

RADIOLISIS DE PRODUCTOS DEL PETROLEO*

Javier Reyes Luján

Instituto de Física, Universidad Nacional de México

Programa de Aplicaciones Industriales de la Radiación, C.N.E.N.

(Recibido: 20 septiembre, 1967)

ABSTRACT

PEMEX lubricants and refinery residuals were subjected to ^{60}Co gamma radiation and 19 MeV electrons, at temperatures between 25 and 60° C, dose range from 1 to 80 Mrad. G values for hydrogen and methane and their variation with dose rate in the range between 0.0039 and 25 Mrad/min were determined.

RESUMEN

Bases lubricantes y residuos de la refinación del petróleo de procedencia PEMEX fueron sometidos a radiación gamma del ^{60}Co y a electrones de 19 MeV de energía, a temperaturas entre 25 y 60° C. en el intervalo de dosis de 1 a 80 Mrad.

* Estudio realizado durante la permanencia del autor en la Universidad de Saskatchewan, Saskatoon, Canadá, como becario de la C.N.E.N. a propuesta de la Academia de la Investigación Científica.

Los valores G del hidrógeno y metano, y su variación con la razón de dosis entre 0.0039 y 25 Mrad/min fueron determinados.

INTRODUCCION

El estudio de los efectos de la radiación ionizante en materiales orgánicos ha sido encaminado en dos direcciones: la primera consiste en la investigación de los mecanismos de reacción, cinética y teoría básica de la radiólisis de hidrocarburos puros o de mezclas sencillas. Topchiev¹, Swallow², y recientemente Hardwick³ han resumido el adelanto de estos estudios. La segunda dirección es el estudio de los efectos de la radiación en mezclas naturales, fracciones y productos refinados del petróleo, relacionado directamente con la aplicación en diversos campos, entre ellos, la petroquímica y el procesado del petróleo.

Han sido ampliamente estudiados los efectos en lubricantes, debido a su creciente empleo en los centros nucleares y en la transportación a base de energía nuclear. Una descripción de lo realizado en este campo puede encontrarse en los trabajos de Bolt y Carroll⁴.

Tres aspectos son de interés con respecto a una posible aplicación de la radiación ionizante en el procesado del petróleo, a saber:

- 1) El estudio de la desintegración radiativa del petróleo crudo, la combinación de la radiación con la desintegración térmica o con la desintegración catalítica.
- 2) El tratamiento radiativo de diversas fracciones del petróleo para obtener productos con propiedades especiales.
- 3) El tratamiento radiativo de los residuos de la refinación normal para obtener otra vez productos útiles.

Estudios anteriores⁵ sobre la irradiación de bases lubricantes con electrones de 1 MeV han mostrado que el índice de viscosidad se incrementa con el tratamiento. En la serie de experimentos fue observado también desprendimiento de gas de las muestras en las cámaras de reacción.

El presente trabajo presenta un estudio sobre los efectos de la radiación gamma del ⁶⁰Co y de electrones de 19 MeV de energía en muestras representativas

de las fracciones pesadas del petróleo, como son las bases para lubricantes comerciales y los residuos de la refinación. El gas producido es identificado y su rendimiento radiolítico medido en el intervalo de dosis de 1 a 80 Mrad.

Illman⁶ y Ruskin⁷ encontraron resultados en el tratamiento de residuos de la refinación, los cuales son brevemente resumidos en la tabla 1.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las muestras empleadas proceden de la Refinería "Ing. Antonio M. Amor", PEMEX, Salamanca, Gto.* y sus características principales aparecen en la tabla 2. Las bases para lubricantes con la nomenclatura N 95, NL 95 y NL 105 son producidas en diversas unidades de la Refinería. Los residuos R SA y R LB proceden de las plantas primaria SA y de alto vacío LB.

Las muestras recibieron un tratamiento térmico, bajo agitación, durante 3 horas a 120° C, para remover humedad que pudiera estar presente debido al almacenamiento en tanques metálicos; luego fueron filtradas y degasificadas en las celdas de irradiación, siguiendo el método de Farhatziz⁸, hasta una presión residual de 5×10^{-3} mm Hg, y finalmente las celdas fueron selladas.

