



10

otros orígenes, por ejemplo, gasolina obtenida de las operaciones de destilación directa o del nuevo tratamiento de los destilados primarios, bien sometidos al cracking o no.

15



En un sentido mas preciso, este invento se ocupa del tratamiento de los destilados de bajo punto de ebullición, en estado de vapor calentado, por medio de un procedimiento eficiente, al refinar los vapores, para separar (eliminar) las gomas y compuestos colorantes y el azufre, en un grado que permite, en muchos casos, o bien la producción directa de combustible para motores o bien su producción por fraccionamiento ulterior.

20

En los casos que impliquen el tratamiento de vapores de una naturaleza mas refractaria que requieran la desulfuración, puede obtenerse un combustible para motores que haga preciso un tratamiento posterior mínimo para mejorar sus propiedades hasta el grado deseado.

25

En las operaciones de refinación de petróleos para la obtención de gasolina comercial, el método más generalmente empleado comprende la producción de naftas primarias que contienen porcentajes importantes de hidrocarburos de punto de ebullición análogo al de la gasolina; estas naftas se tratan con ácido sulfúrico de concentración regulada, se neutralizan, lavan y redestilan con fuego y vapor para obtener la gasolina final requerida que entonces puede recibir tratamiento de refinación mas perfectos tal como: neutralización con álcalis y purificación con varios reactivos tales como, por ejemplo, plumbito

35

40

sódico o hipoclorito sódico. Los inconvenientes inherentes a este método de trabajo consisten, principalmente, en la falta de selectividad del ácido sulfúrico para eliminar solamente las olefinas mas alejadas de la saturación, que comprenden los principales constituyentes (formadores) de la goma, y en el coste de redestilación, así como en las elevadas pérdidas que entraña el tratamiento por ácido sulfúrico.

45

En muchos casos, cuando se emplea el ácido sulfúrico para separar los hidrocarburos facilmente plimerizables y para reducir, simultáneamente, el contenido de azufre, la cantidad de ácido necesaria para realizar el último propósito es, frecuentemente, tan elevada, que reacciona con, y elimina, las mono-olefinas que constituyen materias valiosas tanto desde el punto de vista de la estabilidad como de la explosibilidad.

50



55

El metodo de este invento permite la eliminación selectiva y sucesiva de los compuestos formadores de goma, y del azufre, de los destilados de aceites hidrocarbureados, y constituye un adelanto positivo en la industria del tratamiento.

60

En una adaptación determinado, este invento comprende el tratamiento de los aceites hidrocarbureados en estado calentado, especialmente vapores, de aceites hidrocarbureados sometidos al cracking, de punto de ebullición análogo al de la gasolina, por ácido clorhídrico en presencia de materiales sólidos de contacto de naturaleza metálica.

65

El ácido clorhídrico puede añadirse a

70

los vapores a tratar, bien como gas, prácticamente seco, junto con vapor, o bien como solución acuosa de concentración apropiada, sola o junto con vapor y dentro de los vapores pueden introducirse en proporciones menores, para ayudar a la acción de refinado, gases que contengan oxígeno, por ejemplo, aire.

75

Los materiales sólidos de contacto pueden comprender metales solos o compuestos de metales solo o pueden también comprender mezclas que contengan metales que representen tanto a los metales electropositivos como a los electronegativos de la serie electroquímica, bien en estado libre, aleados o en compuestos tales como los minerales o sales que se presentan en la naturaleza, especialmente los que contienen metales de carácter electropositivo y electronegativo. Así, puede usarse zinc granulado solo, cobre granulado solo, mezclas de virutas de zinc y de cobre, o aleaciones que contengan diferentes proporciones de zinc y de cobre; estos dos metales representan los metales electropositivos y electronegativos cuyo empleo, en combinación, constituye una característica especial de este invento.

80



85

Análogamente, pueden emplearse mezclas de sales o mezclas de minerales o menas que se presenten en la naturaleza, especialmente los que contengan metales de naturalezas electropositiva y electronegativa.

90

95

Los materiales de contactos citados, pueden emplearse solos cuando estén en grado adecuado de subdivisión o pueden incorporarse a, o depositarse sobre, materiales silíceos relativamente inertes tales como galactita, arcillas, bauxita, tierra de

100

105

diatomeas (infusorios), fragmentos de sílice, "gels" de sílice, etc., siendo estos últimos materiales, en cierto grado, análogos a los materiales de las gangas que se presentan en menas naturales. Los materiales de contacto, además, pueden emplearse como componentes de los agregados análogos al cemento (que fraguen como el cemento) obtenidos incorporando los materiales activos con sustancias tales como oxiclорuros metálicos, cemento Portland, litirgilio y glicerina, vidrio soluble y mezclas de arena, moliéndose y cribándose luego los materiales que resultan del primer fraguado. La ventaja conseguida con el uso de materiales separadores o de trabazón, además de presentar los materiales de contacto en una forma mas esparcida, es que la proporción de penetración del ácido clorhídrico puede regularse e impedir la pérdida demasiado rápida de cloruros solubles.

110



115

La siguiente lista ordenada de los metales en la serie electroquímica, se hace figurar para ayudar a determinar la naturaleza de una de las características de este invento:

120

SERIE ELECTROQUIMICA DE METALES

125

De + a - ; o sea en orden decreciente de tendencia a pasar del estado de elementos al de iones.

130

+

135

- Potasio
- Sodio
- Borio
- Calcio
- Magnesio
- Aluminio
- Manganeso
- Zinc
- Cromo
- hierro
- Caamio

140

Cobalto  
Niquel  
Estaño  
Plomo

HIDROGENO

145

Antimonio  
Bismuto  
Arsénico  
Cobre  
Mercurio  
Plata  
Platino  
Oro

150

De la lista anterior se desprende que pueden emplearse como materiales de contacto, en las distintas condiciones del método, un gran número de cuerpos simples o compuestos. Debe notarse

155



especialmente que son posibles una gran cantidad de aleaciones metálicas que contengan los metales electropositivos y electronegativos en diferentes proporciones y que está también incluido el empleo de amalgama. En las reivindicaciones, los metales sobre el hidrógeno en la lista anterior se consideran como electropositivos, y los de abajo, como electronegativos.

