

Tesis de Posgrado

Sobre la refinación con ácido sulfúrico de aceites lubricantes, derivados del petróleo

Vlastirad Zaga, Oscar

1957

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:

Vlastirad Zaga, Oscar. (1957). Sobre la refinación con ácido sulfúrico de aceites lubricantes, derivados del petróleo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0943_VlastiradZaga.pdf

Cita tipo Chicago:

Vlastirad Zaga, Oscar. "Sobre la refinación con ácido sulfúrico de aceites lubricantes, derivados del petróleo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1957. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0943_VlastiradZaga.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

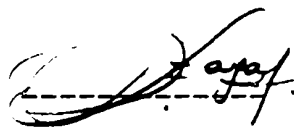
Universidad de Buenos Aires

U N I V E R S I D A D
D E
B U E N O S A I R E S
F A C U L T A D D E C I E N C I A S E X A C T A S
Y
N A T U R A L E S

Tesis para optar al título de Doctor en Química
Orientación Analítica

Versará: "Sobre la refinación con ácido sulfúrico de
aceites lubricantes, derivados del petróleo"

A Ñ O 1 9 5 7



Oscar V. Zaga

Rev. de Tesis: 943

FOENBA

RESUMEN

El petróleo según el modo más común de manufacturarlo, luego de ser precalentado, pasa a una torre de fraccionamiento de la que se separan por las distintas mangas, las siguientes fracciones, en la generalidad de los casos, nombrándolas de arriba hacia abajo: 1) nafta, 2) kerosene, 3) gas-oil, 4) lubricante liviano, 5) fuel-oil o petróleo reducido.

Es de mucha importancia para el fraccionamiento las características del petróleo, sea nafténico, aromático o parafínico como así también la riqueza de cada una de las fracciones, supeditando primordialmente a estas características su aprovechamiento y teniendo en cuenta que el tipo de productos que se pueden obtener varían de una manera bastante amplia según el uso que se le da a cada fracción. Por ejemplo, la nafta se usa en la mayor parte como combustible de automotores para cuyo fin se ajusta su valor en octones, pero también puede fraccionarse en solventes de rango de destilación cortos, de uso muy difundido en la industria.

Para el caso de petróleos de bajo contenido de nafta o bien para aumentar la producción de la misma, se someten las fracciones de gas-oil y de fuel-oil a procesos de craquing térmico o más modernamente el catalítico.

En el caso de petróleos de base nafténica se separa un subproducto, el ácido nafténico, en pequeña proporción pero de uso muy difundido en pinturería como naftenatos metálicos y otras aplicaciones.

Es también un subproducto muy importante el aguarrás mineral de igual rango de destilación que el vegetal.

Cada una de las fracciones obtenidas se somete a un tratamiento subsiguiente que en el caso más sencillo para los productos livianos consiste generalmente en lavado con soda para eliminar productos sulfurados, el kerosene en general se refina con ácido sulfúrico y luego de eliminado éste se trata con soda.

Los lubricantes de baja viscosidad se preparan a partir de

Los destilados pesados y los aceites muy viscosos, llamados "bright stock" a partir del reducido o evacuación de la torre.

Los métodos de refinación de los aceites lubricantes son numerosos, desde el clásico por tratamiento con ácido sulfúrico hasta los más modernos de tratamiento por solventes (fenos, cresol, furfural) etc. Al respecto se da en el presente trabajo una breve explicación de los principales procesos estudiados y puestos en práctica, señalándose como se dijo, que el método de refinación más moderno y de mayor uso en los últimos años es el de extracción selectiva por solventes.

El motivo del presente estudio fué modificar el procedimiento clásico de refinación con ácido sulfúrico para dar productos de mejor calidad y mejor rendimiento para así evitar los grandes gastos que significarían a una planta que usa el tratamiento clásico si quiere adoptar el proceso de extracción selectiva por solventes.

Con el propósito descrito en el párrafo anterior se estudiaron los principales inconvenientes del tratamiento clásico que podemos delinear de la siguiente manera: tratamiento con ácido sulfúrico generalmente en dos etapas, decantación del "sludge" ácido formado, tratamiento con alcali para neutralizar el resto de acidez remanente en el aceite, decantación de los jabones formados y tratamiento decolorativo con arcillas activadas que en el caso de lubricantes pesados se termina en caldera a temperaturas bastante elevadas. La neutralización en estos casos no se puede hacer totalmente porque sinó el producto se craquería durante el tratamiento en caldera, llegándose a un valor de acidez neutralizada de unos 90%, lo que es variable, como así también la acidez residual después de decantar el "sludge" ácido, pues depende de varios factores (temperatura de decantación, viscosidad, etc.).

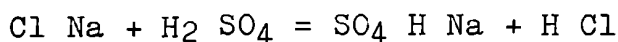
Podemos resumir los inconvenientes de éste proceso de la siguiente manera:

- 1) Ataque de instalaciones por parte de la acidez residual.
- 2) Formación de emulsiones persistentes que pueden producir vuelcos de la caldera.

CONCLUSIÓN

- 3) La calidad del producto final se empeora con el uso de mayor cantidad de soda (depende de la acidez residual) por formación de sulfonatos solubles en el aceite.
- 4) En la refinación de aceites de baja viscosidad estos se neutralizan totalmente y luego se lavan con agua con la consiguiente demora por decantación de la emulsión y pérdidas de lubricante por el mismo motivo.

Es decir que los inconvenientes surgen por el tratamiento con soda, por lo que se pensó en uno por vía seca, ensayándose para este fin, el uso de cloruros, en especial cloruro de sodio que reacciona de acuerdo con la siguiente ecuación:



El Cl H se elimina del aceite por soplado con aire a 60 -- 80°C. El proceso se continua como en el anterior con tratamiento con tierra activada y filtración.

Realizadas las comprobaciones experimentales con toda amplitud se llegó a las siguientes conclusiones:


- 1º) Evita trabajar en medio húmedo por lo que no se producen pérdidas de aceite por lavado.
- 2º) La acidez se elimina lo suficiente como para reducir a un mínimo la corrosión de las instalaciones.
- 3º) El costo es menor que el de la soda.
- 4º) Se elimina la demora por lavado y decantación.
- 5º) Un exceso de droga no destruye ni perjudica al aceite, lo que no sucede con la soda.
- 6º) No es necesario esperar una decantación perfecta del "sludge" para iniciar su uso.
- 7º) Los lubricantes terminados en caldera no forman espumas al no introducirse humedad, con lo que evitan los vuelcos.
- 8º) Al quedar en el aceite menor cantidad de "sludge" por el efecto coagulante del Cl Na, el rendimiento de la tierra es mayor.
- 9º) La calidad del aceite es mejor.

F. J. J.

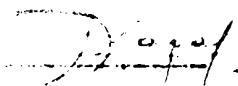
Acta de la Sesión Ordinaria del Consejo de la Universidad de los Andes, del día 13 de Julio de 1977.

Acta de la Sesión Ordinaria del Consejo de la Universidad de los Andes, del día 13 de Julio de 1977.

13 7



Acta. 0



.

TESIS: 210

PADRINO DE TESIS

Profesor Dr. PEDRO CATTANEO

Antes de iniciar el presente trabajo debo
expresar mi mayor agradecimiento al Dr.
Pedro Cattaneo por cuyos consejos y guía
fué posible la realización del mismo.

REFINA

SOBRE LA REFINACION CON ACIDO SULFURICO DE ACEITES LUBRICANTES, DERIVADOS DEL PETROLEO

Introducción:

Siendo el petróleo hoy día materia prima para la elaboración de productos tan variados, es conveniente dar una explicación general de la forma actual de manufacturarlo o mejor dicho de la manera más general de tratarlo.

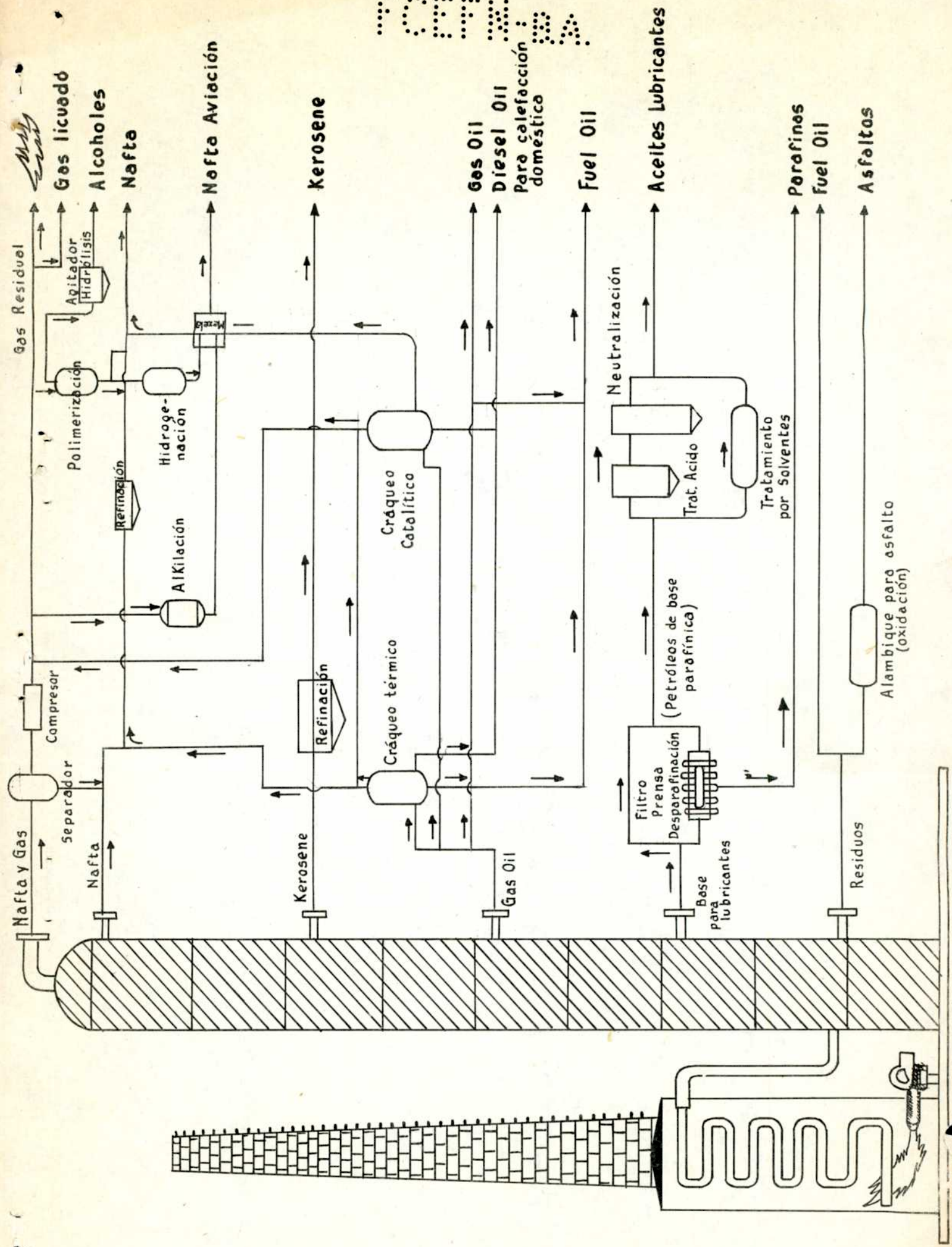
Tiene primordial importancia para establecer el método de industrialización el conocimiento de la característica del mismo ya sea parafínico, aromático o nafténico así como el porcentaje de fracción liviana que contiene.

A continuación se verá un esquema general al que se puede agregar en lo que se refiere a la fracción correspondiente de la nafta, que ésta no siempre es usada como combustible de automotores sino que se puede fraccionar a su vez en solventes de características definidas que van desde el éter de petróleo como más liviano hasta el aguarrás mineral y que tienen una aplicación muy amplia y variada como por ejemplo limpieza de prendas, solventes de pinturas etc.