Las exposiciones con radiación gamma se realizaron en la unidad Gamma-cell 220 (5000 Ci de ⁶⁰Co) fabricada por Atomic Energy of Canada y propiedad de la Universidad de Saskatchewan, para tiempos desde 12 horas a 14 días de irradiación, a una temperatura de 25° C. Las irradiaciones con electrones se hicieron mediante la primera sección del Acelerador Lineal Varian de la misma Universidad, con tiempos de 30 a 120 segundos de exposición. La energía del haz empleada fue de 19 MeV, con una corriente entre 50 y 250 mA en pulsos de 0.2 a 1 μ s de duración. Las irradiaciones fueron realizadas a una frecuencia de 60 Hz en el intervalo de temperatura de 25 a 60° C.

Las muestras se colocaron en celdas de vidrio Pyrex con varias geometrías, cuyas dimensiones y componentes pueden observarse en las figuras 1 y 5.

* El envío de las muestras fue realizado a través del Programa de Aplicaciones Industriales de la Radiación de la C.N.E.N.

La dosimetría en las irradiaciones con gammas fue determinada con la relación

$$D_s = \frac{(\overline{Z/A})_s}{(\overline{Z/A})_d} D_d$$

$$(\overline{Z/A}) = p_1 (Z/A)_1 + \dots + p_n (Z/A)_n$$

donde D_s y D_d son la dosis en la muestra y en el dosímetro respectivamente; p_1, \dots, p_n las fracciones en peso; Z_1, \dots, Z_n los números atómicos y A_1, \dots, A_n los pesos atómicos de los elementos constituyentes del compuesto usado como dosímetro y de las muestras.

La cantidad D_d se determinó mediante el método de Fricke⁹, empleando¹⁰ $G(\text{Fe}^{3+}) = 15.6$ y un coeficiente de extinción molar $2240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a la longitud de onda de 3040 \AA y $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Las cantidades $(\overline{Z/A})_d$ y $(\overline{Z/A})_s$ calculadas son respectivamente 0.553 y 0.500.

La relación

$$D_s = \frac{m^S_s}{m^S_d} D_d$$

fue empleada para la dosimetría en las irradiaciones con electrones, donde m^S_s y m^S_d son los poderes másicos de frenamiento de la muestra y del dosímetro respectivamente. Extrapolando para 19 MeV de energía los valores tabulados por Nelms¹³ y tomando el valor $m^S_d = m^S_{\text{H}_2\text{O}}$, se obtuvieron los siguientes valores:

| | m^S_s / m^S_d |
|--------|-----------------|
| N 95 | 0.98 |
| NL 95 | 0.98 |
| NL 105 | 0.96 |
| R SA | 1.04 |
| R LB | 1.07 |

La cantidad D_d fue determinada con el método de Haasbrock¹², empleando¹¹
 $G(\text{Fe}^{3+}) = 14.3$

En las irradiaciones con electrones fue necesario conocer la distribución de la dosis en las celdas, ya que se requería que las muestras fueran expuestas a un campo uniforme de radiación. Las celdas se colocaron sobre un sistema móvil con control remoto, a 2.5 cm de la ventana de salida del haz del acelerador, tal como lo muestra la figura 1. La posición del haz en la ventana, previa a cada exposición, fue determinada mediante el efecto de luminiscencia producido por los electrones en una pantalla de tungstato de calcio (Patterson, DuPont). El haz se enfocaba en la pantalla a un diámetro del orden de 4 mm y retirado; las celdas luego se alineaban con la posición del haz mediante el sistema móvil, comprobando el procedimiento con un monitor de televisión.

El diámetro del haz a la entrada de las celdas fue comprobado a lo largo de la serie de experimentos mediante la coloración producida por los electrones en placas de cloruro de polivinilo (CPV; Johnston Industrial Plastics, Ltd.). La distribución transversal de la dosis en el haz de electrones se determinó tomando la transmitancia a luz blanca de las placas irradiadas, después de un tratamiento térmico de 24 hrs a $40 \pm 1^\circ \text{C}$. Para ello se usó un microfotómetro con graficador (Jarrel Ash JA 203) obteniendo gráficas como la mostrada en la figura 2.

El diámetro obtenido a la entrada de las celdas fue del orden de 5 mm y varía a lo largo de ellas, como lo muestra la figura 3, debido a la dispersión de los electrones en la muestra. Su variación fue determinada mediante un bloque de placas de CPV simulando la celda y leyendo posteriormente la transmitancia de cada placa individual.

La figura 4 muestra la variación de la dosis con la distancia a lo largo de la celda, en donde puede apreciarse que las muestras fueron expuestas a un campo de radiación con pequeñas variaciones en la distribución de la dosis. La variación con la distancia fue estudiada de acuerdo con el método sugerido por Brynjolfsson¹⁴ y Grünwald¹⁵, empleando celdas de diferente longitud con una pared de CPV.