160

El método puede emplearse para el tratamiento de vapores de aceites hidrocarbureados de puntos de ebullición, comprendidos en un vasto campo y de composición química variable en alto grado, especialmente en relación con el tipo y proporción, respectivamente, de los componentes olefínicos, muy distantes de la saturación, formadores de goma, y de los compuestos de azufre presente. Este hecho, junto con las posibilidades ya indicadas en el tipo de materiales de contacto, indicará que el verdadero carácter de las operaciones de tratamiento realizadas dentro del alcance de este invento, está sujeto

165

170

175

a modificaciones considerables y que la descripción de una sola operación será solamente un tipo del método en general. Toda disposición del equipo

180

que sea apropiada para el íntimo contacto de los vapores de hidrocarburos y del ácido clorhídrico con los materiales de contacto, tal como una simple columna (torre) llena de estos resultará satisfactoria. No obstante, para ayudar a describir un funcionamiento apropiado del método, se facilita

185

el dibujo adjunto que representa esquemáticamente, en alzado lateral y empleando representaciones convencionales, una disposición de los aparatos, que puede



emplearse en algunos casos. Aunque la circulación indicada es casi general, las capacidades relativas

190

de los distintos elementos de la instalación puede variar en alto grado a causa de los numerosos factores mencionados.

Con referencia al dibujo, el esquema enseñado representado comprende en general un fraccionador (aparato de destilación fraccionada)

195

primario, un dispositivo estabilizador para eliminar los gases fijos (especialmente el hidrógeno sulfurado - sulfhídrico) un aparato de tratamiento en el que se verifican las reacciones características procedimiento y un fraccionador final para obtener

200

la gasolina prácticamente terminada.

La tubería 1 que contiene una válvula de control 2, representa una conducción de suministro para la admisión de vapores de aceites hidrocarbureados procedentes de cualquier origen, como antes se indicó y el fraccionador 3 puede ser de

205

210

un tipo adecuado para producir fracciones volátiles da punto de ebullición análogo al de la gasolina y reilujos mas pesados. La fase preliminar de fraccionamiento junto con la fase de estabilización pueden omitirse por completo en muchos casos, pero se representa aquí para dar una idea mas completa de las operaciones que pueden realizarse cuando sea necesario o ventajoso.

215



220

Los vapores del fraccionador 3 pueden pasarse, a través de una tubería de vapor 4 que contiene una válvula de control 5 y enfriarse pasando a través de un condensador 6, pasando luego los gases enfriados y líquidos condensados, a través de una tubería de bajada 7 que contiene una válvula de control 8, a un receptor 9 que tiene una tubería 34 para soltar los gases, provista de una válvula de control 35, y tuberías 10 y 36, respectivamente, para la eliminación de los productos líquidos que pueden considerarse como intermedios en esta fase del método. La tubería 10 que contiene la válvula de control 11 conduce a una bomba 12 de nueva circulación que puede hacer desembocar una parte de los líquidos, a través de la tubería 13 que tiene la válvula de control 14, en el fraccionador para ayudar a regular la zona de puntos de ebullición de los vapores que de este salen. En algunos casos, puede realizarse la suficiente estabilización de la gasolina bruta soltando los gases de la tubería 34, mientras que en otros casos se necesita tratamiento calorífico posterior, y dado que en todos los casos tanto si se emplea el aparato representado como si

225

230

235

240

se usan otras modificaciones, los aceites se tratan en su fase de vapor, deben revaporizarse en este momento. Asi pues, la tubería 36 que contiene la válvula de control 37, va a parar a una bomba 38 que, a través de la tubería 39 que contiene la válvula de control 40, desemboca en el estabilizador 41.

245



250

Añadiendo en este punto a los líquidos una cantidad de calor regulado, por medios que se describirán, puede llevarse a cabo hasta el grado deseado la eliminación final de gases fijos y de hidrógeno sulfurado; los gases se eliminan de la parte superior del estabilizador, atravesando la tubería 42 que contiene la válvula de control 43 y se aprovechan de cualquier modo adecuado.

255

Por la eliminación de los gases fijos y de los hidrocarburos de bajo punto de ebullición, demasiado ligeros para gasolina, el volumen total de los vapores a tratar en la fase que va a describirse queda reducido, se disminuye la velocidad del vapor sobre la masa de contacto y se obtiene un tratamiento mas eficiente. La eliminación del hidrógeno sulfurado reduce también la carga (trabajo) de la masa de contacto y aumenta su periodo de utilización.

260

265

Para suministrar el calor necesario para estabilizar y revaporizar la gasolina cruda, pueden emplearse convenientemente los reflujos del fraccionador primario como medio de facilitar calor, Así pues, los reflujos pueden pasarse a una bomba 17, por medio de una tubería 15 provista de una válvula

260



265

270

275

280

285

de control 16, y ser impelidos por aquella a una tubería 18 que tiene una válvula de control 19, y que se empalma en la tubería 20 que tiene válvulas de control 21 y 21', y tubería 22 que tiene las válvulas de control 23 y 23'. El contenido de calor de los reflujos, aunque prácticamente es siempre suficiente para elevar la temperatura de los destilados brutos hasta un punto necesario para la eliminación efectiva de los gases fijos y especialmente del sulfhídrico, no es jamás suficiente para llevar a cabo su completa re- vaporización para la fase de tratamiento. Por consi- guiente, se calientan adicionalmente, con preferencia, desviándolos de la tubería 20, por la tubería 15' que contiene la válvula de control 16', cerrada la válvu- la 21' hasta un elemento de calefacción 17' dispuesto para recibir calor de un hogar 18'. Durante el pa- so a través de este elemento auxiliar de calefac- ción, puede añadirse una cantidad de calor regulada con objeto de que los reflujos estén a una temperatura suficientemente elevada que permita usarlos como transportador de calor para re- vaporizar los destila- dos brutos estabilizados. Si es necesario, para impedir la volatilización indebida o el cracking ulterior de los reflujos en caso de que este no sea conveniente en este punto, puede mantenerse una pre- sión considerable en el serpentín auxiliar de cale- facción y en las tuberías siguientes y en el aparato de cambio de temperatura.

