

Tesis de Posgrado

Las gomas en naftas de cracking : discusión teórica y ensayos de su eliminación

Venzano, Agustín

1937

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Venzano, Agustín. (1937). Las gomas en naftas de cracking : discusión teórica y ensayos de su eliminación. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0212_Venzano.pdf

Cita tipo Chicago:

Venzano, Agustín. "Las gomas en naftas de cracking : discusión teórica y ensayos de su eliminación". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1937. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0212_Venzano.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

LAS GOMAS EN NAFTAS DE CRACKING
DISCUSION TEORICA Y ENSAYOS DE SU ELIMINACION

T E S I S

presentada por el ex-alumno Agustín Venzano, para
optar al título de Doctor en Química.

(FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS, y NATURALES
DE BUENOS AIRES)

Tesis 212



-----0000-----



Al Doctor

ALBERTO J. ZANETTA

Jefe de Elaboración de la Destilería Fiscal de La Plata

Yacimientos Petrolíferos Fiscales

-----000-----

I. GENERALIDADES SOBRE LAS GOMAS DE LAS NAFTAS DE CRACKING.

Las características exigidas en las actuales naftas para automóviles y aeronaftas, son las siguientes:

1. Deben poseer una determinada volatilidad, cuyo control se efectúa con la curva de destilación.
2. No deben ser corrosivas ni contener más de 0,1% de azufre total.
3. Su poder antidetonante debe estar relacionado con la razón de compresión de los motores en uso.
4. La capacidad para formar gomas debe ser escasa y un buen color es a veces indicio de que las naftas han sido bien refinadas.

Las naftas de aviación son por lo general productos de topping, a las que se ha agregado compuestos capaces de elevar su número octano. Por consiguiente, el problema de las gomas se presenta casi siempre en las autonaftas, ya que éstas son mezclas de las fracciones livianas de topping y de cracking.

Son las naftas de cracking las que tienen la propiedad de producir, bajo determinadas condiciones, depósitos resinosos denominados "gomas".

Aunque la constitución química de éstas es distinta de la de las gomas naturales, los especialistas en la industria del petróleo las han denominado así, porque su aspecto es algo semejante al de las últimas.

Los depósitos de gomas se observan en las cañerías y tanques de almacenaje de las Destilerías, en los tanques de los automóviles y algunas partes de los motores, tales como el carburador, válvulas de entrada, admisión múltiple, pudiendo producir trastornos.

Es fácil observar en el laboratorio, el aspecto que van adquiriendo las gomas a medida que forman un depósito en el fondo de cápsulas metálicas cuando se evapora una nafta de cracking que no ha sido tratada por agentes de refinación: productos al principio blandos, amarillo ó pardo claro, que luego oscurecen y toman un aspecto quebradizo y un color pardo, semejando a las resinas.

Si la operación se lleva a cabo a la luz solar y en recipientes diversos, podrá constatararse, cuando ha transcurrido un cierto tiempo

la presencia de la goma, amarilla, fluida como la miel y más ó menos plástica, que ha caído al fondo.

Las gomas se roriginan a expensas de los hidrocarburos no saturados y, por ésta razón, en raras casos se nota su formación en naftas de topping(1). Las naftas provenientes de los aceites de esquistos se alteran rápidamente, dejando mucho residuo gomoso, habiéndose empleado para el estudio de la formación de éste residuo, por varios investigadores.

Sen ya muy numerosos los trabajos realizados para elucidar el mecanismo de la formación, así como la constitución química de las gomas. Pero, dada la gran complejidad de las reacciones que se producen, todas éstas investigaciones comenzadas unos 15 años ha, no explican sino en parte dicho mecanismo. Hay que tener en cuenta, que las reacciones también variarían con el tipo de nafta y con las condiciones a que se las someta. Sin embargo, los productos finales no presentan divergencias muy grandes.

Se explica entonces que los procedimientos para eliminar las gomas de las naftas, ó aumentar la estabilidad de éstas, hayan resultado casi siempre puramente empíricos, y se vieron dificultados al principio por una confusión considerable que existió en los métodos de determinación cuantitativa de las gomas. Pero, como luego veremos, los procedimientos usados ahora por los diversos autores, son lo suficientemente uniformes para permitir hacer comparaciones en la mayor parte de los trabajos últimamente efectuados.

El color de la nafta no es un indicio de su contenido en goma: muestras con un color "Saybolt" 30, por ejemplo, pueden contener una elevada cantidad de goma "potencial", mientras que naftas amarillas pueden estar exentas de gomas. Es sabido que el color de las naftas se debe a la presencia de muy diversos compuestos conteniendo oxígeno, nitrógeno, azufre ó cuerpos con grupos cromóforos, que no tienen por lo general, ninguna relación con los compuestos capaces de generar las gomas (2).

(1) J.C. Morrell, W.L. Benedict, y G. Kglöff, obtienen residuos gomosos en naftas de topping después de exponerlas al aire y a la luz. Ver Ind. and Eng. Chem. Vol. 22, No. 1, página 122, Mayo de 1930.

(2) R. Brunschweig y L. Jacqué. La formation de gomes dans le moteur. Compt. Rend. 191, 1066, 1930.

La formación de gomas durante el almacenaje suele venir acompañada de una disminución de las propiedades antidetonantes de la nafta: sin embargo, no siempre existe dicha relación, y la pérdida de ésta propiedad es generalmente de menor importancia, comparada con la de la formación de goma.

Debido a la formación de peróxidos inestables, podría suponerse - de acuerdo con la teoría de L. Callender, R.C. King y Sims, del Ministerio del Aire de Inglaterra - alguna relación entre gomas y detonancia: los peróxidos, que se forman simultáneamente con las gomas, como luego será discutido, encontrándose en elevada proporción, provocarían la detonación pues ellos son explosivos. Sin embargo, se ha comprobado que en muchos casos una ligera oxidación de las naftas de cracking aumenta sus cualidades antidetonantes(1). Pero en otras naftas cuyo número octane habría disminuido por la aparición de peróxidos se notó que éste número volvía a su valor primitivo por rápida filtración de la nafta a través de tierra fuller, cuya operación eliminaría los peróxidos.(2).

De esto se deduce que puede prescindirse de factores como color y detonancia al efectuar un estudio de la formación de las gomas; pero que ellos deben tenerse en cuenta en los diversos tratamientos de refinación de las naftas; no obstante el color de una nafta no indica nada sobre sus cualidades.

II. TEORIAS DE LA FORMACION DE GOMAS. PROPIEDADES Y COMPOSICION QUIMICA.

Desde un principio se comprobó que las cantidades de goma depositadas por una misma nafta eran muy variables, según las condiciones a que era sometida factores como el oxígeno en presencia, los rayos actínicos, la elevación de la temperatura, los metales u otros compuestos, aceleraban el proceso de la formación; mientras que la ausencia de aire y luz así como el agregado de ciertos antioxidenos, la retardaban.

Ejemplos de la acción ejercida por agentes metálicos y sus óxidos son dados por el Dr. A. Menúcci(3): trabajando con dos muestras de nafta de la unidad 3 de Cracking Cross (La Plata . Y.P.F.), que habían si-

(1) J.H. James y F.C. Zeisenheim, Chem. Met. Eng. 28, 543-4 (Mar. 21, 1933)

(2) J.C. Morrell, C.G. Dryer, C.D. Lowry Jr. y G. Egloff. Petr. Div. Washington Meeting Am. Chem. Soc. Mar. 26-31-1933.

(3) Dr. A. Menúcci, Boletín de inf. petr. Yac. e Ind. año VIII, N° 83, Julio - - -

do tratadas previamente con soda y arcilla en fase de vapor, éste técnico encontró que el hierro oxidado fué particularmente perjudicial para la nafta almacenada durante 3 meses, tomando ésta un color amarillo y dejando un residuo gomoso más elevado que con la nafta en ausencia de óxido. El cobre, en cambio, no activó tanto la formación de gomas, cuando se agregó pulido.

Los ensayos que también han sido efectuados con diversos rayos actínicos, han demostrado que la naturaleza de la transformación y la magnitud del efecto producido, no depende de la longitud de onda empleada en las experiencias. Es así como R.A. Baxter(1) constató que solo existen diferencias en las velocidades de formación de gomas, cuando la nafta se somete a los rayos X, ultravioletas, ó a la luz solar.

Otra investigación(2) demostró que la goma actual era una función del tiempo de exposición a los rayos ultravioletas. Pero las sustancias menos estables, más pobres en hidrógeno, más fácilmente polimerizadas, fueron las primeras en ser convertidas en gomas, de modo que los productos de reacción provenientes de la acción de más cortos períodos de irradiación, tenían una relación de carbono a hidrógeno más elevada y un peso molecular superior al de las gomas formadas con mayores exposiciones.

Para establecer una teoría sobre la formación de compuestos gomosos, es preciso conocer no solamente los cuerpos iniciales y finales, sino también todos los que van apareciendo durante el proceso.

Los análisis efectuados por varios autores sobre gomas provenientes de distintas naftas, dan resultados que presentan notables analogías en su composición centesimal, lo que hace suponer que a pesar de la complicación que hay en el proceso, puede generalizarse la explicación para todas las naftas de cracking.

El porcentaje de oxígeno oscila alrededor de 20%; el carbono 70% ó algo más; el hidrógeno de 7 a 9%; el nitrógeno 0,1% y el azufre 0,5%. Puede haber de 1 a 2% de cenizas, que se deben quizás a las partículas caídas durante la evaporación.

(1) Ind. Eng. Chem. 21, 1096-8 (1929)

(2) Michael, Freund; Brennstoff Chemie (Budapest) Fe. 15-1933-P. 61.

Efectuando el análisis elemental de la goma obtenida por evaporación en cápsulas de cobre, de la nafta de la Planta Continua a Coke(1) obtuvimos los resultados siguientes:

Carbono	72,12%
Oxígeno	18,86%
Hidrógeno	8,44%
Nitrógeno	0,21%
Azufre	0,10%
Cenizas	<u>0,27%</u>
	100,00

La goma de la nafta de la Unidad Cracking Cross HRS (Y.P.F.) nos dió 0,37% de azufre, cuando fué evaporada por el mismo procedimiento.

El peso molecular es de 200 a 350, notándose que se eleva con el aumento del porcentaje de oxígeno(2).

La densidad á 20°C. de la goma es próxima a 1,1 y se descompone por destilación a presión normal. Una goma de nafta proveniente del cracking de gasoil y fueloil(Cross), era muy soluble en cloroformo, acetona, ácido acético, anilina, piridina, ácido propiónico, bencol, alcohol, alcohol amílico, alcohol metílico, sulfuro de carbono, toluol y xilol; solo se disolvió el 1% en éter sulfúrico y era insoluble en los ácidos fórmico, perclórico, y en éter de petróleo. Por consiguiente cuando una nafta contiene alcohol, no se depositará goma en los tanques de almacenaje por disolverse la goma en el alcohol.

Story, Provine y Bennet(3) haciendo una prolija investigación sobre la química de la formación de las gomas ennaftas de cracking obtenida por evaporación en recipientes de cobre, llegan a la conclusión que la oxidación juega un papel primordial en el proceso, ya que existe formación inicial de peróxidos y un desarrollo gradual de la acides durante la evaporación.

Los resultados en cápsulas de cobre, demuestran que la oxidación es más rápida al final del ensayo lo cual es debido probablemente al mejor contacto con el aire de los hidrocarburos de alto punto de ebullición, ya que la evaporación final es más lenta.

(1) Destilería ASTM, Chubut. Ver datos sobre ésta nafta en el capítulo sobre eliminación de las gomas.

(2) J.C. Morrell, C.C. Dryer, C.L. Lowry, Jr., y C. Egloff. Ind. Eng. Chem. Vol 44, p. 466 (1932.)

(3) Ind. Eng. Chem. 21, 1079 (1929)

El decrecimiento del contenido en goma, después que la nafta ha sido tratada con ácido sulfúrico, demuestra que los hidrocarburos formadores de goma son los que polimeriza el ácido.

El análisis elemental da muy poca luz sobre la constitución química; la relación $\frac{C}{H}$ es próxima a 10, mostrándonos que estamos frente á compuestos altamente no saturados. Debemos presumir en la existencia de polímeros de hidrocarburos no saturados, ó de la presencia de lactonas ya que el índice de yodo según Hanus no es elevado (alrededor de 70).

Saponificando con potasa alcohólica y destilando luego al vapor, los autores citados encontraron un 55% de ácidos insolubles en agua con índice de yodo 89 y un peso molecular de 119; estos bajos resultados los atribuyen a la formación lactónica ó a la rotura de la molécula polimerizada o condensada en solución. La coloración intensa de las soluciones saponificadas y de los ácidos solubles, y el carácter no saturado de la goma pone de manifiesto la existencia de dobles ligaduras conjugadas.

Existe una relación entre el tiempo de exposición de la nafta a la luz, la acidez, y la goma formada: hay una progresiva absorción de oxígeno que puede proseguir en la obscuridad. Se nota una mayor polimerización cuando la goma se produce a la luz solar que cuando ella es producida por evaporación de la nafta en cápsulas de cobre. Además la proporción de oxígeno es superior en el primer caso. Cuando la goma se seca totalmente el peso molecular aumenta, lo cual indica polimerización o condensación.