El gas producido en la irradiación fue identificado mediante un cromatógrafo

de gases¹⁶, empleando una columna separadora de 2 m de longitud y 0.6 cm de diámetro interior, con polímero poroso Poropak Q (Water Associates Inc.) y argón como gas de arrastre. La identificación fue hecha por comparación con el tiempo de retención de gases puros (Matheson of Canada Ltd.).

El dispositivo empleado para medir el volumen y la presión del gas es mostrado en la figura 5. Después de la irradiación la celda se conecta al sistema, el cual ha sido evacuado a una presión de 10^{-4} mm Hg, se acciona la barra metálica con un imán hasta romper el sello de vidrio de la celda y el gas ocupa entonces el volumen A, leyéndose la presión en el manómetro M_1 , que fue usado como referencia. Usando el depósito de mercurio, el gas se traslada mediante las válvulas 7 y 8 al sistema calibrado B. El volumen y la presión son medidas con la calibración y con el manómetro M_2 con una precisión de ± 0.1 cc y ± 0.1 mm Hg.

RESULTADOS

Como ha sido reportado anteriormente⁶, hidrógeno, metano y otros productos ligeros son formados en la irradiación de mezclas complejas de hidrocarburos, como productos de la desintegración y de las reacciones de los fragmentos activos formados. Hidrógeno es el gas principal, producido a temperaturas menores de 100° C. Colectando la información¹⁷ del trabajo realizado por un grupo considerable de investigadores, los valores G del hidrógeno y del metano en compuestos puros y mezclas sencillas son los siguientes:

| Tipo | $G(H_2)$ | $G(CH_4)$ |
|-------------|----------|------------|
| Saturados | 2-6 | 0.06-1 |
| Insaturados | 1 | 0.1-0.4 |
| Aromáticos | 0.4-0.04 | 0.001-0.08 |

Es difícil evaluar de los datos para compuestos puros el comportamiento radiolítico de las mezclas complejas pero se espera que los valores G para el

hidrógeno y el metano en la radiólisis de mezclas complejas sean menores, o del orden de magnitud encontrados en las mezclas sencillas.

En el presente estudio, hidrógeno fue el principal gas producido por la desintegración radiativa de las muestras, con los siguientes rendimientos:

| | Radiación gamma | Electrones |
|--------|-----------------|-----------------|
| | $G(H_2)$ | $G(H_2)$ |
| N 95 | 1.8 ± 0.1 | 0.45 ± 0.05 |
| NL 95 | 1.6 ± 0.1 | 0.16 ± 0.05 |
| NL 105 | 2.0 ± 0.1 | 1.1 ± 0.05 |
| R SA | 0.62 ± 0.02 | 0.1 ± 0.05 |
| R LB | 0.41 ± 0.02 | 0.1 ± 0.05 |

La producción de metano es considerablemente menor y únicamente fue observada en las irradiaciones con gammas, con valores de 0.008 ± 0.002 para las bases lubricantes y del orden de 0.001 para los residuos.

En el intervalo de dosis estudiado, se observa que conforme la densidad de la muestra aumenta, disminuye el rendimiento radiativo de hidrógeno, de acuerdo con la relación mostrada en la figura 6.

La diferencia de $G(H_2)$ en las irradiaciones con gammas y electrones es debida a la considerable variación de la razón de dosis. La figura 7 muestra la relación encontrada en el intervalo de 0.0039 a 25 Mrad/min.

AGRADECIMIENTOS

El autor desea expresar su sincero agradecimiento a los Profesores Dr. K. J. McCallum y Dr. R. J. Woods por su consejo, fina atención y promoción

del financiamiento de los experimentos durante su estancia en la Universidad de Saskatchewan; a la Sra. P. Currie por la supervisión en las irradiaciones con electrones y muy especialmente al Dr. M.A. West por su constante ayuda en el desarrollo experimental del trabajo, al personal técnico del Acelerador, su ayuda en la operación y al Sr. A.L. Norelius por la construcción de innumerables celdas de vidrio.