Los reflujos calentados pueden descar- garse del elemento de calefacción, a través de una tubería 19', que contiene una válvula de control 20'

300

y volver a penetrar en la tubería 20 para pasar a través de la válvula 21 y desde allí o bien al interior de una tubería empalmada 24 provista de una válvula de control 25 y que conduce al serpentín de calefacción 26 del estabilizador, o bien, atravesando la tubería 29 que contiene la válvula de control 30, al aparato de cambio de temperatura 31 donde se añade al destilado estabilizado una cantidad suficiente de calor para asegurar su revaporización.

305

310



Los reflujos parcialmente enfriados del serpentín de calefacción 26 pueden volverse al fraccionador primario, por medio de una tubería 27 que contiene una válvula de control 28 y la mayor parte de los reflujos recalentados que han atravesado el aparato de cambio de temperatura 31 puede hacerse pasar por la tubería 32 que contiene la válvula de control 33, eliminándolos del método por medio de la válvula 23, aunque a veces puede ser ventajoso hacer circular una parte de los reflujos, dependiente de su grado de producción en el fraccionador 3.

315

320

Los destilados brutos estabilizados se hacen pasar a través de la tubería 44 que contiene la válvula de control 45 para penetrar en contracorriente y en relación indirecta de cambio de calor con los reflujos recalentados para salir del aparato de cambio de temperatura por la tubería 46 que contiene la válvula de control 47 y entrar en el aparato de tratamiento 61 prácticamente en estado (fase) de vapor.

325

En este momento se verifican sobre

330

los vapores brutos estabilizados las reacciones de tratamiento características de este método, en un aparato de tratamiento 61 que contiene una masa sólida de contacto, de los caracteres generales ya descritos, en el espacio 62 sostenido sobre un falso

335

fondo perforado 62'; la masa de contacto divide el aparato de tratamiento en dos espacios, superior o inferior 63 y 64 respectivamente. El aparato de tratamiento se representa provisto de agujeros de hombres amovibles superior e inferior 65 y 66 para la introducción de los materiales nuevos de contacto y para la extracción de los usados.

340



El tratamiento puede realizarse durante la circulación hacia arriba de los vapores a través de la masa sólida de contacto o bien durante

345

la circulación hacia abajo, y en el caso de que se emplee, por cualquier razón la circulación hacia arriba los hidrocarburos a tratar pueden admitirse en el espacio inferior 64 para vapor por medio de la tubería 48 provista de la válvula de control

350

49, y en el caso de que parezca mas ventajosa la circulación hacia abajo pueden admitirse en el espacio superior 63 para vapor por medio de la tubería 50 que contiene la válvula de control 51. La selección de la circulación hacia arriba o hacia abajo

355

puede ser determinada por consideraciones tales como la composición química exacta y las propiedades físicas de la masa de contacto, la temperatura y presión y cantidad de hidrocarburos líquidos condensados obtenidos en el aparato de tratamiento, etc.,

360

y en muchos casos se determinarán mejor experimen-

365

talmente. Análogamente, la cantidad de ácido clorhídrico empleado, la adición de vapor o de gases que contengan oxígeno y el tipo de masa de contacto, estarán determinados por la consideración de la naturaleza química de los hidrocarburos a tratar y del grado de refinación requerido. La capacidad y dimensiones del aparato de tratamiento, estará determinada, en cierto grado, por el porcentaje de "espacio libre" o huecos en la masa de contacto y por el tiempo de contacto necesario y por otros factores.

370



375

La tubería 52, que contiene la válvula de control 53 y va a parar a la bomba 54 puede servir para la admisión de ácido clorhídrico en el aparato de tratamiento; la bomba 54 descarga por medio de la tubería 55, que contiene la válvula de control 56, y que a su vez tiene la tubería empalmada 57, provista de la válvula de control 58, para emplearla en el caso de tratamientos de circulación (corriente) ascendente y una tubería empalmada 59 provista de la válvula de control 60 para emplearla en el caso de que se empleen tratamientos de circulación descendente.

380

385

Los hidrocarburos de los tratamientos de circulación ascendente pueden eliminarse del espacio superior 63 por medio de la tubería 69 provista de una válvula de control 70, y los de tratamientos de circulación descendente por la tubería 67 que contiene la válvula de control 68, de modo que en cualquiera de los casos los hidrocarburos tratados pueden ser admitidos en el fraccionador

390

395

71 para el fraccionamiento final. A causa de la producción de materiales gomosos y resinosos, de un punto de ebullición elevado, en el aparato de tratamiento, es comunmente necesario el empleo del fraccionador final, aunque si se emplean tratamientos de corriente ascendente en el aparato de tratamiento puede obtenerse fraccionamiento suficiente de modo que los vapores pueden pasarse directamente al condensador aunque no se hayan representado en el dibujo las tuberías de desviación para este caso.

400



405

Los polímeros pesados y otros productos de reacción que pueden comprender lodos químicos, pueden retirarse del fondo del aparato de tratamiento por medio de una tubería 87 provista de una válvula de control 88 y pasarse a un acumulador intermedio 89 que recibe también reflujos pesados del fraccionador 71 por la tubería 91 que contiene la válvula de control 92, y que puede tener una tubería abierta (sin válvula) 90 que conduce nuevamente al espacio inferior 64 para impedir el cierre gaseoso en la corriente de reflujos pesados al acumulador. Los líquidos del acumulador 89 pueden extraerse por la tubería 93 que contiene una válvula de control 94 y pasarse, por medio de la bomba 95 y atravesando una tubería 96 provista de una válvula de control 97, a dispositivos apropiados en los cuales los lodos u otros productos de reacción pueden separarse de los polímeros del aceite hidrocarburado; los reactivos químicos ya gastados o bien se desechan o bien se regeneran por medio de las operaciones químicas necesarias y los polímeros de los

410

415

420

425

hidrocarburos se emplean como combustible o se devuelven a los dispositivos de desilación o de cracking, suministrando los vapores primitivos al procedimiento.