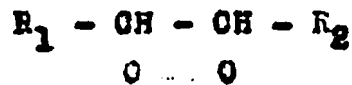
La parte no saponificable está constituida según los autores por hidrocarburos, cetonas, y aldehídos.

La destrucción de los ácidos que se forman a la luz solar puede efectuarse con soda: ácido acrílico, ácidos saturados superiores, cuya proveniencia puede atribuirse a la oxidación de diolefinas ó de hidrocarburos similares y que la doble ligadura ha sido oxidada en posición alfa, porque hay aparición de anhídrido carbónico y agua a medida que el proceso avanza en la nafta.

Por consiguiente la formación de goma comienza probablemente por una oxidación progresiva de los compuestos no saturados, particularmente las di- y tri-olefinas, e hidrocarburos aromáticos con cadenas no saturadas, que existen en todas las naftas de cracking y particular-

mente si el cracking ha sido en fase de vapor, con temperaturas más bien elevadas y presiones no muy altas. Esa oxidación viene acompañada de polimerizaciones y condensaciones de éstos últimos hidrocarburos ó de sus productos de oxidación(1).

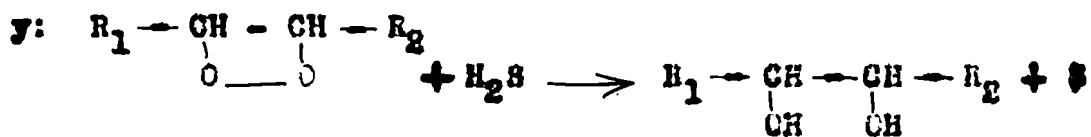
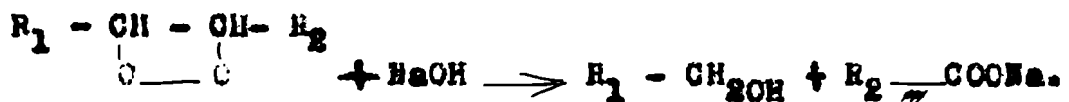
Se ha constatado que los peróxidos que probablemente son del tipo:



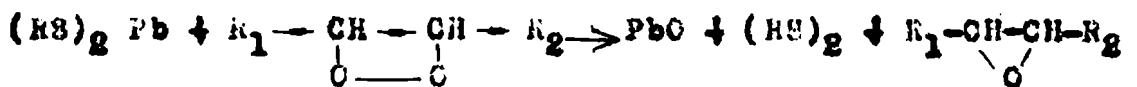
resultantes de la acción del oxígeno sobre las dobles ligaduras, juegan un papel primordial en el mecanismo que estudiamos(2). Ellos se descompondrían en aldehidas, cetonas, alcoholes ó ácidos, los cuales polimerizarían a su vez, ó reaccionarían con otros compuestos. También los peróxidos podrían polimerizarse ó bien oxidar a otros compuestos no saturados.

Estos peróxidos pueden determinarse cuantitativamente (con relativa aproximación), aprovechando la propiedad de oxidar a reductores tales como el sulfato ferroso(3) y han sido objeto de numerosos estudios.

El agua ejerce muy poca acción sobre ellos; la soda y el sulfuro de hidrógeno los descompondrían según las ecuaciones:



Los mercaptanos casi no actúan, pero los mercáptidos de plomo lo hacen rápidamente:



El sulfuro de plomo, la soda caústica con aldehida fórmica, son también oxidados.

El anhídrido sulfuroso produce un precipitado alquitranoso con pérdida de color de la nafta, que se deberían a la formación de anhídrido sulfúrico:

(1) -E. F. Brooks, Ind. Eng. Chem. 18, No 11, 1198 (1926).

-K. W. J. Mardles y H. Moss, J. Inst. Petr. Tech. 15, 657-73 (1929)

-Story, Provine y Bennet: art. citado.

(2) Brooks, Ind. Eng. Chem. 16, 588 (1924)

(3) J. A. C. Yule y C. P. Wilson Jr., Ind. Eng. Chem. v. 23 No 11, p. 1254 (1931)



La sílice coloidal elimina peróxidos y goma, pero hace inestables a las naftas, probablemente por una autooxidación catalítica.

Los peróxidos son bastante estables al calor: en una nafta que Yule y Wilson sometieron durante varios días a temperatura diversas, constataron que una descomposición apreciable recién empezaba a los 75°C, pero a 150°C los peróxidos se descompusieron rápidamente.

La reacción de los peróxidos con hidrocarburos no saturados, fué demostrada por éstos investigadores, agregando éstos compuestos a naftas.

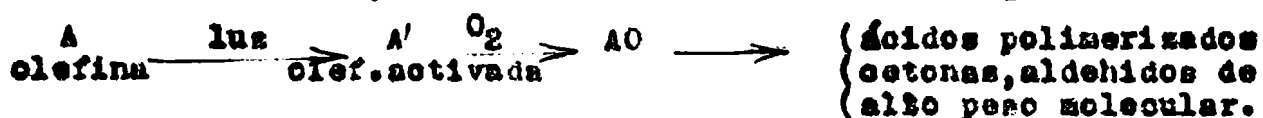
Los peróxidos tendrían su origen en el oxígeno disuelto en la nafta que por lo demás es muy escaso: en una nafta topping, se encontró que la solubilidad era de 0,0005% en peso; sin embargo si la reacción se lleva a cabo en fase de vapor, éste origen debe desecharse.

En la mayor parte de los casos, la oxidación de una nafta de cracking comienza muy lentamente, para dar lugar a continuación a una oxidación brusca. El primer período (oxidación lenta), se ha llamado "período de inducción", y ha sido la base de la determinación del total de la goma potencial, como luego describiremos,.

Este período de inducción se debería (ver Story, Provine y Bennett, art. citado) a la lenta formación de los peróxidos, que luego obrarían catalíticamente durante el período de oxidación rápida, simultánea a la de formación de goma.

Estudios sobre ésta autooxidación habían sido hechos por Engler desde 1904; Moureu y Dufraisse(1) estudiaron la autooxidación de la acroleína, con dobles ligaduras conjugadas $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$, la cual por exposición a la luz se condensa, autooxidándose, y dando una resina insoluble, el diaacrilo. Staudinger(2) obtuvo peróxidos con el asia-difeniltileno y ciertos quetenos.

Las reacciones de autooxidación, si bien prosiguen a la obscuridad, lo hacen con disminución del número peróxido; podría interpretarse entonces con éste esquema, el mecanismo de la formación de gomas:



(1) Compt. Rend. 169, 621, 1919.

(2) Ber. 58 B. 1075 (1925) C. A. 19, 2658 (1925)

Existe una segunda explicación del período de inducción: como las naftas de cracking contienen casi siempre inhibidores de oxidación, como ser fenoles, ellos impedirían la oxidación casi completamente, hasta ser oxidados a su vez dando lugar entonces a la rápida oxidación de la nafta. Peróxidos agregados a una nafta no deteriorada, destruirían los inhibidores que contienen y lo mismo sucedería cuando se eliminan los inhibidores con hidratos de sodio.

Cuando una nafta de cracking es recientemente obtenida, está libre de peróxidos pues ellos son descompuestos completamente a la elevada temperatura del proceso. Pero, cuando se realiza una destilación simple de ésta nafta, ella debe ser enfriada rápidamente si quiere evitarse la formación de peróxidos, debida al oxígeno presente.

El residuo obtenido depende de la rapidez de la evaporación, principalmente porque los peróxidos desaparecen durante este proceso; esto debe ser tenido en cuenta en el caso de los motores de automóvil, donde el tiempo que transcurre desde que la nafta deja el carburador hasta que quema, es solo de una fracción de segundo; de aquí que como interesa conocer la goma "actual" ó "preformada", que es la que se deposita en un motor, aquella deberá resultar de la evaporación casi instantánea en los recipientes del laboratorio.

III. DETERMINACION CUANTITATIVA DE LAS GOMAS.

Los diversos factores que influyen sobre la nafta para dar lugar a depósitos de gomas, deberán tenerse en cuenta al establecer los métodos de determinación de las mismas. Interesa conocer qué relación existe entre el depósito obtenido en el laboratorio y el que resultaría en las diversas partes del motor, como asimismo cuanto tiempo podría almacenarse una nafta sin que exista el peligro de una formación excesiva de goma. Así es como los métodos podrán reducirse en último término solo a dos: determinación de la goma "actual", "preformada", ó sea la disuelta en la nafta y que se obtendría evaporándola instantáneamente; y determinación de la goma "potencial" ó sea, de la capacidad que tiene una nafta para formar residuos gomosos en largos períodos de almacenaje.

GOMA PREFORMADA:- Se comprende que los procedimientos para conocer ésta goma solo tendrán valor práctico si la nafta en la que se hace la determinación es usada inmediatamente en el coche.

E.B.Hunn, H.G.M.Fisher y A.J.Blackwood(1), estableciendo la relación entre la goma "actual" y la depositada en motores a explosión, fijos y de automóviles, llegaron a la conclusión que los métodos de Cook(2) y el que ellos proponen, dan resultados que concuerdan muy bien con el contenido de goma "preformada" depositada en los motores.

El método de Cook consiste en evaporar 50 cm³ de nafta en un cristizador de 150 cm³ de capacidad en presencia de vapor de agua mantenido á 163-171°C, hasta peso constante; de éste modo evita el contacto del aire, y según el autor se trabaja en atmósfera inerte. Se ha objetado a éste método el difícil control del calentamiento en todas las partes de la estufa, la pequeña hidrólisis que provoca el agua sobre los peróxidos, y el tiempo que requiere la evaporación, demasiado prolongado.(3)

El método de Hunn, Fisher y Blackwood, consiste en evaporar 100 cm³ de nafta sobre baño de vapor, ayudando con un chorro de aire que cae verticalmente en el centro de la nafta, y secar el residuo a 100-105°C hasta peso constante. Los autores indican también que pueden evaporarse cantidades menores de nafta.

Basándose en éste método, ha sido aceptado como tentativa de ensayo Standard, por la American Society for Testing Materials(A.S.T.M.) bajo la designación de: D-381-34T(Septiembre 1934), el cual consiste en someter previamente la nafta a un tratamiento adecuado capaz de eliminar las materias no volátiles distintas de la goma, que pudiera contener, y luego evaporar 50 cm³ de ésta nafta en un vaso tipo Berzelius de 100 cm³ de capacidad, calentado dentro de un baño que contiene a un lado un refrigerante a reflujo impidiendo así que el líquido que hierve se evapore hacia el exterior. Este líquido que puede ser etilén-glicol con 3% de agua debe hervir a una temperatura que oscile entre 160 y 165,8°C. El aire es precalentado en una espiral que penetra dentro del baño, de manera que al caer en forma de chorro sobre la superficie de la nafta, lo haga con un caudal de 1 litro por segundo \pm 15% y a una temperatura de 151 a 160°C. La nafta tarda de 8 a 14 minutos para evaporarse y la corriente de aire deberá mantenerse 15 minutos más después de la evaporación. Los resulta-

(1) S.A.E. Journal, Vol. 26, No. 1, Enero 1930.

(2) Bureau of Mines, Report 2686, 1925.

(3) J.A.C. Yule y C.P. Wilson, (Citado: Ind. Eng. Chem. V. 23, 1931).

dos se expresan en miligramos de goma por 100 cm³ de nafta.

Se ha demostrado que la rapidez de evaporación no es suficiente con los métodos a chorro de aire, y que hay naftas que se oxidan durante el ensayo, aumentando ligeramente el contenido del residuo. Esto no sucede en el método de Norris y Thole(1), quienes hacen pasar 25 cm³ de nafta gota á gota, a través de un tubo de vidrio en espiral calentado a 200°C, arrastrando los vapores con corrientes de nitrógeno. La evaporación es de ésta manera casi instantánea.

GOMA POTENCIAL- Un procedimiento usado en casi todas las destilerías es el de la cápsula de cobre(2), que consiste en evaporar 100 cm³ de la nafta previamente tratada para evitar la posible corrosión (agitando 10 minutos con mercurio si tuviera bastante azufre, y luego con solución de soda hasta neutralidad.), en una cápsula de cobre semiesférica, pulida, de 8,75 cm de diámetro, en baño maría, evitando las corrientes de aire. La nafta se evapora en 2 a 4 horas según su volatilidad, y luego se seca en estufa á 100-105°C hasta peso constante.

Este método no da resultados que están en relación con los depósitos dejados en los motores, ni es tampoco una medida exacta de la "estabilidad en gomas" de la nafta: la oxidación durante toda la evaporación en presencia del cobre es variable según las condiciones de ventilación y como las fracciones livianas tardan menos tiempo en evaporarse, dejarán menor residuo que las fracciones más pesadas con la misma estabilidad. Las naftas más volátiles en general, dejarán entonces una menor cantidad de goma.

Sin embargo, el método se usa universalmente no solamente por su sencillez sino por sus resultados muy prácticos que ofrecen las refinerías, donde él se hace casi indispensable. (3)

Los métodos de oxidación acelerada, muy empleados hoy tienen su origen en los trabajos de Voorhes y Eisinger(4), quienes propusieron un ensayo con balones de vidrio, donde la nafta se sometía a la acción del oxígeno a presiones no muy elevadas, y determinando luego la goma prefer-

(1) J. Inst. Petr. Tech. 15, 677. (1929)

(2) Bureau of Mines, Método 530.1, del Technical Paper. 323B.
- Para naftas de aviación: Dean, Bur. Mines. Tech. Pap. 214.

