

UNIVERSIDAD IBERO AMERICANA  
INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA BERZELIUS

ESTUDIO SOBRE EL TRATAMIENTO DE LA GASOLINA F. C. C.  
PRODUCIDA EN LA REFINERIA "18 DE MARZO"

**T E S I S**  
PARA OPTAR AL TITULO DE  
**Q U I M I C O**

JOSEFINA MANTECON G.

MEXICO, D. F.

1960



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

A mis padres y hermanos.

Al Sr. Ing. José A. Rosas.

A mis maestros.

Al Sr. Quím. Don Luis M. Verec,  
director de la Fac. de Quím. Berzelius.

Agradecemos a Petróleos Mexicanos y a su personal Técnico, la ayuda prestada para la realización de este trabajo.

## S U M A R I O

- I.- **Introducción.**
- II.- **Estudio de los Factores que Afectan la Calidad de las Gasolinas.**
- III.- **Diversos Tipos de Gasolinas que se Producen en la Refinería "18 de Marzo".**
- IV.- **Métodos para el Endulzamiento de las Gasolinas.**
- V.- **Tratamiento de la Gasolina F. C. C.**
- VI.- **Control de Calidad.**
- VII.- **Conclusiones.**
- VIII.- **Bibliografía.**

C A P I T U L O I .

I N T R O D U C C I O N .

## INTRODUCCION.

La creciente demanda de gasolina en la República Mexicana y sobre todo en el centro del país, obligó a Petróleos Mexicanos a instalar plantas en las que se obtuviera el máximo de rendimiento y el mejoramiento de la calidad de sus productos, indispensable para los automóviles de los tres últimos años, que requieren productos de alto índice de octano para el desarrollo y conservación de la potencia de su motor.

Hasta el año de 1957, Petróleos Mexicanos contaba exclusivamente con plantas de destilación primaria y plantas de diseño muy anticuado similares a las de destilación primaria, que producían gasolina de bajo índice de octano, y con plantas de cracking térmico que mejoraban un poco la calidad, pero que acusaban rendimientos muy bajos debido a la composición de los crudos procesados y a la capacidad en sí de las plantas. Contaba además, con una planta de alquilación, de la cual se obtiene gasolina de suprema calidad y de tipo especial para motores de aviación.

Hacia el año de 1956 se proyectó la modernización y ampliación de la Refinería de Minatitlán, donde se instaló la primera planta de cracking catalítico del tipo T.C.C., de la cual se obtienen productos de magnífica calidad, al igual que muy buenos rendimientos. Las ventajas ofrecidas por esta planta abrieron el camino para la instalación de varias plantas en las diferentes refinerías, aunque no del mismo tipo.

En el año de 1958 se inauguró la planta F.C.C. en la Refinería "18 de Marzo" y está por inaugurarse otra planta F.C.C. en la Refinería de Tampico. Se tiene el proyecto de hacer una planta -- T.C.C. en la Refinería de Salamanca. Como se verá posteriormente, ambos tipos, F.C.C. y T.C.C. son de cracking (desintegración) catalítico.

La planta F.C.C. de la Refinería "18 de Marzo" en Atzacapotzalco, D.F., vino a cambiar por completo el sistema de preparación de mezclas y a variar la composición de ellas, pues de más o menos 600 m<sup>3</sup>/día de gasolina Dubbs (desintegración térmica) que se producían como promedio, con un octano base de más o menos 74, se contaba después con 1400 m<sup>3</sup> y con un número de octano de 92 a 94.

El consumo de tetraetilo de plomo (TEP) bajó considerablemente, siendo esto una fuente importante para reducir los costos, -- que podrían considerarse de operación. Antes, para preparar Gasol mex 90 se usaban invariablemente 3.0 ml. de TEP por galón; para la Supermexolina variaba entre 2.4 y 2.8 ml. por galón y para la Mexolina de 1.1 a 1.7 ml.

Actualmente, los diferentes productos se combinan en proporciones tales que den las especificaciones deseadas y que no se emplee TEP. Hoy en día, las únicas utilizaciones que se hacen son las del Gasavión 91/98 y las de 100/130 y eventualmente, cuando la planta F.C.C. está en reparación se vuelve a tener más o menos el consumo de TEP que se hacía antes de la instalación de dicha planta.

Se notará que la capacidad de producción se aumentó notable-

mente.

De los conceptos anteriores, se deduce la importancia de la gasolina F.C.C. y esta tesis tratará de encontrar y explicar el tratamiento óptimo de dicha gasolina, para mejorar y aprovechar hasta el máximo su calidad.

## 1.- COMPUESTOS PRINCIPALES QUE FORMAN LAS GASOLINAS.

Las gasolinas son una mezcla de hidrocarburos de composición variable, con temperatura de ebullición menor de 225°C a 590 mm. de Hg. Dentro de este límite se encuentran los hidrocarburos alifáticos desde el butano hasta el dodecano, incluyendo los naftenos y aromáticos que tienen un punto de ebullición menor.

## 2.- DIFERENTES PROCESOS PARA OBTENER GASOLINA.

Las gasolinas pueden obtenerse por diferentes procesos:

- A).- Por destilación fraccionada del crudo.
- B).- Por desintegración térmica o catalítica del residuo -- del mismo crudo.
- C).- Por procesos especiales.

La destilación fraccionada del crudo, desde su temperatura inicial de ebullición hasta la de 225°C. a 590 mm. de Hg da lugar a la fracción gasolina.

Los procesos de desintegración consisten en la descomposición de los productos más pesados, ya sea por medio del calor (desintegración térmica) o con ayuda de catalizadores (desintegración catalítica), para dar lugar a la formación de compuestos de menor peso molecular que pueden ser aprovechados como gasolina.

Entre los procesos especiales se tienen los de polimerización que tienen por objeto efectuar la unión de hidrocarburos ligeros, principalmente gaseosos, para formar productos que también se pueden considerar como gasolinas.

La gasolina obtenida por simple destilación, se llama gasolina primaria o directa, mientras que la que se obtiene por los otros métodos se llama gasolina desintegrada y gasolina de polimerización respectivamente.

La calidad de la gasolina directa es inferior a la de las otras y por tal motivo se han aplicado procesos que tienen por objeto mejorar la calidad de las gasolinas primarias efectuando una transformación en la constitución de los hidrocarburos que la componen; a estos procesos se les llama de reformación.

### 3.- DIVERSOS TIPOS DE MEZCLAS QUE SE EXPENDEN EN EL PAIS.

Petróleos Mexicanos produce tres tipos de gasolina para motores de automóviles: Mexolina, Supermexolina y Gasolmex. Las especificaciones de índice de octano F-1 son: 70 mínimo para Mexolina, - 80 mínimo para Supermexolina y 90 mínimo para Gasolmex.

Para la elaboración de las mezclas se dispone en la Refinería "18 de Marzo" de las siguientes bases: gasolina directa, gasolina F.C.C. (desintegración catalítica), gasolina Dubbs (desintegración térmica), nafta ligera, alquilado ligero, alquilado pesado, butano normal, isopentano y mezclas de butanos-pentanos y butenos-pentanos.

Hasta hace pocos años, el butano normal entraba como componente de las gasolinas sólo ocasionalmente, debido a que su produc --

ción total apenas satisfacía el requerimiento para la elaboración de Gas Pemex. Debido a la instalación de la planta F.C.C., hay una producción mayor de butano, que satisface las necesidades de consumo para mezcla de Gas Pemex y además, como componente de las mezclas para combustibles de automóviles, mejorándose notablemente la susceptibilidad al TEP y por lo tanto su calidad.

El isopentano se utiliza fundamentalmente en la elaboración de gasaviones y para las gasolinas se dispone sólo de la cantidad sobrante.

La mezcla de butenos-pentenos encuentra aplicación directa como carga de las plantas de alquilación y el sobrante se utiliza para las gasolinas.

El isopentano, el butano y la mezcla de butenos-pentenos, actúan principalmente como represionantes en la elaboración de gasolinas comerciales, debido a que poseen presiones de vapor relativamente altas y en todos los casos muy superiores a la especificada para las gasolinas, que es de 9.0 lb/pulg<sup>2</sup> máxima.

De las bases mencionadas, las que intervienen exclusivamente en la elaboración de gasolinas de automóvil son: gasolina directa, gasolina F.C.C., gasolina desintegrada Dubbs y alquilado pesado.

La nafta ligera entra en gran parte como componente de los gasaviones y el remanente se emplea en las gasolinas.

El alquilado ligero se emplea casi en su totalidad en los gasaviones y sólo ocasionalmente y en pequeñas cantidades entra a formar parte de las gasolinas.

Además de estas bases, las gasolinas contienen pequeñas cantidades de agentes antidetonantes, inhibidores y deactivadores para -

retardar la formación de gomas y colorante para su identificación.

C A P I T U L O   I I .

ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE AFECTAN LA CALIDAD DE LAS  
GASOLINAS.

## ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE AFECTAN LA CALIDAD DE LAS GASOLINAS.

Actualmente, para la Industria Petrolera Mexicana, es de vital importancia obtener el máximo de calidad de todos sus productos, -- principalmente de la gasolina, pues de ello depende bajar sus costos de producción y en consecuencia, aumentar el rendimiento económico.

Para obtener la mayor calidad de las gasolinas, es necesario - observar y efectuar un control riguroso, por medio de las pruebas - de laboratorio. En este capítulo se tratará de explicar no propiamente la manera de efectuar estas pruebas, sino más bien la importancia de cada una de ellas y más aún, sus puntos sobresalientes.

Esto servirá tanto para llevar un mejor control para la operación de las refinerías, así como para instruir al consumidor de la importancia del empleo de combustibles de mejor calidad.

Los principales factores que afectan la calidad de las gasolinas, son en orden de importancia los siguientes:

- 1.- Índice de octano.
- 2.- Volatilidad.
- 3.- Presión de vapor.
- 4.- Estabilidad a la formación de gomas.
- 5.- Contenido de compuestos de azufre.
- 6.- Contenido de agua.
- 7.- Factores de menor importancia.

## 1.- INDICE DE OCTANO.

El índice de octano es una medida de la capacidad que tienen -- las gasolinas en cuanto a eficiencia para convertir su energía en -- trabajo cuando forman la mezcla explosiva (aire-combustible) dentro de un cilindro de motor de combustión interna, con un mínimo de detonación.

La detonación es una propiedad nociva de algunos combustibles, que se hace sentir cuando son quemados a altas compresiones. Se manifiesta primeramente en forma de ruido y cuando es más marcada, en perjuicios mecánicos y sobrecalentamiento de la máquina. La detonación es el resultado de la combustión explosiva del gas residual; -- la mayor proporción de la mezcla se quema de una manera regular. Durante este proceso, la mezcla es comprimida en la parte opuesta de la cámara de combustión (gas residual) y sometida a la radiación -- del gas que se quema. En un principio, la mezcla empieza a quemarse uniformemente, como en una combustión normal y la flama comienza a moverse lejos de la bujía. El calor y la presión producidos por la primera porción de la mezcla, calientan y comprimen la última porción, que no se ha inflamado todavía. La combinación de la radiación, la temperatura y la compresión producen una reacción llamada de "prellama" en la que una oxidación parcial da lugar a una mezcla cuya temperatura de ignición es más baja que la de la mezcla normal.

Cuando la temperatura y la presión llegan a ser demasiado grandes para el combustible que está sin quemar, éste no se quemará con suavidad, sino que explota violentamente y en forma desordenada originando la detonación que semeja el efecto del golpeteo de un martillo.

llo en la cámara de combustión.

Así, la detonación se puede definir como una explosión mal controlada de la última porción de la mezcla de encendido.

Puesto que la detonación ocurre en una porción de la mezcla en la cual la llama no tuvo extensión necesariamente, la porción detonante tiene encendido propio o "autoencendido". La detonación puede considerarse como una forma violenta de autoignición.

Un motor desarrolla más potencia y consume menos combustible - cuando eleva su relación de compresión, la cual es la relación del volumen del cilindro en el límite del recorrido descendente del -- pistón con el volumen del cilindro cuando el pistón ocupa la posición superior extrema.

La detonación puede prevenirse usando un combustible de suficiente calidad antidetonante (número de octano) y por afinación y buen mantenimiento del motor.

a).- Determinación del Índice de Octano.

Para medir la intensidad de detonación, se han adoptado - como base el heptano normal, al cual se le asigna un índice de octano de cero y el trimetil 2-2-4 pentano (isooctano) al que se le da un índice de octano de cien. Además, un motor estandar conocido como C.F.R. (Cooperative Fuel Research).

La unidad de medida de detonación, conocida como índice - de octano, es el porcentaje en volumen de isooctano que debe ser -- mezclado con heptano normal para igualar la intensidad de detonación del combustible de ensayo.

En el laboratorio, se emplean los métodos Research (F-1) y Motor: ambos se ejecutan en el motor A.S.T.M., pero bajo diferen

tes condiciones de operación. El método Research es menos severo -- que el método Motor; por consiguiente, la mayoría de las gasolinas tendrán números de octano más altos por el primer método.

Sin embargo, para obtener resultados más exactos, deben hacerse las pruebas en la carretera, ya que las graduaciones de octano de laboratorio son hechas en un motor de un solo cilindro, corriendo a velocidad constante y no pueden predecir con exactitud cómo se conducirá una gasolina en un motor de automóvil operando bajo toda clase de velocidades, cargas y condiciones del tiempo.

Se han desarrollado nuevas técnicas para probar gasolinas en carretera o en dinamómetros de laboratorio, los cuales semejan las -- condiciones de la carretera.

En cada método, la gasolina por probar se compara con una mezcla de isoctano y heptano normal.

b).- Relación entre la composición de los combustibles y sus -- propiedades detonantes.

Existe una relación entre la composición química de los -- combustibles y sus propiedades detonantes. Los hidrocarburos parafínicos son considerados como de bajo poder antidetonante y la tendencia a detonar aumenta con el peso molecular. En los isómeros, dicha tendencia es menor mientras mayor es el número de cadenas laterales. La introducción de grupos metílicos como cadenas laterales también disminuye la tendencia a detonar y esta disminución es prácticamente constante para cada grupo metílico que se agrega. Los hidrocarburos olefínicos tienen menor tendencia a la detonación que los hidrocarburos saturados correspondientes y los factores que intervienen en las propiedades detonantes de los hidrocarburos saturados, tales como longitud y número de cadenas laterales, tamaño de la molécula,

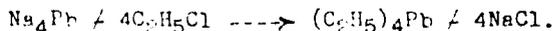
etc., tienen la misma influencia sobre las olefinas. La posición de la doble ligadura también afecta las propiedades detonantes, disminuyéndolas mientras más cerca se halla del centro de la cadena de carbonos.

Los hidrocarburos nafténicos aumentan también las propiedades antidetonantes de los combustibles. Su tendencia a detonar se reduce mediante disminución del tamaño del anillo y acortando la longitud de la cadena lateral no ramificada más larga. También se aumenta el poder antidetonante en los naftenos, por distribución de los átomos de carbono correspondientes a las cadenas laterales en muchas cadenas cortas en lugar de una larga y centrando las cadenas laterales.

Los hidrocarburos aromáticos, son los de más alto poder antidetonante.

c).- Métodos para evitar la detonación.

Se pueden mejorar las propiedades antidetonantes de los combustibles por diferentes procedimientos. Los más usados son: la mezcla de un combustible de mayor poder antidetonante con otro de menor poder, dando así una mezcla de regular detonación. Además, los productos son mejorados por compuestos químicos de los cuales, el que presenta mejores propiedades es el tetraetilo de plomo, el cual se obtiene mediante la reacción siguiente:



El tetraetilo de plomo se disuelve en cloruro y bromuro de etilo antes de ser agregado a las gasolinas y a esta solución se la llama "fluido etílico". El cloruro y el bromuro de etilo reaccionan con el  $\text{PbO}$  que se acumularía en el interior de los cilindros de ex-

plomión, desalojándolo de esta forma como bromuro y cloruro de plomo volátiles a la elevada temperatura del interior de los cilindros.

c).- Suceptibilidad de las gasolinas al tetraetilo de plomo.

Las gasolinas utilizadas contienen aproximadamente de 0.5 a 2.0 cm<sup>3</sup> de TEP (tetraetilo de plomo) por galón, según el aumento que se desea obtener en el índice de octano.

No siempre el TEP eleva el índice de octano de una manera constante, sino que hay compuestos que intervienen en su acción según el tipo de hidrocarburos y algunos compuestos de azufre como los disulfuros. Una cantidad determinada de TEP produce diferentes elevaciones de índice de octano a diferentes gasolinas; a esto se le llama "suceptibilidad al TEP". La influencia del TEP como antidetonante no es proporcional a la cantidad empleada. Los primeros cm<sup>3</sup> - agregados por galón son mucho más efectivos que los posteriores.

Los hidrocarburos aromáticos con cadenas laterales acetilénicas muestran las mejores respuestas al TEP, los alcanos una suceptibilidad más baja que los aromáticos y los alquenos ligeramente menor que los alcanos; la menor suceptibilidad se nota entre las cicloparafinas, especialmente entre las derivadas del ciclohexano.

En general, el número de octano se aumenta grandemente, si el contenido de azufre (principalmente mercaptanos, mono y disulfuros) es bajo y si el porcentaje de hidrocarburos olefínicos es bajo.

Otros agentes químicos que aumentan el número de octano -- son el bencol y el alcohol. Ambos son incosteables económicamente.

2.- VOLATILIDAD.

La volatilidad es una medida de la tendencia de una gasolin

na a vaporizarse bajo condiciones prescritas. Si la gasolina contiene muchos compuestos ligeros, es decir, muy volátiles, tenderá a la formación de bolsas de vapor en las líneas (vapor lock) que no permiten el paso regular del combustible. La gasolina, por otro lado, debe ser suficientemente volátil para garantizar una buena carburación.

La volatilidad es más una característica que una prueba específica, porque se mide por medio de las pruebas de "destilación" y "presión de vapor".

a).- Prueba de destilación Engler. (Método ASTM-D 86).

La prueba consiste en destilar 100 cm<sup>3</sup> de gasolina, reco--  
giéndose el destilado en una probeta de 100 cm<sup>3</sup>. Se determina la --  
temperatura inicial de ebullición con la lectura que se toma al --  
caer la primera gota de destilado. Se continúa el calentamiento has--  
ta que se destile en una proporción de 4 a 5 ml. por minuto; des---  
pués se hacen lecturas de temperatura cuando el nivel de la gasoli--  
na condensada llegue a cada marca de 10ml. de la probeta. Se deter--  
mina la temperatura final de ebullición con la lectura que se toma  
cuando la temperatura se estaciona.

El volumen total que se recoge en la probeta se reporta co--  
mo recuperado; el residuo que queda en el matraz, se enfría, se mi--  
de y se reporta como residuo; la diferencia entre el volumen de la  
muestra total y la suma de las anteriores será la pérdida.

Las lecturas de temperatura y porcentaje evaporado se gra--  
fican para obtener la curva de destilación.

En general, mientras más bajo es el punto 10% de una gaso--  
lina, será más fácil arrancar el motor. Si este punto es demasiado

bajo, puede resultar la formación de bolsas de vapor (vapor lock).

Cuando dos gasolinas tienen igual presión de vapor, la que tiene menor punto 10%, generalmente tendrá mayor tendencia a la formación de bolsas de vapor.

Debe ajustarse la volatilidad de la gasolina, de acuerdo con el clima en que se va a usar.

El punto de 50% de la curva de destilación indica la capacidad de la gasolina para abastecer una mezcla adecuada durante la mayor parte del período de calentamiento.

El punto 90% indica la proporción de componentes de alto punto de ebullición de la gasolina. A las temperaturas adecuadas del motor contribuyen a un buen kilometraje, pero en cambio tienden a diluir el aceite del motor.

La dilución del aceite y el arrastre de lubricante de las paredes de los cilindros ocurre cada vez que la gasolina toca los cilindros en forma líquida y tiene oportunidad de fluir dentro del cárter.

El punto final de ebullición de la gasolina tiene poca importancia como especificación, pero puede indicar el grado de residuos pesados presentes. Estos son indeseables desde el punto de vista de limpieza del motor.

Las especificaciones marcadas para la prueba de destilación Engler son las siguientes:

Debe tenerse un 10% destilado, a 70°C máx. para Mexolina y Super mexolina y 40/70°C para Gasolmex.

El 50% debe destilar a 140°C máx. para Mexolina y Supermexolina y a 90/125°C para Gasolmex.

El 90% debe destilar a 200°C máx. para Mexolina y Supermexolina

y a 160/180°C para Gasolmex.

### 3.- PRESION DE VAPOR.

Las moléculas que forman el estado líquido están dotadas de un cierto movimiento de translación; la velocidad con que se desplazan no es la misma para todas, y así se tendrán moléculas más lentas -- que las otras; además, se mueven en todas direcciones y por lo tanto es factible que un cierto número de moléculas se acerque a la su perficie y si éstas están dotadas de velocidades relativamente altas, pueden vencer, al llegar a la superficie, la atracción que -- ejercen las demás moléculas sobre ellas y escapar al espacio, donde se comportan como moléculas gaseosas.