430



435

Los vapores del aparato de tratamiento que pueden contener productos de reacción ácida o trazas de ácido clorhídrico libre, pueden neutralizarse por amoniaco o álcalis cáusticos antes de su fraccionamiento final, o pueden pasarse a través de dispositivos separadores o filtradores para eliminar los líquidos mecánicamente arrastrados, aunque estos dispositivos no se representan en el dibujo dado que no constituyen característica especial de este invento.

440

445

Los vapores del fraccionador 71 pueden pasar, por la tubería 72 que contiene la válvula de control 73 y ser condensados por un condensador 74, pasando desde este y por medio de una tubería de bajada 75, provista de una válvula de control 76, a un receptor (depósito) 77. Para la eliminación de los gases fijos, el receptor puede estar provisto de una tubería de salida de gas 78 que contiene una válvula de control 79, y para la extracción de los productos líquidos, se dispone una tubería 80 con una válvula de control 81. Para ayudar a controlar el campo de puntos de ebullición de los vapores finalmente tratados, puede devolverse al fraccionador una parte de los productos líquidos finales, que se extraen del receptor, por medio de una tubería 82 y de una válvula 83 mediante una bomba 84 de nueva circulación y se llevan nuevamente, por una

450

tubería 85 provista de una válvula de control 86 a la parte superior del fraccionador.

455

La descripción anterior da una idea general de la naturaleza del procedimiento. Las reacciones implicadas, por las cuales los hidrocarburos que forman la goma y, en cierto grado, los que contienen azufre, son eliminados selectivamente de las mezclas de vapor, parecen ser debidas a la acción polimerizante del ácido clorhídrico en presencia de las masas metálicas de contacto que parecen actuar catalíticamente como tales o suministrar

460

465



intermedio del ácido clorhídrico. Es evidente que los metales o compuestos que comprendan elementos electropositivos serán más afectados por el ácido clorhídrico; algunas de las sales así producidas, por ejemplo, cloruros de estaño, hierro, zinc, etc., son notablemente eficientes para producir la polimerización y condensación entre los hidrocarburos muy distantes de la saturación y sus derivados.

470

En realidad es frecuentemente conveniente acondicionar previamente la masa de contacto sometiénola a la acción del ácido clorhídrico antes de emplearla para tratar vapores de aceites hidrocarbonados; esto se realiza o bien haciendo pasar soluciones acuosas en sentido descendente o bien vaporizando el ácido en sentido ascendente a través de los materiales y esta es también una característica de este invento.

475

480

Los efectos desulfuradores observados pueden explicarse suponiendo una formación inicial

485

de sulfuros de un metal electronegativo, sulfuros que son descompuestos por la acción combinada del ácido clorhídrico y de los cloruros de metales electropositivos para dar lugar al desprendimiento de hidrógeno sulfurado (ácido sulfhídrico) que luego

490

se elimina de la solución en la gasolina por métodos ordinarios tales como lavados cáusticos, etc. Esta explicación de la acción desulfurante puede no ser completamente adecuada pero se ofrece como una posible explicación de los resultados observados.

495



Como ya se ha indicado, los efectos relativamente polimerizantes y desulfurantes pueden controlarse, hasta cierto grado, proporcionando adecuadamente los metales electropositivos y electronegativos en las masas de contacto. Por ejemplo,

500

cuando se tratan destilados de bajo contenido de azufre, tales como los producidos en el cracking de aceites parafinosos "de carga", el objeto principal del tratamiento es polimerizar selectivamente los componentes formadores de goma y, en tales

505

casos, se emplean con preferencia cantidades relativamente grandes de metales electropositivos o de sus compuestos. Por ejemplo, en tales casos puede usarse, solamente, un metal electropositivo tal como el zinc o el hierro o mezclas de metales electropositivos o bien mezclas que contengan proporciones relativamente elevadas de metales electropositivos.

510

515

Cuando la necesidad de eliminar hidrocarburos polimerizables es aproximadamente igual a

520

la necesidad de la desulfuración, lo cual ocurre al tratar vapores de gasolina obtenidos sometiendo al cracking aceites "de carga" de contenido medio de azufre, el porcentaje de metal electronegativo tal como cobre en el caso de aleaciones de cobre-zinc, puede sumentarse, y cuando se tratan vapores de elevado contenido de azufre el metal electronegativo puede estar presente en cantidad predominante para ayudar a desulfurar según el mecanismo posible de reacción indicado en un párrafo anterior.

525



530

En el caso de tratamiento de destilados de contenido de azufre extremadamente elevado, el método puede emplearse eficazmente en combinación con un tratamiento posterior por ácido sulfúrico para realizar la reducción del azufre de modo más económico de lo que es posible con cualquiera de los tratamientos solamente. Como ilustración de este fenómeno se incluyen tres series de curvas que re-

535

presentan el contenido de azufre, el contenido de goma y las pérdidas por tratamiento cuando se emplea ácido sulfúrico solo y en combinación con el método de este invento, al tratar un destilado de California sometido al cracking. La masa de contacto empleado en el tratamiento en la fase de vapor consistía en este caso en virutas de latón y el ácido clorhídrico se usó en cantidad de 0,57 Kg. aproximadamente por 100 litros de gasolina terminada.

540

El punto de ebullición final de los vapores de gasolina fué de 225° C.

545

Con referencia a las curvas de la figura 2, se han indicado en el eje X, pesos unitarios

550

de 0.285 Kg. cada uno de ácido sulfúrico de 93 % por 100 litros de gasolina y en el eje Y porcentajes de azufre total contenido en la gasolina. La curva A representa la reducción de azufre en el destilado sometido al cracking, tratado por ácido sulfúrico solo, mientras que la curva B representa la reducción de azufre obtenida por el tratamiento, en la fase de vapor, con ácido clorhídrico seguido por el tratamiento con ácido sulfúrico. Por las curvas

555

A y B se verá que en cualquiera de los casos se realizó una considerable reducción de azufre, a saber : de 0,45 % a 0.31 % sin tratamiento suplementario por ácido, y que en todos los casos la reducción de azufre para una cantidad dada de ácido sulfúrico era mayor cuando el método del invento precedía al tratamiento con ácido sulfúrico.