(3) G. Calingaert, J. Inst. Pet. Tech. 15, 691, (1929)

(4) Oil and Gas Journal, 27, 152, 1928; Jour. S. A. E. 584, 1929.

mada.

Pero el método más en boga en la actualidad, consiste en oxidar la nafta en presencia del oxígeno a presión en bombas construídas al efecto. Las primeras tentativas para poner en práctica este ensayo, se vieron dificultadas por diversas explosiones que tuvieron graves consecuencias, pero que se debieron a que no se hizo uso de bombas especiales para el ensayo empleándose a veces bombas calorimétricas que no resistían esas explosiones.

Las variantes sobre éste principio se resumen a dos:

a) Se llena parcialmente de nafta un recipiente abierto, que se introduce dentro de la bomba. Cerrada ésta, que está provista de un manómetro, se inyecta oxígeno hasta una presión de 7 atmósferas á 0°C; luego, se calienta la bomba a 100°C manteniendo ésta temperatura hasta que la completa absorción de oxígeno se ha realizado, lo cual requiere 4 horas ó más, pero ésta absorción se nota por la caída de la presión. A continuación se enfría y se determina la goma preformada según los métodos ordinarios. La estabilidad en gomas se considera escasa, si la presión sea antes de $1\frac{1}{2}$ - 2 horas (1).

b) Hemos estudiado antes el fenómeno denominado " período de inducción". En las naftas ordinarias almacenadas, puede ser muy largo, antes que se deteriore la nafta. Pero, cuando ésta se encuentra con oxígeno a presión y a temperaturas superiores a las ordinarias de almacenaje, el período de inducción es corto y puede utilizarse como medida de la estabilidad en gomas de una nafta.

Esta relación no es matemática, ya que las condiciones de almacenaje son bien distintas de las de la oxidación acelerada. Pero el período de inducción resulta un dato de gran valor en todos los casos.

Numerosos aparatos han sido diseñados para éste ensayo (2). El de Egloff, Morrell, Lowry Jr. y Dryer de la Universal Oil Products Company, (Chicago Ill.), es una bomba del tipo á brida, sin empaquetaduras, para evitar las pérdidas. Permite colocar una botellita de 250 cm³. La válvula de reducción mantiene el gas a 10,5 Kg./cm². Para efectuar un ensayo se co-

(1) Hunn, Fisher y Blackwood - cit.

- E.W. Zublin, Oil and Gas Journal, 30, No 9, 26 (1931)

(2) J.W. Ramsay, Ind. Eng. Chem. 24, 539-42 (1932)

- O.C. Bridgeman, Oil and Gas J. 31, No 3, 55-7 (1932)

- G. Egloff, J.C. Morrell, C.D. Lowry Jr. and C.G. Dryer. Ind. Eng. Chem. Vol 24, No 12, 1375 (1932).

- Aldrich and Robie, S.A.E. J. 30, T. 198 (1932)

leca la botella destapada, con 200 cm^3 de nafta. La tapa de la bomba en su lugar y el perno bien apretado, se introduce el oxígeno a $7,7 \text{ Kg/cm}^2$ de presión después de haber eliminado el nitrógeno presente con una inyección precedente. Cuando todo está a la temperatura del baño, unos 18°C , se reduce la presión a 7 Kg/cm^2 . Se calienta el baño con vapor a 100°C lo cual produce un aumento de presión, alcanzando un máximo, durante un cierto período que depende de la estabilidad de la nafta, hasta que la curva del diagrama indica una caída. Al final de la operación se enfría y se extrae la nafta. Se anota el período de inducción como aquel que comienza poco antes de la curva en su máximo, (15 minutos desde que comienza a calentarse hasta la caída que presenta la presión. Aldrich y Robie (art. citado) indican el cálculo que debe hacerse para la corrección.

Los métodos de oxidación acelerada se emplean mucho para establecer la eficacia de inhibidores.

En resumen los procedimientos para determinar cuantitativamente la goma preformada y potencial, más empleados son: el del chorro de aire (A.S.T.M.), para la goma actual. El de la cápsula de cobre y de la oxidación acelerada en bomba de oxígeno, para el potencial gomoso.

Sobre el contenido máximo de goma que una nafta debe poseer, los técnicos admiten que hasta 15 mgs. por cm^3 de nafta, (método del chorro de aire) no perjudicará a un motor. Hunn, Fisher y Blackwood, comprobaron que una nafta con $10 \text{ mgs. de goma preformada}$, no produjo depósitos en el motor de un coche "Buik", mientras que con 25 mgs. se constató una pérdida de su poder y depósitos resinosos en la admisión y válvulas, en la cantidad de $23 \text{ mgs. por litro}$, después de haber recorrido 4.828 kms. A conclusiones análogas llegaron Hoffert y Claxton (1) los cuales experimentaron con motores a explosión. La "American Society For Testing Materials" (A.L. Foster. 1931), estableció que cuando una nafta contiene de 15 a $25 \text{ mgs. de goma preformada por } 100 \text{ cm}^3$, su uso ya resulta inconveniente.

Con respecto al ensayo de la cápsula de cobre, los resultados son mucho más vagos,. Mientras Dean (2), establece como límite 23 mgs. podrían emplearse naftas con cantidades mucho mayores de goma sin peligro alguno. Es sabido que naftas con $15 \text{ mgs. de goma preformada}$, pueden contener

(1) Fuel, 9, 359, 440-476, (1930).

(2) Bur. of Mines Techn. Pap. 214 (1919).

mucha goma potencial, que se formará en la cápsula de cobre. Roy Cross(1) indica como máximo para naftas comerciales hasta 200 mgs. de goma. Hay que tener en cuenta que el método da solo resultados aproximados, y que repitiendo el ensayo con una misma nafta, las diferencias pueden alcanzar hasta un 50%.

Ca lingaert(citado), recomienda sin embargo el ensayo haciendo notar que si da 25 - 50 mgs. por 100 cm³ esa cantidad se duplicará con un almacenaje en tanques comunes al cabo de semanas ó meses.

En cuanto al ensayo de oxidación acelerada, dijimos que un período mayor de 1½ a 2 horas, asegura una buena estabilidad. Sin embargo, para que la nafta pueda asegurarse posea una estabilidad por un año, algunos autores admiten que el período de inducción mínimo, debe ser de 6 horas y media.

IV. MÉTODOS USADOS PARA ELIMINAR LAS GOMAS.

Los procedimientos empleados en las refinerías para obtener naftas que resultan lo suficientemente estables durante el almacenaje, y que no dejen depósitos perjudiciales en los motores, deben ser tales, que, además de su economía y sencillez mantengan las características de la nafta que describimos al comenzar éste estudio.

El empleo del ácido sulfúrico, combinado ó no con tratamientos con arcillas adsorbentes, ó redestilaciones, se sigue usando en muchas destilerías.

La refinación con arcillas ó otros agentes capaces de polimerizar los compuestos formadores de gomas, es el método más generalizado para las naftas de cracking.

El agregado de inhibidores en muy escasa proporción, puede estabilizar muchas naftas por largo tiempo, y sin necesidad de eliminar los compuestos causantes del deterioro.

Además, se han ensayado muchas modificaciones y tratamientos diversos, cuya descripción daremos .

Los ensayos realizados por nosotros en los laboratorios de las Destilerías de La Plata (Y.P.F.), y "AETNA" (Comodoro Rivadavia), son descritos al final de éste capítulo y en el último que trata sobre inhibidores

(1) R. Cross, "Handbook of Petroleum, Asphalt and Natural Gas", Edic. 1931, pág. 386.

1.- EMPLEO DEL ACIDO SULFURICO.-Este agente de refinación se emplea muy poco en naftas de cracking fase de vapor, y podrá usarse con ciertas naftas obtenidas de la destrucción pirogenada, en fase líquida. Las pérdidas excesivas que se producen hacen que esta refinación sea limitada.

Al tratamiento con ácido sulfúrico suele seguir otro con soda, arcillas adsorbentes que pueden neutralizar el ácido, ó redestilaciones, que mejoran en general los destilados.

La nafta en estudio requerirá una determinada concentración del ácido, un cierto porcentaje del mismo, una temperatura que será la más adecuada, así como un período de agitación, factores éstos que variarán según el tipo de nafta.

La experiencia ha demostrado que el uso del ácido sulfúrico cuya concentración es de 93% (66°B^e), suele resultar económico, cuando se usa en la proporción de 10 a 30 kilos por metro cúbico de nafta. La temperatura durante el tratamiento debe ser baja, casi siempre inferior a 20°C lo que obliga muchas veces enfriar la nafta a varios grados bajo cero ya que las reacciones producidas pueden elevar mucho la temperatura. El período de agitación no conviene prolongarlo mucho (fracciones minuto hasta pocos minutos).

Este tipo de refinación no afecta prácticamente a los hidrocarburos parafínicos. Es solamente a mayores temperaturas, y con un ácido más concentrado - 98 a 100% - que podrá existir alguna sulfonación, siempre que el contacto fuera prolongado. El porcentaje de los hidrocarburos parafínicos aumenta en general, puesto que los no saturados son eliminados en parte. Esto resulta en detrimento del poder antidetonante.

La acción sobre los hidrocarburos nafténicos, es así mismo casi nula dentro de las condiciones de la operación. Ambas series suelen disolverse en grado mínimo en el "sludge" aunque algo más en presencia de otros hidrocarburos.

Los hidrocarburos aromáticos aunque son eliminados con mayor facilidad que los de la series anteriores, necesitan concentraciones superiores a 93%, y condiciones mas desfavorables. Sin embargo una pequeña proporción de toluene, y algunos aromáticos con cadenas laterales no saturadas e más complejas son eliminados por el ácido cuya concentración es inferior a 93%.

La conservación de la nafta en los hidrocarburos aromáticos y

olefínicos es importante, porque le confieren un buen poder antidetonante. Pero los hidrocarburos que reaccionan con facilidad con el oxígeno del aire deberán ser eliminados.

El ácido sulfúrico ataca con facilidad a los olefínicos de bajo peso molecular, produciendo polimerizaciones que prosiguen con prolongados contactos; pero los polímeros de elevado peso molecular ya no son eliminados por el ácido y aumentan así el punto final de destilación de la nafta, por lo cual ésta será redestilada en muchos casos. A bajas temperaturas hay tendencia a la formación de alcoholes secundarios y terciarios. Se forman también ésteres ácidos y neutros del ácido sulfúrico que pueden descomponerse a temperaturas mayores de 140°. Como quedan en disolución en la nafta en cierta proporción, a pesar del tratamiento sucesivo con soda se descomponen al redestilar la nafta en alcoholes, hidrocarburos inestables y anhídrido sulfuroso, lo que puede hacer aparecer la acidez y formación de gomas, así como un mal color.

La separación de las di- y triolefinas e hidrocarburos químicamente activos capaces de generar gomas, resulta más fácil por la tendencia del ácido sulfúrico a transformarlos o a reaccionar con ellos. Cuando existe goma preformada disuelta en la nafta, caso que solo sucede cuando ésta contiene aromáticos en suficiente cantidad en los cuales se disuelve la goma, aquella tenderá a ser eliminada por adsorción, como sucede en general con las resinas y asfaltos que aumentan la intensidad del color de los petróleos. En este caso se cumple la ecuación de adsorción(1) sobre todo para los cuerpos adsorbidos de elevado peso molecular.

La actividad que presenta el ácido sulfúrico frente a los compuestos oxigenados y sulfurados, así como los nitrogenados, resulta interesante ya que los primeros suelen facilitar, en numerosos casos, el deterioro de las naftas. Los oxigenados son solo eliminados en parte cuando se trata la nafta por los métodos de práctica. Los sulfurados son descompuestos en cierta proporción. Los nitrogenados son atacados ya por el ácido de concentración baja y disueltos en él una vez combinados.

El tratamiento sucesivo con soda elimina los últimos vestigios del ácido sulfúrico, parte de los ésteres del mismo ácido, y los ácidos nafténicos con los que forma jabones, y suele producir emulsiones muy molestas.

(1) Véase Gurwitsch, "Les bases scientifiques du traitement des huiles minérales". Trad. Franc. 1935, p. 356 y 434.

Roy Cross (obra citada), da ejemplos de tratamientos ácidos combinados con arcilla en fase líquida (contacto) y filtración en filtro prensa para eliminar la tierra decolorante finamente molida.

Cuando se desean obtener naftas que dejen poco residuo gomoso, será necesario redestilar la nafta después del tratamiento con ácido y soda. Una destilación a presión normal podrá producir descomposiciones como las que citamos arriba, y por ello será preferible redestilar al vapor. Redestilaciones al vacío también podrán rendir naftas conteniendo muy bajos residuos gomosos.

2.- REFINACION CON CUERPOS ADSORBENTES:- El conocido empleo de arcillas como agentes decolorantes de aceites vegetales o minerales, tiende a substituir para el caso de las naftas de cracking, a la refinación con ácido sulfúrico, por las numerosas ventajas que presenta sobre ésta.