Queda por agregar para el caso de tratarse de un petróleo de base nafténica el aislamiento de un sub-producto de la fracción de kerosene y del gas-oil que aunque en pequeña proporción y que oscila alrededor del 2% en el primer caso y de 1% en el segundo tiene un uso muy difundido, se trata de los llamados ácidos nafténicos que se usan en pinturería como naftenatos de Co, Cu, Pb etc. como agentes secantes y también en otros preparados por su acción detergente o bien fungicida en el caso de fumigados para la agricultura.

La base de la industria es la columna de fraccionamiento a la que entra por su parte baja luego de pasar a través de un horno a serpentina en el que sufre un precalentamiento que puede llegar hasta los 350°C, en este estado semi-vaporizado entra a la torre donde se fracciona al pasar la corriente ascendente de gases por los distintos platos de burbujee y en contracorriente el producto condensado descendente, de tal manera que por su parte superior se recogen la fracción más liviana la nafta

COMPA



REFINA

y, por la inferior la más pesada el fuel-oil recogién dose a alturas bien definidas los productos intermedios de características bien definidas que luego recibirán un tratamiento adecuado a cada una de ellas.

Las fracciones obtenidas se usan de la manera siguiente:

Las más livianas como combustibles y dentro de esta clasificación hay que hacer otra según su uso en motores de combustión interna para los que se usa nafta, o si son del tipo diesel el gas-oil, o bien en quemadores de cocinas, estufas etc. como el kerosene.

Las fracciones pesadas pueden usarse para la producción de aceites lubricantes y sus residuos pesados se usan como combustible en hornos y calderas en lugar del carbón.

Si la fracción pesada es redestilada al vacío para obtener a su vez fracciones de viscosidad creciente queda un residuo semi-duro el asfalto que puede utilizarse en la construcción de caminos, impermeabilización de techos, aislantes etc.

Con la aparición y perfeccionamiento de los motores a explosión la demanda de nafta fué creciendo simultaneamente al punto de crear la necesidad de buscar nuevas fuentes de ella por lo que se estudiaron los llamados procedimientos de craquing. En Estados Unidos desde hace algunas decenas de años estos procesos de craqueo se desarrollaron extraordinariamente en especial con motivo de la última guerra.

Los principales son:

Craqueo térmico (o. pyrogenación) Por acción del calor y de la presión, el petróleo y los residuos pesados se fraccionan en moléculas más pequeñas de las características de la nafta, carburantes, combustibles fluidos y gas quedando un residuo de coque o fuel oil que se utiliza como combustible industrial.

El craqueo permite la obtención de nafta de la mejor calidad de los productos secundarios de la destilación.

Craqueo catalítico Por este método la acción del calor y de la presión se completa con catalizadores, tiene además

FOFONA

muchas variantes y permite obtener naftas de un valor octánico muy elevado que sirven como carburantes de mayor calidad para los automóviles y como base para la preparación de naftas especiales para aviación.

Por los procesos de alquilación, isomerización, polimerización e hidrogenación se producen sobre las moléculas de los hidrocarburos transformaciones químicas tales que hacen posible la producción de naftas de aviación de muy elevado número octánico y también algunos tipos de solventes, alcoholes caucho sintético etc.

De los gases difícilmente licuables se recupera la nafta que pudo ser arrastrada y luego estos se queman o se usan como materia prima en instalaciones de transformación química.

De la nafta muy liviana junto con la obtenida por craqueo se obtiene por fraccionamiento gas combustible, propano y butano que comprimidos y al estado líquido puestos en envases especiales sirven para uso familiar (calefacción, iluminación, cocina etc.).

Los productos así obtenidos no se pueden considerar terminados y deben ser sometidos a procesos de refinación física y química que varía con la naturaleza de la fracción a tratar.

Los principales procesos de refinación son los siguientes:

Para las naftas El tratamiento elimina los productos sulfurados corrosivos y de mal olor, puede realizarse con soluciones de soda cáustica, de plumbito de sodio, de hipoclorito de sodio etc. El tratamiento con ácido sulfúrico seguido de neutralización por soda sirve por una parte para disminuir el contenido en azufre y por la otra productos no saturados que luego formarían gomas en el interior de los motores, pero como este proceso puede disminuir la característica antidetonante de la nafta se sustituye frecuentemente por la absorción en fase gaseosa por medio de arcillas especiales puras o impregnadas en sustancias químicas.

Para el kerosene. En general se refina el kerosene que se usa para calefacción e iluminación. Los procesos son los mismos que para la nafta pero con la diferencia de que es más efectivo el tratamiento con ácido sulfúrico y neutralización con soda obteniendo un producto de mejor color y menor tendencia de formación de gomas.

Para los aceites lubricantes Los procesos de refinación de aceites lubricantes son más numerosos y variables según: la naturaleza del petróleo crudo, la viscosidad de la fracción a tratar, la calidad final del aceite deseada o características especiales que se quieran conseguir.

Los principales procesos pueden resumirse de la siguiente manera:

En caso de tratarse de petróleos de base parafínica es necesario hacer la desparafinación. Los aceites producidos de estos petróleos son de buena calidad pero la presencia de parafina le quita fluidez pues solidifica a 20-40 °C por lo que es necesario separarla antes, enfriando a 20 °C bajo cero y pasarlo por filtro prensa. En caso de tratarse de un aceite de mucha viscosidad es necesario diluirlo previamente, se puede sustituir el filtro prensa por centrifugas.

Tratamiento por ácido sulfúrico El aceite se trata con ácido sulfúrico concentrado de densidad 1.84 para eliminar los compuestos inestables que por polimerización y oxidación forman gomas que tapan los conductos de lubricación.

El ácido ataca estas sustancias que son muy reactivas y forma grumos de color negro que precipitan dando el llamado sludge.

El aceite decantado se trata luego con soda o cal para eliminar el resto de acidez y finalmente se lo trata con arcillas activadas.

Tratamiento con arcillas Es este un tratamiento complementario que se realiza generalmente a temperaturas superiores a los 100 °C que se puede hacer en forma discontinua o continua, la primera es la manera más antigua, se realiza en calderas en las que la tierra es mantenida en suspensión por inyección de vapor, en la segunda el agregado de tierra, el calentamiento y la separación de la tierra por filtración o centrifugación se hace de

una manera continua.

Tratamiento por solventes selectivos Hace algunas decadas se descubrió que algunas sustancias como el anhídrido sulfuroso líquido, el furfural, el fenol, el nitrobenzol, las anilinas, cresol propano, etc. tienen propiedades disolventes preferenciales a temperaturas adecuadas de los hidrocarburos no saturados, nafténicos y asfálticos. La presencia de estos hidrocarburos es siempre indispensable por su inestabilidad química y su mala curva de viscosidad que significa gran variación de la misma con la temperatura.

Por esta propiedad el tratamiento por solventes ha tomado hoy día un gran desarrollo. Su acción es puramente física separando los productos reactivos indeseables, dando un aceite de excelente calidad aun en el caso de haber partido de una materia prima de inferior calidad. El proceso es continuo y se realiza a contracorriente para que la extracción sea más eficiente. La separación del aceite refinado del solvente con extracto se realiza por gravedad o con centrifugas y se completa con una destilación fraccionada.

En los procesos modernos de producción de aceites lubricantes es necesario tener en cuenta los aditivos. Estos son sustancias que agregadas en pequeñas cantidades de alrededor de el 1% mejoran algunas propiedades del mismo como por ej: la fluidez a baja temperatura, el índice de viscosidad, la estabilidad química, la adhesividad, etc.

Tratamiento de asfaltos En general los diferentes tipos de asfaltos se obtienen como residuo de la destilación del petróleo. Algunas calidades son sometidas a una oxidación a alta temperatura que mejora su punto de fusión y su ductilidad. Otros tipos de asfalto son mezclados con cierta cantidad de solventes a fin de poder proceder a su aplicación en forma líquida sin recurrir al calentamiento, los que pueden ser también transformados en emulsión acuosa. Después de la aplicación, el solvente o el agua se evapora y dejan una masa de asfalto sólido.

Ya con una visión clara de los principales procesos del petróleo pasaremos a tratar en particular el problema

de la refinación de los aceites lubricantes, dando una breve explicación de los procesos estudiados y aplicados en estos últimos diez años:

Refinación con ácido sulfúrico (1)

Un destilado de hidrocarburos del rango de ebullición de los aceites lubricantes se trata con 0,5a 50% en volumen de ácido sulfúrico concentrado, no menor de 100%. Los ácidos sulfónicos que se forman tienen un peso de combinación promedio mínimo de 400. El "sludge" ácido resultante se separa por centrifugación. El aceite residual se trata con 0,37 a 15 Kgr. de diatomas filtrantes ayudadas por 4.500 lts. de aceite para eliminar el sludge suspendido y la mezcla se deja decantar y (o) filtra. El SO_2 se elimina del aceite por soplado con aire.

Los óxidos, hidróxidos o carbonatos alcalinos se emplean con las tierras para neutralizar los ácidos sulfónicos disueltos que todavía quedan en el aceite. En el aceite queda el sulfonato alcalino soluble.

Refinación de un aceite de hidrocarburos con un reactivo formador de sludge (2)

Es un método para tratamiento de aceites lubricantes con ácido sulfúrico, por el cual el sludge formado se coagula a sólido para ayudar a removerlo del aceite tratado.

Puede hacerse en forma discontinua o continua. Una cantidad reducida de lubricante con viscosidad a $98,8^{\circ}C$ de 60 Saybolt Universal se mezcla intimamente con $SO_4 H_2$ de $66^{\circ} B^{\circ}$ y la mezcla se agraga al extremo superior de un plato de hierro inclinado en ángulo de 60° respecto de la horizontal en forma continua y calentando eléctricamente a una temperatura de alrededor $260^{\circ}C$. Cuando la mezcla aceite-ácido desciende sobre el plato como una película, la reacción de refinación queda concluida y el sludge resultante se deposita en el plato y coagula por lo que el aceite substancialmente libre de sludge escurre del plato. El valor de fluides de la mezcla es regulada de tal manera que el sludge se deposita en el plato antes que el aceite llegue abajo del mismo.

Cuando el coque llega a un espesor de 0,15cm. más o menos

se procede a rasparlo del plato y luego es puesto nuevamente en uso. De esta prueba se obtiene un rendimiento de 88% en volumen de aceite subatancialmente neutro, descolorado, libre de "sludge" y escasamente menos de 12% de "sludge" coagulado seco y poroso. El proceso se puede hacer en forma discontinua usando un agitador en lugar del plano inclinado.

Manufactura moderna de lubricantes (3), (4), (5), (6)

Desasfaltización con propano, refinación con furfural o con fenol y desparafinación con solvente. Se da lista de varias plantas en operación y en construcción y su capacidad. La desasfaltización con propano se está incrementando y el furfural o fenol se seleccionan usualmente en el presente para extracción por solvente, también se usa benceno-betona según la desparafinación.

Producción de aceites para aviación por polimerización de olefinas, en Alemania (7)

La producción de aceite lubricante sintético al final de la guerra era de 270 m³ por día mientras que aceite de petróleo, en un valor de 2.500 m³ por día.

Se preparan aceites sintéticos de alta calidad por polimerización catalítica de $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ y otras olefinas y se mezclan con aceites minerales para producir aceites de aviación.

Se usan también otros procesos incluyendo hidrogenación de brea marrón-negrusca, síntesis de esteres, alquilación de naftalina, polimerización de tetrahidrofurano y óxido de etileno. Se usa un compuesto orgánico de estaño como inhibidor de oxidación, un ester parafínico como inhibidor de corrosión y se descubrieron dos aditivos de presión externa.

Los aceites de petróleo por desparafinación convencional y procesos de extracción por solventes, se describen en este artículo con todo detalle.

El furfural como solvente selectivo en la refinación del petróleo (8) (11)

El 2 Furaldehído (1) puede remover los constituyentes indeseables de las fracciones de aceite lubricante por acción

selectiva del solvente. Se forman dos fases líquidas cuando el aceite no refinado y (1) se mezclan a temperatura debajo del punto de completa miscibilidad. El punto de miscibilidad depende de los componentes de la fracción de petróleo y la cantidad de solvente.