Si un líquido se encuentra en un recipiente cerrado, evitando -- así que las moléculas escapadas salgan al espacio ilimitado, se tiene que las del estado gaseoso se mueven en todas direcciones y pueden llegar a chocar contra la superficie líquida. Al entrar en esta superficie las moléculas al estado líquido ejercen atracción sobre ellas y son retenidas. Según esto, va a haber un intercambio de moléculas entre la fase líquida y la gaseosa. Primeramente hay más -- probabilidades de que el número de moléculas que pasan del estado -- líquido al gaseoso, sea mayor que las que pasan del gaseoso al lí-- quido, es decir, que se va aumentando la concentración de las moléculas al estado gaseoso, aumentando con esto las probabilidades de que pasen al estado líquido, hasta llegar un momento en que las moléculas recobradas por el líquido sean iguales en número, a las que escapan de él. En este punto se tendrá un estado de equilibrio y a la presión que ejercen las moléculas al estado gaseoso en este esta

do de equilibrio se le llama presión de vapor del líquido.

La presión de vapor de una gasolina indica la facilidad que tiene de gasificarse a la temperatura de operación.

Las condiciones de prueba deben definirse cuidadosamente puesto que la presión de vapor varía con la temperatura, la cantidad de aire disuelto y el volumen del espacio en el que se evapora la gasolina durante la prueba. Estas condiciones han sido estandarizadas en el método Reid de presión de vapor para gasolinas (ASTM-D-323).

El aparato para efectuar la prueba consiste en una bomba de presión que se divide en dos partes: la superior o cámara de aire, con un manómetro graduado en lb/pulg<sup>2</sup> y la inferior o cámara de gasolina, la cual tiene 1/4 del volumen de la cámara de aire. La cámara de gasolina se llena con la muestra y se conecta a la cámara de aire. El aparato se sumerge en un baño de temperatura constante (100 más o menos 0.2°F) y se agita periódicamente hasta alcanzar el equilibrio en la presión. La lectura del manómetro corresponde a la presión sin corregir. Se desconecta el manómetro y se compara con un manómetro de mercurio. Haciendo la corrección correspondiente, se obtiene la presión de vapor Reid.

La especificación de presión de vapor es de 9.0 lb/pulg<sup>2</sup> máx. a 37.8°C, tanto para Mexolina, Supermexolina y Gasolmex.

Se han hecho numerosas investigaciones para relacionar las características de presión de vapor con el funcionamiento del motor.

Cuando la presión de vapor o volatilidad es demasiado alta, puede haber graves pérdidas debido a la evaporación en el almacenamiento y en los tanques de combustible de los vehículos y carburadores. -

Estas pérdidas también pueden reducir la calidad antidetonante, -

dado que los compuestos ligeros son relativamente altos en calidad antidetonante.

La presión de vapor también rige la pérdida por manejo de la gasolina, principalmente a grandes altitudes.

La presión de vapor alta puede aumentar las tapaduras o bolsas de vapor. La bolsa de vapor es una obstrucción parcial o completa de la corriente de combustible causada por la formación de vapor de gasolina en las líneas y particularmente en la bomba del combustible. La obstrucción parcial, simplemente reduce la velocidad máxima y el poder del motor, debido a que la mezcla aire-combustible se hace más pobre por el flujo reducido de gasolina líquida. Si llega al carburador suficiente gasolina líquida, el motor sigue funcionando. En algunos vehículos, las mezclas pobres aumentan la tendencia a la detonación de las gasolinas. La obstrucción de vapor completa, para el motor y hace muy difícil volver a arrancar, hasta que el motor y el combustible se hayan enfriado lo suficiente para reducir el volumen de vapor en el sistema.

La prueba de presión de vapor, junto con la destilación, permiten el control de la volatilidad. Se eliminan las fracciones ligeras y se usan en mezclas de gasolinas, para que no excedan la presión de vapor especificada.

Los fabricantes de automóviles han podido aumentar la eficiencia de los motores, conociendo la volatilidad de las gasolinas.

#### 4.- ESTABILIDAD A LA FORMACION DE GOMAS.

Las gomas de la gasolina son productos resinosos no volátiles que se forman por la oxidación y polimerización de ciertos hidro--

carburos reactivos, principalmente olefinas.

Generalmente la goma es soluble en gasolina, pero cuando se evapora queda un residuo blando y pegajoso si la temperatura de evaporación es baja, duro y compacto cuando la temperatura es alta. En ocasiones, la goma se deposita en forma floculenta cuando la gasolina se almacena por largo tiempo.

En pruebas efectuadas en motores de combustión interna se ha visto que al principio los materiales gomosos permanecen en solución; posteriormente se hacen menos solubles, se asientan en la gasolina como un depósito resinoso en el sistema del motor.

La goma hace que se peguen las válvulas, principalmente la de admisión y puede interferir la operación del carburador.

Las gasolinas directas no tienden a la formación de gomas y son más estables durante el almacenamiento, ya que carecen de compuestos olefínicos. El problema de las gomas se presenta en las gasolinas desintegradas, ricas en olefinas.

La cantidad de gomas formadas durante el almacenamiento, depende de la naturaleza de la gasolina y de otros factores como composición, acceso de aire, luz, presencia de ciertos metales.

No es fácil fijar un límite para el contenido de gomas en la gasolina que se va a almacenar, ya que se deben considerar el tiempo de almacenamiento y las condiciones del mismo.

#### A).- Mecanismo de la formación de gomas.

La inestabilidad al almacenamiento de las gasolinas, se debe principalmente a que contienen hidrocarburos reactivos. Estos son olefinas o parafinas sustituidas, conteniendo un átomo de hi-

drógeno unido a un átomo de carbón terciario.

Los hidrocarburos de este tipo más activos, son las diolefinas conjugadas. Estas se encuentran en destilados de desintegración y aunque su concentración es generalmente menor de 1%, son las principales responsables de la formación de gomas.

La eliminación de las diolefinas fué el propósito principal de los métodos de refinación antiguos, tales como el tratamiento con ácido sulfúrico o con arcilla.

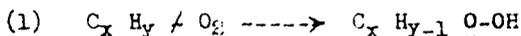
Las olefinas que tienen solamente una doble ligadura se encuentran en elevadas concentraciones en los productos de desintegración, de reformación térmica y polímeros.

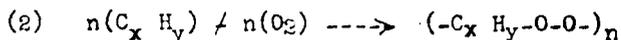
Las olefinas que contienen un átomo de hidrógeno sencillo, sobre un átomo de carbón alfa hacia la doble ligadura, son más reactivas que las olefinas no substituídas.

No todos los hidrocarburos parafínicos que contienen átomos de H unidos a átomos de C terciarios, son parecidos en reactividad; su comportamiento depende de su configuración y del número de H activos presentes.

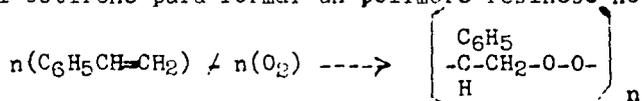
La formación de gomas en la gasolina abarca una secuencia de reacciones. El paso inicial es la peroxidación. El peróxido puede ser detectado en baja concentración. El comportamiento de estos peróxidos es la clave para todo el proceso de formación de gomas.

La primera etapa en la formación de los peróxidos es la reacción de un hidrocarburo activo, de los mencionados anteriormente, con oxígeno molecular. La reacción en el caso de una olefina es de uno de los dos tipos siguientes:

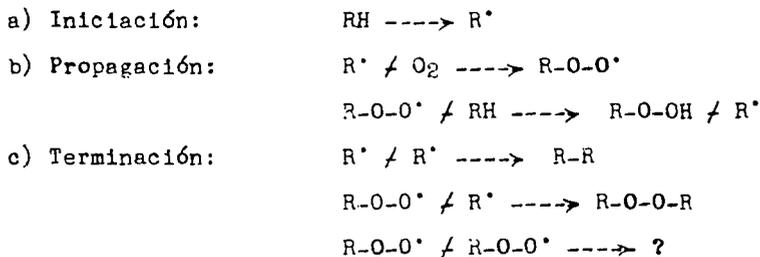




En la reacción (1) hay una substitución para formar un hidropéroxido, mientras que en la reacción (2) la adición conduce a un peróxido disubstituido. Un ejemplo de la reacción (2) es la autooxidación del estireno para formar un polímero resinoso no volátil:



El mecanismo de la formación de hidropéroxidos, en ausencia de un antioxidante, se concibe de la siguiente manera:

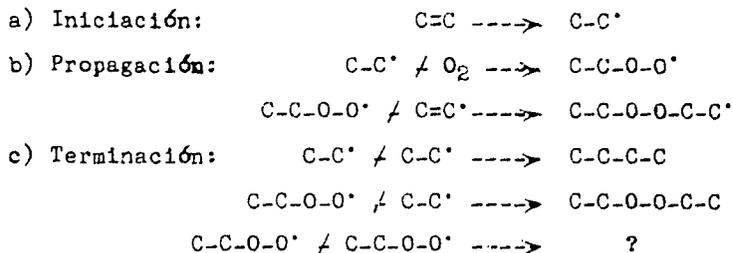


En el paso de iniciación, RH es el hidrocarburo que se oxida y el punto significa una deficiencia de electrones del fragmento al formar un radical libre. En los pasos de propagación, el radical libre reacciona con O<sub>2</sub>, para formar un radical peróxido libre (R-O-O<sup>•</sup>) y este radical abstrae un átomo de H de una segunda molécula de hidrocarburo para formar otro radical R<sup>•</sup>. La reacción continúa, hasta que la cadena sufre la terminación por una de las reacciones (c).

La formación de peróxidos de hidrocarburos parafínicos conteniendo átomos de H unidos a átomos de C terciarios, se considera que va por los mismos pasos: pérdida de H en una reacción de iniciación para formar un radical libre, el cual forma un hidropéroxido

en una reacción de propagación de cadena.

La formación de peróxido disustituído tiene las tres mismas divisiones:



Aquí también, la función del paso de iniciación es abastecer de centros reactivos, cada uno de los cuales instiga un ciclo recurrente de reacción.

En ambos tipos de reacciones, la velocidad total de oxidación es una función del número de centros reactivos formados por unidad de tiempo y del número de tiempos en que se repite cada ciclo antes de que ocurra una reacción de terminación.

De los transportadores de cadena, el radical R-O-O' está presente en muy elevada concentración y en consecuencia tiene la mayor influencia sobre la velocidad de propagación y terminación de cadena.

La radiación a un corte de hidrocarburos, conteniendo olefinas o parafinas con átomos de H terciarios, particularmente la radia --ción del rango ultravioleta, es el camino más efectivo para iniciar la oxidación. Por esta razón, la gasolina se deteriora rápidamente en recipientes de vidrio claro o visibles, expuestos a la luz intensa.

En presencia de O<sub>2</sub> suficiente, el paso de propagación concierne primeramente al radical peróxido libre. La selectividad de este radical en la propagación de cadena es de primera importancia en la -

determinación de la naturaleza del producto de oxidación. La adición de este radical a una doble ligadura conduce a un peróxido polimerizado, lo que constituye la reacción fundamental de la formación de gomas, mientras que la abstracción de H de un grupo activo metileno lleva a la formación de un hidroperóxido. Las olefinas activas, principalmente las diolefinas, tienden a dar peróxidos de tipo polimerizado. El punto donde ocurre el ataque del  $C_2$ , puede depender de la temperatura. Las temperaturas alrededor de  $80^{\circ}\text{C}$ , favorecen el ataque directo de las dobles ligaduras.

B).- Compuestos que favorecen la formación de gomas.

Los compuestos que favorecen la formación de gomas, se pueden clasificar en dos grupos: compuestos orgánicos que se hallan presentes en la gasolina y compuestos metálicos, que se forman por la acción corrosiva de las gasolinas sobre el equipo.

En el primer grupo se tienen principalmente los peróxidos, los fenoles, compuestos que contienen azufre y compuestos que contienen nitrógeno.

Peróxidos:

Representan el primer producto de la oxidación de las gasolinas. Como la reacción de formación de peróxidos es autocatalítica, la velocidad de reacción aumenta paulatinamente, por lo que se pueden considerar los peróxidos como acelerantes de la oxidación. La formación de peróxidos ocasiona aumento en el contenido de gomas en cápsula de cobre, disminución en el período de inducción, así como en el índice de octano y la susceptibilidad a los inhibidores.

Compuestos de azufre:

En cuanto a los compuestos de azufre, los tiofenos y los -

sulfuros alquílicos no ejercen ninguna influencia en la oxidación de las gasolinas. Los mercaptanos alifáticos ocasionan un ligero cambio en las gomas, con la excepción de los mercaptanos primarios, los cuales tienen un ligero efecto estabilizador. Esto se puede deber a la fácil oxidación de los mercaptanos primarios, en comparación con los terciarios, ya que los primarios actúan en este caso como débiles inhibidores de la oxidación.

Los disulfuros y los polisulfuros, tienden a aumentar la inestabilidad de las gasolinas.

El azufre libre aumenta las gomas; probablemente reacciona primero con otros compuestos para formar finalmente compuestos de alto peso molecular.

El más nocivo de los compuestos de azufre es el tiofenol, ya que es un catalizador de la oxidación muy efectivo y ocasiona además disminución del índice de octano y de la suceptibilidad de las gasolinas al TEP y a los inhibidores.

#### Compuestos de nitrógeno:

El amoníaco y sus derivados orgánicos, las aminas, no tienen ningún efecto sobre la estabilidad de las gasolinas, pero la presencia de amoníaco facilita la disolución del cobre, el cual sí es un fuerte catalizador de las gomas.

El pirrol y sus derivados ejercen fuerte acción catalítica en la formación de gomas, aún en concentraciones muy bajas.

#### Compuestos metálicos:

Ciertos metales, principalmente el cobre, ejercen una fuerte influencia oxidante sobre diferentes compuestos orgánicos, dando un color indeseable y formando ciertos residuos. La presencia de co

bre puede ocasionar un marcado deterioro de la gasolina desintegrada, aún cuando se encuentren presentes cantidades de inhibidor que en otros casos podrían ser suficientes para retardar la oxidación.

Sin embargo, no todos los compuestos que contribuyen a la formación de gomas son catalizados por la presencia del cobre, ya que en algunas gasolinas a las cuales se les extrajeron los compuestos ácidos de azufre por medio de un lavado con solución acuosa de potasa o sosa, se observó que el cobre no aceleraba la oxidación. Esto hace suponer que las reacciones de catálisis ocasionadas por el cobre son aquellas en que intervienen los derivados del azufre. Sólo aumentando la cantidad de inhibidor, es posible en algunos casos contrarrestar el efecto nocivo del cobre.

C).- Procesos Químicos para mejorar la Estabilidad.

Cualquier proceso de refinación que elimine los compuestos que reducen la estabilidad, conducirá a la obtención de productos más estables.

El tratamiento con ácido sulfúrico elimina las diolefinas y algunos compuestos de S, además de ocasionar la polimerización de otros compuestos que favorecen la formación de gomas. Si la gasolina es previamente tratada con  $H_2SO_4$  y después redestilada, el producto final será más estable a la oxidación. Igualmente, el lavado con sosa elimina algunos compuestos que favorecen la oxidación, -- principalmente fenoles y tiofenoles, por lo cual su aplicación resulta favorable sobre la estabilidad de la gasolina original. En -- cambio, el proceso doctor, cuando no es conducido correctamente, -- puede producir polisulfuros que disminuyen la estabilidad de la ga-

solina.

Algunos compuestos pro-oxidantes pueden eliminarse por tratamientos con arcilla, ya sea en fase gaseosa o líquida.

Ciertos procesos industriales, que son aplicados principalmente por conveniencias de otra naturaleza, también pueden tener la ventaja de producir gasolinas de mayor estabilidad. Entre estos procesos se pueden mencionar la reformación y la platformación (platforming), pues en ellos las olefinas son transformadas en compuestos estables y el azufre que se halla originalmente presente en forma de diversos compuestos nocivos a la estabilidad, se convierte en ácido sulfhídrico, el cual se elimina fácilmente. Por tal motivo, los productos obtenidos en estos procesos además de presentar algunas ventajas muy importantes, también serán sumamente estables respecto a la formación de gomas.

D).- Mejoría de la estabilidad producida por aditivos.

En los últimos años, la tendencia respecto a la estabilidad de las gasolinas contra la oxidación se ha dirigido a la busca de aditivos que aumenten la estabilidad; de ellos tenemos los inhibidores y los desactivadores metálicos. Los primeros retardan la oxidación y los segundos anulan el efecto catalítico del cobre.

Inhibidores:

La selección del inhibidor más apropiado en cualquier gasolina dada, depende de la naturaleza del producto que se va a inhibir, la clase de tratamiento preliminar a que se sometió y las condiciones en las que será utilizado. Entre los compuestos usados como inhibidores de la oxidación, se tienen los hidroxílicos y aminofenoles -

como catecol, pirogalol, alfa-naftol, orto y para amino-fenol. Los --  
usados más extensamente son los butil-fenil diaminos, UOP No. 5 y --  
UOP No. 5-S. En la Refinería "18 de Marzo", se emplea el UOP No. 5 -  
(N. Butil p. Amino fenol).

Ambos inhibidores (5 y 5-S), previenen la formación de gomas y -  
la descomposición del TEP en la gasolina. Como son insolubles en so-  
luciones caústicas, deben añadirse a la gasolina antes del lavado --  
caústico, evitando así cualquier posibilidad de autoxidación de hi--  
drocarburos entre el tratamiento y la inhibición. La gasolina inhibi-  
da no es perjudicada por el contacto con solución caústica o fondos  
alcalinos de tanques, subsecuentes a la refinación.

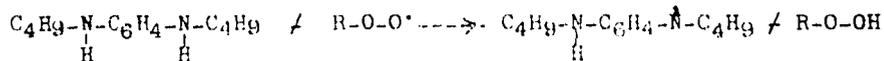
Los inhibidores retardan la oxidación reaccionando con los radi-  
cales libres que propagan la formación de la cadena, produciendo ---  
otros radicales cuyo contenido de energía es bajo y no pueden ini---  
ciar la cadena, sino que son convertidos en compuestos relativamente  
estables.

En las oxidaciones de hidrocarburos, controladas por antioxidan-  
tes, la velocidad de iniciación es muy pequeña, porque la formación  
de radicales libres es baja. Los radicales peróxido que se forman, -  
no estorbados, pueden tomar parte en una reacción de propagación, pe-  
ro con el inhibidor sufren una reacción de terminación. Por ejemplo:



El antioxidante AH forma un radical A', el cual es incapaz de --  
continuar la cadena.

Con el inhibidor UOP No.5 la reacción es:



Con los antioxidantes fenólicos, el mecanismo es similar.

Destrucción de inhibidores:

Se ha visto que los inhibidores sólo interfieren por medio de su reacción con los radicales peróxidos, aunque también pueden ser oxidados directamente por el oxígeno libre. Los inhibidores son destruídos durante el proceso de oxidación por diversas reacciones:

- A). Inhibidor / radical libre activo --> producto inactivo.
- B). Inhibidor / peróxido ---> producto no antioxidante.
- C). Inhibidor / oxígeno ---> producto no antioxidante.

En A el inhibidor cumple su papel eliminando los radicales libres activos que favorecen la oxidación, pero en C, el inhibidor es destruído sin ningún provecho. B sólo puede ocurrir en forma apreciable cuando se hallan presentes previamente los peróxidos. Por tal motivo, los inhibidores deben ser agregados a la gasolina tan pronto como sea posible. Su eficacia disminuye rápidamente con el grado de oxidación que se haya alcanzado antes de la adición del inhibidor.

#### Efectividad del inhibidor.

Es muy importante poder medir la efectividad de los antioxidantes usados en la gasolina y establecer la dosis apropiada de inhibidor, con la seguridad de que la gasolina inhibida tendrá la estabilidad al almacenamiento deseada. Los inhibidores protegen la gasolina de seis meses a un año, bajo condiciones de almacenamiento normal.

#### E).- Deactivadores metálicos.

Los deactivadores metálicos están destinados a impedir el efecto catalítico del cobre. La teoría de formación de complejos de coordinación se puede aplicar para relacionar la estructura de los deactivadores con su eficacia. Esta depende principalmente de algunos factores estructurales.

La formación de compuestos con el cobre que no se halla ionizado evita el efecto catalítico del mismo y desde luego, cuanto más estable sea el complejo, mayor será su eficacia como deactivador.

F).- Métodos analíticos.

Con el objeto de tener una idea más completa en relación con la estabilidad de las gasolinas, así como para definir algunos términos, conviene presentar los métodos de análisis que permiten reconocer las características y las tendencias de dichas gasolinas.

Al mismo tiempo, se indica la literatura en que se hallan descritos los métodos con toda amplitud.

a).- Número de Peróxido. (Método UOP H-33).