Los adsorbentes preparados artificialmente tienen muy escasa importancia, comparados con los que se explotan en yacimientos repartidos por las más diversas regiones del globo. Aquellos son obtenidos ya sea por precipitación de los silicatos solubles con ácidos, resultando así la sílice coloidal (gel) cuya utilización como decolorante y agente capaz de rebajar el contenido de gomas se ha ensayado con éxito yó bien, empleando como reactivos precipitantes sales de zinc, aluminio, plomo, hierro y calcio magnesio etc., se obtendrán los silicatos correspondientes, algunos de los cuales son buenos adsorbentes. La alúmina coloidal, obtenida de manera semejante, da también excelentes resultados y lo mismo sucede con el hidróxido férrico coloidal.

La activación de muchas tierras decolorantes es útil en muchos casos, y consiste en tratarlas con ácidos u otros compuestos. El ácido clorhídrico facilita la adsorción, y el ácido sulfúrico diluido al 15-20% y aplicado a tierras que luego son secadas hasta aparición de los vapores ácidos da también resultados satisfactorios.

El carbono activado ya sea de proveniencia orgánica o mineral, no da buen resultado para los hidrocarburos livianos.

Todos estos anteriores procedimientos resultan costosos, y en la práctica se prefiere los adsorbentes minerales del tipo de la tierra "Fuller". Estas tierras comenzaron a aplicarse a la decoloración de los aceites minerales en 1855; la tierra de Florida en 1893. En la República

Argentina, existen numerosos yacimientos de arcillas, muchas de las cuales dan resultados comparables a las extranjeras.

Las tierras decolorantes deben su acción al fenómeno de la adsorción. Su aspecto y composición petrográfica y química podrá ser muy variada, pero su poder para refinar los destilados depende ante todo de la acción de superficie; si los poros o canaliculos finísimos que pueden observarse al microscopio así como el agua de combinación de las partículas coloidales, son destruidos o eliminados, la tierra pierde todo su poder.

El color de estas tierras puede ser gris, azul, verde, amarillo, pardo o pardo rojizo etc.. El origen resulta de la degradación intermedia de rocas ígneas: granito, basalto, dunita, diabasa (ricos en hornblenda y augita). En la Argentina, la tierra decolorante de Comodoro Rivadavia, usada en las torres "Gray" para refinar las naftas de cracking, se encuentra en yacimientos del Eoceno. Es una toba de color gris amarillento o verde muy compacta, endurecida con el tiempo; su grano es fino y uniforme, y es áspera al tacto. Según el análisis petrográfico realizado en YPF., resulta estar constituida por una ceniza volcánica-que por la composición química es del ^{tipo}decítico- muy fina y unamente arcillificada. El material arenoso, constituido por cuarzo y plagioclasas, es muy pequeño oscilando entre 0,05 y 0,10 mm. Predomina el vidrio amarillento y alterado, y hay fragmentos de vidrio límpido, isótropo incoloro correspondiendo a la expansión de los gases. Existe magnetita, pirolusita, baritina, circón y rutilo, todos en esa cantidad.

Su densidad es 2,3 y su análisis químico comparado con el de la tierra "Fuller" es:

	<u>TIERRA DE C'RIVADAVIA</u>	<u>TIERRA FULLER</u>
Pérdida al rojo	7,30%	8,41%
Agua de constit.	4,00"	---
SiO ₂	66,20"	65,49"
SO ₃	0,75"	0,50"
Al ₂ O ₃	16,51"	14,72"
Fe ₂ O ₃	5,95"	3,97"
CaO	1,25"	1,33"
MgO	1,82"	5,50"
Oxidos alcalinos	3,68"	0,08"

Los silicatos solubles en carbonato de sodio (10%) era de 21,65% y los insolubles (cuarzo etc.) de 20,20% en una muestra tomada al costado de la playa de almacenes YPF.

Según el análisis químico de la tierra de Comodoro Rivadavia,

su composición corresponde aproximadamente a varias de las tierras de Florida, que según Gurwitsch (obra citada) tienen de 44 a 72% de anhídrido silícico, 5 a 33% de óxido de aluminio, 1,2 a 15% de óxido férrico, 0,3 a 7,4% de óxido de calcio, 0,4 a 4,3% de óxido de magnesio, 0,4 a 8,3% de óxido alcalinos y 4,3 a 25,0% de agua así como pequeñas cantidades de anhídrido sulfúrico, fosfórico etc.

La relación $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ es algo más elevada en la tierra "Fuller", (4.45)

que en la de Comodoro Rivadavia (4,01). En general una buena adsorción puede preverse por una elevada relación en este tipo de tierras. Pero hay que tener presente que la sílice puede variar desde 100% (sílice gel) a 0% (con 100% de alúmina en la alúmina gel y en la bauxita), en otros adsorbentes naturales o artificiales con la misma eficacia de colorante. En efecto, dado que la acción adsorbente de la tierras es un fenómeno puramente físico-químico, interesará estudiar a éstos agentes, así como a otros artificiales, ante todo desde este punto de vista. La ecuación de Freundlich:

$$\frac{I}{A} = KC^n ; \text{ o sea : } \log \frac{I}{A} = \log K + n \log C$$

(donde I= impurezas eliminadas)
 A= adsorbente empleado)
 C= concentración de las impurezas en la solución (en equilibrio con el adsorbente)
 K y n = constantes, que dependen de la naturaleza del adsorbente, impurezas adsorbidas y disolvente).

se cumple bastante bien cuando el contacto es corto, pero existe una desviación de la ecuación cuando es prolongado, por introducirse nuevas impurezas dentro del disolvente, por acción química y también, en el caso de destilados del petróleo, por la presencia del oxígeno del aire.

La ecuación indica que cuando la operación se lleva a cabo en muchas etapas, empleando cada vez una fracción del adsorbente, se obtendrán mejores resultados que usándolo de una sola vez. Como la percolación equivale a una operación semejante a la primera, resulta que en teoría, ella es superior al contacto; pero veremos que en el caso de las naftas, el contacto es superior bajo ciertos aspectos.

Podrá determinarse entonces la eficiencia de un adsorbente, con alguna aproximación, comparándolo con una tierra tipo, por ejemplo de la especie "Fuller" cuyos coeficientes K_{tipo} y n_{tipo} se habrán encontrado

gráficamente. La ecuación de adsorción para esta tierra, se dividirá por la de la tierra en estudio la cual tendrá otros coeficientes $K_{desc.}$ y $n_{desc.}$

Para I y C iguales en ambos casos resultará entonces(1):

$$\text{eficiencia} = \frac{A_{desc}}{A_{tipo}} = \frac{K_{tipo}}{K_{desc.}} \cdot C^{(n_{tipo} - n_{desc.})} = KC^{(n_{tipo} - n_{desc.})}$$

La reacción catalítica de contacto entre la nafta(u otro destilado) y la arcilla, es exotérmica, y la elevación de temperatura que se produce al mezclar cantidades determinadas de tierra y destilado u otro líquido como acetona, alcohol absoluto, o terpenos, podrá resultar una base para conocer el poder de la tierra: mayor es la diferencia de temperatura y más grande será este poder. Empleando este método "ergométrico" D.Glynn Jones (2), trabajó con las arcillas gris y verde de Comodoro Rivadavia, y comparando los resultados de estas dos tierras con las Fuller, hallóse por activación durante 5 horas a diversas temperaturas, los resultados siguientes: (tamis: 20-80 mallas por pulgada lineal; volúmenes empleados: 60 cm³ de arcillas y 50 cm³ de nafta):

<u>Temp. de activación</u>	<u>Elevación de temperatura</u>		
	<u>Arcilla gris</u>	<u>Arc. verde</u>	<u>Tierra "Fuller"</u>
No activada	0,0°C	0,0°C	0,7°C
120°C	3,3"	3,6"	4,0"
250°C	4,1"	4,7"	2,5"
300°C	4,2"	5,0"	2,5"

lo cual nos muestra que si bien por activación a 120°C volúmenes iguales de tierra "Fuller" tienen mayor eficiencia que las tierras de Comodoro Rivadavia, a mayores temperatura(hasta 300°C) éstas últimas tierras resultan superiores, ocupando la arcilla verde el primer lugar. Esto fue confirmado además cuando se siguieron haciendo pruebas en las mismas tierras Gray, dando la arcilla verde un rendimiento superior; ésta, más blanda que la gris, no es explotada, por encontrarse su yacimiento en lugares prácticamente inaccesibles.

También se han empleado otros métodos para conocer la eficiencia de adsorbentes, basados en la decoloración de soluciones conteniendo colorantes, ó bien en la desaparición de sales en solución.

Pero el único procedimiento capaz de dar resultados comparativos

(1) Davis: Refiner Natural Gasoline Manuf. 7 223, 90-1, 100 (1928) y Oil and Gas J. 26, 42, 148, 159 (1929).

(2) J. Inst. Petr. Tech. Vol. 21, 142, p. 709-724 (1935).

con los que da la práctica de las refinerías, consiste en reproducir en el laboratorio el mismo tratamiento que se usa en la Destilería, comprobando el cambio del color, contenido de goma, azufre, y demás características de la nafta. El poder del adsorbente se determinará, ya sea como la cantidad necesaria para refinar el destilado, o bien comparando el resultado de la refinación después de efectuar el contacto con cantidades constantes de adsorbentes y de destilado en fase líquida o fase de vapor.

Una nafta de cracking que fúe destilada a través de la torrecilla Gray, (fase de vapor), conteniendo tierra gris de Comodoro Rivadavia calcinada a 220°C y en otro ensayo, tierra "Fuller", (importada de E. América), tamizadas ambas entre 30 y 80 mallas por pulgada resultó empleando volúmenes iguales, con una refinación superior con la arcilla argentina. En cambio, para un mismo peso, la tierra "Fuller" era algo más eficiente. Las densidades aparentes eran de 0,64 para la tierra "Fuller" y de 1,08 para la de Comodoro Rivadavia(1).

En todos los ensayos que se realicen, hay que tener en cuenta que pequeñas cantidades de ácidos, sales, o bases tanto en las tierras como en los destilados, pueden ejercer gran influencia sobre los resultados; las sales y bases harán perder la eficiencia de las tierras, así como los jabones que pudieran encontrarse en los destilados. El tamaño de las partículas adsorbentes, así como el grado de humedad, podrá ser de mucha influencia. En general las arcillas deberán ser activadas por calentamiento durante varias horas, a temperaturas superiores a 100°C. Muchas tierras resisten los quinientos - seiscientos cincuenta °C, sin perder su poder adsorbente, pero temperaturas mayores son en general tan perjudiciales que pueden hacer perder toda la actividad de la tierra.

MANERA DE USAR LOS ADSORBENTES Y SU INFLUENCIA SOBRE LAS NAFTAS:-

El método por percolación ó sea por filtración a través de la tierra tamizada entre tamices del orden de 20 a 80 mallas por pulgada lineal (o granos algo menores), no se usa para las naftas de cracking sino en casos excepcionales (pequeñas destilerías; naftas con pocas gomas).

El procedimiento por contacto puede aplicarse con muchas arcillas activadas o no, y es capaz de robar mucho el contenido de goma y mejorar el color sobre todo cuando se le combina con el tratamiento con áci-

(1) Destilería de La Plata Agosto 2 de 1930.

de sulfúrico. Consiste en agregar la arcilla finamente tamizada- en general por un tamiz de 200 mallas por pulgada lineal), en la cantidad necesaria, que es por lo general inferior a 5% sobre la nafta y luego producir la agitación, ya sea con burbujeo de aire o con agitadores mecánicos por pocos minutos. (con algunas arcillas el tiempo de agitación será más largo). Luego separar la tierra ya sea por centrifugación, decantación, filtración con filtros prensa o métodos continuos de decantación y filtración combinados.

Cuando se ha usado previamente ácido sulfúrico la arcilla podrá aplicarse, ya sea junto con el "sludge" cosa que se hará solamente si la cantidad de ácido empleada ha sido escasa, o bien, después de centrifugar a éste rápidamente, aplicar la tierra. También podrá neutralizarse el ácido antes de usar la tierra, pero en este caso solamente se obtendrán buenos resultados si el adsorbente tiene reacción ácida o es muy eficiente para ser empleado en medio neutro.

La cantidad de arcilla con relación al ácido deberá ser de 1,7 a 10 veces superior(1).

La refinación de las naftas de cracking en fase de vapor es la más importante, y se lleva a cabo casi exclusivamente con el procedimiento Gray(2). Las torres Gray, que se colocan entre los alambiques o plantas de cracking y los refrigerantes, pueden cargar varias toneladas de la tierra(de 15 a 30) tamizada entre 30 y 80 mallas p.ejemplo. La nafta penetra a una cámara exterior calentando así a la interior, cargada con arcilla. Luego atraviesa esta última cámara de arriba a abajo, ejerciendo una presión sobre la arcilla que a veces es considerable. Torres con presiones superiores a 10 atmósferas son usadas a menudo. Esta diferencia de presión entre la entrada y la salida se debe a los espacios muy estrechos que dejan los granos de arcilla. Se comprende entonces que esta deberá tener una dureza determinada para evitar que se desmenuce y dificulte así el paso de la nafta.