En la operación de refinación la fracción de aceite bruto a tratar se introduce cerca del fondo o en algún punto intermedio de la torre de extracción vertical aislada, mientras que (1) por la parte superior. El aceite refinado se recoge por la parte superior, mientras que el extracto por el fondo, el que una vez separado se procede a recuperar (1).

Se obtiene el máximo rendimiento de un aceite de calidad dada cuando se emplea un alto porcentaje de solvente y baja temperatura. La aplicación comercial de este proceso por la Texas Co. se demuestra en un diagrama. Se han instalado unidades del rango de capacidad de 9,5 a 950m³ por día totalizando más de 6.500m³ de carga de aceite por día para procesar aceites de un vasto rango de viscosidad y para una gran selección de petróleos crudos.

Refinación de aceites lubricantes (9)

Es un método para la destilación al vacío de aceites lubricantes, por el que las fracciones en proceso se bombean a través de tubos venturi para reducir la caída de presión de sección a sección, en disposición horizontal, con una zona de destilación multiseccional. Las secciones de separación se construyen aparte, pero cada una se equipa con un venturi que trabaja con aceite desde el fondo de cada una de ellas.

Cuando se usa vapor de una fuente determinada para obtener 757mm de vacío en el sistema, el uso de un venturi diseñado especialmente y ubicado cerca del sistema da como mínimo 1/9mm de Hg de vacío.

Estudio del proceso de filtración en la purificación de aceites lubricantes con arcillas (10)

Con el propósito de estudiar el efecto en la filtración, el aceite es liberado de todos los componentes de acción

superficial como ser ácidos nafténicos y asfalto. Luego estas sustancias se agregan en cantidades controladas, el aceite se agita con arcilla y se anota el tiempo de filtración. Se prueba también la sedimentación de la arcilla en aceite libre de constituyentes de acción superficial, que normalmente contiene.

Los compuestos de acción superficial agregados al aceite impiden la filtración y el tiempo de la misma se aumenta 4 ó 5 veces. Esto se atribuye a la formación de un film de sustancias de superficie activa que envuelven a la partícula absorbente (arcilla).

Los ácidos sulfónicos y los asfaltos son muy activos en este sentido. El efecto de la sustancia de superficie activa puede ser considerado como coagulante.

Extracción doble con solventes de productos residuales (12) (29)

Simultáneamente se hace tratamiento y renovación del asfalto para sacar los constituyentes de baja calidad de los productos residuales y puedan ser usados como aceites lubricantes.

La doble extracción con solventes emplea propano para precipitar el asfalto y una mezcla de 55 a 60 partes de fenol más 40 a 50 partes de cresol para mejorar el índice de viscosidad y el color.

Refinación moderna de aceites lubricantes con solventes (13), (14), (16), (22)

Se discute la desasfaltización selectiva y la desparafinación con solventes. Se pone de relieve la ausencia de marcada división en la calidad de los productos obtenidos por el uso de estos solventes.

Se discute la importancia de la naturaleza del aceite bruto y la determinación del grado adecuado de refinación y las dificultades que eso implica, que están en correlativa función con el adelanto de las pruebas de laboratorio. Se ilustra también sobre la utilidad del control de las propiedades físicas.

Se ponen de manifiesto los motivos por los que la refinación por solvente aventaja a otros y en especial con respecto al

tratamiento con ácido sulfúrico.

En este artículo se tratan, el método del removedor de asfalto con hidrocarburos gaseosos licuados, comparado con otros y la relación de solubilidad del propano, aceite y asfalto.

La cristalización de la parafina y su efecto en el punto de escurrimiento y de enturbiamiento se discuten brevemente.

Se incluye un diagrama de desasfaltización con el procedimiento del propano.

Refinación selectiva de aceites minerales por el proceso de S.N.P. H Pöll (15)

La refinación de aceites lubricantes se realiza ahora preferiblemente por solubilización selectiva de cierto grupo de hidrocarburos en solventes adecuados. El proceso S N P puede producir (de petróleo crudo austríaco) aceites para turbinas, aceites blancos, aceites para automóviles y aviones y aceites para cilindros libres de asfalto. Una instalación de este tipo permite la producción de una, dos o más extracciones en proceso continuo.

Los solventes usados no son corrosivos y la maquinaria puede ser de hierro. Todos los solventes tienen una densidad de alrededor 1, por ejemplo: furfurel, clorox, nitrobenzene, fenol, cresol y anilina que son todos recuperables.

En el artículo se da la serie completa de diagramas del proceso.

Relaciones entre las cantidades de ácido sulfúrico usado y las propiedades del lubricante del petróleo refinado (17)

- (I) Refinación ácida de aceites lubricantes.
- (II) Influencia de la cantidad de ácido sulfúrico usado en las propiedades generales del aceite refinado.
- (III) Grado de refinación y estabilidad.
- (IV) Peso molecular medio y fórmula general del aceite refinado y distribución del azufre, nitrógeno y oxígeno.

Para los ensayos se usa aceite bruto japonés.

Se investigan la acción refinadora del ácido sulfúrico

y varias propiedades del aceite refinado.

Se estudia la relación entre el grado de refinación y la estabilidad.

Se determina el peso molecular medio y el análisis elemental del aceite refinado, del asfalto ácido y de la resina, de lo que se deduce la fórmula molecular media.

También se estudia la distribución de S, N y O, en el aceite refinado, asfalto ácido etc.

Planta continua de lubricantes (18)

La Phillips Petroleum Co's, es una nueva planta de aceites lubricantes de la ciudad de Kansas, trabaja de la manera siguiente: El petróleo crudo es destilado al vacío para separar las fracciones más livianas que luego son redestiladas a presión reducida.

Las fracciones de S.A.E. 30 y más pesadas se cargan para obtener fraccionamiento propánico y evitar el craquing y al mismo tiempo son desasfaltizadas. Este proceso da cuatro tipos de aceites lubricantes que se extraen con fenol, desparafinan con propano y tratan con arcillas.

Los distintos tipos se almacenan y mezclan en una simple, prolongada y continua operación automática a razón de 89,9 m³ por hora. Este proceso elástico da buenos rendimientos de lubricantes de color claro.

Primera planta de lubricantes en producción, de tratamiento exclusivo con solventes en Smith Bluff (Texas) (19), (20)

Se describen las siguientes nuevas ventajas: 1) Destilación en dos etapas del crudo en unidades de 2860 m³ de capacidad por día 2) Desasfaltización con propano y extracción con fenol con una capacidad de 410 y 460 - 900 m³ por día respectivamente y 3) Desparafinación con metil etil ketona-benceno y terminación con arcilla de una capacidad diaria de 380 a 670 m³.

Ácidos monocarboxílicos acíclicos en la extracción de hidrocarburos (21), (28)

Emulsionando un volumen de aceite lubricante destilado (1) y 3 volúmenes de furfural (II) bajo ciertas condiciones da una emulsión de aceite en furfural.

El tiempo de separación completa de las dos fases es más rápido cuando se agrega 0,001% de residuos de Ca y es aun más rápido con 0,05% de nftenato de calcio (III) La aplicación de este efecto a una extracción en tres etapas de (I) con 2,9 volúmenes de (II) en cada etapa (a 70° , 85° y 97° respectivamente) con 0,015% de III da alrededor de 9% de más rendimiento de refinado de calidad más alta que cuando (III) no está presente.

Refinando aceites lubricantes minerales (23)

El aceite se trata primero con un ácido mineral, luego de la separación del sludge ácido se neutraliza y finalmente se pone en contacto con bauxita.

La neutralización de los aceites se hace con ciertos compuestos de modo que los productos de reacción formados, cuando se regenera la bauxita se volatilizan por calentamiento a una temperatura de alrededor de los 900°C en atmósfera oxidante (ej: NH_3 o una base orgánica).

Pongamos por caso un lubricante para máquinas obtenido destilando un aceite venezolano bruto (viscosidad $\text{E}_{50} = 5,1$ y color Unión mayor de 8) se trató con 3% de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ conc. Después de separar el "sludge" ácido el aceite fué neutralizado con 1% en peso de NH_3 gaseoso y luego filtrado a través de bauxita fresca a 50°C , el color del filtrado fué de 3 en la escala Unión. De 385 Kgs. de aceite se obtuvieron 300 Kgs. de filtrado de buenas características.

La bauxita fué luego regenerada por ataque con una mezcla de aire y humo a través de la bauxita a una temperatura superior a los 650°C . Después de este tratamiento, puede ser usada y regenerada nuevamente muchas veces.

Extracción hidrocarbónica (24)

Se describen el proceso y los aparatos, para la separación de aceite lubricante de asfalto, de fracción resínica y de fracción de aceite, de viscosidad decreciente por precipitación de estas de una solución en propano de lubricante bruto a temperaturas progresivamente superiores.

Para el asfalto contenido en el aceite se mezclan con

propano, y la mezcla se inyecta a la parte baja de una columna de extracción. El asfalto precipita y fluye hacia abajo a través de una sección rellena de la torre. El propano sobrante sale por arriba a través de la sección con relleno para eliminar del asfalto los compuestos solubles del aceite. En una sección superior de esta torre la solución del aceite en propano pasa por una zona de calentamiento en la que toma una temperatura superior y en la que precipita la materia resinosa. Este material precipitado pasa hacia abajo por la segunda sección con relleno y es lavado con el propano adicional de la parte superior. Las resinas se sacan como un producto secundario. La solución de aceite en propano de la que se sacó la resina pasa por una segunda zona de calentamiento donde se incrementa la temperatura de la solución para que precipite una fracción de aceite de viscosidad alta.

El aceite y la solución de propano de la que se ha separado el aceite de viscosidad elevada están sujetos a una sucesión de etapas por las que sufre un fraccionamiento adicional o se pasa a una etapa de recuperación del solvente (propano). Una vez recuperado este de las fracciones de aceite, estos se encuentran en condiciones de recibir el tratamiento subsiguiente deseado.

Refinando aceites lubricantes (25)

Se describe un proceso para producir aceites lubricantes teniendo un valor de neutralización menor de 1 mg HOK per gramo de aceite y conteniendo un valor de neutralización mayor de 1 mgr de HOK/lgr de ácidos orgánicos.

Se usó para los ensayos petróleo Coast. Tomando la fracción de aceites lubricantes pero de modo que no haya sido adicionada de ninguna sustancia alcalina, se destila al vacío para producir todo tipo de aceites lubricantes.

El destilado correspondiente a una densidad A.P.I. de 21,4° se extrajo con fenol a 73,8°C conteniendo 4% de agua en volumen. El rendimiento de aceite refinado fué de 63% en volumen y tiene una viscosidad a 37,77°C de 525 seg. a 38,8°C de 59,4 seg. y un índice de viscosidad de 68.

La carga del aceite para la etapa de extracción tenía un factor de neutralización de 1,4 mg. de HOK/lgr. mientras que el va-

lor del producto refinado fué de 0,08. Una carga similar de aceite fué mezclada con 0,018 Kgr. de Na OH por 159Lt de aceite y la mezcla destilada al vacío.

Una fracción de 21,4° A.P.I. de densidad se extrae con agua-fenol mezclados como se describió arriba.

La carga de aceite para la etapa de extracción tenía un valor de neutralización de 0,7 mgr de HOK/lgr. y el aceite refinado 0,08. Teniendo el mismo valor de neutralización el rendimiento de aceite refinado fué de 68% que contrasta con 63% que se obtiene cuando la carga para la etapa de extracción posee un valor de neutralización de 1.4 mgr. de HOK/lgr de aceite.

Temperatura óptima en la extracción selectiva por solvente (26), (27)

Las relaciones sugeridas por Kalichersky para estimar los rendimientos y las propiedades de productos de la refinación por solvente de aceites lubricantes se extienden hasta incluir el gradiente de temperatura usado para incrementar la eficiencia de las torres de extracción a contracorriente. Este gradiente tiene un óptimo que depende de la cantidad de solvente y aceite usados y en el número de etapas de extracción, e igualmente de otras condiciones.

