

Recibido



Anales

DE LA

ASOCIACION DE QUIMICA Y
FARMACIA DEL URUGUAY

(REVISTA)



DIRECCION Y ADMINISTRACION
Avda AGRACIADA 1464 (Piso 14)
MONTEVIDEO (Uruguay)

El problema industrial de la inhibición en una refinería de petróleo. - Inhibición de naftas de Cracking ⁽¹⁾

por

MARIO CROTTOGINI

Químico Farmacéutico

1. — Procedimiento de rutina seguido en la Inhibición.

Para inhibir las naftas de cracking en una Refinería de Petróleo moderna, después de hacerlas pasar por la Planta de Tratamiento Químico, se emplean inhibidores químicos.

Este trabajo fué efectuado con inhibidores de la Universal Oil Products Company (U. O. P.).

El método de rutina consiste en hacer esa inhibición empleando el inhibidor en la proporción de 8 litros por 100 metros cúbicos de nafta a inhibir, lo cual corresponde en volumen a la proporción de 0.008 %.

Para hacer la inyección de este producto se mezclan en un tanque desde 400 litros hasta 1400 litros de nafta de cracking a inhibir con 16 litros de inhibidor, cuando se van a trasegar e inhibir 200 metros cúbicos; el inhibidor se ha mantenido en el tambor de origen herméticamente aislado del aire en contacto con gas de refinería a presión de 5 a 10 libras. La proporción de dilución del inhibidor a inyectar es pues, variable, de 1.2 a 4 %.

El trasiego de 200 metros cúbicos dura un poco más de 2 horas y mientras este trasiego tiene lugar, se inyecta proporcionalmente en ese tiempo por presión de gas a 40 libras, el inhibidor diluido.

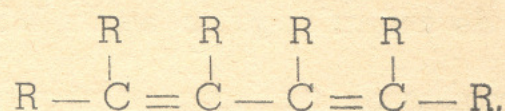
Este procedimiento da resultados industriales defectuosos. Al cabo de un almacenamiento de la nafta de varios días, las gomas en cápsula de cobre (método U. O. P. N° H. 11) aumentan desproporcionadamente; el período de inducción efectuado por el método U. O. P. N° H. 6, en la bomba de oxígeno a presión de 100 libras por pulgada cuadrada y a la temperatura de 100°C, es bajo. Estas son las características que dan el índice de la estabilidad de las naftas. Y cuando las gomas tienden a aumentar y el período de inducción a bajar, la nafta se está envejeciendo y tiende a perder la importantísima característica de calidad que es el alto número de octano.

(1) Trabajo presentado a las Sesiones Químicas Rioplatenses (1ª Reunión), realizadas en Diciembre de 1940 en Montevideo.

2. — Consideraciones sobre los inhibidores U. O. P.

Egloff, Lowry y Morrell, de la Universal Oil Products Company, son los químicos que más estudios e informes prácticos han dado sobre la constitución y las precauciones prácticas a tener en el uso industrial de estos productos.

El inhibidor es un catalizador negativo de las reacciones de oxidación en las naftas de cracking; oxidación cuyo resultado es la formación de gomas, por la acción de los peróxidos orgánicos primeramente formados, de los aldehidos y de los ácidos orgánicos engendrados posteriormente en las naftas de cracking, originando estos productos la polimerización y condensación en gran proporción de las diolefinas del tipo de doble enlace,



enlace muy inestable, depositándose las gomas en abundancia. Absorben estas naftas, con facilidad, el oxígeno del aire para proseguir engendrando productos orgánicos oxigenados, a la vez que se colorean y dan mal olor. Es una disolución en un solvente adecuado de un hidrocarburo aromático de función fenólica y amínica, que son las funciones orgánicas que asociadas convenientemente dan el máximo de rendimiento inhibitor para los hidrocarburos olefínicos. Da la reacción positiva de Nickel (rojo) con el reactivo Millón, lo que indica la presencia del grupo O—CH₃; y reacción positiva de las carbilaminas (Hoffmann), lo que prueba la presencia de la función amina primaria.