A medida que el proceso se realiza, se va condensando en la arcilla una porción de nafta, que arrastra consigo compuestos resultantes de la polimerización catalítica, ejercida por la arcilla adsorbente; el "polímero" (condensado) cae a una segunda sección de la cámara interior y del

(1) Ver Kalichevsky y B.A. Stagner. *Chemical Petroleum Ref.* New York 1922
(2) U.S. Pat. 1.340.689.

pués de seguir al fondo continúa por una cañería como reflujo, aprovechándose de esta manera la nafta condensada. Por consiguiente la torre obra a la vez como fraccionadora y refinadora. Es importante una buena aislación que facilite un alto rendimiento de la arcilla. La temperatura de la nafta es de 170 a 210°C, y la economía de la arcilla resulta muy grande con presiones elevadas.

D.Glynn Jones (art. citado), indica que una tonelada de arcilla de Comodoro Rivadavia fue capaz de refinar completamente 20 m³ de nafta obtenida por el cracking (Gross) de Gas oil, mientras que la misma cantidad de tierra "Fuller" refinó hasta 40 m³ de la nafta (torres Gray de la Cía. Ferrocarrilera de Petróleo. Chubut), pero que la economía con el uso de la arcilla local fue de sólo 4.—% por tonelada de nafta.

Las pérdidas con este tratamiento ascienden aproximadamente a 1%. La goma es considerablemente reducida y el poder antidetonante no es casi afectado. Este tratamiento por consiguiente es superior al del ácido sulfúrico.

Además de las tierras del tipo "Fuller", que se usan casi exclusivamente, (por su economía) se han propuesto muchos otros adsorbentes naturales e artificiales así como óxidos y metales agregados a las arcillas.

Como la reducción del azufre es escasa, deberá seguir un tratamiento con álcalis o plumbito de sodio.

En el laboratorio podrán efectuarse ensayos con torrecillas Gray de vidrio que están construídas en forma análoga a las torres Gray. El procedimiento consiste en hacer pasar la nafta en fase de vapor proveniente de un balón con 3 bocas, la del centro conectada a la torrecilla y las otras al recipiente de nafta (que cae gota a gota sobre un aceite o gasoil) y a un termómetro. Otro termómetro encima de la capa de arcilla tamizada deberá indicar la temperatura de los vapores de la nafta, unos 170°C. El glicero se recogerá en una probeta y será medido. Según el tipo de nafta se emplearán cantidades diversas de arcilla y de la nafta. (25, 50, 100 gr. de arcilla; 500 a 1500 cm³ de nafta según el caso). La operación durará un tiempo determinado por ejemplo media hora para 500 cm³.

T.T. Gay y M.R. Mandelbaum (1) haciendo un interesante estudio del

(1) Ind. Eng. Chem. Vol. 16 p. 913-6 (1924).

proceso, hace notar que el porcentaje de polímero en la torrecilla oscila alrededor de 15%. Por destilación de éste se puede obtener de 90 a 95% de destilado incoloro; el residuo (0.3 al%) es un aceite pesado y de color pardo obscuro, proveniente de la polimerización de los hidrocarburos más inestables (diolefinas y otros), según la interpretación de Gurwih.

El calor de reacción (exotérmico según vimos antes), es insuficiente para elevar la temperatura de la arcilla al punto final de ebullición, de la nafta.

La naturaleza del polímero es tal que puede descomponerse en dos tipos de compuestos: uno es líquido viscoso coloreado y con propiedades de los aceites lubricantes el otro es una masa semisólida y pegajosa que no se escurre a la temperatura ambiente. Ambos tienen un índice de Yodo elevado diferenciándose así del destilado (el primero alcanza a 200 seg. Han un.) El peso específico del destilado cuando es comparado al producto primitivo (ambos con el mismo punto final de destilación) es ligeramente superior. El índice de Yodo baja ligeramente, el color mejora, y el residuo gomoso es considerablemente reducido. El ensayo de absorción con ácido sulfúrico no cambia, pero hay que tener en cuenta que los errores son superiores a 0,5% y ésta podría ser la diferencia alcanzada. El azufre no es casi reducido, y la nafta puede resultar todavía corrosiva.

La acción polimerizante y adsorbente de estos agentes es mayor para los hidrocarburos no saturados que para los aromáticos, siguiéndole por orden de actividad los nafténicos y los parafínicos aunque hay un incremento en la adsorción de éstos últimos a medida que aumenta su peso molecular. El efecto catalítico es netamente distinto en el ensayo en fase líquida que en fase de vapor: si bien los resultados son cualitativamente los mismos, ellos son muy distintos cuantitativamente, ya que la adsorción en fase de vapor es mucho más activa: esto se ha constatado haciendo ensayos sobre varios cuerpos puros, hidrocarburos no saturados, como ser diolefinas.

Los adsorbentes actúan sobre algunos compuestos nitrogenados y muchos oxigenados; los sulfurados sencillamente eliminados en parte combinando la bauxita o la sílice gel a las tierras "Fuller" pero los procedimientos no resultan tan eficaces.

3. OTROS PROCEDIMIENTOS PARA REDUCIR EL CONTENIDO EN GOMAS.

Los demás procedimientos para estabilizar las naftas por la ra-

acción o eliminación de los compuestos inestables, son en general poco económicos. Se ha propuesto el empleo del cloruro de zinc, ya sea en solución concentrada, por la que burbujean los vapores de la nafta(1), o bien al estado sólido. El empleo de cloruro de aluminio cuya actividad sobre los no saturados es bien conocida; también puede haber reducción de goma, calentando los destilados con soluciones concentradas de álcalis y redestilando. El empleo de oxidantes como los hipocloritos que eliminan los componentes del azufre, aumenta el residuo gomoso y empeora el color. El plumbito de sodio, que tiene también la propiedad de "endulzar" las naftas, no ejerce acción favorable cuando se le combina con otros tratamientos.

La acción del hidrógeno en presencia de catalizadores como el níquel, puede reducir la goma, (temperatura de tratamiento de 80 a 200°C) (2), y la agitación con soluciones de sulfato ferroso, previas a la adsorción, pueden muchas veces dar buenos resultados.(3).

V.- ENAYOS DE ELIMINACION DE GOMAS.

Las muestras de naftas de cracking que utilizamos en estos ensayos fueron conservadas al abrigo del aire, en damajuana bien tapadas.

La muestra (I) se tomó antes de las torres Gray de la Unidad de Cracking Cross H23, Destilería de La Plata YPF. Sus características eran las siguientes:

Densidad ^{15°C}	0,7560
_{15°C}	
Color "RAYBOLE"	1/4
Destilación ASTM. de 100 cm ³ :	
Primera gota	41°C
10%	80"
20%	98"
30%	116"
40%	133"
50%	152"
60%	165"
70%	176"
80%	189"
90%	202"
95%	209"
Punto final	211"
Destilado total	97%.
Residuo gomoso (cápsula de cobre)	363 mgr/100cm ³
Índice de yodo (Hanus)	69 gr/100cm ³
Hidrocarburos aromáticos	5,5%
" nafténicos	18,4"
" etilénicos	40,0"
" parafínicos	36,1"

La muestra (II) era una mezcla de una tercera parte de nafta extraída antes de las mismas torres Gray, con dos terceras partes de la mig

(1) Procedimiento Lachman.

(2) Cie. Generale Ind. Fr. 644, 281, Mayo 3 de 1927.

(3) Mc. Michael, U.S. 1, 655, 069 (Enero 3 de 1928).

na nafta después de haber pasado por éstas torres:

Densidad 15°C	0,7402
15°C	
Color "Saybolt"	+ 18
Destilación ASTM. de 100 cm ³	
Primera gota	43°C
10%	69"
20"	90"
30"	108"
40"	126"
50"	141"
60"	155"
70"	170"
80"	183"
90"	197"
95"	204"
punto final	208"
Destilado total	97,5%
Residuo gomoso(cápsula de cobre)	145 mgr/100cm ³
Índice de yodo(Hanus)	37,1 gr/100 cm ³

Una tercera muestra de nafta (III),provenía de la segunda unidad de la "Planta Continua a Coke" de la Destilería "ASTRA" (Chubut).(1) Resulta de la destrucción progenada de crudo toppedo de la soya(cracking principalmente en fase de vapor y parte en fase líquida).Se caracteriza por su elevado contenido en hidrocarburos aromáticos :

Densidad 15°C	0,7743
15°C	
Color "Saybolt"	inferior a - 16 = 1½ "Union".
Destilación ASTM. de 100 cm ³	
Primera gota	42°C
5%	68"
10"	79"
20"	92"
30"	104"
40"	112"
50"	122"
60"	132"
70"	140"
80"	150"
90"	166"
95"	180"
punto final	192"
Destilado total	97,5%
Azufre total	inferior a 0,01%
Acido sulfhídrico	ausente
Mercaptanes	lig.positivo
Azufre libre	ausente
Índice de Yodo (Hanus)	52,7 gr.I ₂ /100 cm ³
Residuo gomoso(cáps.de cobre)	1040 mgr./100 cm ³
Acidos	0,77 N/10 por 100 cm ³
Corrosión	ensayo:negativo
Hidrocarburos aromáticos	24,5%
" nafténicos	15,9"
" etilénicos	38,0"
" parafínicos	21,6"

(1)Una descripción de esta planta,inventada por el Ing.A.Knudsen y montad por primera vez en la destilería Astra, podrá leerse en:D.Glynn Jones,J.In Petr.Techn.Vol.21 p.895-96(1935),y: Oil and Gas.J.Dic.26,1935.Artículo en preparación por J.Bauer y A.Venzano.

Análisis elemental:

Carbono	87,16%
Hidrógeno	12,57"
Oxígeno(1)	0,27 "

ENSAYOS REALIZADOS CON LA MUESTRA (I).- Efectuamos ensayos de tratamientos con ácido sulfúrico y con ácido combinado con arcilla en fase de vapor. Varias tierras existentes en el país fueron también usadas con la torrecilla Gray, solas o con otros compuestos o tratamientos. También determinamos la influencia del cloruro de aluminio, cloruro de cinc, plumbito de sodio e hipoclorito de sodio.

Se tomó cada vez el color "Saybolt", y se determinó el residuo gomoso con el ensayo de la cápsula de cobre, y el índice de yodo según Hanus en algunos casos. Los datos del residuo gomoso corresponden al promedio de 3 cápsulas; las experiencias fueron repetidas en cada prueba.

La arcilla gris de Comodoro Rivadavia, era la que estaba en uso en la Destilería de La Plata YPF. (terres Gray).

La arcilla de Ensenada fué tomada a 2 m. de profundidad en el centro de la Destilería de La Plata.

El loess amarillo de la Provincia de Buenos Aires proviene de una excavación realizada en las cercanías de la Capital Federal.

Las demás muestras nos fueron cedidas por el Ingeniero José M. Gerez, de la Dirección de Minas Geología y Hidrología:

Arcilla de la región de los Pinos, y de Olavarría (Prov. de B. Aires.). Arcilla colorada de "El Chorrillo" (Prov. de S. Luis), que ha tenido aplicación como material de inyección y sostén para las perforaciones en busca de agua realizadas en terrenos inconsistentes. Toba de Pilcaniyén (Margen derecha del río Pichi-Leufú, 10 Km. del F.C. a Bariloche aguas arriba). Arcilla de Córdoba (Villa Allende).

Las tierras fueron trituradas en morteros comunes, tamizadas entre tamices de 30 y 80 mallas por pulgada lineal. Cuando fueron calcinadas - a temperaturas algo superiores a 200°C - se volvió a pasarlas a través de los tamices. Se tomó 25 gramos de cada arcilla que se introdujo en la torrecilla Gray, destilando 500 cm³ de la nafta. La operación duró de 30 a 40 minutos y la temperatura de los vapores osciló entre 165 y 173°C.

ENSAYOS REALIZADOS (I):-

1. Nafta original, destilada a 171°C sobre torrecilla Gray sin (1) Más nitrógeno y azufre.

arcilla.

2. Destilación en torrecilla Gray, cargada de tierra de Comodoro Rivadavia sin calcinar.
3. Misma Destilación con tierra calcinada durante 4 horas a 220°C.
4. Triple destilación sobre arcilla de Comodoro Rivadavia, calcinada a 220°C.
5. Destilación en torrecilla Gray con tierra de "Los Pinos" (Prov. de B.Aires), sin calcinar.
6. Idem. Idem. calcinada a 250°C.
7. Destilación sobre arcilla de S.Luis ("El Cherrillo") sin calcinar.
8. Idem. Idem. calcinada a 250°C.
9. Destilación sobre Toba de Fileanuyén (sin calcinar).
10. Idem. Idem. calcinada a 250°C.
11. Destilación sobre loess amarillo de la Prov. de Buenos Aires sin calcinar.
12. Idem. Idem. calcinado a 250°C.
13. Destilación sobre arcilla de Córdoba sin calcinar.
14. Idem. Idem. calcinada a 250°C.
15. Destilación sobre arcilla de Ensenada (Prov. de Buenos Aires) calcinada a 200°C.
16. Destilación sobre arcilla de Olavarría (Prov. de Buenos Aires) calcinada a 200°C.
17. Destilación sobre arcilla de Ensenada la cual había sido sometida previamente al siguiente tratamiento: impregnada por un día en soluciones de diversa concentración de silicato de sodio, y luego precipitada brusca con solución al 5% de ácido clorhídrico comercial con una cantidad calculada para conseguir una reacción neutra. Finalmente agregado de 1 cc de ácido clorhídrico concentrado por cada 100 gramos de tierra; evaporación al baño maría hasta consistencia pastosa; secada luego al aire por varios días resultó de este modo una tierra que no se desmenuzaba fácilmente. Ensayos realizados con el loess pampeano amarillo no dieron los mismos resultados. En síntesis las concentraciones fueron:
 - a) 0,25% de silicato sólido, sobre la tierra, precipitado al es-

tado de sílice coloidal(sin calcinar)

b) Idem. idem. calcinada a 220°C durante 1 hora.

c) 0,50% de silicato etc.

d) 1,0% idem. y luego 200 cm³ de solución por cada 100 gramos de tierra correspondiendo a: 1% de AlCl₃ + 1% HCl, sobre la tierra. Secado al baño maría.

e) 1,0% de silicato etc. sin calcinar.

f) idem. calcinado a 190°C.

g) 2,5% idem. sin calcinar

h) 10% idem. idem.