Para una torre de eficiencia fijada, la utilización máxima de solvente para obtener el rendimiento más alto, requiere el mantenimiento de una temperatura de óptima refinación y una máxima eliminación del extracto, que esta dada respectivamente por: $T_2 = - (r \times l) / S$ y $T_1 = - w/x$ donde r y s son constantes determinadas experimentalmente.

Nuevas unidades de producción de lubricantes en la refinería de la Compañía Española de Petróleos de Tenerife (30)

Se muestra en un simple gráfico esquematizado desde la operación con petróleo crudo hasta los lubricantes terminados.

Primero hacen una destilación atmosférica para separar las fracciones de bajo punto de ebullición, luego destilan al vacío gas oil pesado, obteniendo tres cortes de lubricantes, así como también un residuo (1).

El residuo (I) se desasfaltiza con propano para dar lubricante extra-pesado (II).

Todo corte de lubricante se extrae con furfural y desparafina con una mezcla de $\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{C}_2 \text{H}_5$ con $\text{C}_6 \text{H}_6$ y tolueno y se trata con arcilla. Un diagrama de la destilación y de cada tratamiento del lubricante aclara lo realizado, así como una fotografía del color de (I) (viscosidad 520 S.S.U. a 100° y 10,3% carbón Conradson), II, II después del tratamiento con furfural, (III), y III después de la desparafinación y tratamiento con arcilla.

Refinación selectiva de residuos de petróleo con furfural y cresol. (31)

Tratamiento del residuo (0,927 de densidad 109,2 centímetros de viscosidad a 50° , - 21° , punto de escurrimiento, 11,28% de asfalto duro) con 300% de furfural o cresol conteniendo 10% de agua, da casi idénticos resultados con respecto al rendimiento y las propiedades del refinado.

Con el cresol conteniendo 5% de agua, se obtiene menos refinado pero de calidad más alta.

Un tratamiento adicional del refinado con 1,5 - 3% de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ y terminado con 3% de arcilla decolorante y 1% de soda mejora la resistencia a la oxidación pero no el índice de viscosidad.

Se pueden estudiar distintos métodos, solventes e instalaciones en la extracción por solvente consultando los: (32), (33), (34), (35), (37), (38), (43), (44), (48), (50), (52), (56), (60), (61), (63), (66), (67), (71), (72).

Tratamiento de destilados lubricantes (36)

Se da una descripción de un diseño mejorado para el tratamiento de aceites lubricantes destilados.

El mismo consiste en calentamiento del aceite, deshidratación y descreación, una serie de tratamientos ácidos en los que se pone especial atención - la eliminación del SO_2 , los compuestos sulfonados y - el sludge disperso. Le sigue neutralización y lavado con agua. Se incluye en el proceso la provisión de una atmósfera inerte.

Tratamiento de aceites lubricantes (39)

La refinación de lubricantes en relación de 1: 5 a 5:1 con una mezcla de HF anhidro con SO_2 conteniendo de este último de 25% a 75% en peso bajo presión para mantener la mezcla al estado líquido. El rango de temperatura es de $- 20^{\circ}C$ a $50^{\circ}C$ y el período de 30 a 300 minutos. El aumento de peso específico A.P.I. es de 0,3 - 0,6 puntos y el índice de viscosidad 0,3 - 4,1 unidades.

Refinando aceites lubricantes (40) (42)

Fraciones de aceites residuales conteniendo gran cantidad de asfalto, y no tratables de una manera práctica por $SO_4 H_2$ solo, se refinan por agregados como mínimo de 10 volúmenes de HF.

La temperatura y la presión se mantienen de modo que el HF se mantenga en estado líquido en la masa en agitación.

Se separa el sludge que contiene el asfalto y otros materiales no deseables.

El rendimiento total de lubricante es mayor que con otros métodos de tratamiento.

Refinación de aceites lubricantes con ácido fluorosulfónico (41)

La refinación de un aceite lubricante se hace poniéndole en contacto con HSO_3F en una relación de 0,5:1 a 2:1 en presencia de hidrocarburos de bajo punto de ebullición, por ej: isopentano, durante 15 a 120 minutos a 10° a $60^{\circ}C$. En el ejemplo el índice de viscosidad se incrementa de 85 a 100 y el peso específico A.P.I. de 24,4 a 30,0 con una proporción en volumen de aceite a ácido a isopentano de 1:1:1 a temperatura ambiente y durante una hora.

Refinando aceites minerales Bruno K. Engel y Frederik T.E. Palmquist (45)

Se da un método de adición y separación de sulfúrico en forma continua para el tratamiento de aceites minerales. Se realiza de tal manera que los costos de neutralización y pérdidas son menores que con los tratamientos anteriores.

El aceite y el ácido se introducen continuamente dentro

de un agitador y después de un período de tratamiento de 2 a 5 minutos la mezcla se descarga a una centrifuga donde se obtienen dos fracciones.

El producto es un aceite prerrefinado conteniendo disuelto ácido sin reaccionar, mientras que la otra fracción contiene los productos más inestables del aceite con el $\text{SO}_4 \text{H}_2$.

El refinado se mantiene luego en un tanque de reacción de 1 a 10 horas durante las que se introduce aire, seguido de centrifugación, separación del sludge lavado y neutralización con cal, no se necesita tratamiento con tierra.

Aceites lubricantes (46)

Aceites lubricantes o sus residuos se tratan con $\text{SO}_4 \text{H}_2$ y luego un equivalente con ligero exceso de Na OH .

Se pasa vapor en vacío a 600 - 700 mm. de Hg. a 75 - 85°C y completa neutralización del aceite, la capa de aceite separada en la decantación se trata con arcilla ácida.

Refinación y separación de aceites de hidrocarburos (47)

El tratamiento consiste en poner en contacto BF_3 y fluoruro de alquilo primario teniendo como mínimo 2 átomos de carbono por mol o bien fluoruro de alquilo secundario en presencia de una mezcla de hidrocarburos y no hidrocarburos.

Como condición de catálisis se establece para que sea efectiva sacar en una primer etapa los no hidrocarburos y luego todos o bien la proporción de aromáticos deseada.

Las ventajas son: a) ambos componentes del catalizador son solubles en los hidrocarburos del petróleo, esto elimina la necesidad de una agitación vigorosa, b) que el fluoruro de alquilo se convierte en la parafina correspondiente y c) que la reacción es prácticamente instantánea.

Por ejemplo un aceite para transformadores preparado con un petróleo del este de Texas tratando 100 partes en peso de una fracción que tiene punto de ebullición 134,4 - 257,2°C a 10 mm. de Hg. de presión, viscosidad 59 segundos S.U. a 37,77°C con 1,3 partes

de fluoruro de butilo terciario y 5,7 partes de BF_3 a 25° y 9,2 Hgr./ cm^2 , durante 40 minutos, filtración de aceite, pasaje de NH_3 a través de la solución y refiltración.

El contenido de S se reduce de 0,17 a 0,03%, el contenido de aromáticos de 13 a 14%, el valor de oxidación Sligh de 39,5 a 1,5.

Para otras fracciones la selectividad del proceso para remover los no hidrocarburos a los compuestos aromáticos, se controla por la cantidad de fluoruro orgánico usado en combinación con BF_3 . Mezclando los dos reactivos antes del tratamiento destruyen su efectividad.

Las olefinas tienen que estar ausentes (1%) en la carga de hidrocarburos. En la patente U.S. 2.639.261 se separan los aromáticos de los no aromáticos de las fracciones de petróleo por control de la cantidad de fluoruro orgánico usado. En la patente U.S. 2.639.262 se usa un fluoruro de alquilo terciario.

Por el proceso descrito se preparan: aceites para transformadores, aceites para cables y aceites lubricantes en general.

Refinación de aceite (49), (57), (65), (68)

Por el presente procedimiento los hidrocarburos líquidos como son los aceites lubricantes, se refinan poniéndolos en contacto con un agente absorbente, preferiblemente arcilla y se agitan en un aparato que se describe en el artículo citado. El procedimiento es continuo.

Aceites refinados de residuos de alquilación (51)

Un aceite sintético conveniente para ser usado como lubricante de baja temperatura o bien para transformadores de baja aislación, se obtiene por destilación bajo presión reducida del residuo que queda después de sacar la fracción alquilada de punto de ebullición menor que 150°C con una mezcla de isobutano y butano. El residuo normalmente corresponde a un 5 - 10% en volumen del total de alquilado.

Los aceites tienen una viscosidad de unos 44 seg. Redwood I a 60°C con bajo contenido de S, buena propiedad de fluidez a baja temperatura, y buena resistencia a la oxidación. Su punto de ebullición a 760 mm. de Hg. es de 290 - 357°C.

Recuperación de ácido nafténico y aceite al mismo tiempo, de la solución de soda, después de lavar con ella un aceite lubricante (53)

La solución usada para lavar un lubricante se ajusta para que contenga 60 - 70% de agua y un pH de 7 - 10.

Se calienta en recipiente cerrado, sola o con alcohol monohidratado a 170°C y a una presión de 10 Kgr./cm².

Cuando se libera la presión, la mezcla se separa en una capa baja conteniendo ácido nafténico y agua.

Refinando aceites de hidrocarburos (55)

La remoción de azufre e hidrocarburos aromáticos del petróleo se efectúa por una combinación de tratamiento para aumentar la separación de fracciones de aceite refinado de bajo contenido en S, aromáticos, hidrocarburos aromáticos libres de S, y compuestos orgánicos de S.

El proceso combinado consiste, de una primer extracción de 5 minutos de compuestos de S, con un promotor líquido y SO₂, por la reacción de Friedel - Crafts (ej: Cl Al y F₃ B) a una temperatura de entre 0° y - 40°C.

Una mezcla de 25% en volumen de SO₂ (depende de la materia prima) y 1 a 3 gramos mol de promotor por gramo átomo de S presente en el aceite usado. Una segunda extracción con suficiente SO₂ líquido (sin promotor) para formar un sistema de dos fases, saca los hidrocarburos aromáticos y separa aceite con bajo contenido de hidrocarburos aromáticos refinados y bajo contenido de azufre.

El proceso da un producto terminado decolorado y desodorizado. Las extracciones de depuración o de desulfuración como se mencionó antes se describen con mayor detalle en pat. U.S. 2.671.047.

Refinando lubricantes nafténicos Geo. W. Reese y John L. Larkin (58)

Un petróleo crudo nafténico o un crudo fraccionado se trata con NH_3 e Na OH antes de la destilación al vacío para dar fracciones de lubricante de una estabilidad mejorada del color y de calidad superior.

Un crudo de topping (fraccionado) de Coast con un punto de ebullición A.S.T.M. de 287.7°C se sopló con NH_3 durante 15 minutos a temperatura ambiente para dar un contenido en NH_3 de 0,11 Egr. por 159 lts. de aceite. Se agrega luego solución de Na OH de 38°Bé en una cantidad equivalente a 0,57 Egr. de Na OH para 159 lts.

La mezcla resultante se destila al vacío para obtener cortes de aceite de calidad verdosa, apariencia brillante y estabilidad del color mejorada respecto de la oxidación.

Refinación de aceites lubricantes (59)

De acuerdo con este procedimiento se usa una solución al 50% de $(\text{SO}_4)_3 \text{Al}_2$ en agua para remover por polimerización los compuestos olefínicos y otros igualmente activos contenidos en los aceites lubricantes.

La proporción de $(\text{SO}_4)_3 \text{Al}_2$ a aceite es preferible que esté debajo del 10% y evita el uso de ácido sulfúrico concentrado para refinar.

Una vez que el aceite se ha extraído con $(\text{SO}_4)_3 \text{Al}_2$ se refina con SO_2 líquido para disminuir la cantidad de aromáticos del mismo.

El aceite tiene la propiedad de disolver ciertos compuestos que en otra ocasión formarían depósitos durante su uso.

Refinación de aceites de petróleo (62)

De acuerdo al procedimiento un destilado de Arkill fué agitado durante 30 minutos con 10% en peso de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ de 98% y dejado decantar durante la noche.