La formación de peróxidos es el primer paso en la autoxidación de la gasolina y una reacción básica en la formación de gomas. La presencia de peróxidos reduce notablemente la efectividad del inhibidor y también el número de octano; se ha comprobado que aproximadamente se disminuye un número de octano por cada tres números de peróxido. Cuando está presente un inhibidor efectivo en concentración adecuada, se reduce la formación de peróxidos, casi hasta el punto de desaparecer. La concentración de peróxidos es, por lo tanto, un límite significativo del grado al cual se deteriora una fracción inestable y es una indicación para saber si puede o no inhibirse satisfactoriamente.

El método más usado para la determinación de peróxidos, es el de Yule y Wilson, presentado en una forma modificada en el "UOP Test Methods for Petroleum and its Products", como el H-33.

En este método se determinan todos aquellos compues--

tos de carácter peroxídico que reaccionan con una sal ferrosa, oxidándola a sal férrica. El método no da resultados absolutos, ya que algunos peróxidos no oxidan la sal ferrosa y puede haber además otros compuestos que sin ser peroxídicos, efectúen la oxidación de la sal ferrosa.

Los resultados se expresan en mg.-equivalentes de peróxidos activos por litro de gasolina y se obtienen titulando la sal férrica formada, por medio de una solución valorada de cloruro titanoso. --

Los resultados dan una indicación del grado de oxidación que ha sufrido la gasolina.

b).- Goma existente o preformada. (Método ASTM-D-381).

El método determina la goma existente en el momento de la prueba y los resultados indican la cantidad de goma que se puede depositar si la gasolina se usa en los motores. No indica nada respecto a la posible formación de mayores cantidades de gomas durante el almacenamiento.

En este método se hace una distinción entre la goma verdadera y el residuo de alto punto de ebullición. Este último es de naturaleza fluida y permanece líquido en la prueba de goma; está constituido por aceite adicionado accidental o intencionalmente a la gasolina. La diferenciación entre los dos se hace extrayendo el aceite con heptano, en el cual es soluble el aceite y la gasolina no.

La goma se forma generalmente siguiendo a la aparición de peróxidos. En algunos casos, sin embargo, los peróxidos pueden alcanzar un valor alto, sin significancia para la formación de gomas.

El método ASTM-D-381, incluye el calentamiento del aceite en un recipiente puesto en un baño de aproximadamente 311°F (155°C), por 30 min., con chorro de aire incidiendo sobre la superficie de la muestra. En esta prueba se tiene la intención de detener la formación de gomas mediante una evaporación rápida y así determinar solamente la goma inicial presente. Sin embargo, a temperatura elevada, algunas gasolinas son sensibles al aire y se forma goma durante la prueba. En estos casos, la prueba se debe efectuar usando una corriente de nitrógeno o de vapor, para obtener el contenido de gomas verdadero.

El valor de la goma existente en la gasolina fresca y tratada apropiadamente, debe ser casi cero. Una cantidad medible denota generalmente preparación defectuosa que debe investigarse. En una gasolina que ha sido correctamente preparada e inhibida, la goma permanecerá muy baja por muchos meses.

Las especificaciones de Goma preformada son de 5mg/100 ml. máximo tanto para Mexolina, como para Supermexolina y Gasolmex.

c).- Goma potencial. (Método ASTM-D-873).

La prueba de goma preformada sirve para definir la condición de una gasolina al tiempo que se hace la prueba, pero no puede predecir el comportamiento futuro en el almacenamiento. Esto es fundamentalmente necesario para el uso de los inhibidores.

No hay una prueba sencilla que pueda predecir adecuadamente la estabilidad de una gasolina, bajo todas las condiciones.

Para tener la seguridad de que una gasolina permanecerá estable se necesita conocer sus diversas propiedades: número de peróxido, goma preformada, goma acelerada, período de inducción con o sin inhibi-

dor, presencia de fenoles, compuestos de azufre, cobre, etc.

La prueba de la goma acelerada es muy estimada para valuar la estabilidad al almacenamiento; si sólo se va a usar una prueba sencilla, ésta es probablemente la mejor.

El método determina la cantidad de goma que se forma en condiciones especiales de oxidación acelerada durante un período de tiempo - que se debe indicar junto con los resultados. Estos permiten juzgar las tendencias de la gasolina a la formación de gomas durante el almacenamiento.

La goma acelerada es la cantidad de residuo que se obtiene cuando la gasolina es previamente oxidada a 100°C en una bomba que contiene oxígeno con una presión inicial de 100 psi, durante un período de tiempo determinado. El resultado se obtiene evaporando la gasolina después de la oxidación, en forma análoga a la goma preformada y se da en mg/100 ml.

d).- Período de Inducción. (Método ASTM-D-525).

Este método determina la estabilidad de la gasolina bajo condiciones aceleradas de oxidación y se puede dar como indicación de la tendencia de la gasolina a formar gomas durante el almacenamiento.

La prueba consiste en oxidar la muestra en una bomba, pasando oxígeno a una presión de 100 psi. y poniendo la bomba en un baño a temperatura constante entre 98 y 102°C. Al empezar el calentamiento se registra la presión en una gráfica hasta alcanzar un máximo. La muestra se mantiene en estas condiciones hasta que se registre un descenso en la presión de 2 psi. en 15 min., seguido de otro descenso cuando menos de 2 psi. en los siguientes 15 min.. La presión disminuye, debido a que es consumido el oxígeno.

El período de inducción es el tiempo transcurrido desde que se coloca la bomba en el baño hasta la caída de presión; este tiempo, en horas, es aproximadamente igual a los meses que puede estar almacenada la gasolina bajo condiciones normales.

Como regla general, para zonas templadas se aconseja un período de inducción mínimo de 300 minutos y deben obtenerse por lo menos 180 minutos adicionales después de inhibir la gasolina.

Los aceites ácidos, presentes naturalmente en las gasolinas de desintegración, especialmente catalítica, pueden causar un período de inducción largo, pero son relativamente inefectivos para producir estabilidad al almacenamiento. Además, su presencia en la gasolina conduce a ensuciar las máquinas.

Un período de inducción, aumentado substancialmente por un inhibidor adecuado, es mucho más digno de tomarse en cuenta, que un período de inducción producido por aceites ácidos, no importa lo grande que sea.

Las gasolinas actuales, principalmente las de desintegración catalítica, que tienen generalmente contenido bajo de olefinas y alto de hidrocarburos aromáticos, a menudo tienen períodos de inducción altos, aún no estando inhibidas. A pesar de esto, con frecuencia no están libres de tendencias a peroxidarse y a formar gomas, por lo que se recomienda usar el período de inducción, junto con la prueba de goma acelerada.

Las especificaciones de período de inducción son de 240 min. mínimo, para Mexolina, Supermexolina y Gasolmex.

e).- Goma en Cápsula de Cobre. (Método UOP-H-11).

En este método determinase la cantidad de residuo que se obtiene cuando la gasolina se evapora a sequedad en una cápsula de cobre pulida colocada en un baño de vapor, dentro de una campana, haciendo pasar una corriente de aire sobre la cápsula, a tal velocidad -- que vaporice totalmente en 2.5 a 3 horas y poniéndola finalmente a peso constante, secándola a 104°C.

El resultado es una indicación de la estabilidad de las gasolinas en el almacenamiento, teniendo en cuenta el efecto catalítico del cobre. Influyen en los resultados, la limpieza de la cápsula, el tiempo de evaporación y la humedad del aire usado.

Mientras que un valor bajo, obtenido en esta prueba, aislado no es una garantía de estabilidad, una gasolina satisfactoria en otros aspectos, se considera más digna de confianza si tiene un valor bajo de goma en cápsula de cobre. Un valor alto, puede denotar: inhibición inadecuada, contaminación con cobre, polisulfuros remanentes del tratamiento doctor o Perco, peroxidación o concentraciones excesivas de pesados y tenoles. Este valor alto puede ser una advertencia, pero no una prueba.

Anteriormente, el método de la cápsula de cobre daba resultados bastante erróneos, por la poca atención que se prestaba a la velocidad del flujo de aire sobre el baño. La introducción del baño cerrado, sugerida por la Atlantic Refining Company, admite regulación, tanto de la velocidad de calentamiento como de la circulación de aire. Esto ha hecho posible el control de la velocidad de evaporación y la obtención de mejores resultados.

Para gasolinas de automóviles, el contenido de goma en cápsula de cobre, no debe exceder a 25 mg/100 ml de muestra.

f).- Índice de Bromo. (Método UOP-H-44).

Este método está basado en la determinación de la cantidad de bromo que es absorbida por la gasolina, haciéndola reaccionar con una solución de bromo de normalidad conocida y titulando el exceso de bromo yodimétricamente. Los resultados se expresan en por ciento de bromo absorbido y son una indicación de la estabilidad de la gasolina, ya que el índice de bromo está relacionado con el contenido de olefinas y permite calcular el por ciento de las mismas cuando además se determina el peso molecular de dichas olefinas por un método apropiado.

5.- CONTENIDO DE COMPUESTOS DE AZUFRE.

El efecto de la presencia de azufre, sobre la calidad de los diferentes derivados del petróleo ha sido estudiado ampliamente y las especificaciones de dichos productos con frecuencia se refieren tanto al contenido total de azufre, como al contenido de compuestos particulares, principalmente los mercaptanos que se consideran como especialmente indeseables. Estas especificaciones, sin embargo, no se hallan del todo justificadas en algunos casos. Si las diferentes pruebas de una gasolina son satisfactorias, no hay una verdadera razón para desechar el producto sólo porque el contenido de azufre sea mayor de lo que señala la especificación; por ejemplo, la de un contenido máximo de 0.1% de azufre en la gasolina. Aún cuando algunas de estas especificaciones han sido desechadas, en algunos lugares aún están en vigor. Algunas especificaciones fueron adoptadas basándose en un concepto erróneo de que la presencia de azufre en las gasolinas es indeseable y tomando en cuenta que era posible desarro-

llar métodos industriales para eliminarlo, que resultaban relativamente baratos. Sin embargo, las circunstancias han variado considerablemente y en la actualidad se venden millones de barriles de gasolina que contienen de 0.2 a 0.5 % de azufre, sin que se hayan observado efectos nocivos.

Los compuestos de azufre en las gasolinas pueden causar corrosión, mal olor, disminución de estabilidad y susceptibilidad al TEP y explosión pobre debido a los depósitos formados en la cámara de combustión.

El azufre en la gasolina terminada, es reconocidamente indeseable, pero la cantidad exacta que causará perjuicio en los motores no puede determinarse definitivamente porque su efecto depende de las condiciones de operación a que se sujete el motor.

El azufre puede estar presente como azufre libre disuelto,  $H_2S$  o como compuestos orgánicos tales como tiofenos, ácidos sulfónicos, mercaptanos, sulfatos y sulfuros de alquilo. Los sulfuros (mono y di) son generalmente considerados térmicamente inestables, mientras que los compuestos cíclicos, tales como el tiofeno, son estables.

La gasolina de destilación directa, contiene principalmente mercaptanos, ácido sulfhídrico y sulfuros, mientras que las gasolinas procedentes de cracking sólo contienen generalmente pequeñas cantidades de mono y disulfuros.

#### A).- Corrosión.

La corrosión, que anteriormente se atribuía especialmente a la presencia de bióxido de azufre en los productos de combustión, se ha encontrado que se debe principalmente a la condensación de la humedad en presencia de aire en el cárter a baja temperatura con la --

formación de ácidos sulfuroso y sulfúrico, cuando el contenido de -- azufre es elevado. De los compuestos de azufre, son corrosivos el -- ácido sulfhídrico, el azufre libre y algunos sulfuros, disulfuros y mercaptanos de más bajo punto de ebullición.

B).- Propiedades Antidetonantes y Suceptibilidad al TEP.

Se ha demostrado que la presencia de ciertos compuestos de azufre en la gasolina puede ser nociva, tanto a las propiedades anti detonantes de la misma, como a su suceptibilidad a la adición del -- TEP, pero se desconoce el efecto verdadero de cada compuesto de azufre. En general, los mono y disulfuros y los mercaptanos son los más perjudiciales; los sulfuros son menos nocivos que los disulfuros.

El efecto de los compuestos de azufre sobre el índice de octano de las gasolinas libres de TEP es generalmente muy pronunciado después de la adición de pequeños incrementos de estos compuestos a la gasolina. Más allá de esta cantidad crítica en el cambio del índice de octano, éste no se altera sensiblemente aún cuando el contenido total de azufre se eleve cinco o más veces por encima de ese valor. Las variaciones observadas en el índice de octano de las gasolinas que contienen de 0 a 0.01 % de azufre, es pocas veces apreciable hasta que el contenido de azufre sobrepasa a 0.05 %. Sin embargo, en las gasolinas que contienen TEP, la pérdida en el índice de octano es más proporcional al contenido de azufre.

C).- Métodos Analíticos.

a).- Corrosión.

Para determinar la corrosión de una gasolina, se emplea el método ASTM-D-130. Consiste en colocar la muestra en un tubo de --

prueba que contiene una tira de cobre pulida. El tubo se coloca en un baño de agua y se mantiene a 50°C por 3 horas. La gasolina pasa la prueba cuando la apariencia de la tira de prueba iguala a la tira de referencia prescrita en las especificaciones. La comparación se efectúa por medio de la escala de corrosión ASTM para tiras de cobre.

La especificación de corrosión para Mexolina, Supermexolina y Gasolmex, efectuando la prueba a 50°C durante 3 horas, es del número 1 de la escala mencionada (aparición de la tira: anaranjada, mancha ligera).

b).- Azufre Total. (Método de la Lámpara ASTM-D-1266).

El método consiste en quemar la muestra usando una lámpara apropiada y una atmósfera artificial compuesta de 70% de CO<sub>2</sub> y 30% de O<sub>2</sub>, para evitar la formación de óxidos nitrosos, los cuales alterarían los resultados.

Los óxidos de azufre resultantes de la combustión se absorben y son oxidados a ácido sulfúrico por medio de peróxido de hidrógeno. Después de burbujear aire para eliminar el bióxido de carbono disuelto, el absorbente se titula con una solución valorada de hidróxido de sodio.

Las especificaciones de azufre total para los tres tipos de gasolina para automóviles, producidas en la Refinería "18 de Marzo" es de 0.20% máximo.

c).- Prueba Doctor. (U.S. Government 520.5).

Esta prueba tiene por objeto identificar la presencia de azufre mercaptánico. Consiste en agitar la gasolina por analizar con solución doctor (plumbito de sodio) en presencia de azufre en -

flor. La prueba se reporta "positiva" si la muestra se oscurece.

Esta prueba sirve también para identificar el  $H_2S$ , al precipitarse el sulfuro de plomo negro antes de agregar el azufre elemental.

El azufre elemental, puede identificarse por esta prueba invertida. La gasolina se mezcla con la solución de plumbito y se agrega una solución de mercaptanos.

La prueba doctor, se usa como método de control en las plantas de tratamiento, ya que indica el grado de refinación en los productos del petróleo.

d).- Mercaptanos cuantitativos.

El método consiste en la titulación de los mercaptanos con solución de nitrato de plata en exceso y retitulación con sulfocianuro de amonio y sulfato férrico como indicador o bien directamente con nitrato de plata en alcohol isopropílico y el punto final se determina potenciométricamente. Este último método tiene la ventaja de aplicarse a productos coloreados.

e).- Determinación de los diferentes compuestos de azufre.

Puede usarse el siguiente método: El ácido sulfhídrico puede precipitarse con una solución ácida de sulfato de cadmio. Después se elimina el azufre elemental con mercurio metálico y a continuación, los mercaptanos con solución doctor o con nitrato de plata.

Los disulfuros pueden ser determinados después de que son reducidos a mercaptanos por medio de hidrógeno nascente, que se obtiene con zinc metálico y un ácido diluido. Los sulfuros son precipitados con nitrato mercurioso. El contenido total de azufre se determina por el método de la lámpara, antes y después de cada operación, de tal modo

que la diferencia entre los resultados sirve para encontrar la cantidad de azufre que se hallaba en forma del compuesto que fué eliminado por la reacción correspondiente.

#### 6.- CONTENIDO DE AGUA.

El agua es prácticamente insoluble en la gasolina, por consiguiente, se asentará en los tanques de almacenamiento, a un nivel inferior a la línea de descarga.

Cuando el agua se encuentra en el sistema de un motor, es casi invariable el resultado de condensación dentro del tanque de combustible.

Eventualmente, en tiempo frío, algo de esta agua llega al carburador o a la bomba de combustión, donde en presencia de azufre o condiciones ligeramente ácidas, atacará las partes metálicas del sistema.

#### 7.- FACTORES DE MENOR IMPORTANCIA.

Entre los factores de menor importancia que afectan la calidad de la gasolina, tenemos: densidad, color, punto de inflamación, punto de congelación, etc..

##### A).- Densidad.

La densidad específica de cualquier sustancia es la relación de su peso, al peso del mismo volumen de agua, cuando ambos son pesados a temperaturas especificadas. La mayoría de las pruebas de densidad se efectúan con un hidrómetro flotante.

La densidad API (Método ASTM-D-997), es un sistema de expresión de densidad en números arbitrarios, derivados de la fórmula si-

guiente:

$$\text{densidad API} = \frac{141.5}{\text{densidad esp. } 60/60^{\circ}\text{F}} - 131.5$$

La densidad API de productos líquidos del petróleo que tienen una presión de vapor Reid de 26 lb/pulg<sup>2</sup>, o menos, se determina a 60°F, o se convierte a esta temperatura por medio de tablas estandarizadas. Los números 60/60°F, significan que la densidad del producto se ha comparado con la del agua, ambas medidas a 60°F.

En la práctica, las densidades API se determinan directamente con un hidrómetro o en tablas o curvas de densidad API contra densidad específica.

Hace años, cuando las gasolinas eran todas prácticamente directas, una gasolina de densidad API alta era considerada como superior porque era más volátil. Actualmente, la densidad de una gasolina no es una indicación de su calidad, por lo que no debe exigirse esta especificación.

Sin embargo, la densidad tiene gran importancia en el control de las torres fraccionadoras. Una planta que usa casi siempre la misma carga, puede ser controlada casi exclusivamente con el peso específico.

#### E).- Color.

El color de una gasolina, dice poco acerca de su calidad, aunque es una indicación de la perfección de las operaciones de refinación y de la tendencia a producir gomas.

Los compuestos antidetonantes más apreciados, son eliminados parcialmente por el tratamiento y por consiguiente, las especificaciones de color se han tornado menos importantes. La mayoría de las refinerías recurren al uso de colorantes para disfrazar el co-

lor del producto natural; el color varía entre amarillo y púrpura obscuro.

Los colorantes sirven: para identificar una gasolina y servir de garantía de las calidades anunciadas, para preservar las calidades antidetonantes y para reducir el costo de refinación.

Las especificaciones de color visual para gasolinas de automóviles son las siguientes: amarillo (1) para Mexolina, rojo (1) para Supermexolina y amarillo verdoso para Gasolmex.

C).- Punto de inflamación.

Tiene poco o ningún significado con respecto a la gasolina, puesto que los vapores son suficientes para inflamarse en presencia de una chispa aún a temperaturas tan bajas como  $-45^{\circ}\text{F}$ .

D).- Punto de congelación.

También tiene poco significado en relación con las gasolinas de automóviles. Aún cuando ciertos hidrocarburos de la gasolina, en estado puro podrían congelarse en climas muy fríos, hay tantos compuestos diferentes disueltos con puntos de congelación de  $-150^{\circ}\text{F}$  a  $-250^{\circ}\text{F}$ , que no ocurre la congelación.

C A P I T U L O I I I

DIVERSOS TIPOS DE GASOLINAS QUE SE PRODUCEN EN LA REFINERIA  
"18 DE MARZO".

DIVERSOS TIPOS DE GASOLINAS QUE SE PRODUCEN EN LA REFINERIA "18 DE MARZO".

En 1910, sólo cerca del 10% de cada barril de crudo se hacía gasolina, debido a que había muy pocos vehículos de motor. La demanda era satisfecha fácilmente por destilación simple.

Por 1914, se requería cerca del 20% de cada barril de crudo para la demanda de gasolina. Con la Primera Guerra Mundial, fué insuficiente: la única forma de poder obtener más gasolina por barril de crudo fué convertir aceite pesado y gases ligeros en gasolina. La investigación del problema se dirigió primero al desarrollo del cracking térmico.

La descomposición térmica o cracking, en la que por primera vez se interesó Silliman en 1871, se practicó comercialmente bajo el nombre de proceso Burton en el período 1910-1920.

Los procesos de cracking primitivos facilitaron a la industria del petróleo producir por lo menos 30% de gasolina de cada barril de crudo. No sólo fué esto importante, ya que la gasolina desintegrada es más alta en calidad antidetonante, porque el proceso de desintegración crea olefinas. Además, algunas de las parafinas son cambiadas en sus isómeros o en aromáticas, los cuales tienen mayor poder antidetonante.

Por 1920, cerca del 44% del crudo fué convertido en gasolina. Aproximadamente el 10% de la gasolina fué de destilación directa y 48% desintegrada.