18. Destilación sobre tierra de Comodoro Rivadavia(calcinada a 220°C) mezclada con el 5% en peso, de hierro reducido granulado como la arcilla (30-80 mallas/pulgada).

19. Destilación sobre tierra de Comodoro Rivadavia(calcinada a 220°C) mezclada con 5% en peso de cobre reducido en trozos de tamaño igual a los de la arcilla.

20. Destilación en torrecilla Gray sobre 25 gramos de cloruro de aluminio anhidro, lavaje con agua y luego con solución de soda; redestilación hasta punto final.

21. Destilación sobre tierra de Comodoro Rivadavia(calcinada) conteniendo dos capas de cloruro de aluminio anhidro: una superior y otra media sumando ambas el 5% en peso sobre la tierra.

22. Destilación sobre tierra de Comodoro Rivadavia(calcinada) con 15% de cloruro de aluminio cristalizado, distribuido uniformemente entre la tierra; redestilación después de un tratamiento con hidrato de sodio

23. Tratamiento con solución "Doctor"(plumbito de sodio), hasta eliminación de los mercaptanos, 2% durante 10 minutos. Tratamiento siguiente sobre arcilla de Comodoro Rivadavia(fase vapor) y luego lavaje con soda (5%) y agua.

24. Tratamiento con la misma cantidad de plumbito de sodio. Luego con ácido sulfúrico 93% durante 3 minutos (0,5% en volumen), destilación simple(sin arcilla) hasta 171 °C.

25. Tratamiento con solución de hidrato de sodio al 8% (2% en volumen). Oxidación sucesiva de los mercaptanos con 1,5% de solución de cloruro de cal conteniendo 8 gramos de clor activo por litro; lavajes con

agua, redestilación sobre tierra de Comodoro Rivadavia; lavajes finales con soda al 5% y luego con agua.

26. Diez minutos de tratamiento con ácido sulfúrico comercial (93%), 0,5% en volumen. Luego solución de hidrato de sodio (10% en volumen sobre la nafta. Concentración: 5%). Destilación simple hasta 171°C.

27. 10 minutos de tratamiento con ácido sulfúrico comercial con una concentración de 90% (0,5% en volumen). Tratamiento análogo al anterior con soda y luego destilación hasta 171°C sin arcilla.

28. Cinco minutos de tratamiento con ácido sulfúrico comercial (93%) 0,5% en volumen. Luego destilación sobre arcilla de Comodoro Rivadavia; lavaje finales con solución de soda, y agua.

29. Diez minutos de agitación con 2% en volumen de solución de hidrato de sodio al 5%. Redestilación sobre torrecilla Gray, cargada con tierra de Comodoro Rivadavia. Luego 0,5% en volumen de ácido sulfúrico (93%) durante 4 minutos; decantación y tratamiento inmediato con 10% de arcilla de C. Rivadavia tamizada por 200/300 mallas por pulgada. (Fase líquida). Lavaje final con solución de soda en exceso, y luego agua.

30. Tratamiento sucesivo con ácido sulfúrico, 0,5% en volumen cada vez durante 1 minuto; concentraciones: 50%, 80% y 100%; rápida decantación y lavajes de soda (solución al 5%) y luego agua.

31. Mismo tratamiento que el anterior seguido de una destilación simple a 171°C.

32. Destilación sobre arcilla de C. Rivadavia conteniendo 5% de cloruro de cinc en peso, en dos capas: una superior y otra a la mitad de la arcilla.

R E S U L T A D O S (NAFTA I)

<u>ENSAYO:</u>	<u>COLOR</u> <u>"SAYBOLT"</u>	<u>GLMA</u> <u>MG/100cm³</u> (e. cobre)	<u>INÍCIO DE</u> <u>YODO</u> <u>SANEE</u>	<u>OBSERVACIONES</u>
Nafta Primitiva (I)	† 14	363	69	
1. Id. Dest. 171°C	† 14	305	68	
2. C. R. (e. calc.)	† 23	247	62	Dens. ap. tierra 0,98
3. C. R. calc.	† 22	217	--	idem. 0,98
4. C. R. "(triple)"	† 30	4	57	
5. "Los Pinos" e. c.	† 18	272	--	idem. 1,22
6. " " " cal.	† 18	275	--	
7. S. Luis. s. c.	† 19,5	240	--	idem. 1,16

8. S. Luis calc.	† 21	220	--	
9. T. Pilo. s.o.	† 17,5	269	--	Dens. ap. tierra 0,79
10. " calc.	† 14	280	--	
11. Loess. (B.A.) s.o.	† 19,5	205	--	idem. 0,90
12. Loess calc.	† 26	215	--	
13. Cord. s.o.	† 25	230	--	idem. 1,13
14. " calc.	† 18	270	--	
15. Ens. (B'A) calc.	† 22	210	--	idem. 1,03
16. Clavarría	† 17	280	--	
17. Ensenada con:				
a) 0,25% sil. + HCl	† 21	171	--	
b) idem. calc.	† 21	155	--	
c) 0,50% s.o.	† 19	201	--	
d) 1% AlCl ₃ + HCl	† 21	242	--	
e) 1% s.o.	† 23	151	--	
f) " calc.	† 24	138	--	
g) 2,5% s.o.	† 18	299	--	
h) 5% "	† 22	265	--	
18. C'R. + Fe	† 21	199	--	
19. C'R. + Cu.	† 22	250	--	Color distinto.
20. AlCl ₃ f. vap.	† 20	248	65	Pasó HCl y Al a la na- ta.
21. C'R. + AlCl ₃ 5% y red.	† 28	86	--	
22) C'R. + AlCl ₃ 15%	† 17	95	--	
23. Doctor y C'R.	† 23	225	--	
24. " H ₂ SO ₄ y dest.	† 26	132	63	
25. NaOH 612 y C'R.	† 25	363	--	
26. H ₂ SO ₄ 93% y C'R.	† 26	101	63	Antes de redestilar: amarillo.
27. H ₂ SO ₄ 90% y red.	† 26	127	65	
28. H ₂ SO ₄ C'R.	† 26	153	67	
29. NaOH C'R. H ₂ SO ₄ C'R. liq. NaOH.	† 29	210	--	
30. H ₂ SO ₄ 50,50, y 100%.	---	191	--	color pardo sucio.
31. Id. y redest. 1718C	† 20	145	--	
32. Z ₂ Cl ₂ + C'R.	† 24	99	--	

ENSAYOS REALIZADOS CON LA MUESTRA DOS (II). - Se repitieron algunos ensayo ya efectuados con la nafta anterior para comprobar la disminución del residuo gomoso en esta nueva muestra (II), conteniendo 145 mgr. de goma, en lugar de 363 mgr. para la nafta anterior (I).

Además se realizaron reinnaciones por contacto, simple y unida a tratamientos ácidos.

Ensayos en fase de vapor:

1. Tratamiento sobre tierra de Comodoro Rivadavia, calcinada , en torrecilla Gray.
2. Destilación sobre arcilla de Olavarría blanca, calcinada a 200°C.
3. Idem .sobre arcilla de Olavarría roja calcinada a 200°C.
4. Tierra de Ensenada con la precipitación de sílice gel en medio ácido descripta anteriormente. 0,25% de silicato sobre la tierra. Se- cada varias semanas al aire; sin calcinar.
5. Idem .idem. con 1% de silicato.

Ensayos por contacto:

6. Agitación por 5 minutos a temperatura ambiente con 2% de tierra decolorante "Brema". Filtración.
7. Tratamiento con 3% en volumen de solución de hidrato de so- dio al 5%. Luego agua hasta desaparición de la alcalinidad . Finalmente con- tacto por 5 minutos con 2% en peso de tierra decolorante "Brema".
8. Tratamiento con 2% en volumen de hidrato de sodio al 5%, du- rante 5 minutos. Luego lavajes con agua. 20 segundos de agitación con ácido sulfúrico 93%. Lavaje con agua. Contacto con 2% de "Brema" durate 4 minutos.
9. 10 minutos de tratamiento con tierra decolorante "Anglobit" Filtración sucesiva.

R E S U L T A D O S (N A F T A I I)

<u>ENSAYO</u>	<u>COLOR</u> <u>"SAYBOLT"</u>	<u>GOMA</u> <u>mgr/100cm³</u> <u>(c.cobre)</u>	<u>O B S E R V A C I O N E S</u>
Nafta Primitiva (II)	† 18	145	Ind.yodo : 37,1
Dest.a 1719G.(sin arcilla)	† 18	141	" " :: 35,0
1.C'Riv. calo.	† 27	21	
2.Olavarría bl.	† 21	91	
3. " roja	† 19	97	
4.Ensenda † 0.25% silicato	† 23	33	(
5.Ensen.† 1,0% id.	† 27	28	(Dieron buen ensayo de es-
6.Contacto "Brema"	† 21	50	(tabilidad a los rayos pl-
7.NaOH y c. "	† 21	49	(travioletas.
8.NaOH,H2SO4 "	† 26	38	
9. "Anglobit"	† 20	41	

NOTA: Las pérdidas de nafta tratadas con ácido sulfúrico ascendieron á cantidades superiores a 6% en la muestra(I) y superiores a 4% en la muestra (II). Por tratamientos con arcillas, las pérdidas solo alcanzaron a 1 ó 2%, cuando se redestiló el polimerizado agregando la nafta condensada a la refinada.

ENSAYOS REALIZADOS CON LA MUESTRA(III)

Las tres muestras de arcillas de Plaza Huincul, fueron recogidas por nosotros en el yacimiento en explotación, a 3 leguas del sudoeste de la población. Dos de ellas pertenecen a una arcilla gris clara y la otra a una tierra ferruginoso-arcillosa amarilla(cobre). La primera es empleada en la fabricación de ladrillos y la segunda en la preparación de pinturas.

El loess amarillo de la provincia de Buenos Aires, procede del centro de la población de Adrogué, y a una profundidad de 1½m.

La muestra de C'Rivadavia provienen de la explotación que realiza la Cía.Ferrocarrilera de Petróleo en una colina de 60 m de alto con una circunferencia de casi 1 Km.

Todas estas muestras fueron calcinadas a 200°C y tamizadas como antes.

1. Se hicieron pasar 320 cm³ de nafta por 150 gr. de arcilla gris de C'Rivadavia en la torrecilla GRAY.
2. Tratamiento en torrecilla Gray, con las mismas cantidades de nafta y de arcilla de Plaza Huincul gris.(muestra a)
3. idem. idem. (muestra b).
4. Mismo tratamiento con arcilla amarilla (cobre).
5. idem. idem. loess amarillo (Prov.de B'Aires.)
6. Tres minutos de agitación con 3% en peso de ácido sulfúrico comercial 90% sin enfriar. Decantación en 15 minutos. Lavaje con agua. Tratamiento con hidrato de sodio al 5% hasta neutralización. Lavajes finales con agua. Color de la nafta: amarillo. Luego redestilación al vacío con arrastre de vapor de agua.

Resultados:Nafta III

<u>ENSAYO</u>	<u>COLOR</u> "BAYBOLT"	<u>GOMA</u> <u>mgr/100cm³</u> (c.cobre)	<u>IND.DE</u> <u>YODO</u> (HANUS)	<u>OBSERVACIONES</u>
Nafta Pr.III	-16	1040	52,7	Dens.15°C = 0,7743
Dest.Sin arc.	-16	935	-0-	" = 0,7669

1. C'R. gris	+ 16	162	42	{ Dans. 159C = 0,7678 { Hidrog. arom. 21,2%.
2. P. Huincul (a)	+ 14	202	—	
3. " (b)	+ 17	160	—	
4. " am.	+ 14	188	---	
5. Loess Prov. de B'Aires...	+ 17	158	---	{ Se desmenuza fácilmente.
6. H ₂ SO ₄ y re-dest. vap. vac.	+ 20	121	---	{ D159C=0,7641 { pérdidas 12% para 400 cm ³

De los resultados obtenidos con las 5 muestras de nafta, resultaron siempre superiores los ensayos con arcilla en fase de vapor. Si bien en algunos casos el ácido sulfúrico rebajó mucho el contenido de goma, así como cuando se combinó este procedimiento con el de contacto, las pérdidas siempre fueron mucho mayores que para el caso de las arcillas.

Vemos que varias arcillas dieron resultados comparables con las de C'Rivadavia, y es interesante hacer notar la influencia favorable para el ensayo de la goma, que tuvieron el agregado de hierro reducido, cloruro de aluminio, cloruro de cinc; la influencia perniciosa de los tratamientos previos con hipoclorito.