Se purgó el sludge y 100 ml de la capa de aceite conteniendo

sludge suspendido fueron agitados durante 30 minutos a 60°C con 0,6 ml de solución al 20% de $\text{Cl}_3 \text{Fe}$ en etanol. El sludge se saca nuevamente y el aceite se trata con 5% en peso de arcilla, para dar un producto con un número de ácido de 0,5.

Una muestra no tratada con $\text{Cl}_3 \text{Fe}$ tiene un número de ácido de 1,8. Otros cloruros metálicos en solventes orgánicos como: $\text{Cl}_3 \text{Fe}$ en Me O H , $\text{Cl}_3 \text{Fe}$ en $\text{Me}_2 \text{CO}$, $\text{Cl}_3 \text{Al}$ en Et OH ó Sn Cl_4 en Et OH dan igualmente buenos resultados.

Refinación de aceites de hidrocarburos con ácido fluorhídrico y tetrafluoruro de titanio (64)

Los compuestos aromáticos y los compuestos orgánicos del S son extraídos del aceite con HF conteniendo TiF_4 .

La cantidad de Ti F_4 necesario es de 0,1 a 25% en peso, dependiendo de la cantidad de compuesto aromático de la materia prima.

El tratamiento se basa en la formación de un complejo conteniendo 2 moles de $\text{F}_4 \text{Ti}$ y uno de HF por mol de compuesto aromático.

Durante la extracción puede haber isomerización, por lo que la misma se lleva preferentemente a 15,5° - 37,7° C durante 5 a 60 minutos.

Tratamiento ácido continuo de aceites de petróleo (69)

Los productos derivados del petróleo pesados, se tratan de acuerdo a este, con ácido, se desemsulfican si es necesario y se neutralizan mediante un lavado cáustico que tiene el inconveniente de formar emulsiones persistentes. Para obviar este inconveniente por este método, que se puede aplicar a toda fracción de más de 30 S.S.U. a 37,7° C y una vez eliminado el sludge ácido del aceite por centrifugación, se añade un jabón de ácido orgánico, como por ejemplo una goma de resina, que es la que previene la formación de emulsión después de la adición del cáustico.

Poniendo 0,6 Kgr. por cada 159 lt. de resina después de un tratamiento fuerte con ácido, a una carga que tiene una viscosidad de 2200 seg. S.U. a 37,7° C reduce el contenido de cenizas

del aceite lavado de 0,362 a 0,003% y baja el color y el contenido acuoso.

El aceite refinado se neutraliza con sódico y lava con vapor.

Refinando aceites de hidrocarburos con SO₂ (70)

Las bases nitrogenadas son removidas de los aceites destilados por extracción con SO₂ conteniendo alrededor de 2% de agua. El volumen de tratamiento y el contenido de agua se regulan para limitar la extracción de los constituyentes aromáticos y olefínicos.

La cantidad de SO₂ aconsejable es de 30a a 50% del peso del aceite.

Con los resúmenes que anteceden podemos tener una idea clara de los procesos de producción y refinación de aceites lubricantes estudiados y puestos en práctica en este último decenio. También se puede advertir que los procesos más en boga son los de extracción por solventes, pero comparando podemos llegar fácilmente a la conclusión de lo costoso y del cambio radical que significa para una refinería la adopción de un método tan moderno cuando su instalación está adaptada para el método de refinación con ácido sulfúrico por ejemplo.

Por lo que considerando este último caso se pretendió con el presente trabajo obviar algunos inconvenientes del tratamiento clásico de aceites lubricantes con ácido sulfúrico concentrado, para mejorar el rendimiento y dar productos que puedan competir en el comercio.

Antes de entrar en el tema y completando lo presentado, se da a continuación una síntesis de los principales trabajos realizados en lo referente a refinación con ácido sulfúrico en los 30 años anteriores al año 1947:

Extracción del asfalto coloidal (73)

El aceite de petróleo se trata con SO₄ H₂ conc. para flocular el asfalto coloidal sin formar derivados sulfonados.

El material precipitado se separa luego por filtración.

Indicación del grado de refinación y de aislamiento de un aceite lubricante por medio de la "Curva de absorción de ácido sulfúrico" (74)

Esto significa que hay una relación entre el estado del asfalto y la curva del número de acidez y la curva obtenida representando gráficamente cantidades de aceite absorbido respecto de la concentración de ácido.

Esta relación indica que la inestabilidad de un aceite a la oxidación y pérdida respecto al ácido son debidas a los constituyentes mismos del aceite. Una curva convexa de absorción indica refinación insuficiente y una curva cóncava sobre refinamiento. En el artículo se da con detalle el método usado para obtener los datos.

Comparación del efecto del ácido sulfúrico y de las tierras decolorantes, en la refinación de aceites lubricantes (75)

En el artículo se describen los experimentos y se dan las siguientes conclusiones:

1) El tratamiento con $\text{SO}_4 \text{H}_2$ no puede ser substituído totalmente por tierras decolorantes en la refinación de aceites de Baku.

2) El abanico de la substitución del ácido por la arcilla puede determinarse observando el efecto de la arcilla correspondiente a aquél producido por 1% de ácido.

3) Esta equivalencia es variable, está en relación directa al contenido de resina del aceite y del grado de decoloración deseado del producto a obtener y está en relación inversa a la intensidad del tratamiento ácido preliminar.

4) Bajando gradualmente el porcentaje de ácido usado en la refinación e incrementando gradualmente la cantidad de arcilla, teniendo en cuenta lo tratado en 3), se encuentran ciertos límites para la cantidad de ácido que puede reemplazarse por arcilla. Estos límites no son los mismos para aceites distintos y se determinan con la base de equivalencia.

5) La diferencia en los efectos decolorantes de arcillas activadas y naturales, análogamente a la equivalencia ácido-arcilla, está también en relación directa al contenido de resina del aceite y el grado requerido de decoloración, y está en relación inversa de la intensidad del tratamiento ácido preliminar.

6) En la refinación de aceites para obtener un bajo valor del color y particularmente de aceites de poco contenido de resinas, pueden usarse arcillas inferiores, por otra parte si se necesita un alto standard del color deben usarse arcillas activadas.

En el artículo se dan los experimentos preliminares de laboratorio para establecer el tipo adecuado de tratamiento.

Purificando aceites lubricantes pesados con ácido sulfúrico concentrado (76)

Una corriente de ácido que baja por gravedad de un recipiente cuyo nivel se mantiene constante, con flujo uniforme a través de un orificio no corrosible de medida fija se mezcla con una corriente fluida uniforme de aceite, la mezcla se agita en un recipiente cerrado del que se elimina el aire, es la base del proceso.

En una etapa subsiguiente el aceite se distribuye en grandes zonas de contacto para que la mezcla se haga íntimamente. El aceite se separa del sludge formado por centrifugación.

En el artículo se describe el aparato.

Tratamiento continuo con ácido sulfúrico de aceites lubricantes, en ausencia de aire (77) (78)

El aceite se diluye primero en gasolina de punto de ebullición 225° C libre de aromáticos y de compuestos no saturados y luego se trata con $SO_4 H_2$ en ausencia de aire.

Refinando derivados del petróleo (79)

La sustancia a refinar por ejemplo aceite lubricante, se trata con ácido sulfúrico concentrado. El ácido es luego neutralizado por una sal anhidra que forma un sulfato insoluble. La neutralización se realiza a 80 - 100° C con una sal que forma CO_2 en contacto

con el ácido por ejemplo carbonato alcalino o de plomo. Finalmente el lubricante se filtra a través de arcilla decolorante que también retiene el sulfato precipitado. Por el uso de una sal anhidra la formación de agua por efecto de la neutralización es despreciable.

Refinación ácida de aceites de hidrocarburos, viscosos, como por ejemplo destilados lubricantes (80)

Refinación con producción de un sludge ácido de fácil bombeo es la que se obtiene al tratar un aceite con ácido sulfúrico en presencia de pequeña cantidad de S elemental ($\text{deO},1$ a 1%) finamente dividido, luego el sludge resultante se decanta y separa

La patente U.S. 2.286.344 describe la producción de aceite mineral blanco por tratamiento con ácido sulfúrico fumante, que se aplica en un tratamiento sucesivo de adición de ácido, agitación y separación del sludge ácido en forma repetida.

Separación de aceite del sludge y recuperación de ácido, en la refinación de aceites de petróleo con ácido sulfúrico (81)

Un aceite viscoso se trata con $\text{SO}_4 \text{H}_2$ conc. a una temperatura de alrededor los $37,7^\circ \text{C}$. La mezcla se agita durante 10 a 35 minutos, al rato se agrega lenta y uniformemente agua en cantidad del 5 al 10% en volumen del sludge formado, la mezcla se deja decantar, el sludge se separa del aceite tratado, se agrega agua 10 a 20% para separar el sludge. La mezcla se mantiene a $107,2 - 121,1^\circ \text{C}$, el $\text{SO}_4 \text{H}_2$, el asfalto y el aceite se separan.

Refinando aceites lubricantes de petróleo (82)

Se describe la distribución del aparato y un proceso que consiste en pasaje del aceite a refinar por una serie de zonas de contacto. Por la última zona se introduce $\text{SO}_4 \text{H}_2$ conc. y por la primera gas conteniendo olefinas. Al mezclarse dan sulfato de alquilo y $\text{SO}_4 \text{H}_2$ y la mezcla así resultante se pasa a contracorriente del aceite del que extraen los constituyentes no parafínicos.

El aceite extraído sale por la última zona y el

extracto de sulfato de alquilo por la primera zona de la serie.

Refinando aceites minerales (83)

Un aceite pesado destilado o redestilado se trata de acuerdo al proceso, con alrededor 4% de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ conc. y después de decantar se neutraliza con NH_3 . El aceite se trata con arcilla decolorante.

La arcilla decolorante usada se reactiva por tratamiento primero con bencina, luego con una mescol de bencina-alcohol y finalmente con agua. La arcilla reactivada se usa para otro tratamiento de aceite.

Con lo que antecede tenemos una impresión adecuada de lo realizado, por lo que podemos entrar a tratar el objeto del trabajo.

DISCUSION Y PARTE EXPERIMENTAL.

Teniendo en cuenta que las etapas seguidas en la refinación de un aceite por el método del ácido, son las siguientes: tratamiento con ácido sulfúrico, generalmente en dos etapas, decantación del "sludge" ácido formado, tratamiento con alcali para neutralizar el resto de acides remanente en el aceite, decantación de los jabones formados y tratamiento decolorativo con arcillas debemos establecer un distingio neto en el tratamiento según se trate de un aceite liviano (hasta 100 seg. Saybolt Universal a $37,7^\circ \text{C}$) medio o pesado y según la exigencia en lo que a acidez del producto final se refiere así como de otras características como por ejemplo el color.

El proceso antes delineado se puede aplicar en el caso de los llamados aceites livianos y una vez cumplida la etapa de refinación con ácido que en una proporción adecuada dependiente del producto final que se desee obtener, con un tratamiento con soda sea de 30°Bé aprox. o diluida de 5°Bé aprox. Siendo con esta última más ventajoso para este caso y agregada en exceso para obtener una total neutralización al agitar ambas fases por un tiempo determinado a temperatura ambiente o algo superior. Luego se deja decantar el tiempo suficiente la emulsión formada para que precipiten los jabones y una

vez eliminados estos se procede a lavar el aceite con agua hasta que la misma de decantación no registre reacción alcalina, una vez bien separado el aceite se trata con tierra a unos 60°C y se filtra por filtro prensa. Obtenemos de esta manera un producto de muy baja acidez o neutro.

Para el tratamiento de aceites medios y pesados luego de refinar con ácido en una proporción superior y que no sólo depende de la viscosidad de la fracción sino de la calidad del producto final que se desea, se sigue con soda que en este caso debe ser concentrada de 30° Bé aprox. lo que tiene importancia para el tratamiento ulterior. Por otra parte en este caso se debe poner una cantidad tal de soda que neutralice como máximo un 80 ó 90% de la acidez remanente del aceite. En ningún caso la neutralización debe ser total pues en caso de hacerla en la etapa subsiguiente de estos aceites una vez decantadas las gomas formadas el producto se deteriora.