REFERENCIAS

1. A.V. Topchiev, "Radiolysis of Hydrocarbons", Elsevier, N.Y., 1964.
2. A.J. Swallow, "Radiation Chemistry of Organic Compounds", Pergamon, N.Y., 1960.
3. T.J. Hardwick, *Act.Chim.Biol.Radiat.*, **10**, 125, 1966.
4. R.O. Bolt and J.G. Carroll, "Radiation Effects on Organic Compounds", Academic, N.Y., 1963.
5. A. López M. del C., comunicación privada.
6. J.C. Illman, US Patent 3 006 831, 1961.
7. S.L. Ruskin, et al, US Patent 2 953 509, 1960.
8. Farhatziz, et al, "An Anthology of Experimental Techniques in Radiation Chemistry", Atomic Energy of Canada, AECL-2113, 1964.
9. H.A.J. Battaerd and G.W. Tregear, *Rev. Pure Appl. Chem.* **16**, 83, 1966.
10. J.L. Haybittle, et al, *J.Chem. Phys.*, **25**, 1213, 1956.
11. J.P. Keen, *Radiat. Res.*, **6**, 424, 1957.
12. F.J. Haasbrock, US AEC BNL 763 (T-283), 1962.
13. A.T. Nelms, "Energy loss and range of electrons and positrons", US NBS Circular 577, 1956.
14. A. Brynjolfsson, *Proc. Int. Conf. Radiat. Res.*, AEC TID-181506, 1963.
15. T. Grünwald, Gmelin Institute, AED-Disc. 65-5, 1965.
16. R.K. Sharma, M.Sci. Thesis, Univ. of Saskatchewan, Saskatoon, Canada, 1965.
17. E.F. Baxter, US AEC ESSO-MA-1, 1959.

TABLA 1

| Autor | Ref. | Muestra | Tipo de radiación y temperatura de exposición | Dosis | Razón de Dosis | Resultados |
|--------|------|--|--|--------------|---------------------------------------|---|
| Illman | 6 | Asfalto residual + 50% en peso de hexadecano | Electrones; temperatura ambiental | 1200 Mrad | 1.98 $\frac{\text{Mrad}}{\text{min}}$ | Pequeña cantidad de H ₂ y CH ₄ obtenidos; después de remover el hexadecano, se obtiene una disminución ligera en el contenido de asfaltos y se incrementa el peso molecular |
| | 6 | Asfalto residual + 3% en peso de hexadecano | Electrones; temperatura ambiental | 1200 Mrad | 1.98 $\frac{\text{Mrad}}{\text{min}}$ | Mejora la miscibilidad con el escualeno |
| | 6 | Asfalto residual + 5% en peso de parafina | Radiación gamma y neutrones de uranio y productos de fisión; temperatura ambiental | 100 Mrad | | Mejora su cohesión con agregados metálicos |
| Ruskin | 7 | Residuos | Radiación gamma; temperatura ambiental | 100-400 Mrad | | Ligera producción de gases. Es posible una nueva destilación del residuo. |

TABLA 2

| Muestra | Nom. | Densidad (g/cc) 20/4° C | Agua y sedi- mentos | % de azufre | ° API | Índice de refracción (27° C) | % en compuestos | | | |
|---------------------------------------|--------|-------------------------------|------------------------|----------------|-------|------------------------------------|-----------------|----------|------------|-----|
| | | | | | | | Parafínicos | Olefinas | Aromáticos | |
| Neutro 95 | N 95 | 0.900 | | 1.46 | 25.0 | 1.4902 | 65.6 | 1.30 | 33.11 | 0 |
| Neutro Ligero 95 | NL 95 | 0.906 | | 2.03 | 24.0 | 1.4963 | 48.0 | 7.2 | 41.1 | 3.6 |
| Neutro Ligero 105 | NL 105 | 0.893 | | 1.86 | 26.2 | 1.5038 | 59.0 | 2.25 | 38.5 | 0.2 |
| Residuo Planta primaria SA | RSA | 0.944 | 0.3 | 2.42 | 17.8 | | | | | |
| Residuo planta alto vacío LB | RLB | 0.994 | | | | | | | | |