La Segunda Guerra Mundial trajo una gran demanda de gasolina de

alto octano. Ni la destilación simple, ni el cracking térmico podían proveer la cantidad necesaria. Esto se resolvió con la instalación de varios tipos de procesos de cracking catalítico, el primero de los cuales se descubrió años antes de la guerra.

#### 1.- GASOLINA OBTENIDA POR DESTILACION DIRECTA.

Para obtener los diferentes derivados del petróleo, éste se somete a un proceso de destilación que consiste en hacer pasar el crudo a través de un calentador en donde adquiere una temperatura alta. El crudo caliente entra en una torre fraccionadora en donde al mismo tiempo se inyecta vapor de agua en la parte inferior. La torre está provista de platos de burbujeo que tienen por objeto separar diferentes fracciones, de acuerdo con sus respectivos puntos de ebullición y como es natural, las fracciones más pesadas se van condensando primero en los platos más bajos de la torre, mientras que las ligeras se condensan en los platos superiores y en la parte más alta sale la gasolina junto con los gases no condensables. En esta forma se obtienen diferentes fracciones que pueden designarse en términos generales como: gasolina, querosina, gasóleo, aceites lubricantes y residuo.

En la forma descrita se obtiene una simple separación de los diferentes productos en la misma proporción en que se hallaban contenidos originalmente en el crudo y sin que haya habido una modificación apreciable en la composición de los diferentes compuestos que lo forman.

Las porciones del crudo que hierven entre 32 y 205°C corresponden a la gasolina de destilación directa. Sus características varían ampliamente, dependiendo del crudo que se ha destilado.

La gasolina de destilación primaria, posee una buena estabilidad al almacenamiento, ya que es baja en concentración de compuestos olefínicos; el índice de octano es bajo en relación al de otras gasolinas; la susceptibilidad al TEP es regular. En relación con las demás gasolinas, su contenido de azufre es mayor, contiene principalmente ácido sulfhídrico, mercaptanos, sulfuros y disulfuros.

Los hidrocarburos que la forman son desde el propano al dodecano, los ligeros en menor cantidad y en mayor los C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, incluyendo sus isómeros y pequeñas cantidades de cicloparafinas o naftenos.

2.- GASOLINAS DE PROCESO.

La demanda cada vez más creciente de gasolina y principalmente de alta calidad, ha conducido al desarrollo de numerosos procesos que tienen por objeto la producción de gasolinas a partir de otros destilados del petróleo. Estos procesos se pueden clasificar de acuerdo con sus características fundamentales en los siguientes grupos:

A).- Desintegración.

En los procesos de desintegración se parte de destilados pesados, que sometidos a procesos apropiados se desintegran formando hidrocarburos más ligeros que pueden aprovecharse como gasolina. Según que la desintegración se efectúe por efecto del calor o de un catalizador, se tiene desintegración térmica o desintegración catalítica.

B).- Polimerización.

En la polimerización se parte de hidrocarburos gaseosos --

que por efecto de catalizadores adecuados se combinan entre sí para formar hidrocarburos de mayor peso molecular aprovechables como gasolina.

C).- Alquilación.

La alquilación está basada en la unión de hidrocarburos - olefínicos, formando productos de excelente calidad como gasolinas.

D).- Reformación.

La reformación tiene el objeto principal de transformar la estructura de los hidrocarburos con el fin de mejorar sus propiedades respecto a su aplicabilidad para motores de combustión interna.

Las gasolinas obtenidas por los procesos mencionados, son generalmente de mayor calidad que las gasolinas de destilación directa. Actualmente ya no se usa la gasolina directa sola en los motores sino que siempre va mezclada con cantidades apropiadas de gasolinas de otro tipo, de tal manera que la mezcla final llene los requisitos de una buena gasolina.

A).- PROCESOS DE DESINTEGRACION.

1.- CRACKING TERMICO.

Actualmente, los procesos modernos de cracking ocupan una - posición muy importante; los procesos catalíticos están reemplazando en parte a los viejos procesos térmicos.



Aunque probablemente no se producen con exactitud estas reacciones, representan la reacción total que tiene lugar durante el -- cracking. Se producen dos tipos de reacciones: reacciones primarias, en las cuales se origina la descomposición de las moléculas grandes en pequeñas y reacciones secundarias, mediante las cuales los produgtos activos se polimerizan para formar materiales alquitranosos pesados. Al mismo tiempo, los productos de polimerización pueden descomponerse nuevamente en moléculas más pequeñas.

Los hidrocarburos olefínicos no se encuentran generalmente en los petróleos crudos y por lo tanto, la descomposición de las olefinas se debe considerar como una reacción de descomposición secunda--ria.

Tanto la hidrogenación como la deshidrogenación pueden producirse durante la descomposición de las olefinas, obteniéndose diolefinas, parafinas, polímeros, nuevas olefinas, hidrógeno y probablemente muchos otros compuestos.

Frolich y Fulton llegan a la conclusión de que los hidrocarburos parafínicos son los menos estables, les siguen en orden creciente de estabilidad los olefínicos, diolefínicos, nafténicos y aromáticos; criterio aplicable para temperaturas de cracking de 400 a 600°C y para compuestos del mismo peso molecular.

#### Propiedades de los materiales de cracking.

Las propiedades de los productos del cracking dependen en -- gran parte del grado en que se les practique.

El método más útil para estimar las propiedades físicas de -- los materiales de cracking son los factores de caracterización UOP.

El índice de mayor utilidad es el factor de caracterización de Watson, Nelson y Murphy. Fué definido originalmente como:

$$K = \frac{\sqrt[3]{T_B}}{S} = \frac{1.216 \sqrt[3]{T_B}}{S}$$

Siendo  $T_B$  el promedio del punto de ebullición molal en °F absolutos,  $T_B$  el promedio del punto de ebullición molal en °C absolutos y  $S$  el peso específico a 15.6°C (60°F). Este factor se ha relacionado con la viscosidad, punto de anilina, peso molecular, temperatura crítica, porcentaje de hidrógeno, etc..

Se ha demostrado que el número de octano de un destilado de -- cracking tiene relación con el factor de caracterización de los materiales de alimentación.

Se ha visto, que el porcentaje de hidrocarburos parafínicos -- (detonantes) y nafténicos es menor en las gasolinas de cracking que en las gasolinas de destilación directa, mientras que el de los hidrocarburos no saturados y aromáticos (antidetonantes) es mayor; por lo tanto, tienen mayor graduación octónica que las gasolinas directas provenientes del mismo crudo.

Cuando se trabaja a altas temperaturas y presiones bajas, se pueden obtener números de octano más altos y cuando el cracking se realiza en fase de vapor (temperatura de 570 a 680°C), pueden exceder de 100.

El número de octano de una gasolina desintegrada, puede determinarse por medio de la destilación ASTM y de la densidad API pero no se ha desarrollado ningún método verdaderamente satisfactorio para calcular el número de octano a base de las propiedades físicas.

Al estudiar la reformación de nafta de destilación directa, Lebel y Ferguson encontraron que cuanto más pequeño es el rendimiento en gasolina, y más grande la pérdida por productos de gas, más alto

es el número de octano.

La recirculación o reformación de los destilados crackinizados no da buenos resultados, porque las pérdidas son el doble o triple de las que se producen cuando se trabaja con materiales de destilación directa. Resulta provechoso efectuar la reformación en un grado que permita obtener rendimientos de 90 a 95%, pero realizada en un grado mayor sólo ocasiona un pequeño aumento posterior en el número de octano. A veces se practica la reformación para producción de olefinas gaseosas por cracking con rendimientos de gasolina de sólo 60 a 70%. Aumentando la presión de 18 a 55 Kg/cm<sup>2</sup>, se incrementa el rendimiento en 10%.

Un aumento en la temperatura eleva el número de octano de la gasolina, siempre que se mantengan las otras condiciones sin variar.

En una unidad comercial se aumentó el número de octano de 69 a 72 elevando la temperatura de 536 a 543°C.

#### Distribución del azufre.

Las fracciones de bajo punto de ebullición de los petróleos crudos contienen menos S que las de más alto punto de ebullición. Igualmente, el cracking concentra el azufre en el fuel oil y en cierto grado en el gas. El fuel oil contiene aproximadamente 1.8 veces más azufre que la gasolina de cracking.

#### Velocidad de cracking.

El rendimiento para un determinado período aumenta rápidamente con la temperatura; si ésta se mantiene fija, aumenta con el tiempo hasta cierto punto y luego disminuye, y para un período largo es mayor para los materiales pesados.

Cuanto más ligero es el material de cracking, mayor es el

tiempo requerido. En la práctica comercial, el rendimiento obtenido de los materiales ligeros, no se logra usando períodos largos, sino empleando una mayor temperatura, ya que esto resulta más efectivo.

#### Efecto del tiempo de reacción.

En general, cuanto mayor es el tiempo, mayor es el rendimiento. Sin embargo, si el tiempo se prolonga en forma exagerada, el rendimiento disminuye. Al iniciarse el cracking se producen las reacciones de descomposición primaria, pero a medida que transcurre el tiempo, aumenta la concentración de los productos no saturados (reactivos) y las reacciones de polimerización comienzan a adquirir importancia. Estas reacciones de combinación utilizan parte del material que se ha formado por descomposición, de manera que disminuye el rendimiento de gasolina. Graficando el tiempo contra el porcentaje de gasolina de punto final 220°C, a 450°C, se ve que la curva correspondiente a la velocidad de cracking es casi lineal hasta el 30%, lo que indica que un solo factor, es decir, la descomposición, afecta notablemente el rendimiento. Pero a partir del 30%, el efecto de la polimerización se hace más marcado y al llegar a 48%, la velocidad con que se produce la polimerización es mayor que la de la descomposición y el rendimiento disminuye, produciéndose en este caso grandes cantidades de alquitrán y hasta formación de coque. Es por ello, que en los procesos comerciales no se trabaja nunca con períodos mayores que el que corresponde al punto máximo de la curva tiempo-rendimiento.

#### Efecto de la temperatura.

El cracking se inicia a temperaturas comprendidas entre 360 y 370°C, condición que parece cumplirse aún para la descomposi-

ción a presiones inferiores a la atmosférica (vacío), aunque ya a temperaturas más bajas se producen pequeños cambios en el color y la viscosidad.

La velocidad de la descomposición térmica aumenta rápidamente con la temperatura.

#### Efecto de la presión.

El efecto más característico de la presión es el hecho de -- que su elevación suprime la vaporización y tiende a producir una fase líquida, mientras que su descenso permite la producción de una fase - vapor. Un gas oil que se vaporiza completamente a 470°C (760 mm.), no puede ser crackinizado a dicha temperatura a presión atmosférica porque se vaporizará casi completamente y pasará al condensador sin dar tiempo para que se produzca el cracking. Los productos de esta operación son alquitrán, gas oil y una pequeña cantidad de queroseno o gasolina. Con el objeto de producir principalmente gasolina, la presión debe ser lo suficientemente alta para mantener todos los materiales, - además de la gasolina y el gas, en fase líquida.

De manera similar, los aceites lubricantes o los destilados pesados pueden ser los principales productos de la descomposición si la presión en el sistema de cracking es menor que la atmosférica.

La reacción de cracking se produce como una serie de desco- posiciones en la cual el primer producto es el aceite lubricante. -- Cuando se trabaja a altas presiones, el aceite lubricante queda en el sistema y a su debido turno es descompuesto en material de reci- clo, queroseno crackinizado y finalmente en gasolina y gas. Es decir, la descomposición continúa hasta que los productos de la misma puedan vaporizarse a la temperatura y presión que prevalecen en el sistema - de cracking. Si la presión se reduce a 30-100 mm, los aceites lubri-

cantes producidos durante las reacciones de descomposición se vaporizan y son automáticamente retirados del sistema, sin descomponerse en gasolina.

Existe diferencia entre las propiedades de las gasolinas producidas a alta o baja presión. Se ha encontrado que la cantidad de hidrocarburos no saturados que se encuentran en la gasolina obtenida en condiciones moderadas de cracking disminuye aproximadamente a la mitad a medida que la presión aumenta de 10 a 40 atmósferas, pero al mismo tiempo aumenta el porcentaje de hidrocarburos nafténicos de 12 a 16%.

También se ha encontrado, que el rendimiento de gasolina es levemente inferior a altas presiones, lo que puede explicarse por la descomposición de parte de la gasolina en gases fijos debido al prolongado tiempo de cracking.

El número de octano disminuye a medida que aumenta la presión si se practica el mismo grado de cracking.

#### Práctica del cracking.

Los procesos modernos de cracking, tienen el objeto de obtener un gran rendimiento de gasolina, escasa producción de coque y posibilidad de trabajar un período largo antes de que sea necesaria la limpieza del equipo.

Los procesos de cracking pueden clasificarse de la siguiente manera:

##### 1.- Rotura de viscosidad.

Es una descomposición de corto período que se lleva a cabo generalmente a bajas temperaturas de cracking (455 a 477°C) -- con el propósito de reducir la viscosidad o el punto de fluidez de

de un fuel oil pesado de destilación directa.

## 2.- Cracking en fase mixta.

La mayoría de los procesos más conocidos son clasificados como de fase mixta. El nombre fase líquida, que a menudo se usa, es inadecuado, porque en la mayoría de los procesos se origina cierta producción de vapor. Se los utiliza cuando el propósito es la producción de gasolina antidetonante y un mayor rendimiento total de gasolina del petróleo crudo.

## 3.- Reformación.

Es un proceso de cracking a alta temperatura que utiliza gasolina o nafta de destilación directa como material de alimentación, teniendo el destilado del cracking un número de octano mucho más elevado que aquél.

## 4.- Cracking selectivo.

En este proceso el material de alimentación se separa en varias partes, cada una de las cuales se crackiniza separadamente en las condiciones más favorables para cada una. Muchas plantas utilizan ahora cuatro serpentines de cracking: uno para rotura de viscosidad, otro para reformación y los dos restantes para tratar los materiales ligeros y pesados.

## 5.- Cracking combinado.

Este proceso incluye los cuatro antes enumerados y hasta podría comprender también el "topping" del petróleo crudo, la recuperación de gas y en la coquización.

## 6.- Cracking en fase vapor.

Estos procesos son generalmente más costosos que los de fase líquida y aunque la gasolina producida tiene un alto número de octano, también contiene grandes cantidades de gomas. Actualmente no

se encuentra en funcionamiento ningún equipo de este tipo.

#### 7.- Coquización.

Es un proceso de cracking en el cual el tiempo de reacción es tan prolongado que se obtiene coque como producto residual.

En los procesos de fase líquida o mixta, la presión se mantiene generalmente por encima de  $25 \text{ Kg/cm}^2$ , mientras que en los procesos en fase vapor, se mantiene usualmente por debajo de  $3.5 \text{ Kg/cm}^2$ . Es necesario destacar la importancia de una fase homogénea, porque si existen partículas de líquido en el vapor, las mismas serán arrojadas contra las paredes de los tubos originando la formación de coque.

La duración del cracking varía desde 1 seg aproximadamente, para algunos procesos en fase vapor, hasta aproximadamente 200 seg en los procesos en fase líquida y por lo tanto, la mayoría de ellos están dispuestos de manera que el material crackinizado caliente pueda ser enfriado bruscamente o amortiguado con el material de alimentación.

Es muy importante para el funcionamiento de muchos sistemas de cracking, la producción de material destilado limpio. Si un producto residual debe ser crackinizado, el gas oil que contiene puede destilarse del mismo mediante una operación de "topping".

Aunque el cracking de un material destilado es ventajoso desde el punto de vista de la obtención de un elevado cracking por etapa y en algunos casos de un mayor período útil de funcionamiento, el rendimiento del destilado a presión es, en general, ligeramente menor que cuando se crackiniza un material residual u oscuro.

En la Refinería "18 de Marzo" se emplea el proceso Dubbs, el --

cual fué uno de los primeros en evitar la intensa coquización de los tubos, cuando se crackiniza un material obscuro.

## 2.- CRACKING CATALITICO.

La desintegración catalítica representa el mayor desarrollo en una dirección que ha experimentado la industria petrolera. El resultado más importante de la desintegración catalítica es un rendimiento mayor de productos de mejor calidad que los obtenidos por cracking térmico.

El desarrollo que desde 1938 han experimentado los métodos de aplicación o manipulación de los catalizadores en la producción de gasolina tiene fundamental importancia, no sólo para la industria química, sino para la del petróleo.

El cracking catalítico se practica principalmente sobre gas oil ligero obteniéndose rendimientos de 40 a 50% de gasolina, mientras que se retira de la planta de un 30 a 40% de aceite de circulación catalítica. El procedimiento es factible desde un punto de vista económico porque disminuye la cantidad de fuel oil residual; es decir, el cracking térmico produce una cantidad de Kg de fuel oil que es el doble de los Kg de coque producidos en el cracking catalítico. Sin embargo, el coque de este último proceso es un residuo, salvo en lo que respecta al calor que se recupera al quemarlo.

El gran volumen de gases olefínicos que se producen en el cracking catalítico impone el empleo de extensos sistemas de recuperación y separación de gases y la conversión de estos últimos en productos de mercado, tales como gasolina polímera, gasolina alquílica, caucho sintético, gases licuados del petróleo, etc.

### Fundamento teórico.

Se usan ampliamente los catalizadores porosos del tipo sílice alúmina. El hecho de que uno o más óxidos metálicos hidratados estén presentes en todos los catalizadores que dan buenos resultados, - hace pensar que en cierto sentido, el agua es importante en este tipo de catálisis. Sin embargo, no se han dado explicaciones completamente claras sobre el mecanismo del cracking catalítico.

En comparación con la desintegración térmica, la catalítica tiene las siguientes ventajas:

1). Desintegración más selectiva y menor producción de  $C_1$  y  $C_2$ , es decir, que la formación de gases fijos disminuye considerablemente, con la ventaja económica consiguiente.

2). Mayor isomerización de las olefinas y por lo tanto la producción de una gasolina de mayor índice de octano.

3). Una saturación mejor controlada de las dobles ligaduras, principalmente en las fracciones de mayor peso molecular.

4). Mayor producción de aromáticos, lo cual también aumenta el índice de octano.

5). Menor producción de diolefinas, por lo que hay menor formación de gomas en el producto final.

6). Relativamente más coque, lo cual es una desventaja, pero que puede ser contrarrestada por la combustión del coque y aprovechamiento del calor desarrollado.

7). La posibilidad de emplear cargas con alto contenido de azufre debido a la acción desulfurizante de muchos catalizadores de desintegración.

Se ha estudiado el cracking catalítico de hidrocarburos parafínicos, nafténicos, aromáticos y olefínicos, llegando a las conclusiones siguientes:

Las parafinas se crackinizan en sus cadenas en forma tal que se producen fragmentos conteniendo 3 ó 4 átomos de C. Los rendimientos de metano y gases de dos átomos de C son bajos. Las cadenas largas tienden a descomponerse simultáneamente en varias partes.

Los hidrocarburos nafténicos tienden también a dar fragmentos de 3 ó 4 átomos de C y se crackinizan tanto en el anillo como en la cadena, especialmente si esta última contiene más de 3 átomos de C.

En los aromáticos sustituidos, el enlace del anillo es atacado en forma selectiva, dejando en el extremo un solo anillo aromático.

Esta reacción es extensa cuando los grupos sustituidos contienen más de 3 átomos de carbono.

Las olefinas reaccionan como las parafinas pero mucho más rápidamente produciéndose además muchas reacciones secundarias y auxiliares. La velocidad del cracking catalítico es extremadamente rápida, superando en 100 veces a la del cracking térmico cuando se trabaja con naftenos a 500°C.

El mecanismo del cracking catalítico incluye por lo menos cuatro tipos de reacciones:

- (1) Descomposición térmica.
- (2) Reacciones catalíticas primarias en la superficie del catalizador.
- (3) Reacciones catalíticas secundarias de los productos de (1) y (2).

(4) Separación de los productos polimerizables para evitar una reacción posterior mediante su adsorción sobre la superficie -- del catalizador en forma de coque.

La última reacción, la adsorción, es de gran importancia práctica, pues permite grandes transformaciones sin tropezar con dificultades mecánicas en la formación de coque. La adsorción de los compuestos polimerizados hace que se completen las reacciones de descomposición hasta un grado que no puede lograrse nunca con el cracking térmico en escala comercial. Esto elimina casi totalmente la necesidad de la recirculación, que se realiza tan extensamente en el cracking térmico.

Se producen grandes cantidades de moléculas gaseosas y las fracciones de 4, 5 y 6 átomos de C son ricas en hidrocarburos olefínicos y en cadena ramificada.

El porcentaje de hidrocarburos aromáticos en una gasolina de cracking catalítico es relativamente más alto, mientras que el de olefinas es relativamente más bajo con relación a las gasolinas de cracking térmico o de destilación directa.

#### Manipulación de los catalizadores.

Se han estudiado tres formas de usar los catalizadores:

- 1.- Lecho fijo: Procesos Houdry, Cicloversión e Hidroformación.
- 2.- Circulante: Procesos de Catálisis Fluida (FCC), Thermoform (TCC) y Houdrifiow.
- 3.- Contínuo (una sola etapa): Suspensioide.