560

565

En la figura 3, en el eje A se han representado pesos unitarios de 0,285 Kg. cada uno de ácido sulfúrico de 93 % por 100 litros de gasolina y en el eje Y porcentaje de pérdidas totales por tratamiento. La curva C representa las pérdidas totales por tratamiento cuando para este se empleaba el ácido sulfúrico solo, mientras que la curva D representa las pérdidas totales por tratamiento usando el tratamiento, en fase de vapor, por el ácido clorhídrico seguido del tratamiento por ácido sulfúrico. Las curvas C y D, indican que el tanto por ciento de pérdida es mucho menor cuando el tratamiento, en la fase de vapor, por ácido clorhídrico, precede al empleo del ácido sulfúrico, aumentando la diferencia al aumentar la cantidad de ácido sul-

570

575

580

fúrico. Para dar razón de este resultado es probablemente necesario suponer que el método de este invento ha dado lugar a agregados de elevado peso molecular que son eliminados por menos ácido sulfúrico del que proporcionalmente sería necesario para reaccionar con ellos en su estado original no polimerizado.

585

Las curvas E y F, de la figura 4, que representan la realización entre el consumo de ácido sulfúrico y el contenido de goma, se han obtenido marcando en el eje de las X pesos unitarios de 0,285 Kg. cada uno de ácido sulfúrico de 93 % por 100 litros de gasolina, y en el eje de las Y miligramos de goma por 100 cm<sup>3</sup> de gasolina. La curva E representa

590



el contenido de goma del destilado sometido al cracking o gasolina cuando se trató solo con ácido sulfúrico mientras que la curva F representa el contenido de goma en la gasolina tratada en la fase de vapor con

595

ácido clorhídrico y luego con ácido sulfúrico. Aunque estas curvas E y F, son de naturaleza mas irregular que las curvas de las figuras 2 y 3, demuestran todavía que el contenido de goma de la gasolina tra-

600

tada era menor, en todos los casos, cuando el tratamiento en la fase de vapor precedía al empleo del ácido sulfúrico, aunque las curvas se aproximan mucho entre sí a una cantidad de ácido correspondiente, aproximadamente, a 8 unidades de peso, esto es, 2.28 Kg. por 100 litros. Las diferencias son mas notables a ambos lados de este punto.

605

Como ejemplo de los resultados que pueden obtenerse al tratar vapores de gasolina sometida al cracking, procedentes de stocks de poco

610

contenido de azufre, pueden citarse los resultados de trabajo obtenidos en relación con un aceite "de carga" de Pennsylvania. Los vapores procedentes del fraccionador de tal instalación de cracking pueden hacerse pasar en sentido descendente a través del

615

aparato de tratamiento provisto de virutas de latón comercial después de la adición de 0,42 Kg. de ácido clorhídrico en solución acuosa al 20 % por 100 litros de gasolina. Después de este tratamiento pueden fraccionarse los vapores para producir una

620



gasolina que posea las propiedades indicadas en la columna "tratada" del cuadro siguiente, comparadas con las propiedades de la gasolina producida por la instalación de cracking, sin tratamiento en la fase de vapor, indicadas en la columna "sin tratar" (bruta) siendo prácticamente en ambos casos igual la

625

producción:

COMPARACION DE LAS GASOLINAS BRUTA Y TRATADA

	<u>Bruta tratada</u>	
Densidad (peso específico)	0.7381	0,7370
Punto final (de ebullición) °C	214	212
Color, Saybolt	14 mas	30
mg. de goma por plato de cobre	320	20
Contenido total de azufre %	0.12	0.06
Número octano	70	71

635

En este caso, a causa de la cantidad relativamente pequeña de sulfhídrico y de otros compuestos de azufre presentes en los vapores sometidos a tratamiento, no hay necesidad económica de estabilizar para proteger las propiedades de tratamiento

640

de la masa de contacto. Por el cuadro anterior se verá que el color y el contenido de goma es me-

joran en alto grado, que el contenido de azufre se reduce algo y que el número octano es prácticamente el mismo. Una gasolina obtenida de este modo

645

puede conservar todas sus valiosas propiedades prácticamente sin alteración durante un periodo de conservación de varios meses.

Como nuevo ejemplo de los resultados que pueden obtenerse por este método, puede citarse un caso del tratamiento de gasolina obtenida sometiendo al cracking el residuo de un crudo de

650



Refugio. En este caso, la masa de contacto empleada era una mezcla mecánica de cobre que representaba los materiales electronegativos y de hierro que representaba los metales electropositivos. Se empleó

655

ácido clorhídrico y se mezcló con los vapores en cantidad igual, aproximadamente, a 1,14 kg. por 100 litros de gasolina terminada; la tabla siguiente representa las propiedades comparadas de las gasolinas

660

bruta y tratada:

COMPARACION DE GASOLINA

<u>Propiedades</u>	<u>No tratada</u>	<u>Tratada</u>
Densidad	0.7883	0.7753
Color °Saybolt	rojo	28
mgs. de goma por plato de cobre 650		40
Punto de ebullición final °C	203	202

665

La pérdida debida al tratamiento fué equivalente a 1 1/2 por ciento aproximadamente.

Es también a propósito el caso relativo al tratamiento de una gasolina bruta sometida al cracking procedente de un aceite "de carga" de California. Estos vapores se trataron con 0.114 Kg.

670

675

aproximadamente de ácido clorhídrico por 100 litros de gasolina terminada, empleando una torre llena de virutas de latón. Nuevamente, la tabla representa la comparación y propiedades entre: 1, la gasolina bruta; 2, la gasolina obtenida directamente del tratamiento en fase de vapor, seguido solamente por el fraccionamiento y 3, la gasolina obtenida

680

tratando el condensado de 2 con 0,57 Kg. de ácido sulfúrico de 93 % por 100 litros de gasolina y redestilando:



COMPARACION DE GASOLINAS

	<u>Propiedades</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
685	Densidad	0.7495	0.7443	0.7459
	Color Saybolt	16	23	30
	mgs. de goma por plato de cobre	85	19	5
	Azufre total	0.4	0.3	0.23
690	Punto de ebullición final °C	210	213	197

se observará que el tratamiento en fase de vapor solo, redujo considerablemente el azufre y que una cantidad mucho menor de ácido lo redujo todavía más. La relación de explosividad de las tres muestras era prácticamente la misma, de 76 de número octano.