Tiene la densidad de 0.90.

U. O. P. indica que el máximo rendimiento se obtiene inyectando una disolución del inhibidor al 20 % en nafta de cracking.

La inestabilidad del inhibidor es notable: él pierde sus propiedades, cuando está en contacto del oxígeno, del aire, del anhídrido carbónico, del azufre libre, del hidrógeno sulfurado, de los mercaptanes (tioalcoholes) y tioéteres y en general de todo producto orgánico sulfurado como los polisulfuros, de la soda cáustica y mismo del agua.

Debe tratarse, por lo tanto, de que el inhibidor entre en contacto de la nafta a inhibir en la forma más aislada posible de esos "tóxicos" de su susceptibilidad. Tenemos en primer término, que suministrar una nafta tratada desprovista de "tóxicos" y en segundo término, suministrar a esa nafta el inhibidor en la proporción calculada, y completamente puro y aislado de "intoxicaciones".

De aquí la importancia del contralor del Tratamiento Químico (previo), a la vez que del interés en el estudio de la Inhibición práctica.

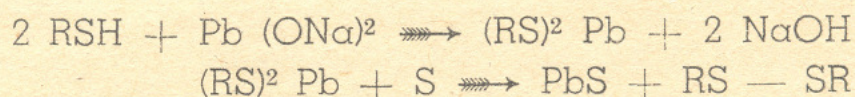
3. — Nafta tratada en la Planta de Tratamiento Químico.

Azufre libre. — La susceptibilidad del inhibidor no sufre alteración según Lowry y Egloff, cuando el porcentaje de azufre libre en la nafta es inferior a 0.003 % en peso.

Hay un ensayo, más sensible que la corrosión a la lámina de cobre a 100°C. Lowry indica esta reacción: 30 cc. de nafta filtrada, desprovista de sulfuros, + 20 cc. de solución de normal-butyl-mercaptan (1 en 1400 cc. de nafta sin azufre, en volumen) + 10 cc. solución Doctor (plumbito de sodio); agítese violentamente 15 segundos. Si aparece coloración naranja de inmediato, hay una proporción elevadísima de azufre libre; si aparece la coloración a los 4 minutos hay un porcentaje de 0.019 %, y si a los 14 minutos, hay 0.009 %; y si a los 30 minutos no aparece aun hay menos de 0.003 %.

Las naftas de Tratamiento están controladas por éste procedimiento y generalmente no dan coloración ni al cabo de 30 minutos. Por lo tanto el factor azufre libre, está en proporción inferior a 0.003 % y no altera la susceptibilidad del inhibidor.

Mercaptanes, ticéteres, sulfuros, disulfuros y polisulfuros, e hidrógeno sulfurado. — En general, el tratamiento da nafta de reacción Doctor negativa (método U. O. P. N° H. 41) lo cual prueba la ausencia de estos "tóxicos". Un porcentaje mayor de 0.0025 % de butylmercaptán da reacción positiva:



En este caso R es el radical butilo C⁴H⁹.

Además, todas las naftas de cracking bien tratadas dan reacción negativa al papel humedecido de acetato de plomo blanco, lo que indica la ausencia de ion azufre.

Soda cáustica y agua. — El lavaje final de la nafta de cracking, posterior al tratamiento alcalino, con ser llevado solo a la neutralidad a la fenolftaleína es suficiente para evitar la "toxicidad" sobre el inhibidor, del factor causticidad

La decantación de 12 horas es suficiente para eliminar el agua.

Concretando: si ese control está bien llevado la nafta sale de Planta de Tratamiento Químico en condiciones de absorber y dejar trabajar en perfectas condiciones al inhibidor.

Si hay defecto de susceptibilidad, si existe "intoxicación" del inhibidor, ello ocurre en el procedimiento de inhibición práctica.

4. — Investigaciones y ensayos de Laboratorio.

El gas de la Refinería proveniente de crudos peruano y ecuatoriano tiene hidrógeno sulfurado en cantidad apreciable: da reacción positiva intensa de sulfuro de plomo al papel blanco de acetato de plomo, humedecido.