En los sistemas de lecho fijo se emplean una serie de cámaras, algunas de las cuales están en servicio y otras en procesos de

limpieza, regeneración, etc.. Por los tubos de las cajas o convertidores Moudry se hace circular una sal fundida, la que actúa como agente refrigerante durante la regeneración y como agente de calefacción durante la reacción de cracking endotérmico. La regeneración se efectúa eliminando mediante vapor de agua los restos de aceite del catalizador; a veces evacuando los últimos vestigios de vapor de aceite mediante aplicación de vacío; quemando el carbón del catalizador por medio de una composición controlada de aire caliente, gas de combustión y a veces vapor de agua.

En los sistemas de catalizador circulante, como en los procedimientos FCC y TCC, el catalizador se desplaza a través de la zona del aceite provocando una reacción y luego a través de una zona de regeneración donde se queman continuamente con aire los depósitos de coque del catalizador.

En el procedimiento de catálisis fluida, el catalizador finamente pulverizado puede enviarse a la zona de reacción soprándolo con los vapores de aceite que entran y a la zona de regeneración con el aire entrante. El aceite tiende a saturar el enorme volumen de catalizador pulverizado, por lo que en el procedimiento de catálisis fluida éste debe ser cuidadosamente separado por arrastre, mediante gas de combustión o vapor de agua, antes de su entrada a la zona de regeneración. En el procedimiento thermofor las bolitas del catalizador son levantadas por medio de elevadores. En los de circulación, el calor residual del catalizador regenerado se utiliza para calentar el aceite de alimentación que entra o por lo menos para suministrar una parte considerable del calor de reacción.

Durante 1948 se inició una modificación al proceso thermofor, la que se denominó "houdriflow" y en la cual el catalizador es levanta-

do por medio de un elevador a gas de combustión.

Respecto al procedimiento continuo, únicamente ha tenido aplicación comercial el que se denomina suspensoide. El catalizador (arcilla agotada del tratamiento de aceite lubricante) pasa por el horno de cracking junto con el aceite y es separado del fuel oil por medio de filtros rotatorios.

#### Rendimientos.

Se ha visto que los rendimientos de los cuatro procedimientos principales, es decir, FCC, TCC, Houdry y Cicloversión son casi iguales.

Los rendimientos de gasolina pueden ser aumentados (9 a 13%) por polimerización de los gases olefínicos.

La densidad del material de alimentación (p.e. 0.850-0.922) tiene escaso efecto, aunque existen algunas indicaciones según las cuales los rendimientos son algo mayores cuando dichos materiales tienen elevada densidad.

La recirculación no es muy eficaz, ya que los depósitos de coque y la formación de gas la hacen casi imposible. El aceite de recirculación es rico en hidrocarburos aromáticos, por lo cual se requieren temperaturas de trabajo mucho más altas que las corrientes de 455 a 515°C. Sin embargo, el material de circulación puede ser crackinizado térmicamente, empleando temperaturas algo elevadas.

Cuando se efectúa recirculación total, los rendimientos se acercan a un 60% de gasolina, 14 a 17% de corte E-B (titanos-butenos), 13 a 16% de coque y 15 a 21% de gas seco. Cuando se hidrogenan el material de circulación y las olefinas de la nafta crackinizada, se aseguran rendimientos totales de gasolina y productos lí-

quidos más ligeros de 22.3%.

#### Materiales de alimentación.

Aunque teóricamente es posible tratar casi cualquier material, aún los gas oils muy pesados, la eliminación del carbón por combustión en dichos materiales y en especial en los residuos es tan difícil, que se han adoptado numerosos medios para eliminar las partes de alto punto de ebullición o alto contenido de carbono existente en el material de alimentación. Solamente el proceso TCC puede trabajar con materiales residuales, los que no deben tener un residuo carbonoso superior a 4% aproximadamente. El método más directo es limitar el intervalo de ebullición del material en la destilación primaria o "topping" desde 350 a 400°C. Pero como este procedimiento elimina una proporción considerable del petróleo crudo reducido, se están empleando la destilación al vacío, la descarbonización con propano (desasfaltado), la coquización retardada y la ruptura de la viscosidad.

Las gasolinas producidas con materiales de alimentación de muy bajo punto de ebullición y de bajo factor de caracterización - tienen números de octano más elevados.

#### Materiales con alto contenido de azufre.

Tanto el azufre como el carbón, se eliminan en parte por el cracking catalítico.

El contenido en azufre de los mercaptanos de las gasolinas catalíticas es muy bajo comparado con el de las gasolinas de cracking térmico. Las temperaturas de trabajo comprendidas entre 430 y 500°C no parecen alterar la distribución del azufre en los productos.

La actividad de los catalizadores naturales o arcillosos disminuye notablemente cuando se trabaja con material de alto contenido de azufre, en especial si se hallan presentes también compuestos nitrogenados. Es posible usar catalizadores naturales para los materiales con alto contenido de azufre mediante la prehidratación y el uso de vapor de agua de elaboración.

Los materiales de alimentación con alto contenido de azufre, no reducen en forma apreciable el número neto de octano de la gasolina.

Cuando se trabaja con ellos, parte de la tubería correspondiente - al lado del reactor se construye en acero de 7 a 9% de cromo, mientras que el reactor se forra con una capa de 11 mm de acero con 11 a 13 % de cromo.

#### Catalizadores.

Hay dos tipos principales: (1) Compuestos sintéticos de sílice alúmina y (2) Compuestos naturales de sílice alúmina y arcilla bentonita tratada, Super Filtrol, tierra de betán, hidrosilicatos - de aluminio y bauxita.

Se recomiendan además algunos catalizadores sintéticos poco usados, tales como sílice-magnesia, alúmina-óxido de boro y sílice-óxido de zirconio.

Los principales catalizadores se encuentran en forma de bolitas (perlas) o pulverizados. Los del primer tipo se requieren en el proceso FCC, prefiriéndose especialmente las perlas sintéticas - muy duras. Además, la fácil manipulación de esta forma y el hecho de que no originan tapamiento, constituyen grandes ventajas en los procesos de lecho fijo. El frotamiento que se produce también - en los catalizadores pulverizados, tiene importancia con respecto a las pérdidas por pulverización, por lo que se ha creado un cataliza

dor para el proceso FCC en forma de "microesferas" (MS).

En general, un buen catalizador no debe perder su actividad durante el ciclo operatorio y la pérdida por frotamiento debe ser pequeña. Los catalizadores naturales son más blandos y por lo tanto, se destruyen más rápidamente que la mayoría de los sintéticos.

El catalizador que se emplea en el proceso de catálisis fluida debe exhibir una distribución por tamaños tal, que se fluidifique en forma apropiada.

Al utilizar un catalizador natural, el material de 0 a 80 micrones debe mantenerse en un porcentaje superior a 50% y el del material de 0 a 40 micrones, en un porcentaje mayor de 15%.

Los separadores ciclónicos generalmente retienen las partículas mayores de 10 micrones, tanto en el funcionamiento con el reactor como con el regenerador.

Los catalizadores comunes pierden la mayor parte de su actividad a las siguientes temperaturas: Super Filtrol Natural, 750°C; sílice alúmina sintético 1100°C; sílice magnesia 750°C y sílice óxido de boro, 750°C.

En la práctica, las temperaturas de regeneración se mantienen por debajo de 540 a 590 ó 620°C, excepto en el caso de la bauxita que puede regenerarse aún a 700°C, sin pérdida apreciable en su actividad.

Después de largo uso, todos los catalizadores pierden parte de su actividad y esta disminución es particularmente notable en los catalizadores naturales que se usan para los materiales corrosivos.

En los procedimientos de lecho fijo, el catalizador se retira a intervalos y en los sistemas de tipo circulante, se reemplaza continuamente parte de aquél por uno nuevo, a fin de mantener una activi

dad óptima.

Durante la experimentación del procedimiento de catálisis fluida se instaló un complicado equipo a fin de asegurar que el catalizador no se perdiera en el gas de combustión del regenerador. Todavía se mantiene gran parte de este equipo, pero las pérdidas no son tan importantes, ya que es conveniente una reposición del catalizador de 0.3 Kg o más por 1000 litros.

Los procedimientos de lecho fijo pueden funcionar con pérdidas de catalizador extremadamente bajas, los procedimientos circulantes registran mayores pérdidas y en el procedimiento suspensoide todo el catalizador es desechado.

Los catalizadores naturales, que son los más económicos, originan un depósito carbonoso algo mayor y la gasolina que se produce con ellos tiene un número de octano un poco inferior (1.5 a 2 unidades), pero dan rendimientos algo mejores. Un catalizador sintético produce gasolina de intervalo de ebullición ligeramente menor -- (2.8 a 4.5°C en el punto de 50%) y de sensibilidad algo mejor al TEP.

Cuando se ensayan los catalizadores, hay que considerar principalmente la actividad, la distribución de tamaños en los que son pulverizados, la proporción del depósito carbonoso, aunque se han investigado también otras propiedades como son el diámetro de los poros, área superficial, etc.

Funcionamiento del reactor.

El calor adquirido por el catalizador regenerado provee el que se necesita para la reacción y el que se requiere para elevar la temperatura del material de alimentación que entra, a la tempera

tura de la reacción.

La temperatura de la reacción afecta al número de octano probablemente más que cualquier otra variable.

El proceso Houdry funciona generalmente a una temperatura de -- 445 a 470°C, el FCC de 470 a 510°C, el TCC de 425 a 510°C y el de -- Cicloverción de 525 a 550°C.

#### Procesos.

Continuamente se producen y se producirán mejoras hasta -- que el cracking catalítico ocupe una posición definitivamente venta josa con relación al cracking térmico. La necesidad de obtener combustibles de elevada graduación octánica (85 a 90) o bien una reducción en la cantidad de combustible residual requerida por la industria, podrían establecer con firmeza el cracking catalítico. Sin em bargo, los materiales de alimentación de fácil obtención son limita dos, en particular si continúa en aumento el consumo de destilados y diesel.

#### PROCESO DE CATALISIS FLUIDA.

En la Refinería "18 de Marzo" se usa exclusivamente este -- proceso para la obtención de gasolina de cracking catalítico.

El proceso fluido se llama así, porque el catalizador sól ido se maneja como si fuera un fluido gracias a la finura del mate--- rial en el caso de los catalizadores molidos y a la forma esférica -- en el caso de los sintéticos. En presencia de gases o vapores, el ca talizador se comporta como un líquido en ebullición.

#### Operación del proceso.

El material de alimentación fresco (a menudo calentado) -- eleva la arcilla regenerada caliente al reactor, a medida que aquél

se evapora. El material crackinizado abandona el reactor por separadores ciclónicos y es fraccionado en productos. La arcilla fina se acumula en pequeñas cantidades (0.06 Kg/l.) en el fondo del fraccionador y la misma (3 a 10% del material de alimentación) se envía nuevamente al reactor. El catalizador agotado se acumula en la base cónica del reactor donde es separado por arrastre con vapor de agua suministrado por muchas válvulas de entrada, siendo elevado luego hasta el interior del regenerador por aire precalentado. El catalizador (mayor de 10 micrones aproximadamente) se mantiene en el sistema por medio de separadores ciclónicos y precipitadores Cottrell.

El calor del catalizador proveniente del regenerador, puede ser eliminado recirculándolo en un intercambiador para "sólidos" contra una corriente de agua y haciendo funcionar calderas de calor residual con el gas de combustión.

Uno de los métodos para simplificar el sistema es alojar el reactor y el regenerador en un solo cuerpo, habiéndose observado que el último puede estar más abajo sin que se presente la dificultad para hacer ascender el catalizador hacia el reactor.

El período de permanencia del catalizador en la zona de reacción es de 1.5 a 10 minutos. En el regenerador se emplean períodos de permanencia de 10 a 20 minutos y la profundidad del lecho varía de 3 a 4.5 m.

#### B).- GASOLINA OBTENIDA POR POLIMERIZACION.

La polimerización es la combinación de dos o más hidrocarburos olefinicos para formar un líquido apropiado como componente de gasolina.

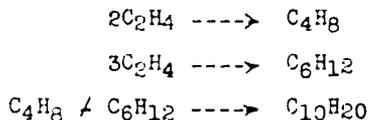
Por muchos años, la industria del petróleo ha afrontado el

problema de utilizar los gases ligeros que se producen en todos los procesos. La polimerización resuelve parte del problema.

Un ejemplo de la polimerización es la combinación del isobutileno ( $C_4H_8$ ) y el butileno normal ( $C_4H_8$ ) para formar una olefina de 8C (polímera) de un número de octano muy alto.

La polimerización es una reacción muy importante, ya que fué la primera de las reacciones de "reconstrucción" (excepto el cracking) que alcanzó importancia en el orden comercial.

Esta reacción se produce de distintas maneras, es decir, como reacciones bi o polimoleculares o como reacciones sucesivas que originan productos dímeros, trímeros o polímeros.



La polimerización se considera como un método para tratar las gasolinas altamente olefínicas, en fase líquida a fin de mejorarles el contenido de goma, estabilidad y sensibilidad al plomo.

#### Preparación del material de alimentación.

Los materiales de alimentación a utilizar en los procesos de polimerización catalítica deben contener menos de 0.23 g. de ácido sulfhídrico por  $m^3$  y el contenido de humedad debe regularse de modo que el catalizador ácido orto fosfórico no se seque ni se convierta en un lodo. Para la eliminación del  $H_2S$  se emplea comúnmente el proceso Girbotol, pues con  $H_3PO_4$  convierte los sulfuros en mercaptanos, altamente indeseables.

Las olefinas de los gases de cracking se tratan o concen--

tran de varias maneras, según sea la presión a que se encuentre el gas y la cantidad que debe producirse al recuperarlas. Rara vez resulta económico recuperar o tratar el etileno para obtener gasolinas polímeras, por lo cual la preparación del material de alimentación concierne principalmente a la retención del propeno y de los butenos.

a).- Polimerización completa.

El total del gas de cracking se comprime y se envía a la planta de polimerización junto con el líquido destilado superior del estabilizador o desbutanizador de gasolina crackinizada. El ácido sulfhídrico debe separarse antes de que el material de alimentación entre a la planta de polimerización. El producto que proviene de las cámaras de catálisis contiene mucho gas (y algunas olefinas), y por lo tanto este gas es enviado a través de un absorbedor, donde se usa el aceite de absorción pobre de la planta de cracking para llevar el propeno y los hidrocarburos más pesados de vuelta a la misma. Este método se prefiere cuando la presión del gas es elevada (3.5 a 9 Kg) y es siempre el más conveniente salvo por el mayor gasto que demanda la compresión.

b).- Separador a baja presión.

Cuando la presión del gas es baja (como en las unidades de cracking catalítico) se requiere menor capacidad del compresor si el gas del separador es comprimido y enviado a un absorbedor a alta presión, en el cual se usa parte de la gasolina crackinizada para absorber el propeno e hidrocarburos más pesados.

c).- Estabilización profunda.

Este método es el más simple y más usado. No requiere com--

tran de varias maneras, según sea la presión a que se encuentre el gas y la cantidad que debe producirse al recuperarlas. Rara vez resulta económico recuperar o tratar el etileno para obtener gasolinas polímeras, por lo cual la preparación del material de alimentación concierne principalmente a la retención del propeno y de los butenos.

a).- Polimerización completa.

El total del gas de cracking se comprime y se envía a la planta de polimerización junto con el líquido destilado superior del estabilizador o desbutanizador de gasolina crackinizada. El ácido sulfhídrico debe separarse antes de que el material de alimentación entre a la planta de polimerización. El producto que proviene de las cámaras de catálisis contiene mucho gas (y algunas olefinas), y por lo tanto este gas es enviado a través de un absorbedor, donde se usa el aceite de absorción pobre de la planta de cracking para llevar el propeno y los hidrocarburos más pesados de vuelta a la misma. Este método se prefiere cuando la presión del gas es elevada (3.5 a 9 Kg) y es siempre el más conveniente salvo por el mayor gasto que demanda la compresión.

b).- Separador a baja presión.

Cuando la presión del gas es baja (como en las unidades de cracking catalítico) se requiere menor capacidad del compresor si el gas del separador es comprimido y enviado a un absorbedor a alta presión, en el cual se usa parte de la gasolina crackinizada para absorber el propeno e hidrocarburos más pesados.

c).- Estabilización profunda.

Este método es el más simple y más usado. No requiere com--

presión ya que el material de alimentación olefínico que se emplea es simplemente el líquido destilado del estabilizador de gasolina de cracking. Esta última es estabilizada tan intensamente como es posible (0.3 a 0.5 Kg/cm<sup>2</sup> de presión de vapor Reid) sin llevar los pentenos al destilado superior del estabilizador. En condiciones adecuadas, los pentenos pueden ser polimerizados, pero los dienos asociados con ellos perjudican al catalizador.

La polimerización "no selectiva" comprende la polimerización del propeno, de los butenos y de parte del eteno. En cambio, la polimerización "selectiva" emplea sólo los butenos o en algunos casos hasta el isobuteno. La gasolina proveniente de la operación selectiva es principalmente 2-2-4 trimetil penteno (codímero) u otros hidrocarburos con cadenas laterales similares con elevada graduación octánica (92 a 103). El codímero puede hidrogenarse para producir iso octano.

#### Polimerización térmica.

No es tan efectiva como la polimerización catalítica; se usa en algunas refinerías adaptándose especialmente para las plantas de gasolina natural, que no producen gases olefínicos pero que contienen un considerable exceso de propano y butanos.

Una vez que se han producido las olefinas, la polimerización se lleva a cabo manteniendo simplemente el material a alta temperatura durante algunos minutos.

#### Polimerización catalítica.

Se puede efectuar usando como catalizador ácido fosfórico, pirofosfato de cobre (Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), ácido sulfúrico o catalizadores de sílice alúmina.

En la Refinería "18 de Marzo" se emplea el proceso catalítico - con pirofosfato de cobre, el cual es similar al que se efectúa con  $H_3PO_4$ .

Polimerización con ácido ortofosfórico.

Las condiciones de funcionamiento son: 200 a 260°C y --- 35 Kg/cm<sup>2</sup>. En condiciones apropiadas de funcionamiento, se convierte del 90 a 95% del propeno y butenos en gasolina polímera.

El ácido ortofosfórico es uno de los catalizadores más activos de la polimerización. El mismo tiende a perder agua y formar ácido metafosfórico inactivo a temperaturas superiores a 230°C. La vaporización del agua puede suprimirse en parte por el empleo de 2 a 10% de vapor de agua o agua en el material de alimentación olefínico, aunque cantidades mayores provocarán la formación de alcoholes. La actividad del catalizador se destruye gradualmente y por consiguiente, en las primeras etapas de la operación se halla presente una cantidad excesiva de catalizador. Posteriormente, a medida que el catalizador pierde su pureza se reduce la circulación del gas inerte (butanos) y se permite el aumento de temperatura.

El catalizador de ácido fosfórico en forma sólida puede estar constituido por mezclas con almidón, magnesia, alúmina, cloruro de zinc, óxido de zinc, etc., calcinadas a la temperatura de 180 a 250°C.

El catalizador sólido puede regenerarse pasando una corriente de aire por la cámara, a temperaturas próximas a 340°C y luego tratándolo con vapor de agua. Las partes calientes originarán pérdidas de ácido por volatilización.

En plantas modernas, se han producido hasta 1740 litros de gasolina polímera por kg. de catalizador. Con estos rendimientos, el

catalizador puede descartarse después de agotado.

Cuando se trabaja en forma selectiva para obtener un número de octano máximo o también en las plantas con cámaras a alta presión, la producción de gasolina polímera, es por lo general, inferior a -- 825 l. por Kg. Cuando se emplean presiones bajas (10 a 14 Kg/cm<sup>2</sup> relativa), la producción es sólo de 85 a 420 l. por Kg. y en este caso resulta conveniente regenerar el catalizador.

La conversión del propeno y buteno en gasolina polímera alcanza a un 90% o sea un rendimiento de aproximadamente 2.1 l. por cada m<sup>3</sup> de gases olefínicos puros. La gasolina tiene un valor de mezcla de alto número de octano, equivalente a un octanaje de 100 a 125.

El equipo consta esencialmente de un calentador y cámaras de catálisis. La temperatura en el orificio de salida del calentador es de 150 a 200°C.

Temperaturas mayores secan el catalizador y reducen su actividad a la vez que provocan la formación de depósitos parecidos al coque. Una cantidad de agua de 5% aproximadamente, por volumen del material de alimentación, mantienen el catalizador al estado de ácido ortofosfórico, pero cantidades mayores de agua, pueden causar su aglutinación en forma de un barro extremadamente corrosivo.

Las presiones de 35 Kg/cm<sup>2</sup> resultan ventajosas porque reducen el volumen del gas al entrar, aumentan la velocidad de reacción y proporcionan al despropanizador una presión suficiente para que el propano se condense con facilidad.