695

En el caso de un tratamiento práctico con un destilado sometido a cracking, procedente de un stock "de carga" del Oeste de Texas, se empleó latón como material sólido de contacto y ácido clorhídrico en cantidad igual a 0.142 Kg. por 100 litros de gasolina. La columna 1 se refiere a las propiedades de la gasolina bruta sometida al cracking; la columna 2 a la gasolina obtenida por simple fraccionamiento

700

706

de los vapores del método y la columna 3, a las propiedades después del tratamiento con una pequeña proporción de ácido sulfúrico de 93 % y de nuevo paso (destilación).

COMPARACION DE GASOLINAS

710	<u>Propiedades</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
	Densidad	0.7638	0.7539	0.7608
	Color Saybolt	Amarillo	30	30
	mgs. de goma por plato de cobre	483	11	18
715	Azufre total %	0.23	0.17	0.11
	Punto de ebullición final	203	198	199



El método descubierto en la memoria precedente e ilustrado por los varios ejemplos dados, tiene un amplio campo y está sujeto a muchas modificaciones a causa de los muchos tipos de vapores de aceites hidrocarbunados que pueden tratarse; por consiguiente, el material descriptivo anterior no debe considerarse, en ningún concepto, como imponiendo restricciones limitadas a aquel.

725

-o- N O T A -o-

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de VEINTE años, son los siguientes:

730

1º - Un procedimiento para refinar aceites hidrocarbunados para eliminar las materias colorantes y productoras de goma y los compuestos de azufre no convenientes, caracterizado por someter el aceite hidrocarbunado citado, mientras se encuentra en estado de vapor caliente, a la acción de ácido clorhídrico en presencia de un material de contacto

que contenga metal en forma libre y/o combinada.

2º. - Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1º, caracterizado por el empleo de zinc o de cobre como material de contacto.

740

3º - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 1º, caracterizado por el empleo como material de contacto, de una aleación o mezcla metálica que contenga, por lo menos, un metal electronegativo y, por lo menos, un metal electropositivo.

745

4º - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 3º, caracterizado por que la aleación o mezcla contiene cobre y zinc o latón.



750

5º - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 1º, caracterizado porque el aceite hidrocarburo se somete a la acción del ácido clorhídrico mientras está en contacto con una sal de un metal o con una mezcla de sales metálicas.

755

6º - Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 5º, caracterizado porque la mezcla de contacto contiene por lo menos una sal de un metal de tipo electronegativo y por lo menos una sal de un metal de tipo electropositivo.

760

7º - Un procedimiento, según lo reivindicado en los puntos 1º a 6º, caracterizado porque los materiales de contacto se usan en forma de agregados unidos con un agente de trabazón tal como cemento Portland.

765

8º - Un procedimiento, según lo reivindicado en los puntos 1º a 7º, caracterizado por-

que los vapores de hidrocarburos se condensan y el líquido condensado se somete a la acción del ácido sulfúrico con objeto de eliminar de aquel los compuestos de azufre.

770

9º - Un procedimiento, según lo reivindicado en los puntos 1º a 8º, caracterizado porque se fraccionan los vapores hidrocarbureados para formar un primer condensado y un producto volátil en forma de vapor, condensando el producto volátil en forma de vapor para obtener un segundo condensado, separando de este el sulfhídrico y gas incondensable sometiendo el segundo condensado a cambio indirecto de calor, vaporizando el condensado estabilizado así obtenido por cambio indirecto de calor, sometiendo luego los vapores a la acción de ácido clorhídrico en presencia de un material de contacto, y recuperando el producto volátil del procedimiento.

775



780

10º - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 9º, caracterizado porque el calor necesario para eliminar el sulfhídrico y gases incondensables del segundo condensado está suministrado por el primer condensado del fraccionador.

785

11º - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 9º, caracterizado porque una parte o todo el calor necesario para vaporizar el condensado estabilizado es suministrado por el primer condensado, procedente del fraccionador, por cambio indirecto de calor.

790

12º - Un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 9º, caracterizado porque el primer condensado se extrae del fraccionador para

795

800

tratamiento calorífico separado, y el condensado así calentado, se emplea para estabilizar el segundo condensado, procedente del fraccionador, por cambio indirecto de temperatura con él.

805

13º - Un procedimiento, según lo reivindicado en los puntos 1º a 12º, caracterizado por acondicionar previamente o activar el material de contacto sometándolo a la acción de ácido clorhídrico antes del tratamiento de los hidrocarburos con él.

14º - Mejoras en el tratamiento de aceites hidrocarbureados.

810

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 21 de abril de 1932.

P. A.



A handwritten signature in black ink, appearing to be 'P. A.', written in a cursive style. The signature is enclosed within a large, loopy circular flourish.