RECUPERACION DE TIERRAS':- Efectuamos varios ensayos con disolventes sobre la tierra de Comodoro Rivadavia usada en las torres Gray, con el objeto de comprobar si era posible regenerarla para ser usada nuevamente en la refinación de la nafta en fase de vapor.

Es sabido que los adsorbentes pueden ser regenerados quemando al aire sus impurezas retenidas, pero ello requiere a veces altas temperaturas que pueden perjudicarlos ya sea por destrucción de los canales microscópicos o bien por obturarse estos con carbón. (Ver Gurwitsch obra citada). Se ha recomendado lavajes con agua caliente o con vapor, seguidos de la calcinación de la tierra. Pero la eficiencia de esta disminuye poco a poco a medida que se repite la regeneración. Las temperaturas deben alcanzar muchas veces los 600/750°C y el tratamiento puede durar varias horas. Esto lo hace costoso y a veces no puede realizarse para el caso de arcillas que se deterioran a los 300°C.

El empleo del vapor de agua con presión no nos dió resultados satisfactorios.

Al extraer el material adsorbido con varios disolventes, como los alcoholes etílico, isopropílico, amílico, tetracloruro de carbono, sulfuro de carbono, acetona, diclorometileno, mezclas de alcohol y bencol, naf-

ta y benzol o nafta y alcohol,(1) deberá hacérselo en las torres Gray. Pero en los procedimientos patentados hasta ahora resulta muy costoso y se prefiere en general usar una sola vez las tierras provenientes de los yacimientos en explotación, exceptuando algunos casos en que se regenera la tierra aprovechándose el material retenido en ella.

Ensayos realizados:

En todos los casos utilizamos 30 gramos de tierra ya usada proveniente de las torres Gray extrayendo en aparatos Soxhlet con los disolventes siguientes:

1. Extracción durante 5 horas con alcohol etílico puro 95% C.L. Secada en estufa, se utilizó en el tratamiento de 500 cm³ de la muestra N°1 de nafta, utilizando la torrecilla Gray.

2. Extracción durante 1½ hora con cloroformo. Luego las mismas operaciones de antes.

3. 2 horas de extracción con benzol y luego el tratamiento con la muestra de nafta I.

4. 2 horas de extracción con una mezcla de 50% de alcohol 95% y 50% de benzol.

Para determinar los residuos resultantes en disolventes y mezclas de los mismos, hicimos extracciones en balón común, hirviendo en cada caso el disolvente con 10 gramos de arcilla de C'Rivadavia usada en las torrecillas Gray. Luego filtramos por filtro común y evaporamos al baño maría pesando cada vez el residuo extraído:

5. Extracción con ácido acético glacial.
6. " con alcohol absoluto.
7. " con " 95%
8. " con 90% alcohol 95% + 10% de benzol.
9. " con 75% " " + 25% " .
10. " con 50% " " + 50% " .
11. " con 25% " " + 75% " .
12. " con benzol.
13. " con cloroformo.
14. " con acetona.

(1) Kalichevsky y Stagner. Obra citada.

Resultados:

<u>ENSAYO</u>	<u>COLOR</u> <u>"SAYBOLT"</u>	<u>GOMA</u> <u>(p.de cob.)</u>	<u>RESIDUO</u> <u>extraido</u>	<u>OBSERVACIONE</u>
Sin recup.	† 22	217	--	
1. Alo.95%	† 20,5	250	7,3%	
2. Clorof.	† 20	211	10,1"	Color de la tierra:gris
3. Bnezol	† 19	283	2,9"	idem. : "
4. Alo†† B†	† 21	225	9,C"	idem. : "cl

Extracción á ebullición:(nueva muestra de tierra)

5. Ac.acet.glas.	Residuo: 6,2%
6. Alc. 100%	" 4,8"
7. " 95%	" 5,4"
8. 90% Alo. † 10%B	" 5,2"
9. 75" " † 25"	" 5,9"
10. 50" " † 50"	" 5,0"
11. 25" " † 75"	" 4,7"
12. Benezol	" 2,3"
13. Cloroformo	" 5,2"
14. Acetona	" 5,0"

Otros ensayos consistieron en extraer en fase líquida (los ensayo en fase de vapor no dieron resultados), en la misma torrecilla Gray 25 gr. de arcilla usada y refinar luego con nafta(muestra I), tomando el color de la nafta cada 125 cm³ hasta destilar 625 cm³. El disolvente utilizado era una mezcla de 75% de alcohol 95% con 25 % de benezol la cual había dado el mayor residuo entre los ensayos 6 a 11:

15. Recuperación durante 9 horas y tratamiento sucesivo en la torrecilla Gray operación que fué repetida 3 veces:a, b y c. En estos casos solo se determinó el color.

	<u>cm³:</u>	<u>125</u>	<u>250</u>	<u>375</u>	<u>500</u>	<u>625</u>
Tierra nueva		30	25	23	20	19
a) 1 ^a recuperación		30	25	23	21	20
b) 2 ^a "		30	24	22	22	21
c) 3 ^a "		30	24	22	21	21

Por consiguiente la tierra era todavía eficiente a la 3^a recuperación.

De estos ensayos resulta que varios disolventes orgánicos son capaces de extraer los compuestos adsorbidos de la tierra usada, de manera que esta pueda ser nuevamente utilizada para refinar las naftas en fase de vapor, poseyendo un poder suficiente para eliminar gomas y color.

VI - EMPLEO DE INHIBIDORES

Gran parte de las Naftas refinadas por los procedimientos anteriormente descritos, se alteran durante el período de almacenaje: aumento de goma preformada, caída del número octano, deterioro en el color. La presencia del oxígeno del aire principalmente, sigue ejerciendo su acción sobre los hidrocarburos no saturados activos que nos fueron eliminados por la falta de selectividad de los agentes empleados, que solo transformaron, polimerizaron, o condensaron una parte de dichas de finas activas. Ulteriores refinaciones podrían aun mejorar el color y gomas, pero en detrimento del poder antidetonante y con el aumento consiguiente de costo.

El empleo de los inhibidores químicos permite conservar las naftas de cracking refinadas, por mucho tiempo, sin que estas sufran deterioros en sus cualidades.

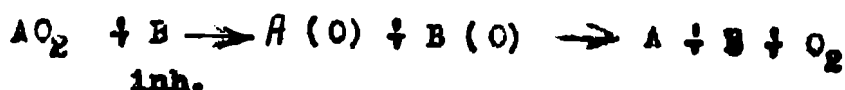
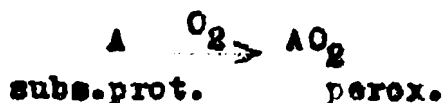
Los inhibidores fueron ensayados primero sobre grasas, aceites vegetales, manteca y otros compuestos químicos tales como aldehidos se observó que compuestos agregados en pequesísima proporción, retardaban o aceleraban las condensaciones y polimerizaciones debidas a la oxidación.

Desde 1922 Moureu y Dufraisse emplearon compuestos fenólicos y luego contemporáneamente con otros autores, muchos otros cuerpos que tenían propiedades igualmente antioxidantes. Se notó que la influencia sobre los derivados del petróleo era importante y gran número de patentes para el empleo de tales antioxidantes en las naftas y aceites minerales fueron concedidas.

Sin embargo solamente ahora existe una clasificación más o menos completa de casi todos los productos orgánicos usados y su acción sobre la mayor parte de las naftas de cracking.

Es obvio que los ensayos deben ser realizados sobre cada nafta en particular, dada la compleja constitución que poseen; una substancia puede resultar antioxidante para un material y prooxidante para otro.

La explicación que dieron Moureu y Dufraisse, sobre el mecanismo de la inhibición, es el siguiente:



A(O) + B(O) son mutuamente antagónicos destruyéndose el uno al

otro con regeneración de los compuestos primitivos.

Jorisseu, explica la inversión del efecto catalítico de la manera siguiente: $A(O) + B(O)$ es más rápida que la acción de $A + B(O)$: el cuerpo B actúa entonces como antioxidante. Pero si $A + B(O)$ es más rápida que $A(O) + B(O)$ la inversión se produce.

Existiría una cadena de reacciones a que dan lugar las moléculas de peróxidos orgánicos activados, y cuyo exceso de energía es tomado por el antioxidante, impidiendo así que se prosiga esa cadena.

Una clasificación sistemática de los inhibidores de oxidación, solo se puede hacer para cada tipo de nafta. La relación entre la constitución y la eficacia inhibidora fué establecida por G. Egloff, J. C. Sorrell, C. D. Lowry Jr., y O. G. Dryer(1), empleando naftas de cracking de Pensilvania y tomando por base sobre todo el período de inducción. Estos autores disolvieron los antioxidantes en benceno, metanol, etanol y acetona. Constataron que el benceno, agregado en esa proporción a la nafta, no influyó sobre el período de inducción en tanto que los otros tres disolventes manifestaron a veces un cambio en éste período cuando se hicieron ensayos en blanco, por lo cual usaron el benceno siempre que les fué posible hacerlo.

Los inhibidores de oxidación ya no tienen por lo general efecto sobre la formación de goma, una vez que el período de inducción ha sido excedido.

Aumentando la concentración del inhibidor se comprobó que éste aumentaba su poder, por ejemplo en el caso de la Piracatequina. Existen casos donde puede haber una inversión en el sentido de la catálisis por aumento de la concentración.

El ensayo de la cápsula de cobre da por lo general resultados más bajos con el empleo de inhibidores, pero siempre que la goma preformada no haya aumentado en cantidades notables.

La relación entre el período de inducción y constitución química (para la nafta de Pensilvania), es según los autores citados la siguiente; teniendo en cuenta que los valores de inhibición no deben aplicarse necesariamente a las condiciones comunes de almacenaje:

FENOL:- El fenol tiene relativamente poca acción; el período de inducción no alcanzó a duplicarse. Cuando grupos alcohilos son agregados en las posiciones orto o para, el período de inducción aumenta como en el caso del or-

(1) Ind. Eng. Chem. Vol. 24, N° 12, Dic. 1932.

to - ó para-cresol ó para-butilfenol. Si el grupo alcohol está en la posición meta, éste no influye nada o casi nada (ejemplo: meta-cresol, cuya eficacia no es mejor que la del fenol). Esto se nota igualmente en el caso de los dialcohol-fenoles; el grupo isopropilo es más eficaz que el metilo (caso del timol).

El grupo fenol presenta propiedades semejantes al alcohol. Cuando se agrega en las posiciones orto y para resulta considerablemente aumentado el período de inducción: el pirogalol y la pirocatequina son muy eficientes a éste respecto, y lo es menos la hidroquinona. La resorcina y la fibroglucina presentan muy escasa actividad.

DERIVADOS DEL NAFTALENO: - Comparable al caso anterior es la influencia de los grupos funcionales agregados a la naftalina: el alfa-naftol resultó ser un poderoso inhibidor, y lo fué mucho menos el beta-naftol. El 1-β-dihidroxi-naftaleno también fué muy eficaz. Menor influencia tuvo el nitroso-beta-naftol.

AMINO Y NITROFENOLAS: - El poder inhibidor aumenta al ser agregado un grupo amino en cualquier posición respecto del fenol. El para- y el orto-aminofenol son muy buenos, y algo menos el meta-aminofenol. La introducción del grupo metilo, tal como en el 2-amino-5-hidroxitolueno, redujo ligeramente el período de inducción, pero sin dejar de ser por eso ese compuesto un poderoso inhibidor.

El nitro grupo introducido, resultó en general desventajoso; sin embargo se encontró alguna que otra excepción como ser en el caso del 2-amino-4-nitrofenol, altamente antioxidante.

ALCOHOLAS: - Los alcoholes no tienen ningún poder inhibidor.

AMINAS: - Los compuestos monoaminados no prolongan el período de inducción, pero las diaminas resultan por lo general con mayor actividad, sobre todo cuando los grupos funcionales se encuentran en posición para. Las posiciones orto y la meta, les confieren en cambio menor actividad.

NITROCOMPUESTOS Y OTRAS SUSTANCIAS NITROGENADAS: - Viene la influencia del nitrógeno en los fenoles. De modo semejante sucede con el nitrobenzene, para-nitrotolueno, meta-dinitrobenzene, y nitrotolueno, no aumentan el período de inducción.

Muchos otros compuestos nitrogenados (carbazol, nicotina, piperidina, piridina, quinolina etc.), no dieron buenos resultados. La femilhidracina en cambio, demostró ser algo eficaz.

HIDROCARBUROS:- Los hidrocarburos de las 4 series no dieron ningún resultado.

COMPUESTOS HALOGENADOS:- Los halógenos, como únicos substituyentes, no tienen poder inhibitor. Tampoco aumentan el poder inhibitor de los fenoles, aminofenoles o naftilaminas.

GRUPOS ÉTER:- La acción de los éteres como grupo substituyente no da por lo general buen resultado. El guayacol, 2-metoxi-4-butilfenol, eugenol, isoeugenol, tuvieron una acción moderadamente eficaz. Las anisidinas, no poseen casi poder.

CETONAS Y QUINONAS:- En general estos compuestos dieron malos resultados. Algún poder inhibitor tuvo la 1-2-naftoquinona y la quinhidrona.

ACIDOS, ÉSTERES Y AMIDAS:- Los ácidos aromáticos parecen poseer escasas propiedades antioxidantes. El ácido gálico dió sin embargo buen resultado.