La presencia de aún 0.002 moles % de oxígeno en el material de alimentación, reduce la duración del catalizador debido a la formación de sustancias semejantes a barnices. De la misma forma, los compuestos de nitrógeno (0.5% de amoníaco) destruyen rápidamente al

catalizador, pero un lavado con agua elimina estos compuestos tan -- perjudiciales.

Cuando la temperatura es superior a 260°C, la adición de agua debe ser constante, mientras que a temperaturas inferiores a 150°C, es necesario eliminar la humedad del material de alimentación; a temperaturas intermedias sólo se requieren pequeñas cantidades de agua.

### C).- GASOLINA OBTENIDA POR ALQUILACION.

La alquilación es la unión de una olefina con un hidrocarburo aromático o parafínico. Por ejemplo:  $C_4H_8$  (butileno) +  $C_4H_{10}$  (isobutano) ---->  $C_8H_{18}$  (isooctano).

En la práctica pueden usarse una variedad de olefinas como el propileno, butilenos, amilenos (hidrocarburos de la serie etilénica con fórmula bruta  $C_5H_{10}$ ; son cinco: propil etileno, isopropil etileno, metil etil etileno simétrico, metil etil etileno asimétrico y trimetil etileno).

El producto final llamado alquilado incluye isómeros parafínicos, como el isooctano, teniendo todos un alto poder antidetonante.

La alquilación se usó durante la Segunda Guerra Mundial exclusivamente para la producción de combustibles de aviación. Desde entonces se usan cantidades crecientes de alquilado para gasolinas de automóviles.

Aunque desde el punto de vista teórico debería preferirse la alquilación a la polimerización, como un medio de utilizar los gases de las unidades de cracking, puesto que empléase sólo una en lugar de dos de las valiosas moléculas olefínicas, el costo del alquilado es mucho mayor que el de la gasolina polímera.

Las operaciones comunes de alquilación son:

$C_2H_4 \wedge 1C_4H_{10} \rightarrow$  1,2 dimetil butano (neohexano).

$C_2H_4 \wedge 1C_4H_{10} \rightarrow$  2,2 dimetil butano (diisopropil).

$1C_4H_8 \wedge 1C_4H_{10} \rightarrow$  2,2,4 trimetil pentano (isooctano).

$C_3H_6 \wedge C_6H_6 \rightarrow$  isopropil benceno (cumeno).

$C_2H_4 \wedge C_6H_6 \rightarrow$  etil benceno.

Los alquiladores utilizados en los primeros años de la Segunda Guerra Mundial contenían principalmente octanos (60 a 92%), pero el procedimiento era llevado a cabo a veces para la producción de heptanos (41 a 66%) o para nonanos y compuestos más pesados (48 a 61%).

En la mayoría de los procedimientos se mantiene la recirculación del hidrocarburo estable utilizado como material de alimentación y la olefina reactiva se introduce a veces en la corriente recirculante en varios puntos. De esta forma, la concentración de olefinas es siempre baja y las reacciones de polimerización se reducen al mínimo. La reacción de alquilación se favorece con presiones altas y temperaturas bajas, pero sin embargo, a fin de efectuar la reacción sin usar catalizadores, se necesitan temperaturas de 480 a 525°C. A estas temperaturas, también se produce rápidamente la polimerización, por lo que deben mantenerse bajas concentraciones de olefinas.

La alquilación térmica se realiza a presiones de 200 a 550  $Kg/cm^2$ , pero con catalizadores, como el fluoruro de boro, cloruro de aluminio, haluros dobles de metales alcalinos con aluminio y ácido fluorhídrico, se pueden emplear presiones inferiores a 70  $Kg/cm^2$  y temperaturas desde 130°C hasta inferiores a cero. Al principio de la Segunda Guerra Mundial, se usó  $H_2SO_4$  como catalizador: el procedimiento se llevó a cabo a la temperatura de 0 a 10°C para los butenos

y a presión atmosférica prácticamente. El procedimiento con HF, usado también durante la Guerra es muy satisfactorio. Se emplea en la Refinería "18 de Marzo" para obtener el alquilado.

La alquilación con ácidos da buenos resultados con las olefinas de más alto peso molecular (como butenos), mientras que la alquilación térmica ataca al eteno inmediatamente. La alquilación con ácido está limitada a los hidrocarburos isoparafínicos (isobutano e isopentano) pero la térmica se aplica tanto a los isocompuestos como a los normales.

#### Proceso con ácido fluorhídrico.

Se utiliza para combinar el isobutano y el isobuteno. Comprende la recirculación de seis partes del primero por una parte del segundo, aproximadamente. En las cámaras de reacción se mantiene una temperatura de 25 a 40°C y una presión relativa de 7 a 10 Kg/cm<sup>2</sup>. El ácido se seca continuamente (es mantenido con menos de 2% de humedad) Se separa aproximadamente 6% de aceite pesado o material alquitranoso y se pierde 1.1 a 1.7 Kg. de ácido por 1000 l. de alquilado. El número de octano de este último depende en su mayor parte de la clase de olefina empleada.

$1C_4H_{10} / 1C_4H_8 \text{ ----> isoctanos. (Número de octano 92-94).}$

$1C_4H_{10} / 1C_5H_{10} \text{ ----> isononanos. (Número de octano 90-92).}$

$1C_4H_{10} / C_3H_6 \text{ ----> isoheptanos. (Número de octano 89-91).}$

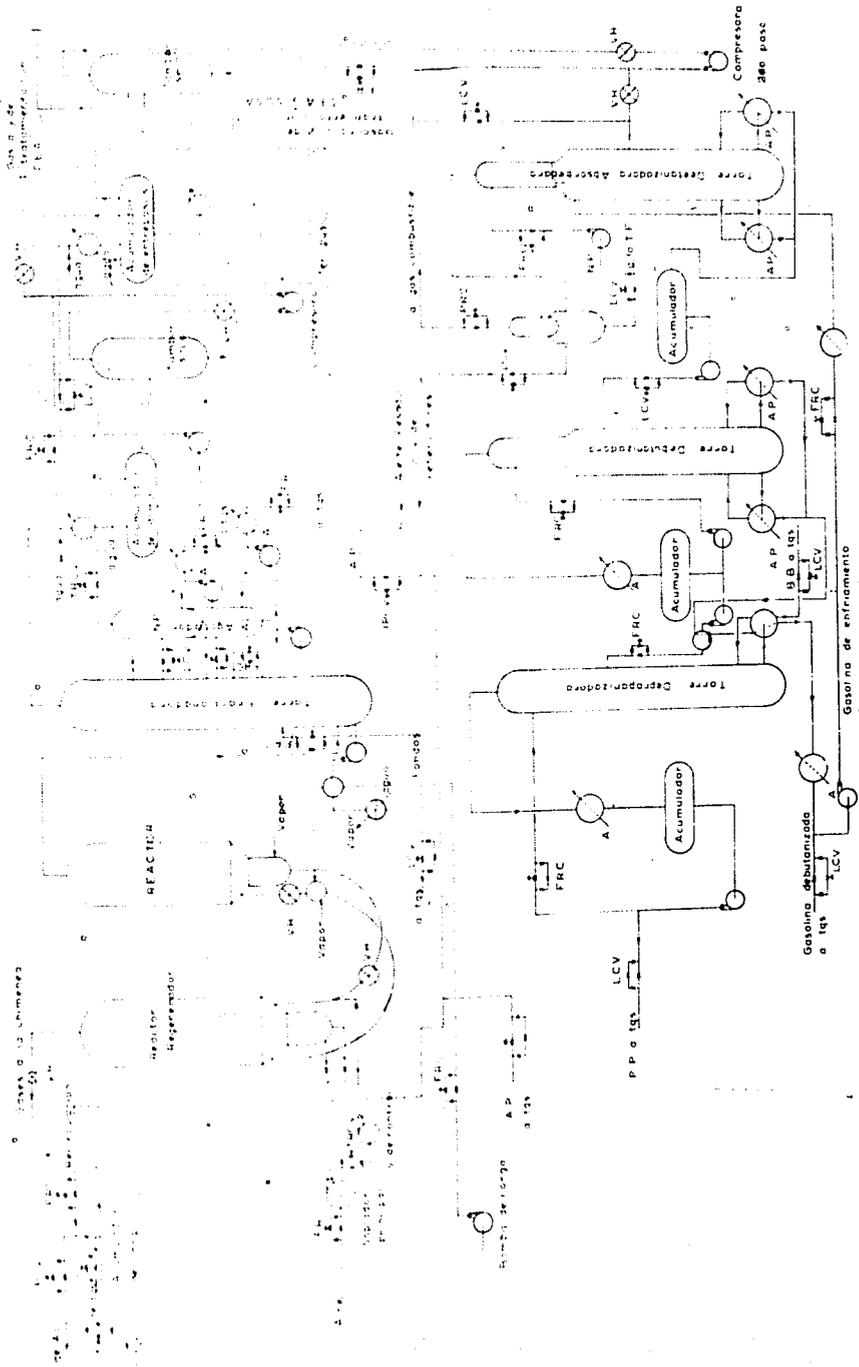
Se obtiene un producto llamado alquilado ligero formado por pentanos, hexanos, heptanos con sus respectivos isómeros, todos estos hidrocarburos en pequeña cantidad y formando la mayor parte del alquilado ligero los isoctanos y octano. Como subproducto se obtiene el alquilado pesado, compuesto de hidrocarburos que van del C<sub>10</sub> al C<sub>16</sub>. El alquilado ligero por su alto índice de octano es muy aprecia-

do para preparar gasolina de aviación.

El isobutano fresco que se usa como carga a la planta de alquilación, se obtiene de una isomerización del butano normal usando como catalizador tricloruro de aluminio.

En la construcción del equipo se emplea acero común al carbono con excepción de algunas tuberías de descarga que son de metal monel. Todas las tuberías están encamisadas y conectadas a un "evacuador" o bomba de pulverización con agua, de manera que si se produce una interrupción, el ácido al estado gaseoso será captado. Gran parte de las operaciones se dirigen por medio de mandos a distancia y en caso de que el operador deba aproximarse a la unidad, usará una máscara y ropa de neopreno.

# Planta F. C. C.



C A P I T U L O   I V .

M E T O D O S   P A R A   E L   E N D U L Z A M I E N T O   D E   L A S   G A S O L I N A S .

## MÉTODOS PARA EL ENDULZAMIENTO DE LAS GASOLINAS.

El endulzamiento o "sweetening" es un tratamiento que se aplica a las fracciones ligeras del petróleo para remover los compuestos de azufre indeseables o corrosivos y para mejorar su color, olor y estabilidad.

En el capítulo anterior se han descrito los diversos procesos para obtener gasolina. Antes de que las gasolinas obtenidas por dichos procesos puedan mezclarse unas con otras, con frecuencia requieren un tratamiento adicional de endulzamiento.

Algunos de los procesos modernos de manufactura no sólo crackinizan o reforman, sino que desulfurizan al mismo tiempo.

Los mercaptanos, el ácido sulfhídrico y el azufre elemental son extraídos (o transformados) de los destilados ligeros por los procesos de endulzamiento. Los mercaptanos imparten un olor desagradable y disminuyen considerablemente la graduación octánica de las gasolinas al reducir la sensibilidad de las mismas al TEP. El azufre elemental (en presencia de mercaptanos) causa corrosión.

Los procesos de refinación que se han desarrollado para el tratamiento de destilados que contienen compuestos de azufre, se pueden clasificar de acuerdo con sus características en los siguientes grupos:

- 1.- Procesos de oxidación, en los que los compuestos indeseables del azufre son transformados a otros menos nocivos sin que se altere el contenido total de azufre en el destilado. Estos procesos convier

ten los mercaptanos en disulfuros y son conocidos como procesos de en dulzamiento. Los más importantes son:

- a).- Endulzamiento con solución doctor.
- b).- Endulzamiento con cloruro cúprico.
- c).- Endulzamiento con hipoclorito de sodio.

Como los disulfuros perjudican la sensibilidad de la gasolina al plomo y ahora se considera innecesaria la reducción de los mercapta-- nos a 0.0004%, estos procesos se están abandonando.

2.- Procesos de disolución de los mercaptanos, en que los compuesg tos del azufre son eliminados de los destilados, disminuyendo el contenido total de azufre, con lo cual se obtienen productos de mejor ca<sup>l</sup> lidad debido al efecto nocivo de dichos compuestos sobre las propie-- dades de la gasolina. En estos procesos los compuestos de azufre se - eliminan en su forma original y como dicha eliminación se efectúa con la gasolina líquida, se pueden clasificar como "Procesos de desulfuri<sup>z</sup> zación en fase líquida". Los principales son:

- a).- Lavado con álcalis.
- b).- Proceso Mercapsol.
- c).- Proceso Unisol.
- d).- Proceso Solutizer.
- e).- Tratamiento con ácido sulfúrico.

3.- Procesos de desulfurización catalítica, en los que la elimina<sup>c</sup> ción de los compuestos de azufre se verifica por destrucción de los - mismos en tal forma que son transformados a  $H_2S$ , el cual a su vez pue<sup>g</sup> de eliminarse por destilación, por lavado con sosa, por el proceso -- Girbotol, etc..

Quando la concentración de los compuestos de azufre es apre-

ciable, estos procesos tienen la ventaja sobre los anteriores de que no hay pérdidas apreciables en la gasolina por la eliminación de los compuestos de azufre. Estos procesos se llevan a cabo generalmente con la gasolina en estado de vapor, por lo que se pueden designar como "Procesos de desulfurización en fase de vapor".

Estos procesos comprenden la vaporización de la gasolina, su recirculación a través de bauxita, catalizador cobalto-molibdato o tierra de batán a 400°C o mayor temperatura y la separación del ácido sulfhídrico y de los polímeros (si los hay) de la gasolina tratada.

Estos procesos descomponen tanto los sulfuros y disulfuros como los mercaptanos y a temperaturas elevadas (480 a 565°C) se produce algo de reformación o reordenamiento, pero las pérdidas de gas son grandes. Aunque la desulfurización catalítica difiere radicalmente de los llamados "procesos de endulzamiento" o de purificación, tiene la misma aplicación y además permite eliminar más compuestos de azufre estables que los comprendidos en el simple endulzamiento, reduciéndose también el contenido de goma en la gasolina de cracking.

Por medio de estos procesos se puede eliminar más de 50% del azufre total, prescindiendo del tipo. Los compuestos de azufre son convertidos en  $H_2S$  y éste se elimina por fraccionamiento, lavado caústico, tratamiento con fosfatos o con aminas.

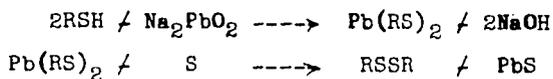
El más importante de los procesos catalíticos de desulfurización es el Perco.

Los procesos de oxidación se están abandonando a causa de la reducción que se produce en el número de octano de la gasolina. Los procesos catalíticos son los que proporcionan mayor graduación octánica, pero son los más costosos y cuando se aplican a las gasolinas de cracking, el costo aumenta rápidamente debido a que el cataliza-

dor debe regenerarse frecuentemente.

1.- ENDULZAMIENTO DE LA GASOLINA CON SOLUCION DOCTOR.

El tratamiento doctor consiste en agitar el destilado con una solución alcalina de plumbito de sodio (solución doctor), en presencia de azufre elemental. Las reacciones que se efectúan se pueden representar por las siguientes ecuaciones:



Estas ecuaciones muestran la existencia de dos reacciones independientes. La primera consiste en la formación de mercapturo de plomo a partir de los mercaptanos y el plumbito de sodio. Los mercapturos de plomo son solubles en la gasolina y su formación se puede notar por el obscurecimiento del color de la gasolina. La segunda reacción conduce a la formación de sulfuro de plomo y de disulfuros de alquilo a partir del mercapturo de plomo y el azufre elemental.

El sulfuro de plomo se precipita en la solución, mientras que los disulfuros quedan disueltos en la gasolina. La desaparición del mercapturo de plomo se hace notar por el restablecimiento del color de la gasolina.

Las reacciones parecen sencillas debido a que no se toman en cuenta una gran multitud de reacciones intermedias y reacciones secundarias que aún son poco conocidas. Como ejemplo de estas reacciones se puede mostrar fácilmente que la cantidad de azufre elemental puede ser variada dentro de límites relativamente amplios sin que aparezca en el producto final. El plumbito de sodio puede reaccionar no sólo con los mercaptanos, sino con otros compuestos conte-

nidos en la gasolina, como ciertos peróxidos o con derivados diolefinicos, con la diferencia de que la adición posterior de azufre no ocasiona oscurecimiento del color. El plumbito de sodio también se combina con el  $H_2S$  y extráe algunos compuestos ácidos que se hallan en la gasolina. Sin embargo, esto se puede obtener con reactivos -- más baratos como una solución de sosa, por lo cual generalmente se efectúa un lavado con sosa antes del tratamiento doctor.

Mediante este tratamiento se elimina el azufre elemental de las gasolinas, pero si queda en exceso (alrededor del 20% más que el requerido para la reacción) en el aceite, éste será corrosivo. Cuando las gasolinas tienen mucho azufre libre requieren a veces el agregado de mercaptanos antes del tratamiento doctor, pues los mismos son necesarios para completar la reacción con el azufre.

La estabilidad del color se mejora mucho mediante una separación completa de los reactivos durante la sedimentación y el lavado.

La solución de plumbito de sodio se prepara disolviendo el litargirio en una solución de sosa. La concentración de sosa generalmente es de 20%.

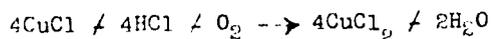
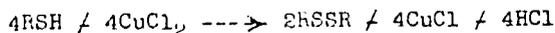
La solubilidad del litargirio en las soluciones de sosa varía con la concentración y con la temperatura. Las soluciones de plumbito de sodio se pueden preparar igualmente disolviendo sales de plomo, como por ejemplo el cloruro en lugar de litargirio. Si se hace esto, una parte de la sosa se pierde por la formación de la correspondiente sal de sodio. Sin embargo, es permisible la presencia de ciertas impurezas y se pueden preparar reactivos satisfactorios a partir de muchas sustancias impuras que contienen hidróxido de sodio.

Se emplean generalmente equipos de tratamiento continuo, pero el tratamiento intermitente, con agitación por aire tiene la ventaja de regenerar el sulfuro de plomo y requerir menor cantidad de azufre.

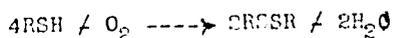
La solución doctor agotada, se puede regenerar agregándole más litargirio y manteniendo el sulfuro en suspensión. La mayoría de los refinadores oxidan el sulfuro de plomo en forma de una lechada cáustica calentándola de 65 a 75°C e inyectando aire para convertir el sulfuro en plumbito.

#### 2.- ENLIZAMIENTO CON CLORURO CUPRICO.

Este proceso está basado en la oxidación de los mercaptanos a disulfuros con cloruro cúprico y en la subsiguiente regeneración del mismo por medio de oxígeno, de acuerdo con las siguientes reacciones:



las cuales unidas, vienen a equivaler a la siguiente:



Como se ve por estas reacciones, una de las ventajas del proceso es la ausencia teórica de consumo de reactivos químicos durante el endulzamiento. En la práctica sólo es necesario reponer las pérdidas mecánicas de las soluciones empleadas y el costo de los reactivos consumidos ha sido reducido en muchos casos a menos del 10% de los costos requeridos por métodos más anticuados. Igualmente se reducen otros de los costos de operación, principalmente la mano de obra debido a la sencillez del método.

La eliminación de las pérdidas de gasolina debido a que se -

trata de un sistema cerrado constituye también un factor importante de economía. Una de las mayores ventajas del método consiste en la mejor calidad del producto endulzado, ya que la pérdida en el índice de octano que se observa después del tratamiento doctor, no tiene lugar por este método, lo cual significa un ahorro en la cantidad de tetraetilo de plomo que debe usarse. El producto responde también mejor al efecto de los inhibidores de gomas y aún cuando éstos no se usen, la prueba de gomas resulta más satisfactoria. Todas estas ventajas se deben atribuir a la ausencia de los polisulfuros en que son convertidos los mercaptanos cuando se emplean -- otros métodos de endulzamiento, principalmente el de la solución doctor. El endulzamiento con cobre sólo puede dar lugar a la formación de los disulfuros, ya que no se agrega en ninguna forma azufre durante el proceso.

En el proceso en medio sólido, las dos reacciones mencionadas anteriormente tienen lugar simultáneamente en un recipiente rellenado con arcilla impregnada con  $\text{CuCl}_2$ . Sin embargo, para los materiales sensibles al oxígeno, como ciertas gasolinas de cracking, - en cuya presencia no debe realizarse la oxidación, se emplea un -- proceso de disolución en medio líquido en el cual el aire se inyecta a la solución en un recipiente separado. El  $\text{H}_2\text{S}$  y los mercaptanos inferiores se separan con un lavado cáustico preliminar.

En este proceso es necesario el uso de equipos algo costosos, - revestidos de vidrio, hormigón o baquelita con base de lona para - resistir la violenta acción corrosiva del cloruro cúprico y el ácido clorhídrico.

