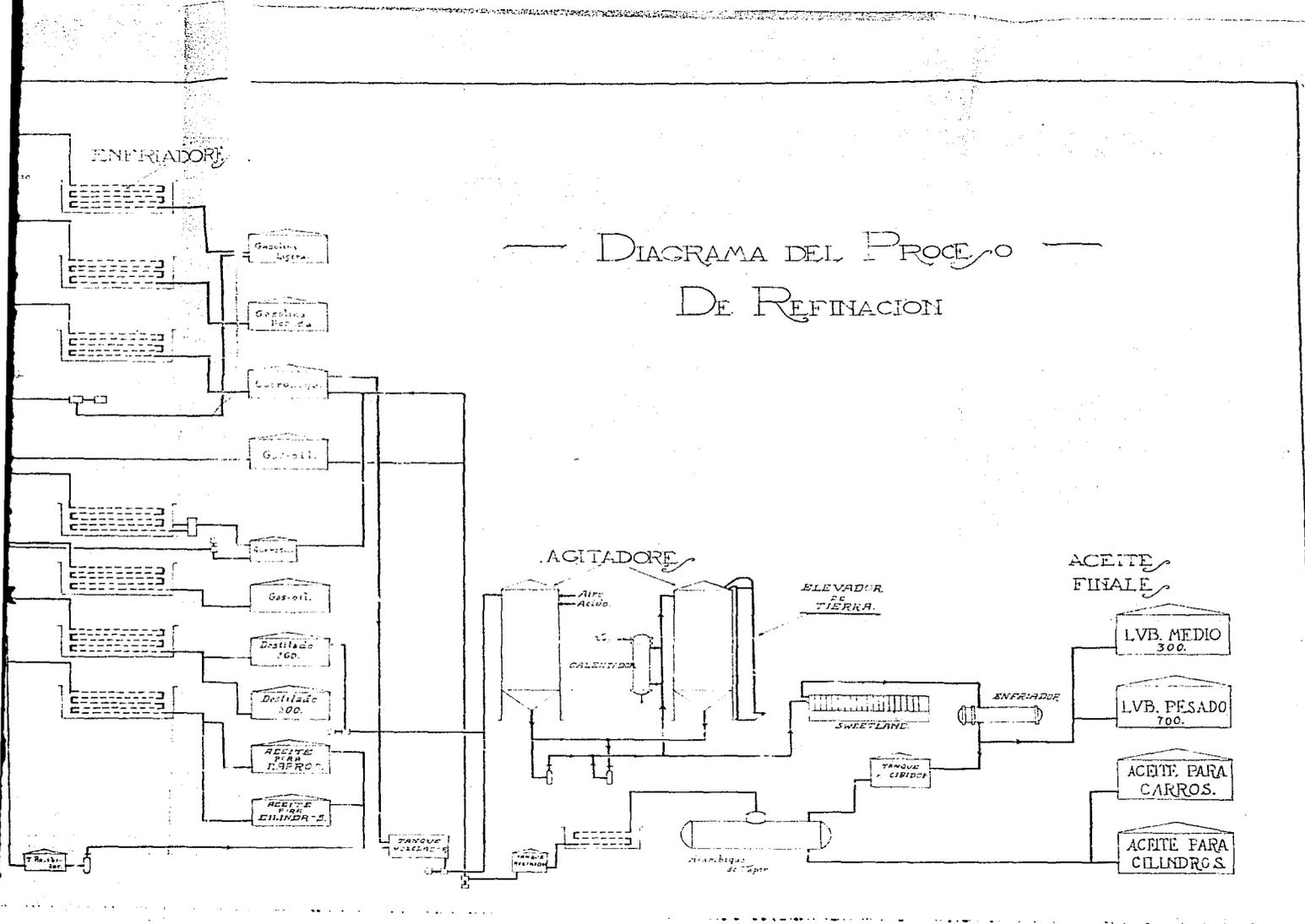


DIAGRAMA DEL PROCESO
DE REFINACION