De manera que para evitar el efecto nocivo del aire sobre la "susceptibilidad" del inhibidor no es razonable proveer una atmósfera de gases con otro "tóxico" tan peligroso como el oxígeno.

Por lo tanto, el primer paso a dar es el de eliminar el hidrógeno sulfurado del gas de refinería.

Puede eliminársele por completo, haciendo burbujear el gas en una solución de soda cáustica al 15 %.

El líquido de un primer recipiente con soda se amarillea por formación de sulfuro de sodio y ya sale el gas con reacción negativa al papel de acetato humedecido, es decir el gas está "desintoxicado".

Para complementar y tener la certeza de que no haya escapado por exceso de velocidad por consecuencia de un exceso de presión, sin saturarse el hidrógeno sulfurado, se hace burbujear en un segundo recipiente con soda cáustica en menor concentración, al 12 %; y esta solución no debe colorearse por el barboteo del gas.

Ese gas purificado, a presión débil, debe suministrarse al tambor de origen del inhibidor U. O. P., sin presión, únicamente para que la atmósfera que cubra al líquido no sea aire.

Es de hacer notar, que el gas aunque sea purificado, no aumenta la efectividad del inhibidor aunque aumente su presión; sino todo lo contrario. El gas a presión, mismo en esas condiciones favorables, puede quebrar la débil molécula del inhibidor en cuanto a su acción química, y en cuanto al efecto mecánico, más rápido rompe la solubilidad del inhibidor puro en la nafta de cracking (incompatibilidad física por disolución de líquido en líquido) que si se hace barbotar suavemente y entonces puede durar más tiempo sin "cortarse" la solución nafta + inhibidor. Esto lo comprobé experimentalmente en el Laboratorio de Combustibles.

El gas de cracking no tiene anhídrido carbónico (o vestigios) ni otro "tóxico" para el inhibidor.

Con el tratamiento simple indicado, y trabajándolo suavemente, se está en óptimas condiciones para proceder en la Refinería, según lo comprueban estos ensayos que se detallan.

Estos ensayos fueron hechos todos trabajando siempre en la proporción de 0.008 % en volumen de inhibidor para la nafta a inhibir.

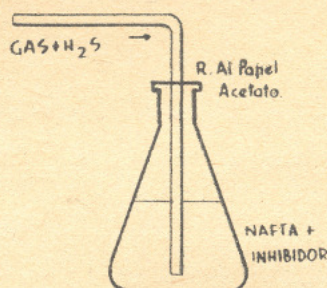
Por lo tanto el objeto de este trabajo es obtener un máximo rendimiento del inhibidor haciéndose los ensayos siempre con la misma proporción de inhibidor.

Además es de tener en cuenta que el inhibidor actúa en 3 períodos: el primario, cuando rebaja enormemente el contenido de gomas; el secundario, cuando en la nafta inhibida al cabo de 8 días, ha perdido esa propiedad (inhibidor "intoxicado") o la mantiene en especificación; y el período a larga distancia, cuando al cabo de 2 a 6 meses de estar la nafta almacenada ("storage" para los norteamericanos), conserva aún la nafta condiciones aceptables frente a los ensayos de goma en cápsula de cobre (método U. O. P. N° H. 11) y en el período de inducción, ensayo acelerado de oxidación en la bomba de oxígeno (método U. O. P. N° H. 6).

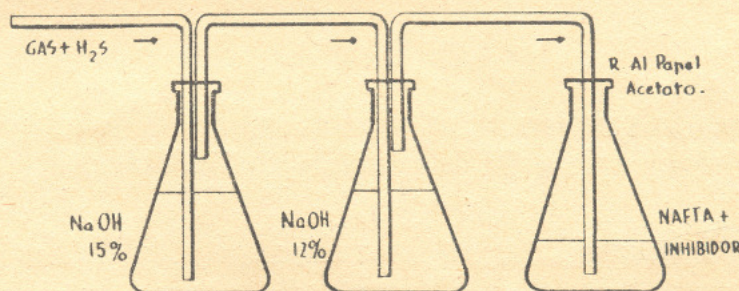
Datos referentes al cuadro 1.