Los ésteres y amidas que los autores ensayaron no dieron resultado satisfactorio.

COMPUESTOS SULFURADOS:- Naftas con tiocresoles, tiofenoles, y mercaptanes no modificaron sensiblemente el período de inducción. Una excepción como compuesto orgánico sulfurado fué la tiodifenilamina, poderoso inhibitor.

OTROS COMPUESTOS:- La fenoxacina dió resultado; pero el plomo-tetraetilo, hierro-carbonilo que eleva mucho el poder antidetonante no fueron inhibidores de oxidación. Al contrario, el hierro-carbonilo disminuyó el período de inducción.

S.H.G. Dryer y Ch.D. Lowry, patentaron el uso de fracciones del destilado de breas de maderas duras, tales como haya, roble, nogal, eucalipto, etc. ; empleados en la proporción de 0,01% a 0,05% resultan excelentes inhibidores de goma y evitan la caída del poder antidetonante.

Fracciones con puntos de ebullición comprendidos entre 240 y 280°C dieron resultados excepcionalmente buenos, para el roble o el nogal americano. En ciertos casos es necesario destilar la brea cruda al vacío para mejorar el color del producto.

Es sabido que la fracción de destilado de la madera, como la creosota de la haya (punto de ebullición entre 205 y 220°C), contiene cresoles, guayacol, florol, derivados del ácido pirogálico etc. compuestos que pueden conferir estabilidad a las naftas como ya lo hemos visto al citarlos en particular.

No solo debe tenerse en cuenta la capacidad de un inhibitor para estabilizar una nafta, sino que, desde el punto de vista comercial intervienen otros factores para que resulte ventajoso su empleo. W.W. Schenmann (1)

hace notar que los factores principales son:

(1) Oil and Gas Journal, Vol. 31. N.º 46. p. 22, Abril 6 de 1933.

a) Propiedades inhibidoras. b) Efecto sobre el color. c) Efecto sobre la estabilidad del color. d) Solubilidad en agua y en hidrocarburos. e) propiedades estabilizadoras del número octano. f) Costo.

Para establecer las propiedades inhibidoras los autores prefieren dejar la nafta en la bomba con el oxígeno a presión durante 4 horas, determinando el residuo gomoso según ASTM. antes y después de la operación. Así, puede conocerse el porcentaje reducido de goma potencial y se constata que por lo general los resultados concuerdan con respecto a la eficacia inhibidora. El índice de inhibición para la goma, I.I.G. es:

$$\text{I.I.G.} = \frac{\text{Promedio del porcentaje reducido de goma potencial}}{\text{Promedio de la concentración mgr/100 cm}^3 \text{ de inh.}}$$

Resulta así que compuestos como el monobencil-para-aminofenol el dibencil-para-aminofenol, la pirocatequina, el alfa-naftol, la alfa-naftilamina, poseen por orden un índice de inhibición cada vez menor. La antraquinona tiene un valor negativo ya que es un catalizador positivo en éste caso.

El grado económico de los inhibidores se obtendrá por medio del cociente:

$$\frac{\text{Precio por unidad de peso}}{\text{Índice de inh. de goma.}}$$

Por orden resultan poco económicos (grado): el alfa-naftol, monobencil-para-aminofenol, dibencilpara-aminofenol.

El color inicial resultó afectado por: dibencil-para-aminofenol cuando está en concentraciones superiores a 2 mgr.%. El pirocatecol en cambio no afecta el color después de exponerlo a la luz solar por varias horas.

El índice de estabilidad del color puede calcularse así:

$$\frac{\text{Pérdida de color de la muestra no tratada} - \text{Pérd.C.m.trad. (1)}}{\text{Concentración de inhibidor mg/100 cm}_3}$$

Valores positivos indicarán estabilidad (pirocatequina=0), mientras que valores negativos denotarán la falta de estabilidad del color (alfa-naftol).

Es importante que la relación de solubilidad del inhibidor:

$$\frac{\text{Solubilidad en nafta}}{\text{Solubilidad en agua}}$$

resulte elevada porque de lo contrario el inhibidor podría prontamente ser extraída por el agua cuya presencia en las naftas es muy difícil evitar. El alfa-naftol, siendo insoluble en agua tiene la relación óptima de 1. Semetiendo por ejemplo las muestras al sol por un período de tiempo (1) igual, y tomando el color "Saybolt" antes y después de la experiencia.

solubilidad, mientras que el dibencil-para-aminofenol posee una relación igual a 11 con 9, el monobencil-para-aminofenol de 0,92 y la pirocatequina de 0,0012.

Muchos inhibidores de la formación de goma impiden también la caída del número octano la cual puede atribuirse no solamente a la pérdida de fracciones volátiles, sino también a los productos de oxidación que se forman.

EFEECTO DE ALGUNOS INHIBIDORES DE GOMA SOBRE UNA NAFTA DE CRACKING DE LA UNIDAD CROSS NUMERO III. DE LA DESTILERIA DE LA PLATA (Y. P. F.).-

Para constatar que acción tienen algunos inhibidores sobre el contenido de goma en la muestra de nafta(II), ésta fué expuesta a la acción de los rayos ultravioletas. El residuo gomoso en cápsula de cobre antes del ensayo era de 145 mgr/100 cm³, y por evaporación de 30 cm³ de la nafta en cápsula de vidrio de fondo chato de 50 cm³, en baño maría de 0,7 mgr por 100 cm³ de nafta.

Para acelerar la formación de gomas, la nafta (después de ser tratada con soda), fué colocada en las cápsulas de 50 cm³ y sometida a los rayos ultravioleta para lo cual se empleó una lámpara a mercurio cuyo consumo era de 0,55 kWhs. La distancia entre el tubo productor de rayos y el nivel de la nafta era de 30 cm. y hasta el piso de 32,5 cm. El tiempo de exposición en todos los casos fué de 2 horas. Se utilizaron cada vez 3 cápsulas con 30 cm³ de nafta en cada una poseyendo la nafta inhibidor en cantidades variables, y además una cápsula como ensayo en blanco conteniendo la nafta sin inhibidor. Cada Operación fué realizada 3 veces.

La evaporación se efectuó siempre en las mismas condiciones: en baño maría hasta peso constante. Junto con la evaporación de las cápsulas expuestas a los rayos ultravioletas, evaporamos cantidades iguales de inhibidor en los disolventes empleados al ser agregados a las naftas es decir alcohol y bencol. De este modo quedó en éstas últimas cápsulas únicamente el residuo del inhibidor, el cual fué restado del residuo gomoso de las naftas expuestas a los rayos.

El promedio de residuo gomoso de la nafta sin inhibidor después de la prueba era de 45 mgr/100cm³.

Experimentamos con los siguientes compuestos orgánicos: alfa-naftol, beta-naftol, pirocatequina, pirogalol, alfa-naftilamina, paraeresol ácido gálico, resorcina, fenol, anilina, hidroquinona, floroglucina, y frac-

ciones de alquitrán de eucaliptus glóbulus.

Las cantidades de inhibidor fueron disueltas en la proporción de 0,01 a 0,08 gramos por 100 cm³ de nafta.

a) Ensayos con sustancias puras:

	<u>GCMA mgr/100 cm³</u>	<u>R.U.V.</u>
NAFTA SIN INHIBIDOR		45
1. Alfa-naftol 0,01%		14
2. " 0,02"		20
3. " 0,05"		32
4. Pirocatequina 0,01%		8
5. " 0,02"		9
6. " 0,05"		8
7. Pirogalol 0,01"		6
8. " 0,02"		7
9. " 0,05"		12
10. Beta naftol 0,01"		36
11. " 0,05"		46
12. Alfa-naftilamina 0,01%		21
13. " 0,02"		27
14. " 0,05"		32
15. Para-cresol 0,01%		30
16. " 0,05"		28
17. Acido gálico 0,01%		24
18. " 0,05"		29
19. Resorcina 0,01%		24
20. " 0,02"		40
21. " 0,05"		37
22. Fenol 0,01%		40
23. " 0,05"		24
24. Anilina 0,01"		42
25. " 0,05"		43
26. Hidroquinona 0,01%		16
27. " 0,05"		17
28. Flore-glucina 0,01%		48
29. " 0,05"		47

NOTA:- Aumentaron la intensidad de la coloración después del ensayo de los rayos ultravioletas: alfa-naftol, pirogalol, alfa-naftilamina, resorcina, anilina, flore-glucina.

b) Ensayos con fracciones de brea (muestra II)

La brea provenía de la madera de eucaliptus glóbulus. Se tomaron las fracciones que destilaron entre: 1) 210/230°C, 2) 230/250°C, 3) 250/259°C

Estas fueron disueltas en alcohol absoluto en la proporción del 5%. La última fracción tenía un color más intenso que las dos primeras: una nafta con color Saybolt † 25 no varió con 0,01% de la fracción pero cayó a más 24 con 0,05%. Otra nafta con color más 30 tomó color † 26 con 0,05% de la misma fracción.

Ensayos con los rayos ultravioletas:

1)	Fracción 210-230°C	0,02%	goma : 29
2)	" 230-250°C	0,02"	" : 28
3)	" 230-250°C	0,08"	" : 13
4)	" 250-259°C	0,02"	" : 23

e) Otros ensayos con una muestra de nafta Astra sin refinar:

Se hizo uso de un inhibidor importado de EE.UU. proveniente de la fracción de destilado de una brea. Esta vez no se sometió la nafta a la acción de los rayos ultravioletas pero se dejó a la luz y en presencia del aire durante 3 meses.

Propiedades de la brea:

Densidad a 25°C : 1,162

Destilación Engler:

Pto.inicial	222°C
50%	251 "
Pto.final	287 "
Dest.total	97,5%

Residuo : negro semisólido.

Tres matreces cuyos corchos estaban atravesados por tubos de vidrio abiertos, contenían 600 cm³ de la muestra de nafta cada uno; se agregó dentro de ellos pequeñas chapas de cobre pulido. Resultados:

	<u>Datos iniciales</u>		<u>Después de 90 días.</u>			
	<u>Dens. 15°C</u>	<u>Color S.</u>	<u>Goma</u>	<u>D15°C</u>	<u>Color S</u>	<u>Goma</u>
1. sin inh.	0,7404	† 24,5	6	0,7546	† 16	420
2. 0,01% de inh.	"	24,5	6	0,7521	16	302
3. 0,05" "	"	24	6	0,7535	7	82

C O N C L U S I O N E S

Con relación a los diversos ensayos que realizamos para rebajar el contenido en goma en 3 muestras de nafta de cracking, podemos deducir las siguientes conclusiones:

a) Las pruebas con arcillas en fase de vapor resultaron ser siempre superiores a las efectuadas con ácido sulfúrico con diversas concentraciones. Si bien con éste pudo reducirse mucho el residuo gomoso en el ensayo de la cápsula de cobre, produjo en cambio pérdidas elevadas en nafta. Cuando se repitió varias veces el ensayo con la torrecilla Gray, sobre tierra nueva, pudo rebajarse la goma a cantidades ínfimas.

b) Los resultados obtenidos con muestras de tierras tomadas en Ensenada, (Prov. de B'Aires.) demuestran que ellas son tan eficaces como las de C'Rivadavia gris. Así mismo el loess amarillo de la misma zona, es muy eficiente pero tiene el inconveniente de desmenuzarse fácilmente lo cual constituye un grave trastorno si es empleado en las torres Gray.

Las arcillas de Plaza Huincul, San Luis y Córdoba, dieron también excelentes resultados, no así las de Los Pinos y Olavarría y la toba de Pilcaniyén que solo tuvieron un leve efecto sobre el color y sobre la goma.

c) La precipitación de sílice coloidal sobre la arcilla de Ensenada la mejoró bajo ciertos aspectos. El agregado de cloruro de aluminio y cloruro de cinc así como del hierro reducido a la tierra de C'Rivadavia, facilitaron mucho la eliminación de compuestos gomosos cuando la operación se realizó en fase de vapor; en cambio el cobre y la acción previa del plumbito de sodio no ejercieron una acción apreciable. El hipoclorito de calcio como tratamiento anterior al de la arcilla en fase de vapor, aumentó el contenido de gomas.

Los ensayos por contacto con algunas tierras decolorantes pudieron rebajar mucho el contenido en gomas, aunque ellos fueron inferiores al empleo de la torrecilla Gray.

d) La arcilla de C'Rivadavia, es susceptible de sufrir tratamientos de recuperación por extracción en fase líquida, que le vuelve la eficiencia como adsorbente después de haber sido usada en las torres Gray. Con una mezcla formada por 75% de alcohol y 25% de benzol obtuvimos los resultados óptimos, otros disolventes como el ácido acético y el cloroformo extrayeron también elevadas cantidades de sustancia adsorbida.

e) En cuanto a los inhibidores que utilizamos su eficacia con relación al contenido en gomas fué por orden: 1º pirogalol; 2º pirocatequina; 3º hidroquinona; 4º alfa-naftol. Los demás: alfa-naftilamina, ácido gálico, resorcina fracciones de alquitran, beta-naftol, para-cresol, y fenol si bien mejoraron la estabilidad en gomas de la nafta, no dieron tan buenos resultados como los 4 primeros. La anilina y la floroglucina, no tuvieron ninguna acción favorable.



-----00000-----

Ante...