Esquema del Arreglo para las Irradiaciones con Electrones

11

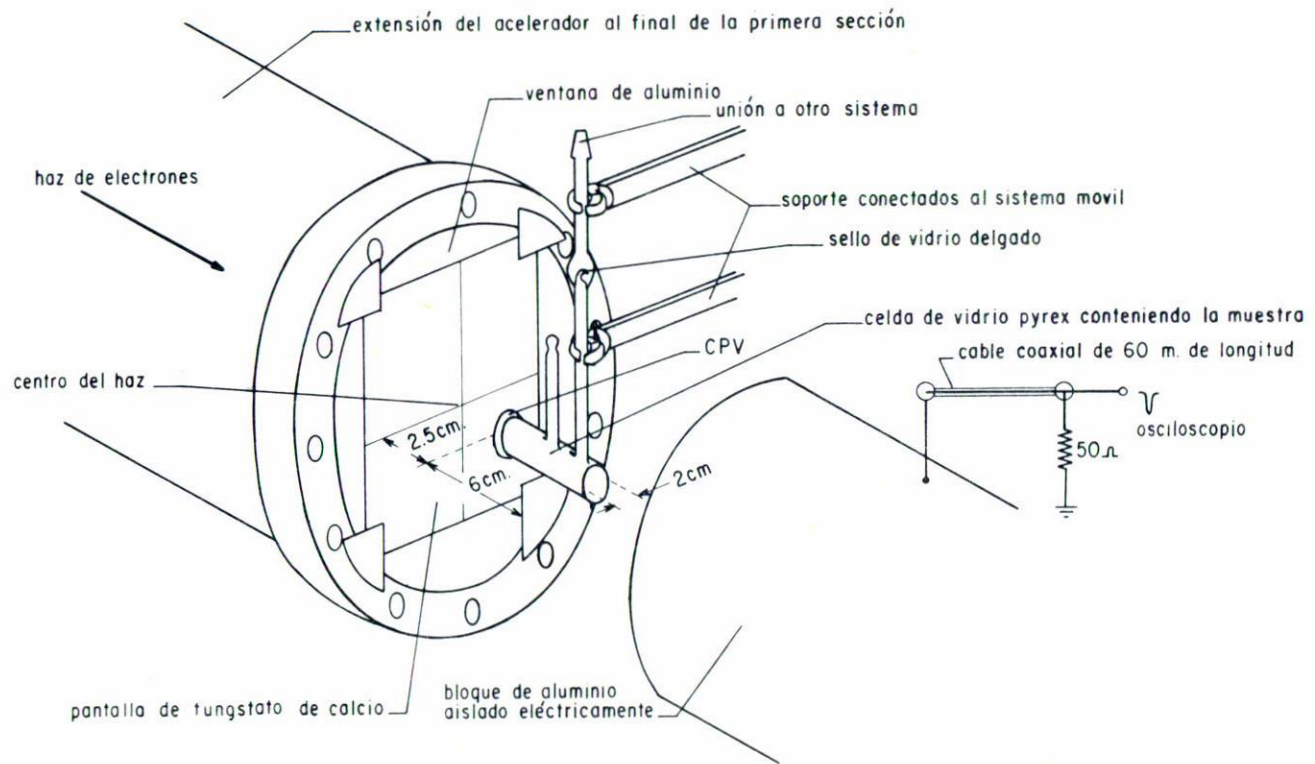


Fig. 1