Se termina en caldera donde se le dan las características finales de viscosidad, punto de inflamación y color por tratamiento con tierras activadas a temperaturas bastante elevadas, es en estas circunstancias que un aceite que se neutraliza totalmente sufre craquing obteniéndose un aceite de mal olor, color marrón oscuro y bajo punto de inflamación.

Llegamos pues a la conclusión que los problemas que se originan por este procedimiento son varios:

- 1) Ataque de las instalaciones de la caldera por parte de la acidez residual que no es constante pues depende del sludge en suspensión en el aceite, del tiempo de agitación con la soda y del operador.
- 2) La obtención de un aceite de mejor calidad esta vinculada a un mínimo en el uso de soda.
- 3) El agua intorucida con la soda produce en el tratamiento en caldera espumas que pueden producir el vuelco de la misma y pérdidas en forma de emulsión en el caso de tratamiento de aceites livianos en los agitadores.
- 4) El tiempo de demora para el logro de una decantación más

completa y por lo tanto menor consumo de soda o bien menor pérdida por emulsión en el otro caso encarece la mano de obra.

Es decir los principales inconvenientes surgen en este tratamiento por el uso de soda y la introducción de humedad con ella, o bien en los lavados.

En el presente trabajo se realiza un estudio con el objeto de reemplazar la soda por otro producto que permita obviar estos inconvenientes y eliminar la acidez remanente en el aceite.

El aceite bruto a refinar usado durante estos ensayos proviene de un petróleo crudo de base nafténica.

Ya con el conocimiento de los inconvenientes producidos por el uso de soda debemos tener en cuenta que el carbonato de sodio, o bien el óxido de calcio, como medios neutralizantes de la acidez remanente provocan igualmente aunque en escala mucho menor que la soda una acción química sobre el sludge en suspensión en el aceite, que provoca la solubilización de sulfenatos en el mismo y deterioran sus características finales.

Se pensó en un producto capaz de descomponer el ácido sulfúrico sin tener acción sobre el aceite, pudiéndose encontrar en esta categoría, los cloruros, los que darían por doble descomposición, cloruro de hidrógeno, que al no disolverse en el medio se desprende, por lo que para ayudar a esta operación el aceite es soplado con aire a temperaturas por debajo de 100°C para facilitar aun más esta operación, pero teniendo mucho cuidado ya que el aire insuflado provocaría la oxidación del mismo y hay que regular esta con las características del aceite a tratar pero en general se trabaja a bajas temperaturas.

La otra parte de la reacción consiste en la producción de otra sal de acción igualmente neutra que precipita con el sludge.

Se transcriben a continuación los desarrollos y conclusiones parciales de varias experiencias que ilustran en forma más clara sobre la magnitud y ventajas del proceso aquí desarrollado, como así su secuencia.

1er. Ensayo. Refinación de un destilado bruto liviano.

Visc. a 37,7°C = 100,8 (S.S.U.). (Segundos, Saybolt. Universal)

Volumen = 800 cc.

Se refinó con ácido sulfúrico en dos veces de 3% (pese por volumen) en cada una de ellas. Después de decantar el sludge proveniente del 2° tratamiento durante 24 horas y luego de separado este, se le agregó cloruro de bario para descomponer la acidez residual, en lugar de la clásica neutralización con soda, teniendo en cuenta la siguiente reacción:



La presencia de ClH gaseoso se comprobó por la formación de los vapores blancos característicos de Cl NH₄ en presencia de amoníaco.

Acidez del aceite después de la segunda decantación y antes del tratamiento con Cl ₂ Ba:	en Gr. SO ₃ /100gr. = 0,25
	en mg. HOK/lg. = 3,5

Teniendo en cuenta la ecuación de reacción y el valor de la acidez hallado, sabiendo que la pérdida por refinación de un aceite de estas características es de un 20% aproximadamente la cantidad de Cl₂ Ba necesaria es de 4,2 gr. para 640 g. de aceite. Como una mayor cantidad al producir mejor contacto elimina más fácilmente la acidez se puso 10 gr. bien pulverizados y se le mantuvo en agitación durante 2 horas por inyección con aire a una temperatura que llegó a los 80°C. Controlando la eliminación del cloruro de hidrogeno con papel de tornasol húmedo, manteniéndose la agitación hasta que el mismo registraba debil reacción positiva.

Acidez después de agitación con aire	mg. HOK/lg = 0,72
	gr. SO ₃ /100 = 0,051

Con lo que se eliminó el 79,6% de la acidez.

El aceite sin filtrar se sometió luego a tratamiento con tierra activada en proporción del 2% con agitación manual y sin inyección de vapor que favorecía la obtención de un producto mejor.

Para observar la acción de la temperatura en las condiciones antedichas cuando la misma hubo llegado a 150°C en el tratamiento

con arcilla activada se filtró una parte a) luego de mantener a la temperatura mencionada durante media hora calentándose el resto b) hasta 230°C en media hora más.

Color = 1½ (Escala Unión)
 Fracción a) Acides gr. SO₃/100 = 0,031
 mg. HOK/lg. = 0,43

Color = 2½ (E.U.)
 Fracción b) Acides gr. SO₃/100 = 0,018
 mg. HOK/lg. = 0,26

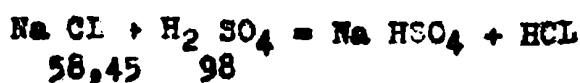
Observaciones: El tratamiento con cloruro de bario es efectivo, no se nota el cambio de color que tiende al marrón cuando se trata un aceite refinado con soda que demuestra su acción química, en cambio ésta por ser una sal neutra no reacciona pero sí coagula el sludge con lo que decanta mejor.

En lo que se refiere al ensayo se nota entre la fracción a) y la b) que con el aumento de temperatura mejora el valor de acidez, se deteriora en cambio un poco el color pero esto es aparente pues se trabajó a temperatura bastante elevada sin inyección de vapor.

Ensayo 2°. Refinación de un destilado bruto de 200 S.S.U.
a 37.7 °C

Se lo trató con 6% (peso por volumen) de ácido sulfúrico en dos veces de 3% a/u.

Este ensayo se distingue del anterior además de la viscosidad del destilado bruto en que se usó cloruro de sodio en lugar de cloruro de bario, con la idea que el primero además de ser más barato es de peso molecular menor, lo que tiene no solo la ventaja fácilmente deducible de la ecuación estequiométrica sino que se puede mantener mejor en suspensión en el aceite, además no debemos olvidar su propiedad como coagulante.



Luego: si 58.45 gr. Cl Na 98 gr. SO₄ H₂ 80 gr. SO₃
 f 1 gr. SO₃

Factor por gramo $SO_3 = f = \frac{58,45}{80}$ gr. de Cl Na. = 0,73

En este ensayo se siguieron los siguientes pasos:

- 1) Después de dar el 2° ácido se dejó decantar durante 48 horas.
- 2) Se agregó Cl Na bien pulverizado en exceso.
- 3) Se calentó hasta $80^\circ C$ manteniéndose a esta temperatura durante $1\frac{1}{2}$ horas agitando frecuentemente.
- 4) Se sopló con aire a la temperatura antes mencionada durante $1\frac{1}{2}$ horas.
- 5) El aceite así resultante se dividió en dos partes:
 - a) se filtró y trató con 2% de tierra.
 - b) no se filtró dejando el resto de sal y se le puso 2% de tierra activada.

	gr. $SO_3/100$ gr. = 0,037
Acidez antes de tratar con tierra	mg. HOK/lgr. = 0,52

Fración a)

Se puso 2% de tierra e inyectó vapor durante dos horas (se mantuvo $1^h 10^m$ a $230^\circ C$)

Color = ligeramente superior a 2 (escala Unión)

Visc. a $100^\circ F = 295,2''$ (S.S.U.)

Acidez	gr. $SO_3/100 = 0,015$
	mg. HOK/lgr. = 0,21

Fración b)

Se inyectó vapor durante $1^h 20^m$ luego de poner la tierra manteniendo la temperatura entre $150^\circ C - 160^\circ C$. Se separó una fracción b_1) después de cortar el vapor y el resto b_2) se siguió calentando hasta llegar a $250 - 260^\circ C$ manteniéndola en esta durante 15 minutos.

Frac. b_1)	Color = ligeramente menor de 2. (E.U.)
	Visc. a $100^\circ F = 233''$ S.S.U.

Acidez	gr. $SO_3/100 = 0,014$
	mg. HOK/lgr = 0,2

Color = $2\frac{1}{2}$ (E.U.)
Frac. b₂) Visc. a 100°F = 233,1"
Acidez gr. SO₃/100 = 0,01
mg. HOK/lg = 0,15

Observaciones: El tratamiento con cloruro de sodio es efectivo, además caben las observaciones del ensayo 1°)

Teniendo en cuenta el tiempo de inyección de vapor y la temperatura, se llega a la conclusión comparando las fracción a) y b₁) que es más adecuado el tratamiento dejando en el aceite la cantidad residual de CL Na en suspensión en el aceite que eliminándolo por filtración.

Se observa además, en re las fracciones b₁) y b₂) el deterioro producido en el aceite en el color, debido al aumento de la temperatura y la eliminación de la inyección de vapor, así como también una disminución en el valor de la acidez.

Ensayo 3°. Refinación de una fracción pesada de destilado bruto obtenida por vacío.

Se trató con 12% de ácido dado de una sola vez.

Volumen = 800 cc.

Visc. a 37,7°C del destilado bruto = 1700" (S.S.U.)

Acidez después de decantar 24 hs. gr. SO₃/100 = 0,315
el sludge en mg. HOK/lg = 4,4

Teniendo en cuenta que la pérdida por refinación de un aceite de esta viscosidad es de un 30% aproximadamente la cantidad teórica de CL Na sería:

$800\text{gr} \times 30\% = 240 \text{ gr.}$

$800 - 240 = 560 \text{ gr.}$ que le corresponden 1,8 gr. de SO₃

$1,8 \text{ gr. de SO}_3 \times \text{factor } 0,73 = 1,3 \text{ gr. de CL Na.}$

Cantidad de CL Na que se puso = 7,8 gr. (es decir 6 veces más)

Se sopló con aire a 80 - 100°C

Acidez después de soplar- gr. SO₃/100 = 0,051
do. mg. HOK/lg = 0,717

Vale decir que se eliminó el 83,8% de la acidez. Es ilustrativo comparar con este último dato de acidez el obtenido de una muestra proveniente de una planta que usa el proceso de neutralización parcial con soda concentrada y de un aceite refinado pesado:

Acidez aceite reducido refinado	
neutralizado parcialmente con	gr. SO ₃ /100 = 0,149
soda concentrada.	mg. HOK/lg = 2,088

Este resultado es variable según varios factores y vemos que es 3 veces mayor que el anterior lo que explica la corrosión que se produce en las instalaciones.

Continuando con el tratamiento, al aceite soplado se le puso 6% de tierra extranjera y se le inyectó vapor durante 2 horas (1 hora de 150°C a 260°C y 1 hora de 260 a 280°C).

Las características del aceite obtenido fueron las siguientes:

Visc. a 37,7°C	= 1236,6" (S.S.U.)
Color	= 3 1/4 (Escala Unión)
Acidez	gr SO ₃ /100 = 0,001
	mg HOK/lg. = 0,014

Observaciones: El tratamiento también se aplica bien para destilados pesados y en caso de tratarse de obtenidos al vacío se puede disminuir la cantidad de ácido sulfúrico y tierra activada.

Ensayo 4°. Tratamientos con cloruro de sodio de una muestra de una partida de aceite pesado refinado con ácido sulfúrico en una planta de producción.

El aceite refinado después de dar el 2° ácido se decantó durante 12 horas purgándose luego el sludge.