### 3.- DESULFURIZACION POR LAVADO CON SOLUCIONES ALCALINAS.

El efecto desulfurizante de los reactivos alcalinos, depende de su habilidad para extraer los compuestos de azufre que se hallan en los derivados del petróleo, debido al carácter ácido de los mismos, principalmente del sulfhídrico y los mercaptanos. Sin embargo, en ciertas condiciones pueden efectuarse reacciones secundarias cuya importancia puede ser también muy significativa. Por ejemplo, en presencia de ciertos agentes oxidantes, los mercaptanos pueden ser transformados a disulfuros y el sulfuro de sodio que se obtiene por la combinación del hidróxido de sodio con el ácido sulfhídrico, puede ayudar a la eliminación del azufre elemental que se halla disuelto en el destilado.

En la terminología usual de las plantas, se entienden como reactivos alcalinos los hidróxidos y los óxidos tanto de los metales alcalinos como de los alcalinotérreos, así como sus sales con algunos ácidos débiles, como los carbonatos. En algunos casos estos reactivos funcionan de manera similar, pero no es recomendable pasar por alto las diferencias esenciales que hay entre unos y otros, tanto por lo que respecta a su precio como a su eficacia.

Además de ciertos compuestos de azufre, las soluciones alcalinas disuelven algunos ácidos orgánicos y sustancias de tipo fenólico, lo cual puede mejorar adicionalmente la calidad de la gasolina pues algunos compuestos fenólicos favorecen la formación de gomas.

Debido a la variedad de reacciones que se efectúan en el tratamiento, no siempre es posible predecir si dicho tratamiento es recomendable o no.

Los métodos de lavado con soluciones caústicas, que compren

den el contacto de la gasolina con los hidróxidos de sodio, potasio, calcio, magnesio o amonio para la eliminación de compuestos ácidos - como el  $H_2S$ , mercaptanos, fenoles, etc., son factibles para algunas gasolinas debido al mejoramiento en la sensibilidad al plomo y al -- ahorro de productos químicos en los tratamientos subsiguientes. Las soluciones caústicas empleadas tienen concentraciones que varían de 5 a 15%.

En general, todos los procesos de lavado con soluciones alcalinas son semejantes y se obtienen los mismos resultados. El más -- usado es el lavado con sosa por ser el más económico.

#### Lavado con Hidróxido de Sodio.

El lavado de las gasolinas con sosa mejora su **olor y tiene** diversos efectos sobre el color, estabilidad a la oxidación y otras propiedades.

El lavado con sosa mejora la estabilidad a la oxidación, ya que elimina algunos compuestos que catalizan dicha oxidación, como -- fenoles y tiofenoles.

El uso de álcalis fríos o calientes, fué recomendado para -- el tratamiento de crudo y destilados e igualmente se sugirió la adición de sulfato de sodio para facilitar el asentamiento.

La aplicación de vapor antes del tratamiento con sosa puede en algunos casos disminuir la cantidad de la misma que es necesaria.

Si se lavan los destilados con sosa inmediatamente después de su -- condensación, puede mejorar el color y la estabilidad y al mismo -- tiempo permite la eliminación del sulfhídrico antes de que haya teni-- do oportunidad de oxidarse a azufre elemental, el cual es más difí--

cil de separar del destilado.

Si el destilado contiene cantidades apreciables de ácido sulfhídrico o de mercaptanos, el lavado con sosa puede producir una reducción apreciable en el contenido total de azufre.

Generalmente se prefiere el empleo de soluciones concentradas aún cuando las soluciones con 5 a 15% pueden ser satisfactorias. El empleo de soluciones concentradas se puede efectuar a temperaturas altas hasta de 175°C y baja presión y puede ser precedido de un lavado con soluciones débiles y seguido por una redestilación del producto tratado.

La eficacia en la extracción de mercaptanos depende de la forma en que se aplica la solución de sosa al destilado. Por el empleo de soluciones progresivamente más concentradas o cambiando la temperatura de tratamiento, los mercaptanos de peso molecular cada vez más alto pueden ser eliminados en forma progresiva y selectivamente o separados de otros compuestos de carácter ácido. Igualmente el tiofenol puede ser separado del H<sub>2</sub>S.

Durante muchos años se consideró que el empleo de soluciones concentradas y frescas era un requisito indispensable para eliminar los mercaptanos; sin embargo, dichas soluciones frecuentemente desmejoraban la estabilidad de la gasolina a la formación de gomas, ya que extraían algunos compuestos ácidos que obran como inhibidores. Esto se puede evitar usando soluciones de sosa saturadas con respecto a los fenoles pero libres de mercaptanos.

Se ha demostrado que la presencia de los fenoles en las soluciones de sosa aumenta su poder extractivo con respecto a los mercaptanos.

La extracción de los mercaptanos con soluciones de sosa, nunca es completa y proporciona un producto que no pasa la prueba doctor.

Sin embargo, si las especificaciones requieren que se pase dicha prueba, el lavado preliminar con sosa siempre es deseable para reducir el consumo de otros reactivos que han de operar el endulzamiento total, tales como la solución doctor, solución de cobre, etc. El lavado con sosa generalmente precede a numerosos procesos de refinación.

Para eliminar el ácido sulfhídrico y los compuestos ácidos se emplea el proceso Girbotol, el cual está basado en el hecho de que las aminas alifáticas tienen una gran afinidad para los ácidos gaseosos, tales como el  $H_2S$  y el  $CO_2$  a temperatura ambiente, pero a temperaturas mayores la afinidad disminuye rápidamente.

El proceso opera en forma continua absorbiendo los gases ácidos a temperatura ambiente y desprendiéndolos en otra parte del proceso por calentamiento de la solución absorbidora. Debido a que las aminas son bases solubles en agua, puede eliminarse un gran volumen de gas ácido por volumen de solución circulada. El proceso es altamente eficiente y el  $H_2S$  se recupera en forma concentrada.

#### 4.- PROCESO PERCO DE DESULFUROPICACION CATALITICA.

Este proceso, desarrollado por la Phillips Petroleum Co., representa un medio económico de eliminar en general de 40 a 60% del azufre total en las gasolinas desintegradas y de 90 a 100% en las gasolinas naturales. Los compuestos de azufre eliminados incluyen mercaptanos, sulfuros y disulfuros, mientras que los compuestos cíclicos no son afectados apreciablemente. Las variaciones en la cantidad de compuestos cíclicos de azufre en los diferentes tipos de gasoli-

nas mencionadas, explican las diferencias en la eliminación de azufre total.

Los compuestos de azufre excepto los cíclicos se descomponen por calentamiento a 370-400°C en presencia de bauxita. La reducción del contenido de azufre a valores tan bajos como 0.002 a 0.01% origina un elevado número de octano y hace que el tetraetilo de plomo sea particularmente efectivo para aumentarlo. Las demás propiedades de la gasolina no son afectadas grandemente, a menos que se empleen temperaturas superiores a 450°C, lo que causa pérdida por formación de gas, -- aunque incrementa la graduación octánica debido a la reformación que se produce.

Cuando se trabaja con gasolina natural o de destilación directa se pueden tratar 2600 m<sup>3</sup> por tonelada de catalizador y cuando éste se agota puede regenerarse.

La gasolina desintegrada disminuye la duración de la bauxita hasta unos 90 m<sup>3</sup> de gasolina por tonelada. La operación de regeneración del catalizador se realiza quemando las impurezas de la arcilla con aire y vapor de agua para regular la combustión, sin separar el catalizador de las torres (o cámaras). La regeneración no puede dañar la bauxita a menos que se efectúe a una temperatura superior a 700°C y puede recalentarse hasta 350 veces sin perder su eficacia. El costo del catalizador es aproximadamente de un centavo de dólar por barril.

El proceso de desulfurización catalítica es principalmente aplicable al mejoramiento en la calidad de las naftas que se emplean para la manufactura de gasolinas de aviación, ya que en éstas se obtiene una desulfurización total como es necesario para la mayor susceptibilidad al TEP.

En el proceso, la carga se vaporiza después de un intercambio de

calor con el producto que sale de la torre del catalizador y es sobrecalentada a una temperatura de cerca de 400°C. Los vapores entran en la torre del catalizador en donde los compuestos orgánicos de azufre se descomponen dando  $H_2S$ . La presión en la torre generalmente se mantiene a unas 50 lb/pulg<sup>2</sup> o menos. El material se pasa después a un fraccionador para separar el  $H_2S$  con el gas combustible. El producto del fondo del fraccionador es nafta de destilación directa y el producto superior es estabilizado para la producción de un material base para aviación y para gas envasado. Posteriormente se hace un lavado con solución caústica para eliminar los vestigios de  $H_2S$ .

Este proceso es económico, pero algo más costoso que los procedimientos químicos de eliminación de mercaptanos, debido al precio del combustible.

C A P I T U L O V .

TRATAMIENTO DE LA GASOLINA F.C.C.

## TRATAMIENTO DE LA GASOLINA F.C.C.

Los productos resultantes en los diferentes procesos de destilación, cracking, etc., del petróleo, necesitan tratamientos específicos para mejorar la calidad y aún para poder emplearse por el consumidor. En especial, los diferentes tipos de gasolinas no son comerciales si no son previamente tratadas.

En particular, la gasolina F.C.C. producida en la planta de desintegración catalítica, es tratada por una sección de tratamiento con dietanol amina (DEA), posteriormente por una sección de tratamiento cáustico dentro de la misma planta y cuando hay fallas de operación o del equipo de los dos tratamientos anteriores, dicha gasolina pasa a ser tratada por un sistema Perco catalítico, que mejora aún más las condiciones del producto. Este capítulo tratará de explicar estos tres tipos de tratamientos y el objeto de cada uno.

En las reacciones de desintegración catalítica y en particular en la de desintegración catalítica flúida se efectúa al mismo tiempo un proceso de desulfurización parcial de los productos que entran como carga al reactor, separándose así el ácido sulfhídrico desprendido y mezclado con la gasolina ligera y pesada y  $\text{CO}_2$ , producto de la misma reacción, al entrar en contacto las partículas de hidrocarburos con el catalizador.

Este proceso de desulfurización parcial es ayudado por la temperatura existente en el reactor, necesaria para la reacción de cracking y por la composición del catalizador, que casi siempre son com-

puestos sintéticos a base de sílice alúmina, que favorecen el rompimiento de los compuestos pesados de azufre, formándose así el  $H_2S$ .

El  $H_2S$  se destila siempre con las fracciones más ligeras de hidrocarburos, bajando la calidad de los productos. Para eliminar dicho  $H_2S$  y el  $CO_2$  que vienen con las gasolinas, está diseñado un proceso que consiste de dos pasos, siendo ambos prácticamente complementarios. Son, el tratamiento con DEA y el tratamiento con soluciones alcalinas, principalmente con sosa.

La sección de tratamiento con DEA y tratamiento caústico está diseñada para una capacidad tal que trate los gases del acumulador de la torre estabilizadora AF2-D-1, gases de la torre absorbidora de la planta de cracking térmico, gases de la torre despropanizadora de la planta recuperadora de gases (RCT-10). y gases y líquidos del acumulador de entrepasos de la planta de cracking catalítico -- trabajando para su capacidad de diseño con pura carga fresca.

#### A).- TRATAMIENTO GIBBOTOL.

La alimentación a la sección de tratamiento con DEA se obtiene del acumulador de entrepasos de la sección de recuperación de gas y de las unidades anteriores. La alimentación de gas amargo -- consta esencialmente de pentanos y ligeros y un líquido amargo consistente en gasolina sin estabilizar. El gas y el líquido entran en contacto separadamente con una solución acuosa al 15% de DEA para -- llevar a cabo una eliminación casi total del  $H_2S$  y  $CO_2$ .

El gas amargo entra en contacto a contracorriente con la solución de DEA en la torre tratadora de vapores. La tratadora de vapores es una torre equipada con platos de cachucha. El gas dulce sale por el domo de la torre y es enviado a la sección de recupera-

ción de gas.

La alimentación de líquido amargo (gasolina amarga), entra en contacto a contracorriente con la solución de DEA en la torre tratadora de líquidos. La absorbidora de líquidos es una columna empacada con anillos Rasching de 1 1/2". El líquido tratado sale por el domo de la torre y es enviado a la sección de tratamiento caústico para una total eliminación del  $H_2S$  y el  $CO_2$  que pudo haber quedado del tratamiento con DEA.

La solución de amina gastada que sale de la absorbidora de vapores y de la absorbidora de líquidos es reactivada. El reactivador es una torre equipada con platos de cachucha y dos recalentadores de vapor. La solución de amina reactivada, se recircula a la absorbidora de líquidos y a la absorbidora de vapores, haciendo un ciclo parcialmente cerrado.

Del domo del reactivador se obtienen gases ricos en  $H_2S$ , agua y una pequeña cantidad de amina. Los gases ricos en  $H_2S$ , sirven de alimentación a la planta de azufre.

La solución de DEA en contacto con una fase de vapor, presenta serios problemas de espumamiento; para evitar esto, se agrega un agente antiespumante Cenol (alcohol oleyl) en la circulación de DEA.

La absorbidora de vapores y el reactivador, están diseñados para una velocidad superficial de vapor baja para disminuir las pérdidas de velocidad interiores debidas al espumamiento. Para ayudar a la operación de la absorbidora de vapores, está equipada con un aparato para registrar la caída de presión entre la entrada y la salida de vapores de dicha torre. Cuando la diferencial de presión vaya en aumento, indicará que la operación de la torre va siendo normal.

La absorbidora de vapores consta además de una malla situada abajo

de la salida de vapores para evitar el arrastre de DEA. Además, para lavar los vapores y reducir el arrastre de solución de DEA, se puede emplear un reflujo auxiliar de agua.

La amina gastada que sale de la absorbidora de vapores y principalmente de la absorbidora de líquidos, va contaminada de hidrocarburos pesados que se van concentrando en el reactivador y van formando una capa en el sistema; para evitar esto, el circuito está equipado con un filtro de paja, que además elimina los sólidos en suspensión que pudieran haber sido arrastrados o formados por la presencia del  $H_2S$  y  $O_2$  en el equipo, formándose sulfuros sólidos.

La absorbidora de vapores tiene además un tambor que sirve como trampa para asentar la amina o los hidrocarburos líquidos que puedan ser arrastrados cuando la operación sea deficiente, es decir, cuando haya un espumamiento. En consecuencia, la acción fundamental de este tanque es evitar una operación deficiente en el reactivador, pérdida de la solución de amina rica y un posible arrastre de hidrocarburos líquidos hacia la planta de azufre, originando una operación de emergencia por el arrastre de dichos hidrocarburos.

Sin embargo, para eliminar el caso de una operación deficiente del reactivador, que originaría la emergencia en la planta de azufre, la amina rica pasa antes a un asentador donde se separan los hidrocarburos líquidos, que pueden ser purgados por la parte superior de dicho asentador.

Las soluciones ricas en  $H_2S$  son altamente corrosivas; sin embargo, a las condiciones de presión y temperatura a que se opera el equipo, se disminuye notablemente la corrosión y la solución de amina es reactivada eficientemente.

Hay ciertos compuestos de nitrógeno, resultantes de la reacción

del cracking catalítico, que reaccionan con la solución de amina y no son regenerables. Para permitir una operación continua, dichos compuestos deben ser eliminados, llevándose esto a cabo en el redestilador mediante una destilación por arrastre con vapor .

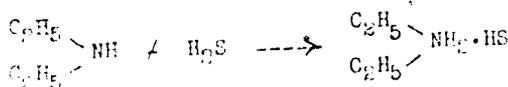
El redestilador se alimenta del fondo del reactivador y el vapor inyectado debe ser en más o menos 2% del total de la circulación. El redestilador es del tipo de un recalentador de caldera. La DEA y el agua correspondiente a un 15% de la solución son destiladas, dejando asentarse el material que no es regenerable. Como la amina de este material se va reconcentrando en el redestilador junto con la solución no regenerable, la temperatura para destilar la amina limpia puede llegar a un punto donde tenga lugar la descomposición. Al llegar a este punto, cerca de 400°F, se corta la alimentación de amina y se introduce una corriente de vapor o agua para mantener la DEA regenerable en la parte alta del nivel. Los lodos que quedan en el fondo del recalentador pueden ser eliminados al drenaje por el fondo y se podrá iniciar entonces un nuevo ciclo de redestilación de la solución de DEA.

Existe un sistema de drenajes de recuperación de amina que van a dar a una fosa y cuando es necesario, esta solución es procesada en el redestilador para recuperar la amina.

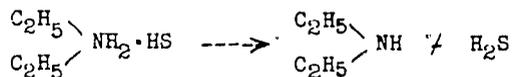
Existe además, un tanque para el almacenamiento de la solución de amina.

Las reacciones que se efectúan en el proceso Girbótol son las siguientes:

a) Eliminación del  $H_2S$ :



b) Reactivación de la DEA:



B).- TRATAMIENTO CAUSTICO.

La sección de tratamiento caústico está diseñada para poner en contacto la nafta ligera, la nafta pesada, una corriente de butano-butileno y otra de propano-propileno (obtenidos de la reacción de cracking catalítico), con una solución caústica (sosa) de 15°Be, para eliminar los compuestos de azufre restantes después del tratamiento con DEA e hidrocarburos (fenoles) que favorecen la formación de gomas.

La capacidad de diseño de esta sección está dada por la operación de la planta catalítica con su capacidad de diseño con carga fresca solamente.

La nafta ligera y la nafta pesada se tratan para eliminar los mercaptanos aromáticos y disminuir la formación de gomas resultante de la reacción entre los mercaptanos no saturados y los aromáticos. La presencia de mercaptanos aromáticos en las naftas catalíticas, promueven la polimerización de los mercaptanos no saturados, primeramente los dienos, cuando las naftas son expuestas al aire o al oxígeno. Estos mercaptanos aromáticos son fácilmente eliminados por el tratamiento caústico.

La corriente de butano-butileno antes de ser enviada a la planta de alquilación es tratada para eliminar cualquier cantidad de mercaptanos ligeros que darían lugar a la formación de gomas en los productos obtenidos.

La corriente de propano-propileno se lava con sosa para eliminar el  $H_2S$  retenido después del tratamiento con DEA, antes de ser enviada a la planta de polimerización catalítica. Normalmente es muy poco o ninguno el  $H_2S$  que está presente en las corrientes que fueron tratadas en la sección de DEA. Sin embargo, el lavado caústico es hecho como una protección, en caso de un trastorno ocurrido en la sección de DEA. Esto permite que el  $H_2S$  pueda ser eliminado de las corrientes tratadas.

El líquido existente en el acumulador de entrepasos está compuesto principalmente de hidrocarburos de pentanos a dodecanos; a esta fracción se le llama nafta ligera. Por consiguiente, el gas de dicho acumulador está compuesto de metano a butanos.

El tratamiento de la gasolina se lleva a cabo después del acumulador de entrepasos, siendo tratada primeramente en la sección de tratamiento con DEA. Pasa después a la sección de tratamiento caústico para nafta ligera y se efectúa de la siguiente manera:

La sección de tratamiento caústico de nafta ligera consta esencialmente de dos acumuladores asentadores y un filtro de arena, que se emplean en serie. Los dos acumuladores asentadores contienen un nivel de sosa suficiente para mantener una circulación o bien que este nivel baste para tratar la gasolina a su simple paso.

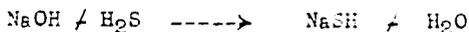
Existen dos bombas para el mezclado y circulación de la nafta ligera y sosa, una para cada acumulador, mezclándose en una proporción de una parte de nafta ligera por una parte de sosa.

La nafta ligera se trata primero en un acumulador asentador, donde se separa la nafta ligera que sale por la parte superior y va a la succión de la bomba mezcladora circuladora del segundo acumulador asentador. La nafta ligera tratada pasa a la sección de fraccio

namiento previa inyección de inhibidor de gomas. Actualmente se usa el UOP No. 98 o el UOP No. 5.

La nafta ligera (gasolina debutanizada) se obtiene del fondo de la torre DC-4 de donde pasa a unos enfriadores y posteriormente a tanques para su almacenamiento y mezcla adecuada con los demás -- productos para obtener las gasolinas comerciales.

Las reacciones del tratamiento caústico son las siguientes:



#### C).- TRATAMIENTO PERCO CATALITICO.

El tratamiento de la gasolina FCC por el sistema Perco Catalítico (Planta AW) es eventual y se lleva a cabo únicamente cuando se han tenido fallas o defectos en los dos tratamientos anteriores, -- principalmente en el tratamiento caústico, que da lugar a la formación de productos gomosos, eliminándose éstos en la torre repasadora.

El tratamiento en sí consiste esencialmente en calentar la gasolina a una temperatura entre 415-440°C y pasarla a través de una cámara catalítica que contiene bauxita. El calentamiento se lleva a cabo con un intercambio de calor con la gasolina tratada, obteniéndose una temperatura entre 210 y 225°C, pasando posteriormente a un calentador, del cual sale a la temperatura adecuada para el tratamiento.