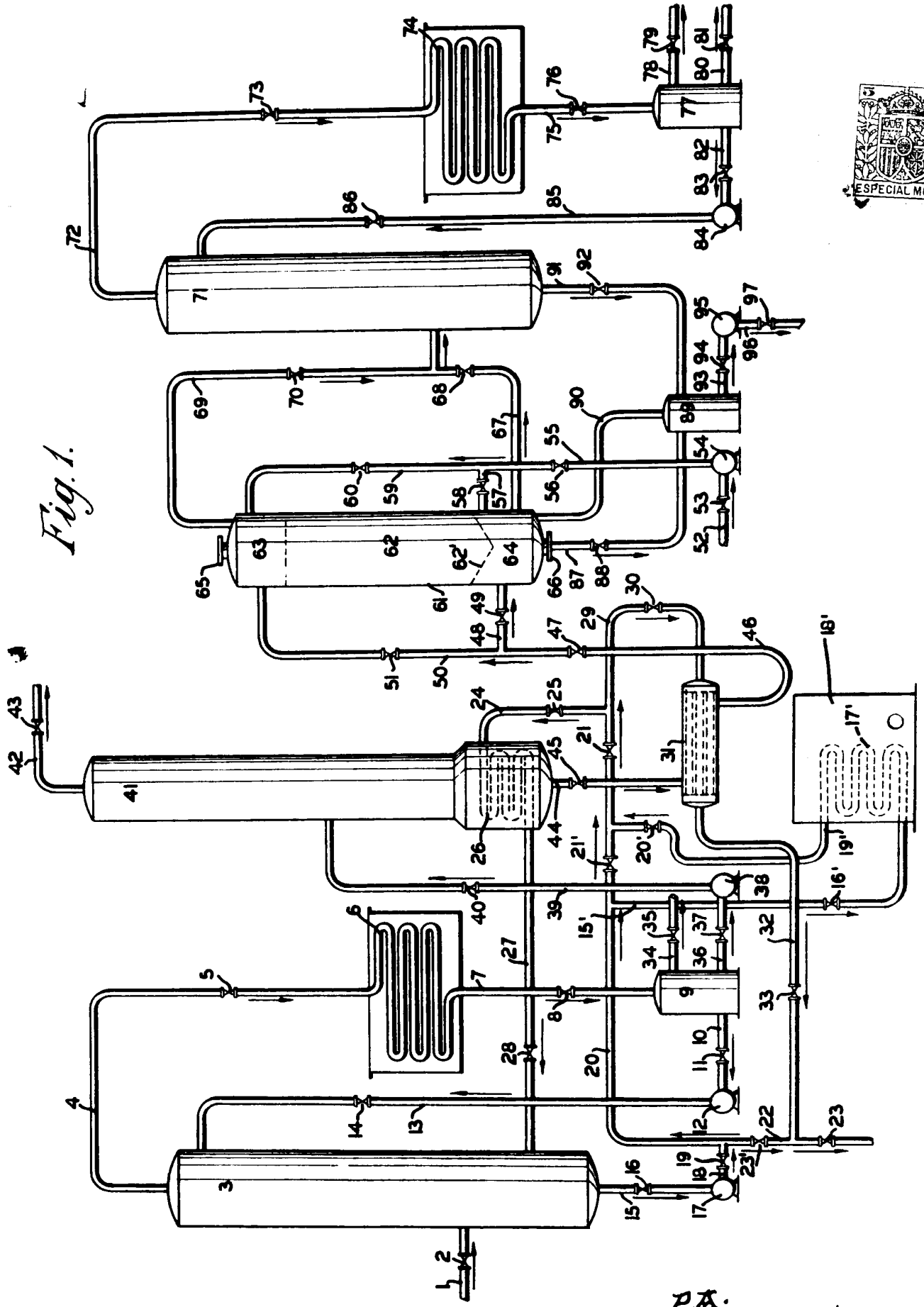


Fig. 1.

P.A.

Fig. 2.