Acidez después de decantación	gr SO ₃ /100 = 1,3
Visc. a 50°C = 18,9°E	mg. HOK/lg. = 18,2

Observación: El método de A.S.T.M. más moderno D 974 - 52T para la determinación de la acidez trabaja con una solución del aceite, es decir en fase homogénea y no heterogénea como el antiguo método de extracción de la acidez por una mezcla hidro-alcohólica, tiene el inconveniente que el indicador que se usa, la alfa naftol benzina no se lo encuentra fácilmente en el comercio. Ante los inconvenien-

tes que se presentan aumentados a medida que crece la viscosidad del aceite cuya acidez se desea determinar por el método viejo se disminuyeron los mismos diluyendo el aceite pesado con un 30% de aguarrás mineral verificando previamente su neutralidad.

Como se tomó 1000 gr. de aceite la cantidad teórica de Cl Na sería: $13\text{gr SO}_3 \times \text{factor} = 13 \times 0,73 = 9,5 \text{ gr.}$

Se puso en cambio 20gr. de Cl Na bien pulverizados, se calentó y mantuvo a 90 - 100°C y luego se sopló con aire a la misma temperatura.

Acidez después de sopla- gr. $\text{SO}_3/100 = 0,18$
do mg. HOK/lg. = 2,4

Se eliminó el 86,2% de la acidez, aunque se pudo haber bajado aun más de continuar el soplado.

Una fracción de este aceite es tr tada con 6% de tierra extranjera y se le inyectó vapor durante dos horas (55^m de 160°C a 260°C y 65^m de 260°C a 280°C).

El producto final quedó con las siguientes características:

Visc. a 37,7°C = 3240" (S.S.U.)

Color (Escala Unión) = 7½

Acidez gr. $\text{SO}_3/100 = 0,0018$
mg. HOK/lg. = 0,025

Observaciones: El resultado obtenido es muy bueno teniendo en cuenta lo elevado de la viscosidad, la baja acidez y que el color del producto entró en escala cuando normalmente por el tratamiento con soda para viscosidades finales muy inferiores y el resto del proceso y materia prima analogos, el color puede llegar a más de ocho.

Ensayo 5° Refinación aceite bruto liviano

Viscosidad a 37,7°C del aceite bruto = 81" (S.S.U.)

Se lo refinó con 3% de ácido (peso volumen) en una vez. Se lo decantó durante unas 20 horas.

Acidez después de purgar el sludge gr. $\text{SO}_3/100 = 0,122$
mg. HOK/lg. = 1,71

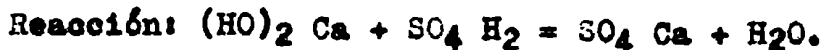
Para 900gr. de aceite la cantidad teórica de cloruro de sodio es: $9 \times 0,122 \times 0,73$ (factor) = 0,8 gr.

Se puso 1,6gr. bien divididos y se agitó con aire a 60°C

Acidez después de soplado	gr. SO ₃ /100 gr. = 0,055
	mg. HOK/lg. = 0,773

Se eliminó el 55% de la acidez.

Para obtener un menor valor de la acidez se hizo el siguiente ensayo: Sobre el aceite soplado con aire y en una parte a) se agitó con hidroxido de calcio y se dejó decantar bien y la otra fracción b) se trató con tierra e hidroxido de calcio simultaneamente.



74,07 (HO) ₂ Ca	_____	80 gr. SO ₃
x	_____	0,055 "

$x = 0,926 \times 0,055 = 0,051$ gr. de (HO)₂ Ca por cada 100 gr. de aceite

Fracción a) 300gr. de aceite se agitaron con 0,2gr. de (HO)₂ Ca bien fino y el producto que decanta bien se lo filtró. Determinada la acidez dió:

	gr. SO ₃ /100 = 0,0348
	mg. HOK/lg. = 0,487

Luego: $0,055 - 0,035 = 0,02$

Por el agregado de (HO)₂ Ca y agitación en frío se eliminó el: 0,02 100 = 36,3% de la acidez residual.
0,055

El aceite así obtenido se trató con 2% de tierra y se calentó con inyección de vapor durante 1^h 15^m (manteniendo 45^m a 200 - 210°C).

Característica final del producto obtenido:

Viscosidad a 37,7°C = 125,1" (S.S.U.)

Acidez	gr. SO ₃ /100 = 0,0115
	mg. HOK/lg. = 0,161

Color = ligeramente superior a 1

Total de acidez % residual eliminada:

Se eliminó el 32,5% de acidez residual.

El aceite así obtenido se dividió en tres fracciones:

- a) Se trató con tierra más Cl Na.
- b) Se trató con hidróxido de calcio
- c) Se trató con tierra más CO₃ Na₂.

Fracción a)

Se trató el aceite con 2% de tierra más 0,5% de Cl Na.

El aceite se calentó e inyectó vapor durante 1^h 15^m (manteniendo 35^m a 200° - 210°C).

Características de la fracción terminada:

Color = un poco más de 1½ (Esc. Unión)

Viscos. a 37,7°C = 132,3" (S.S.U.)

Acidez gr. SO₃/100 gr. = 0,032
 mg. HOK/lg. = 0,448

Se redujo la acidez residual respecto de (1) en 62,5%

Fracción b)

Hidróxido de calcio necesario, por 100 gr. = 0,926 x 0,085
= 0,079

Para 300 gr. y poniendo 5 veces lo calculado = 0,079 x 3 x 5 =
1,185 gr.

Esta cantidad se puso en el aceite y se agitó a temperatura ambiente decantando y filtrando luego.

Acidez gr. SO₃/100 = 0,066
 mg. HOK/lg. = 0,924

Se trató luego el aceite con 2% de tierra, se lo calentó e inyectó vapor durante 1 hora (manteniendo a 250°C durante 10 minutos)

Características:

Color = 1 ¾

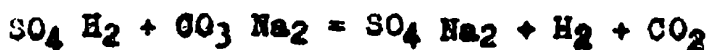
Visc. a 37,7°C = 154,8" (S.S.U.)

Acidez gr. SO₃/100 = 0,0248
 mg. HOK/lg. = 0,347

Referido a (1) se eliminó 70,8% de la acidez residual.

Fracción c)

Se trató con tierra activada más carbonato de sodio. Teniendo en cuenta:



$$80 \text{ gr. } SO_3 \quad \text{-----} \quad 106 \text{ } CO_3 Na_2$$

$$0,085 \quad \text{-----} \quad x = \frac{106}{80} \times 0,085 = 1,325 \times 0,085 =$$

0,113 gr. de $CO_3 Na_2$ por cada 100 gr. de aceite.

Para 300 gr. de aceite, poniendo 4 veces lo necesario $= 0,113 \times 3 \times 4 =$
 $= 1,356 \text{ gr. } CO_3 Na_2$

Se puso la cantidad calculada más 2% de tierra, la mezcla se calentó y agitó con vapor durante 1^h 15^m (manteniendo 1^h 5^m a 200 - 210°C).

Características del producto resultante:

Color = un poco menos de 2.

Visc. a 37,7°C = 133,2" (S.S.U.)

Acidos $\text{gr. } SO_3/100 = 0,0203$
 $\text{Mg. HOK/lg.} = 0,284$

Respecto de (1) se eliminó el 76,2% de la acidez residual.

Observaciones: Tal como ya se dijo el soplado de un aceite liviano a temperatura de 80°C es elevada.

Comparando las tres fracciones se observa la disminución de acidez de la a) a la c) y el aumento de color en el mismo sentido teniendo en la fracción c) un ligero tono marrón típico de los aceites tratados con soda pero en menor grado.

Ensayo 7° El presente ensayo tiene como objeto comprobar que no es necesario esperar la decantación del sludge para aplicar el tratamiento con cloruro de sodio sin que esto tenga perjuicio en el producto final obtenido, no es posible un tratamiento inmediato en el caso de usar soda concentrada ya que el perjuicio que ocasiona es proporcional a la cantidad de la misma necesaria.

Desde ya es más conveniente dejar decantar aun en el caso de uso de Cl Na para evitar el movimiento de grandes cantidades de sal y fuertes desprendimientos de ClH.

Visco. a 37,7°C del aceite bruto = 91" (S.S.U.)

Se refinó con 3% de ácido sulfúrico de una vez.

Se tomó la acidez sin decantación = 4,587gr $SO_3/100$ gr.

gr. de Cl Na/100 gr. = $4,587 \times 0,73 = 3,35$ gr.

Para 1000 gr. de aceite = $3,35 \text{ g.} \times 10 = 33,5$ gr.

Cantidad agregada al aceite = 100gr. (tres veces más de lo necesario, y bien pulverizado).

Luego se agitó con aire hasta desaparición casi total de los vapores de ClH . Se dejó decantar y se trató el aceite con 2% de tierra inyectando vapor durante 1^h 15^m (manteniendo a 200 - 210°C por 30 minutos).

Color del producto final = un poco más de 1 $\frac{1}{2}$ (Esc. Unión)

Ensayo 8° Comprobación del mayor rendimiento de una tierra activada con el cambio de proceso.

Como materia prima se tomó un destilado bruto de viscosidad a 37,7°C = 116" (S.S.U.)

Se refinó con 2% de ácido en una sola vez. Después de decantar 24 horas se tomó la acidez que resultó:

gr. $SO_3/100 = 0,173$ El aceite en estas condiciones se dividió en dos fracciones: a) Se neutralizó parcialmente con $HONa$ de 41,5° Bé (al 80%).
mg. $HOK/lg. = 2,42$ vidió en dos fracciones: a) Se neutralizó parcialmente con $HONa$ de 41,5° Bé (al 80%).

b) 1000gr. de aceite se trataron con Cl Na bien divididos y se sopló con aire a temperatura ambiente:

Cant. de $ClNa = 0,173 \times 0,73 \times 10 = 1,3$ gr. por 1000gr. de aceite

Cant. de $ClNa$ que se puso = $1,3 \times 4 = 5,2$ gr.

300 cc. de la fracción a) se trataron con 2% de una tierra nacional y se le inyectó vapor durante 50 minutos de los que se necesitó 40 minutos para llevar la temperatura de 145°C a 250°C y 10 minutos se la mantuvo a 250°C.

Por otra parte a 300 cc. de la fracción b) se le dió idéntico

tratamiento al expuesto en el párrafo anterior.

Características del aceite de la frac. a) terminado:

Color = 2 (Esc. Unión)

Visc. a 37,7°C = 159,3" (S.S.U.)

Características del aceite de la frac. b) terminado:

Color = 1½ (Esc. Unión)

Visc. a 37,7°C = 182,7" (S.S.U.)

Observaciones: Comparando los resultados se comprueba el mayor rendimiento de la tierra activada al cambiar de proceso.

Llama la atención dada la escurpulosa identidad que se ha mantenido en los dos tratamientos salvo la forma de eliminar la acidez, que la viscosidad del producto obtenido por el tratamiento con Cl Na es en 23,4" Seg. S.U. más viscoso que por el otro.

Ensayo 9° Comprobación del mayor rendimiento de una tierra activada con el cambio de proceso ensayada en un aceite muy viscoso.

Visc. a 50°C antes de refinar = 45,8°E

Volumen de muestra = 1500 cc.

Se refinó con un primer ácido de 5% a 60°C de temperatura y se dejó decantar el sludge durante 16 horas a una temperatura que oscilo alrededor de los 90°C. La separación de la pasta ácida fué muy buena.

Se dió un segundo ácido de 7% a 50°C dejándose decantar 24 horas a temperatura próxima a los 100°C.

Acidez después de la decantación	gr. SO ₂ /100 = 0,498 gr.
del segundo ácido	mg. NOX/Lg. = 6,97 gr.

El aceite así resultante se dividió en dos fracciones una a) en la que se neutralizó con soda de 32,5° Bé el 80% de la acidez residual, otra b) que se trató con cloruro de sodio molido finamente.

Cant. de Cl Na para 400gr. de aceite: $0,498 \times 0,73 \times 4 = 1,44$ gr.

Cant. de Cl Na que se puso: $1,44 \times 4 = 5,76$ gr.