Muestra 1. — Muestra de nafta de salida de Tratamiento para el tanque de recibo, sin inhibir.

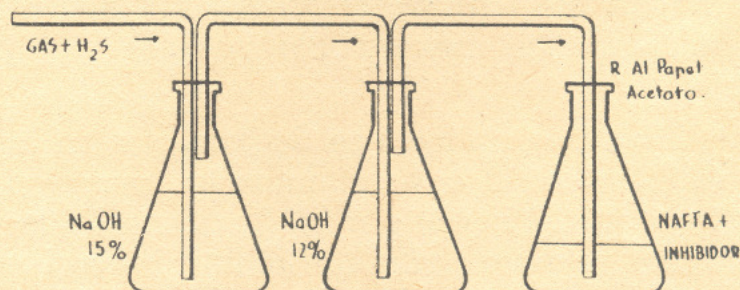
Muestra 2. — La misma nafta + 0.008 % en volumen de inhibidor U. O. P. preparado según método de rutina usado en la Planta de Inhibición con solución de inhibidor puro al 4 % en la misma nafta de cracking a inhibir, con agitación violenta con gas, durante 2 horas.



Muestra 3. — La misma nafta de Tratamiento + 0.008 % en volumen de inhibidor U. O. P. preparado según Planta de Inhibición **en cuanto al por cento, 4 %, pero con agitación violenta con el gas** depurado por lavaje con solución de soda, durante 2 horas.



Muestra 4. — La misma nafta de Tratamiento + 0.008 % en volumen de inhibidor U. O. P. preparado según recomienda U. O. P. al 20 %, pero con agitación violenta con el gas depurado por lavaje con solución de soda, durante 2 horas.



Del estudio de este cuadro se deduce el rendimiento favorable a obtener en cuanto a la disminución de gomas y aumento del período de inducción en el período inicial de inhibición y en el período secundario, al cabo de 8 días, aplicando el método de "desintoxicación" del gas.

En este cuadro se expresan porcentajes referidos a los números informados en el Laboratorio de la Refinería.

CUADRO 1

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Método U. O. P. N° H. 11 Gomas en cápsula de cobre (miligramos por 100 cc.)	sup. 100	Disminuye un 87 %	Disminuye un 98.0 %	Disminuye un 98.4 %
Período de Inducción Método U. O. P. N° H. 6 (minutos)	sup. 65	Aumenta el val. inicial en un 95 %	Aumenta un 150 %	Aumenta un 266 %
Al cabo de 8 días (período secundario de acción del inhibidor)				
GOMAS (miligramos)	sup. 120	Disminuye un 79 %	Disminuye un 98 %	Disminuye un 98.2 %
Período de Inducción (minutos)	sup. 65	Aumenta el val. inicial en 91 %	Aumenta un 173 %	Aumenta un 276 %

5. — "Ensayos referentes a la acción química y mecánica del gas de refinería sobre la inyección de inhibidor".

Se observó que haciendo la mezcla de inhibidor al 4 % y al 1.2 % en volumen y agitando con gas depurado o no durante 2 horas, que es lo que demora un trasiego generalmente, ya a los 25 minutos comienza a "cortarse" la solución, es decir que al cabo de 2 horas hay una proporción elevada de inhibidor depositado en el fondo del recipiente.

Lo mismo ocurre con la proporción al 20 % aunque esta proporción da un líquido mucho más estable pues se mantiene 40 minutos sin cortarse.

Por lo tanto, de estos ensayos se deduce que en la Refinería, no debe demorarse más de 30 a 40 minutos la inyección de inhibidor aunque el trasiego dure 2 horas o más. Es aconsejable, si el trasiego dura 2 horas, pasar primero nafta sin inhibir, luego hacer la mezcla para inyectar en la proporción de 8 litros de inhibidor para 40 litros de nafta, inyectar en el término inferior a media hora, seguir trasiegando nafta sin inhibir, preparar 8 litros de inhibidor para 40 litros de nafta, e inyectar en un término inferior a media hora, y terminar luego el trasiego con nafta sin inhibir; siempre con la mínima presión de gas depurado.