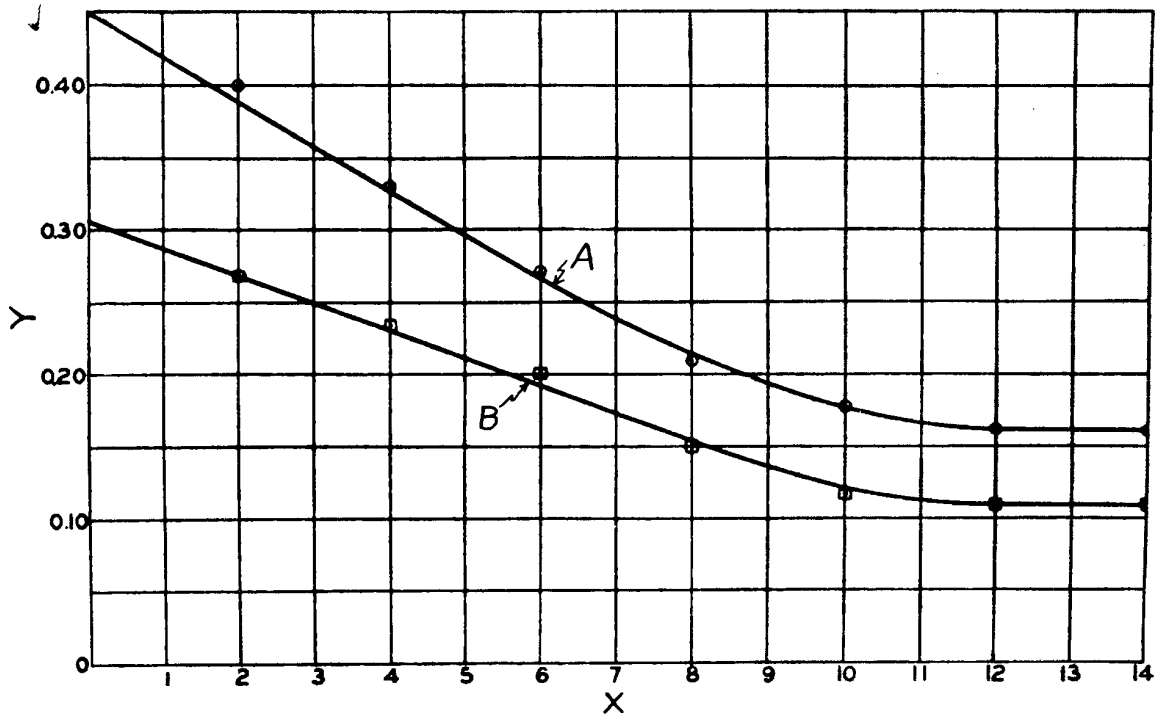
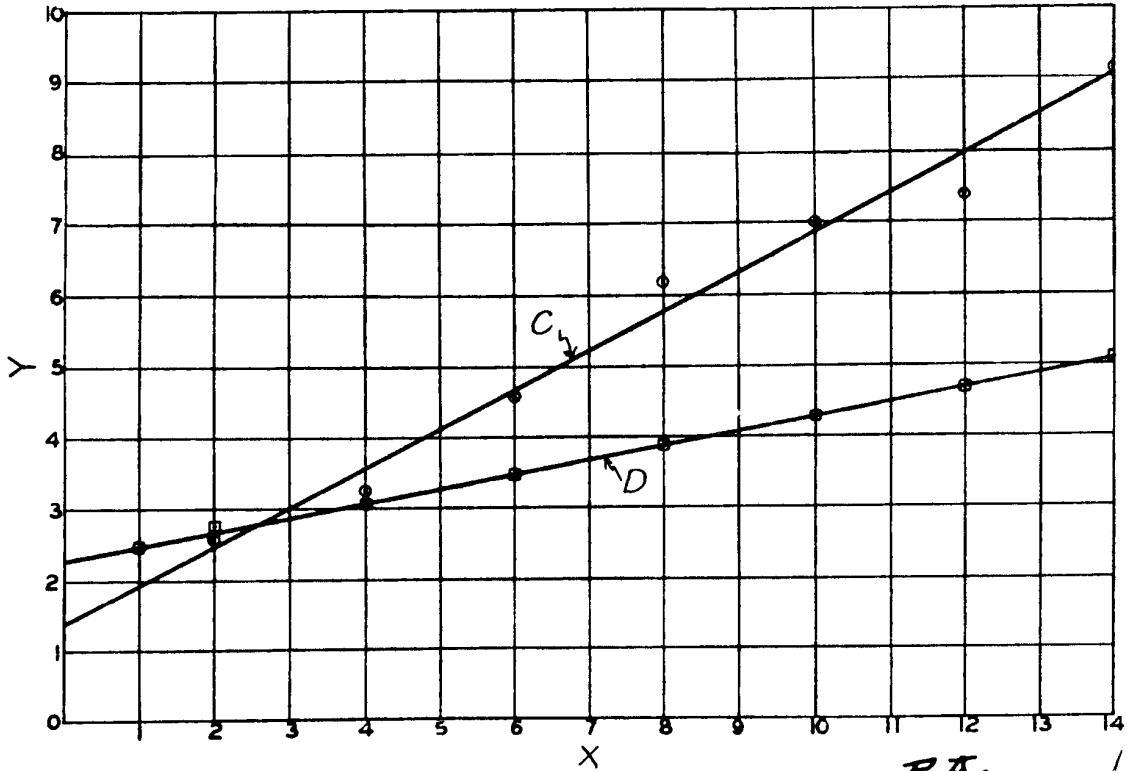
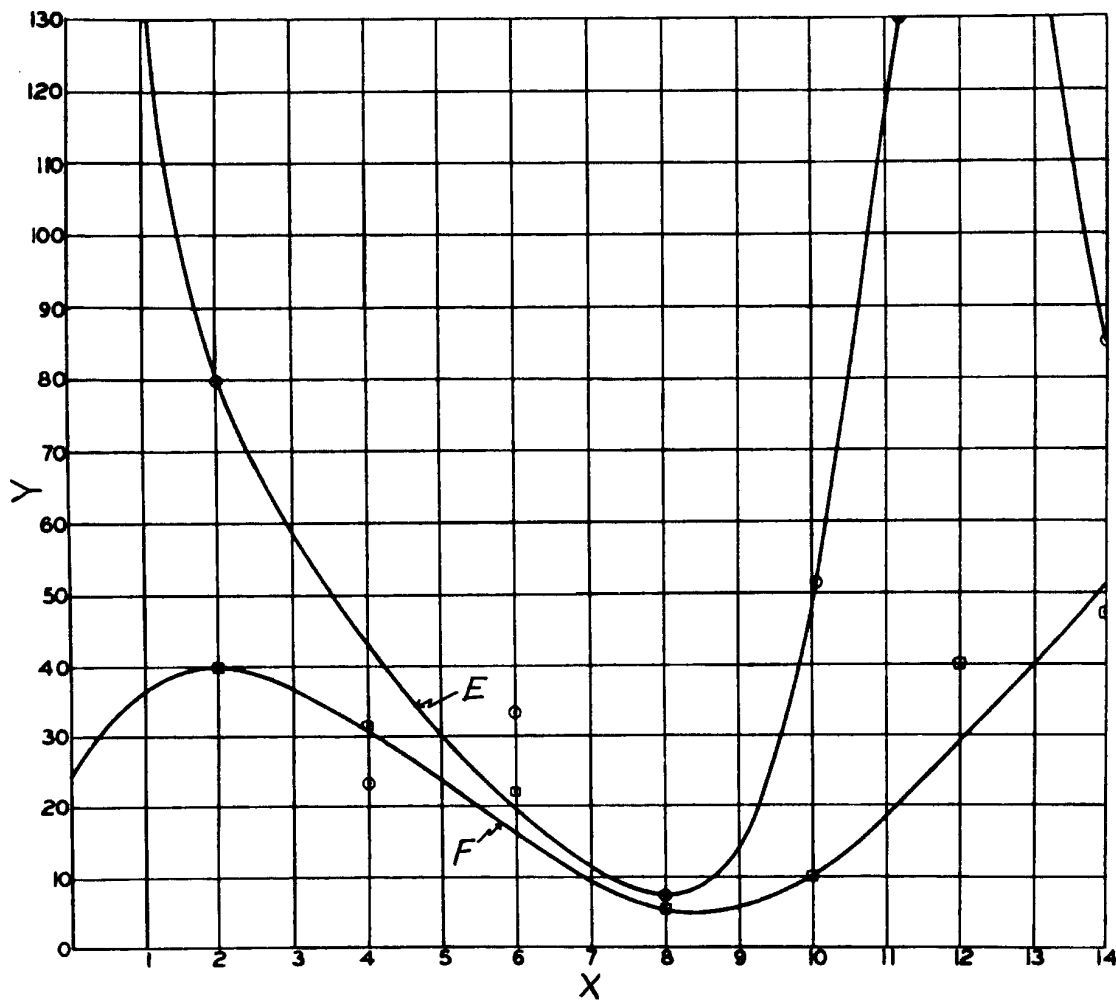


Fig. 3.



R.A.

Fig. 4.



P.A.