Si la temperatura de la gasolina se llegara a elevar a más de 450°C, se llevarían a cabo reacciones de reformación.

Durante el tratamiento de la gasolina hay formación de compuestos ligeros de azufre, tales como H<sub>2</sub>S, que se eliminan posteriormente.

La gasolina tratada en la cámara catalítica, pasa después a --

una torre repasadora donde se separan los aceites gomosos que ya vienen con la gasolina y los que pudieran haberse formado durante dicho tratamiento.

La torre repasadora está equipada con platos de cachucha; la extracción de productos del fondo (gomas) está a control de nivel y se regula con la temperatura del domo, que a su vez está controlada por la cantidad de gasolina fría que se refluja al domo de dicha torre. La temperatura de la gasolina después de la cámara catalítica es casi siempre suficiente para llevar a cabo la separación de los productos gomosos; sin embargo, se puede usar vapor para -- ayudar a la destilación.

Los aceites gomosos pasan a un enfriador y son bombeados a los tanques de carga de la unidad de cracking térmico o bien se puede mandar a los tanques de crudo, junto con el aceite recuperado del drenaje industrial de la Refinería.

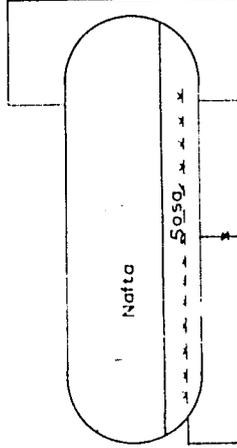
El destilado de la Repasadora pasa a unos enfriadores y posteriormente a un acumulador. Los gases ligeros (no condensados) pasan a una torre absorbidora donde se absorben con gasóleo de destilación primaria; el gasóleo rico en gas, se manda junto con los -- fondos de la repasadora.

La gasolina FCC siempre se trata en mezcla con gasolina de -- destilación primaria, debido a la falta de capacidad de las plantas Perco para tratarlas por separado. Por lo tanto, la gasolina del acumulador anterior, es una mezcla de gasolina primaria sin estabilizar y gasolina FCC estabilizada, pero sin aceites gomosos, -- siendo necesario por lo tanto pasarla a una torre estabilizadora -- donde se separan el  $H_2S$  y algo de propano que sirve como reflujo -- de la misma torre. La gasolina libre de estos dos compuestos, es --

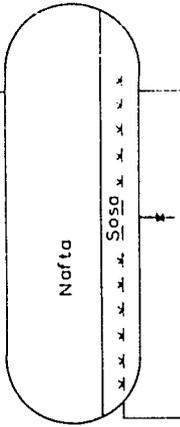
enviada a una torre DC-5 (UP # 2) para separarle los productos ligeros que se envían a la sección de recuperación de gas y los fondos - son enfriados y enviados a tanques para sus mezclas adecuadas para - productos comerciales.



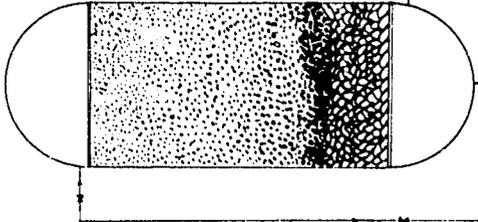
Tratador 1er paso



Tratador 2do. paso



Filtro de arena



Nafta ligera de la torre  
tratadora de líquidos

Bomba mezcladora

Bomba mezcladora

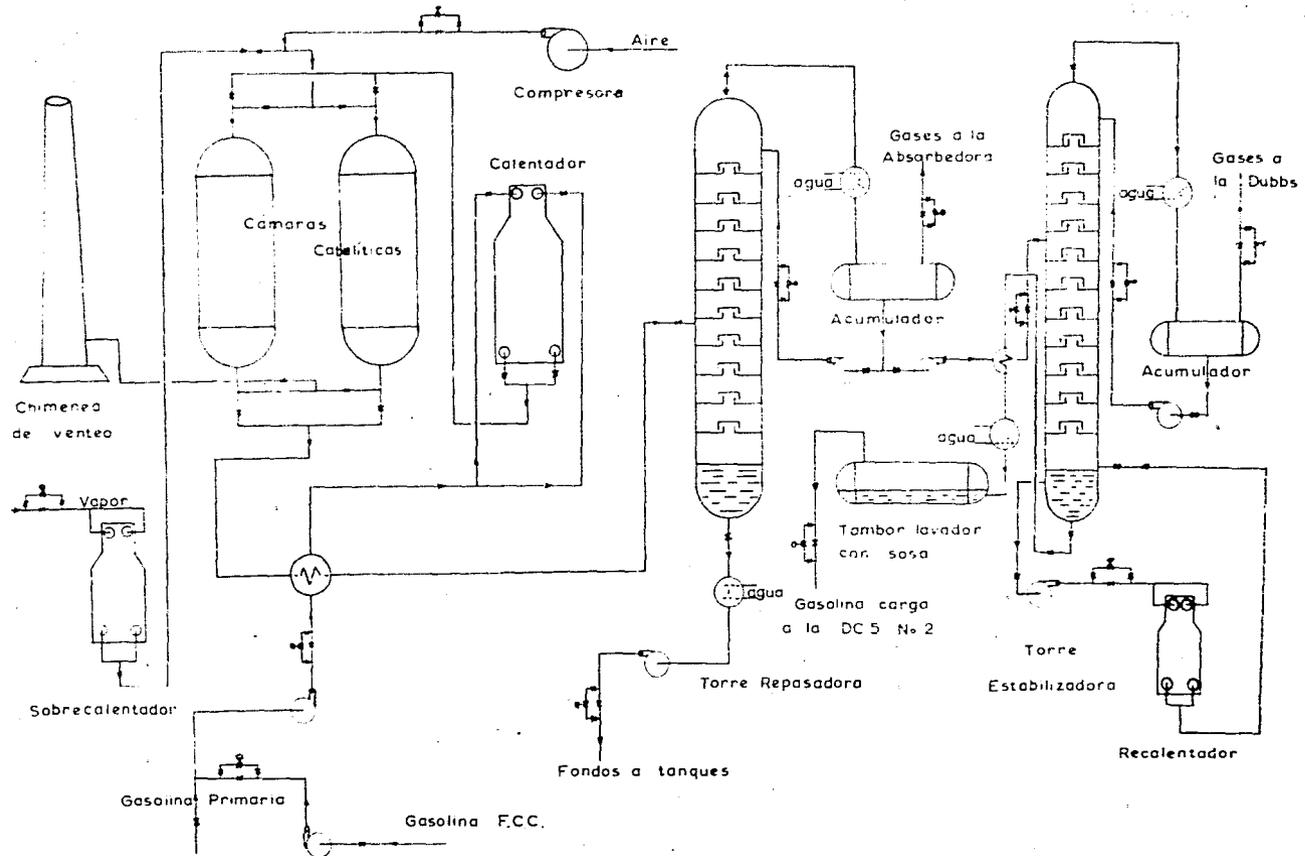
Tambor de inhibidor

Bomba de inyección

Nafta ligera ligada  
a la torre DC<sub>2</sub>

# Tratamiento Caústico

# Tratamiento Perco Catalítico



CAPITULO VI.  
CONTROL DE CALIDAD.

## CONTROL DE CALIDAD.

El control de calidad de la gasolina I.C.C. se lleva a cabo en muestras tomadas directamente en la planta, para análisis rápidos, - tales como destilación Engler, peso específico, inhibidor, etc. y en muestras tomadas en los tanques de almacenamiento, a los que se les efectúa un control completo para su mejor aprovechamiento y mezcla - adecuada con los demás productos.

De los análisis que podemos llamar rápidos, dependen las condiciones de operación de la planta, principalmente en lo que se refiere al sector de tratamiento. Sin embargo, aún después de estos análisis, existen fallas de las cuales no se encuentra la solución inmediatamente como es requerido, obteniéndose productos que deberán volverse a tratar.

Este tratamiento podría llevarse a cabo dentro de la misma planta F.C.C., pero sería muy lento para no tener que variar las condiciones de cracking. Esta gasolina puede ser tratada y mejorada mediante el tratamiento Perco Catalítico. Se mejora la calidad, sobre todo en lo que respecta a la cantidad de productos gomosos, factor determinante en la calidad de las gasolinas obtenidas por desintegración.

El tratamiento Perco Catalítico se lleva a cabo en mezclas de gasolina FCC y de gasolina directa, en una planta diseñada especialmente para tratar gasolinas obtenidas por desintegración ya que posee una torre (repasadora) especial para la eliminación de gomas, mejorándose la calidad en lo que se refiere a contenido de azufre, susceptible

lidad al TEP y estabilidad al almacenamiento.

Durante algún tiempo se obtuvo gasolina FCC con alto contenido de gomas, originando así que dicha gasolina tuviera que tratarse por el sistema Perco Catalítico.

Este capítulo tratará de analizar el tratamiento de la gasolina FCC, principalmente dentro de la planta Perco. Para ello se tomaron muestras en diferentes días para establecer una relación entre la gasolina antes y después del tratamiento.

La gasolina FCC se trata en mezcla con gasolina directa por falta de capacidad en las plantas Perco.

TABLA I.

MUESTRAS DE GASOLINA FCC TOMADAS EN DIFERENTES DIAS.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Peso Específico a 20/4°C.	0.748	0.747	0.746	0.746	0.743
Grados A.P.I. a 15.6/15.6°C.	56.7	56.9	57.2	57.2	57.9
Color Saybolt.	∕ 25	∕ 15	∕ 14	∕ 10	∕ 20
Prueba Doctor.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.
P.V.R. lb/pulg <sup>2</sup> .	6.93	6.48	7.27	7.47	8.15
Indice de Octano.	91	90	91	90	91
Corrosión A.S.T.M. (50°C).	pasa.	pasa.	pasa.	pasa.	pasa.
Azufre %	0.141	0.129	0.125	0.121	0.140
Goma preformada (mg/100 ml).	6.4	1.8	2.2	3.2	3.0
Período de Ind. en minutos.	>300	>300	>300	>300	>300
Inhibidor. (lb/1000 b).	5.5	6.3	7.8	6.4	7.3
Destilación Engler.					
T.I.E. °C.	34	36	37	36	43
T.F.E. °C.	217	218	217	215	225
10% destila a °C.	49	50	55	49	50

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
50% destila a °C.	103.5	93.5	112	98	90
90% destila a °C.	189	189	193	190	194
Reacción del residuo.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

---

	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
Peso Específico a 20/4°C.	0.714	0.758	0.764	0.744	0.742
Grados API a 15.6/15.6°C.	55.2	54.2	52.8	57.7	58.2
Color Saybolt.	✓ 22	✓ 15	amarillo	✓ 22	amarillo
Prueba Doctor.	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.
PVR (lb/pulg <sup>2</sup> ).	5.90	5.85	6.58	5.14	7.27
Indice de Octano.	92	92	91	91	92
Corrosión ASTM. (50°C).	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Azufre %	0.212	0.260	0.174	0.140	0.177
Goma preformada (mg/100 ml).	4.4	2.4	2.8	0.6	3.8
Período de Ind. en minutos.	>300	>300	>300	>300	>300
Inhibidor (lb/1000 b).	5.2	6.1	6.2	7.1	6
Destilación Engler.					
T.I.E. °C.	43	39	38	34	35
T.F.E. °C.	217	220	224	213	215
10% destila a °C.	52	52	54	48	48
50% destila a °C.	96.5	96	110	94	92
90% destila a °C	187.5	190	188	182	187
Reacción del residuo.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

---

TABLA II.  
MUESTRAS DE GASOLINA FCC.

De mala calidad, con alto contenido de gomas, alto porcentaje de azufre, etc..

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Peso Específico a 20/4°C.	0.755	0.750	0.753	0.756	0.764
Grados API a 15.6/15.6°C.	55.3	56.5	57.9	55	52.8
Color Saybolt.	am.	am.	am.	am.	am.
Prueba Doctor.	pos.	pos.	pos.	pos.	pos.
PVR (lb/pulg <sup>2</sup> ).	5.90	5.43	6.05	5.17	4.98
Indice de Octano.	90	91	90	89	90
Corrosión ASTM a 50°C.	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa
Azufre %	0.299	0.287	0.293	0.307	0.307
Goma preformada (mg/100 ml).	8.9	8.7	9.2	11.3	12.6
Período de Ind. en minutos.	270	275	263	235	220
Inhibidor (lb/1000 b).	3.6	4.1	2.8	2.7	4.8
Destilación Engler.					
T.I.E. °C.	35	39	45	42	37
T.F.E. °C.	227	225	227	233	237
10% destila a °C.	49	48	51	53	50
50% destila a °C.	123	117	125	113	120
90% destila a °C.	201	199	203	200.5	207
Reacción del residuo.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

\* am: amarillo.

Debido al alto contenido de gomas de esta gasolina, fué necesario tratarla nuevamente. Como se indicó anteriormente, el tratamiento en la planta FCC dificultaría la operación, ya que es parte integral del proceso.

TABLA III.

MUESTRAS DE GASOLINA PRIMARIA SIN ESTABILIZAR, CON GASOLINA FCC DE  
MALA CALIDAD PARA TRATARSE EN LA PLANTA DE TRATAMIENTO

PERCO CATALITICO.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Peso Específico a 20/4°C.	0.701	0.705	0.707	0.710	0.718
Grados API a 15.6/15.6°C.	70.5	69.5	68.5	67.5	65.5
Color Saybolt.	am.	am.	am.	am.	am.
Prueba Doctor.	pos.	pos.	pos.	pos.	pos.
PVR (lb/pulg <sup>2</sup> ).	13.04	12.05	13.09	11.71	12.45
Indice de Octano.	82.5	83	82	82	84
Corrosión ASTM a 50°C	no pasa				
Azufre %	0.246	0.239	0.228	0.267	0.259
Goma preformada (mg/100 ml).	6.6	6.3	6.2	6.4	9.3
Período de Ind. en minutos.	289	285	293	215	210
Inhibidor (lb/1000 b).	1.1	3.8	2.6	2.5	3.9
Destilación Engler.					
T.I.E. °C.	24	26	32	30	29
T.F.E. °C.	221	220	217	224	229
10% destila a °C.	29	30	35	36	34
50% destila a °C.	105	107	109	102	110
90% destila a °C.	184	185	191	187	197
Reacción de residuo.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

TABLA IV.

MEZCLA DE GASOLINAS DIRECTA Y FCC TRATADA EN LA PLANTA AW (SISTEMA PERCO CATALITICO) Y ESTABILIZADA EN LA DC<sub>5</sub> # 2.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Peso Específico a 20/4°C.	0.737	0.740	0.741	0.746	0.751
Grados API a 15.6/15.6°C.	60.5	59.5	59	58	56.5
Color Saybolt.	18	15	lig. am.	17	11
Prueba Doctor.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.
PVR (lb/pulg <sup>2</sup> ).	5.046	5.051	5.092	4.713	4.452
Índice de Octano.	79	80.5	78	80	80.5
Corrosión ASTM a 50°C.	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa
Azufre %	0.128	0.125	0.119	0.139	0.135
Goma preformada (mg/100 ml).	2.6	3.3	2.1	4.3	4.4
Período de Ind. en minutos.	>300	>300	>300	>300	>300
Inhibidor (lb/1000 b).	6.1	7.4	7.8	6.9	8.0
Destilación Engler.					
T.I.E. °C.	39	42	47	45	44
T.F.E. °C.	220	218	215	221	227
10% destila a °C.	63	57	64	63	68
50% destila a °C.	115	116	119	109	111
90% destila a °C.	187	190	195	192	197
Reacción del residuo.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

TABLA V.

GASOLINA PRIMARIA TRATADA POR EL SISTEMA PERCO CATALITICO, EN LA  
PLANTA RV Y ESTABILIZADA EN LA DC<sub>5</sub> #1.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Peso Específico a 20/4°C.	0.731	0.726	0.728	0.729	0.733
Grados API a 15.6/15.6°C.	61	62.3	61.8	61.5	60.5
Color Saybolt.	/21	/15	/20	/26	/20
Prueba Doctor.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.
PVR (lb/pulg <sup>2</sup> ).	3.14	4.13	3.29	3.49	3.14
Indice de Octano.	46.5	45	46	47	47
Corrosión ASTM a 50°C.	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa
Azufre %	0.022	0.021	0.023	0.031	0.023
Goma preformada (mg/100 ml).	1.6	0.8	0.8	0.4	0.8
Período de Ind. en minutos.	>300	>300	>300	>300	>300
Inhibidor (lb/1000 b).	--	--	--	--	--
Destilación Engler.					
TIE, °C.	54	45.	49	52	53
TFE. °C.	201	206	192	211	195
10% destila a°C.	74	65	70	68	75.5
50% destila a°C.	114	113	108	107.5	119
90% destila a°C.	161	166	156	155.5	166
Reacción del residuo.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

Para encontrar la relación entre la gasolina tratada en la planta FCC (sector de tratamiento) y la gasolina tratada nuevamente por el sistema Perco Catalítico, consideraremos unas propiedades como - proporcionales, según la cantidad en que interviene. Otras propiedades se supondrán a criterio de los resultados obtenidos y por experiencia de análisis y mezclas anteriores.

TABLA VI.

GASOLINA FCC TRATADA EN LA PLANTA AW.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Peso específico a 20/4°C.	0.742	0.745	0.750	0.751	0.743
Grados API a 15.6/15.6°C.	59	57.5	57	56.5	57.9
Color Saybolt.*	am.	am.	am.	am.	am.
Prueba Doctor.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.
PVR (lb/pulg <sup>2</sup> ).	5.9	5.45	6.07	5.17	4.98
Índice de Octano.	93	96	96.5	92	94
Corrosión ASTM a 50°C.*	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa
Azufre ‰	0.175	0.168	0.171	0.178	0.180
Reacción del residuo.*	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Goma preformada (mg/100 ml).	3.1	4.3	2.8	5.7	5.7
Período de Ind. en minutos.*	>300	>300	>300	>300	>300
Destilación Engler.**					

\* Resultados supuestos por experiencias anteriores.

\*\* La destilación Engler puede considerarse casi semejante a la de cualquier gasolina FCC, pues el tratamiento Perco Catalítico, se puede considerar que no varía la estructura de las moléculas de hidrocarburo.

CAPITULO VII.

CONCLUSIONES.

## CONCLUSIONES.

1.- La gasolina producida en la planta de cracking catalítico se trata principalmente mediante dos pasos: un reactor de trata -- miento con dietanol amina y posteriormente con sosa, para eliminar el  $H_2S$ , el  $CO_2$  y los hidrocarburos que favorecen la formación de - productos gomosos. Ambos pasos son indispensables para obtener un producto de buena calidad.

2.- En una gasolina, el contenido de gomas y la tendencia a - la formación de las mismas, son de vital importancia, ya que de es to depende el tiempo que pueda ser almacenada en los diferentes de pósitos (Refinería y sistemas de distribución), hasta llegar al con sumidor.

3.- Cuando han existido defectos o fallas en el equipo de tra tamiento de dietanol amina y principalmente en el de sosa o cuando se han tenido contaminaciones de la gasolina con otros productos, ésta se trata nuevamente por el sistema Perco Catalítico, donde se mejora su contenido de azufre y principalmente su contenido de go- mas, su índice de octanó, como se puede apreciar en las tablas del capítulo anterior.

4.- Aunque el tratamiento por el sistema Perco Catalítico me- jora la calidad de la gasolina, no es costeable su tratamiento, a menos que éste sea indispensable, es decir, cuando su contenido de azufre o de gomas sea muy alto y esté fuera de las especificaciones.

5.- La gasolina de mala calidad, aún después de los tratamientos con dietanol amina y con sosa, que se ha obtenido en la planta FCC, se debió a contaminación con aceite de absorción en la sección de fraccionamiento TDC<sub>2</sub>.

6.- Por lo tanto, el tratamiento de la gasolina obtenida por desintegración catalítica será suficiente con DEA y con sosa y salvo casos especiales, explicados anteriormente, será tratada nuevamente por el sistema Perco Catalítico.

CAPITULO VIII.

BIBLIOGRAFIA.

BIBLIOGRAFIA.

A. S. T. M.

Standard on Petroleum Products and Lubricants, 1954.

Chauvet Maxime.

Apuntes de Físico-Química, 1957.

Especificaciones de Elaboración 1959.

Petróleos Mexicanos.

Gerencia de Refinerías.

Fluid Catalytic Cracking and Gas Concentration Unit.

Basic Design Specifications.

Gutiérrez Contreras Mario.

Apuntes de Química del Petróleo, 1952.

Lara Sosa Florencio.

Técnica de Refinerías de Petróleo.

Nelson W. L.

Petroleum Refinery Engineering.

Mc. Graw-Hill Book Co., Inc., 1949 3rd Ed.

The Story of Gasoline.

Ethyl Corporation, 1957.

The Use of U.O.P. Inhibitors in Petroleum Products.

Universal Oil Products Company, 1958.