6. — Conclusiones.

La Planta de Tratamiento Químico está proveyendo nafta de cracking bien controlada. El lavaje final con agua es suficiente hasta conseguir reacción neutra a la fenolftaleína, abandonándose el control (que resulta largo y oneroso) con azul bromotimol que es un colorante sensible para determinaciones de pH pero de una sensibilidad exagerada para nuestro problema, porque no puede ser razonable y así se comprobó, que el "tóxico" **causticidad** para el inhibidor sea considerado existente en un viraje azul tenue que ya lo da el agua corriente cuando tiene un pH de 7.1 a 7.6.

Debe procederse a la inhibición antes de 24 horas de haberse tratado la nafta.

Inhibición. — El gas debe ser suministrado a débil presión (barboteo suave) "desintoxicándolo" de hidrógeno sulfurado por medio de 2 recipientes con soda cáustica tal como se indicó, hasta que salga con reacción negativa al papel blanco de acetato de plomo humedecido.

Ese gas estará en contacto con el tambor de origen del inhibidor, el cual estará herméticamente aislado del aire, pero sin mantener ninguna presión extra sobre el líquido.

Cuando se inhiben 200 metros cúbicos, debe pasarse como se indicó, durante media hora nafta sin inhibir, al tanque receptor. Entonces se toma una fórmula, 8 litros de inhibidor + 40 litros de nafta a inhibir, se suministra suavemente y sin presión el gas "desintoxicado" para hacer la solución de inhibidor, y se comienza a inyectar a los 2 minutos debiendo terminarse esta inyección en 30 minutos. Se prosigue trasegando nafta sin inhibir. Se prepara otra fórmula de 8 litros de inhibidor + 40 litros de nafta a inhibir en la misma forma y se inyecta nuevamente en un tiempo de 30 minutos. Y por último se termina el trasego con nafta sin inhibir. De esta manera, se suministra íntegra la dosis calculada de inhibidor puro (0.008 %) pues se evita que la solución madre de inhibidor se "corte".

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- Inhibitors in Cracked Gasoline. — by Gustav Egloff, J. C. Morrell, C. D. Lowry jr., and C. G. Dryer. - 1932.
- A Study of Some Gasoline Sweetening Reagents. — by Charles Wirth III and Gerge B. Murphy. - 1936.
- U. O. P. — Laboratory Test Methods for Petroleum and its Products. - 1937.
- Inhibitor Keeps Gum out of Gasoline Anti-Knock Value it. — by R. C. Conine. - 1932.
- Análisis Orgánico Funcional. — Giral y Pereyra.
- Sulfur Toleration in Gasoline. — by Gustav Egloff and C. D. Lowry jr.
- Inhibitor in Cracked Gasoline. — III Storage Stability as Related to Induction Period and Critical Oxidation Potential. — by C. G. Dryer, J. C. Morrell, Gustav Egloff and C. D. Lawry jr. - 1935.

A Quantitative Method for the Determination of Elementary Sulfur in Gasoline, Naphtha and Kerosene. — by Charles Wirth III and James R. Strong.

Mechanism of Gum Formation in Cracked Gasoline. — Formation of Peroxide, Aldehyde, and Acid in Storage. — by C. G. Dryer, C. D. Lowry jr., J. C. Morrell and Gustav Egloff. - 1934.

Petroleum. - Octubre de 1939.

Gum in Cracked Gasoline. — Formation and Composition. — by J. C. Morrell, C. G. Dryer, C. D. Lowry jr, and Gustav Egloff, 1936.

The Use of U. O. P. Inhibitors. — by U. O. P. — 1940.

Factors in Doctor Sweetening. — Influence on Inhibitor Susceptibility of Cracked Gasoline. — by C. D. Lowry jr, C. G. Dryer Charles Wirth III, R. E. Sutherland. 1938.

Inhibitor Dyes in Cracked Gasoline. — by C. D. Lowry jr, Gustav Egloff, J. C. Morrell and C. G. Dryer. 1935.