Una vez agragado el Cl Na se sopló a 80°C.

Fracción a)

300 cc. de aceite se trataron con 7% de tierra activada nacional y se le inyectó vapor durante 1 hora de la que en 30 minutos se llevó la temperatura a 280°C y los otros 30 minutos se mantuvo en la misma.

Con otros 300 cc. de la fracción b) se siguió el tratamiento anterior en forma análoga.

Características del aceite de la frac. a):

Visc. a 37.7°C = 1786,5" (S.S.U.)

Color (Dac. U.) = más de 8

Características de la frac. b):

Visc. 37.7°C = 1953" (S.S.U.)

Color = más de 8, pero mucho más claro que a)

Observaciones:

Se vuelve a comprobar para el aceite pesado, el mayor rendimiento de la tierra en el caso del proceso con uso de cloruro de sodio, como así mismo la diferencia de viscosidad, con aumento de esta última de 167" (S.S.U.) en favor del método de Cl Na, manteniendo todas las demás condiciones de los dos procesos en igualdad de condiciones.

La diferencia de viscosidad de las dos fracciones hace pensar en la posibilidad de haber quedado en la fracción más viscosa, un residuo que la soda extrae y el Cl Na no, susceptible de formar gomas o productos que disminuyen la calidad del aceite. Para comprobarlo, se hizo determinaciones de Carbón Conradson en ambas fracciones lo que da una idea clara del grado de refinación.

Determinaciones de Carbón Conradson:

Fracción a), tratada con soda.

1a. det. = 1,1089 % gramos

2a. det. = 1,1228 % gramos

. m = 1,1158

Fracción b), tratada con Cl Na

1a. det. = 1,2909 % gr.

2a. det. = 1,3483 % gr.

 = 1,3196 % gr.

Diferencia: 1,3196 - 1,1158 = 0,2038

Diferencia % = $\frac{0,2038}{1,1158} - 100 = 18,2 \%$

Quiere decir que la refinación con neutralización parcial con soda da un lubricante que deja un residuo carbonoso Conradson 18,2 % superior al obtenido por descomposición de la acidez con cloruro de sodio.

CONCLUSIONES

Finalmente y habiendo comprobado de una manera amplia el comportamiento del proceso, estudiado estableciendo comparación con el clásico, se pasa a enumerar las ventajas del primero respecto del de tratamiento con soda:

- 1°) Evita trabajar en medio húmedo por lo que no se producen pérdidas de aceite por lavado.
 - 2°) La acidez se elimina lo suficiente como para reducir a un mínimo la corrosión de las instalaciones.
 - 3°) El costo es menor que el de la soda.
 - 4°) Se elimina la demora por lavado y decantación.
 - 5°) Un exceso de la droga no destruye ni perjudica al aceite, lo que no sucede con el uso de soda.
 - 6°) No es necesario esperar una decantación perfecta del sludge para iniciar su uso.
 - 7°) Para el caso del terminado del lubricante en caldera por el método de reducción (aumento de viscosidad por concentración) la formación de espumas debida a la humedad introducida con la solución de soda concentrada, y que pueden producir vuelcos, desaparecen.
 - 8°) Al quedar en el aceite menor cantidad de "sludge" por su efecto coagulante, el rendimiento de la tierra es mejor.
-

REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA

- (1) Patente Británica 587.624 (mayo 1 de 1947) para la "Standard Oil Development".
- (2) Vladimir E. Shekht (para The Atlantic Refining Co.) U.S. 2.427.589 Sept. 16, 1947.
- (3) Petroleum Processing 2, 594-5, 597-8, 602-3 (1947) E.R. Smoley y D. Fulton (para Lummus Co., New York, N.Y.) (608)
- (4) World Petroleum 18, N° 8, 62-8, 74 (1947). E.R. Smoley y D. Fulton (Lummus Co., New York, N.Y.)
- (5) Oil Gas J. 40 N° 10, 58-9, 95-101 (1947). Louis C. Brown y C.F. Tears (Cooperative Ref. Assoc. Coffeyville, Kansas)
- (6) Oil and Gas J. 45, N° 42, 132-44 (1947) E. Skelton (Texas Co. New York)
- (7) Petroleum Processing 1, 126-35 (1946) H.A. Spaght
- (8) Industrial Engineering Chemistry 40, 220 - (1948) L.C. Kemp Jr. G.B. Hamilton y H.H. Gross (Texas Co., New York, N.Y.)
- (9) Patente U.S. 2.443.970 Junio 22, 1948, Paul M. Waddill (para la Phillips Petroleum Co.)
- (10) Azerbaidzhauskoe Neftyanoe Khoz. 26, N° 5, 21-3 (1947) A.I. Gandyurina
- (11) Nefta 2, 362-5 399 - 404 (1946) S. Ziolkowski
- (12) Petroleum Eng. 218, N° 5 47,56 (1949) H.L. Cobb.
- (13) Petroleum Processing 3, 1168-72 (1948) I.V. Kalichevsky
- (14) Petroleum Processing 4, 145-8 (1949) V.A. Kalichevsky
- (15) Mitt.Chem. Forsch. Inst. Ind. Austria 1, 33-6 (1946) H. Föll
- (16) Petroleum Processing 4, 415,417,419,421 (1949) V.A. Kalichevsky
- (17) J. Soc. Chem. Ind. Japón 46, 391-401 (1943) Takeo Kurosawa
- (18) Petroleum Processing 4, 1207-10 (1949) D.F. Thornton Jr.
- (19) Petroleum Processing 5, 245-7 D.F. Thornton Jr.
- (20) Petroleum Refiner 29, N° 3 146-7 (1950) D.F. Thornton Jr.
- (21) Patente U.S. 2.516.614 Julio 25 de 1950. Martinus Buis (para Shell Co.)
- (22) N.V. Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holanda 64,174, Octubre 15 de 1949, Eduard Sweep
- (23) N.V. Bataafsche Petroleum Maatschappij. Holanda 64,169, Octubre 15 de 1949 (Barrard H. Moordbeek y Teunis R. de Haas)
- (24) Patente U.S. 2.451.433 Octubre 12, 1948. Hyman A. Davis (para la Lummus Co.)

- (25) Patente U.S. 2.451.025 Octubre 12, 1948. Harold L. Ellender (para el desarrollo de la Standard Oil Co.)
- (26) Ind. Engr. Chem. 41, 1490-2 (1949) E.J. Reeves y E.P. Hardin (Magnolia Petroleum Co. Beaumont. Texas) (1950)
- (27) Petroleum Refiner 29, N° 1 89-90 E.J. Reeves y E.P. Hardin (Magnolia Petroleum Co. Beaumont. Texas) (1950)
- (28) N.V. Batavische Petroleum Maatschappij, Holanda (Patente 64.867) Diciembre 15 de 1949.
- (29) Petroleum Engr. 22C, N° 2, 11-14 (1950) J.C. Albright
- (30) Ion 11, 3-16 (1951) A. Preckler Ferrer y F. Carús Heré (Refinería C E P S A, Tenerife Islas Canarias)
- (31) Nafta 6, 20-2 (1950) Olga Geschwind
- (32) Petroleum Engr. 23C, N°2, 31-4 (1951) J.C. Albright
- (33) Ibid. 177-98 G.O. Gester Jr. (Corporación de Investigaciones de California, Richmond)
- (34) Patente U.S. 2.528.426 Octubre 31, 1950 Hyman R. Davis y Fred Kraus (para la Lummus Co.)
- (35) Patente U.S. 2.468.044, Abril 26 1949 Hyman R. Davis (para la Lummus Co.)
- (36) Patente U.S. 2.535.874 Febrero 12 de 1952 Charles W. Stratford (para Stratford Engineering Co.)
- (37) Petroleum Refiner 29, N°9 (1950), Anon. Ibid. 196-8.
- (38) Anon. Oil and Gas J. 50, N° 45, 187 (1952), Ibid. 201.
- (39) Patente U.S. 2.538.321 Enero 16 1951, Martin E. Nash (para la Phillips Petroleum Co.)
- (40) Patente U.S. 2.546.916 Marzo 27 de 1951. Darwin E. Badertscher y Wm. H. King (para la Socomey - Vacuum Oil Co., Inc.)
- (41) Patente U.S. 2.538.293 Enero 16 de 1951. Paul H. Carnell (para la Phillips Petroleum Co.)
- (42) Patente U.S. 2.590.490 Marzo 25, 1952, Bruce C. Benedict (para la Phillips Petroleum Co.)
- (43) Trans. Inst. Chem. Engrs. (London) 27, 113-22 (1949) y C. Wood Malleck.
- (44) Erdöl und Erdgas Porchungs Inst., Budapest. Erdöl u. Kohle 5,283 - 90 (1952) M. Freund y A. Vámos.
- (45) Patente U.S. 2.547.629 Abril 3, 1951, Bruno K Engel y Frederik T.E. Palmquist (para Aktiebolaget Separator)
- (46) Patente Japonesa 180.256 Septiembre 15 de 1949. Toshiro Ishizu

- (46) Patente Japonesa 180.256 Septiembre 15 de 1949. Toshio Ishizu y Eiji Ohtsukata (para la Oriental High Pressure Industries Co.)
- (47) Patente U.S. 2.639.260 19 de Mayo 1953, Robert H. Kenedy y Abraham Schneider (para la Shell Co.)
- (48) Instrumentos 25, 1568-70 et. seq. (1954) W. Midlam y J.D. Dorsey.
- (49) Patente U.S. 2.631.969 Marzo 17 de 1953, Joseph E. Kluger (para la Standard Oil Co. de Ohio)
- (50) Patente U.S. 2.645.596 Julio 14 de 1953, Wm. N. Axe (para la Phillips Petroleum Co.)
- (51) Patente Británica 692.427 Junio 3 de 1953. Graham P. Cooper y John R. Lodwick (para la Anglo-Iranian Co.Ltd.)
- (52) Patente U.S. 2.625.894 Feb. 17 de 1953, Geo. J. Langmyhr
- (53) Patente Japonesa 1827 (151) Marzo 6, Horizo Onoue (para Nippon Mining Co.)
- (54) Patente U.S. 2.673.174 Marzo 23 de 1954, Edward P. Ting (para Pure Oil Co.)
- (55) Patente U.S. 2.671.046 Marzo 2 de 1954, Robert C. Arnold y Arthur P. Liu (para la Standard Oil Co. de Indiana)
- (56) Patente U.S. 2.673.175, Marzo 23, 1954, Reginald R. Stratford Wm. A. Jones y Frank Stuart (para la Standard Oil Reflop. Co.)
- (57) Patente U.S. 2.651.602 Sept. 8 de 1953, Hyman R. Davis y Charles L. Montross (para la Lucas Co.)
- (58) Patente U.S. 2.650.188 Agosto 25 de 1953, Geo. E. Reese y John L. Iarkin (para la Sun Oil Co.)
- (59) Patente U.S. 2.711.990 Junio 28 de 1955, Sumner E. Campbell.
- (60) Patente U.S. 2.692.223, Octubre 19, 1954, Geo L. Iupfer (para la Standard Oil Co. (Ohio)
- (61) A.I.Ch. E. Journal 1, 296-302 (1955) J.R. Felix y C.H. Holder (Esso Research and Engineering Co., London, N.J.)
- (62) Patente Japonesa 6434 Octubre 9 de 1954, Satoru Kuwada
- (63) Patente U.S. 2.726.145 Diciembre 6, 1955. Wm. L. Thomas y Peter W. Holmes (para la British Petroleum Co.)
- (64) Patente U.S. 2.723.218 Noviembre 6 de 1955, David A. Wo. Cunly y Arthur P. Liu (para la Standard Oil Co. Indiana)
- (65) Petroleum Refiner 32 N°6, 95-100 (1953) V.A. Kalichersky (Magnolia Petroleum Co., Beaumont Texas)

FOIA-BA

- 251

2007

..

1

9

..

(72) A.S.

-53 (7

..

0, ..

..

0

(73)

(74)

- (71)

1-7, 3-7

(75)

..

1

(76)

..

(77)

(2

(

,

..