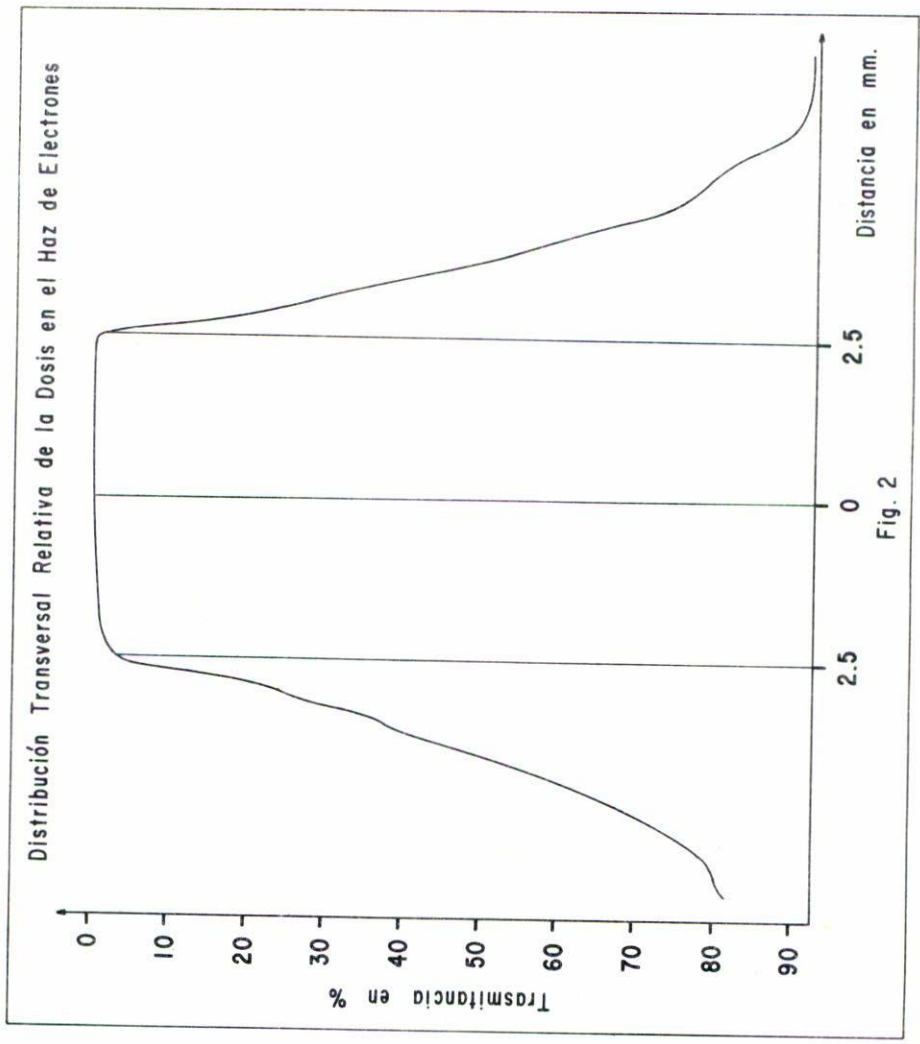


Fig. 2

Variación del Diámetro del Haz a lo Largo de la Celda

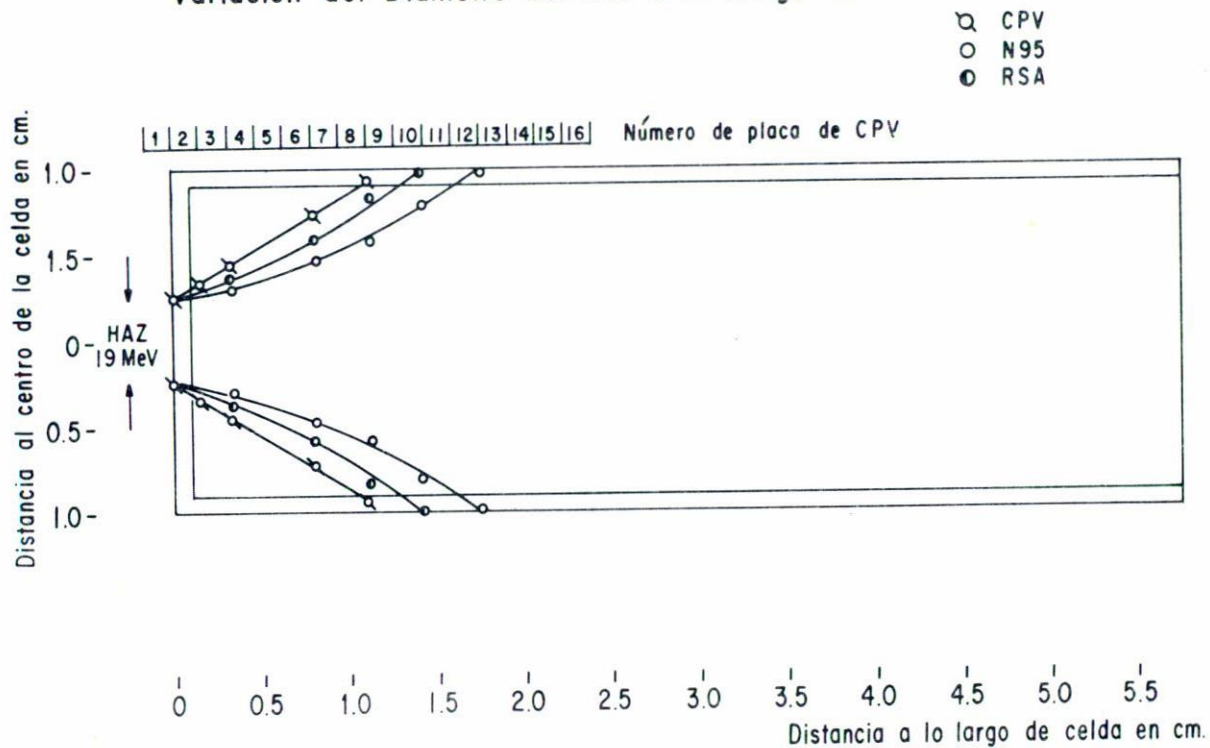
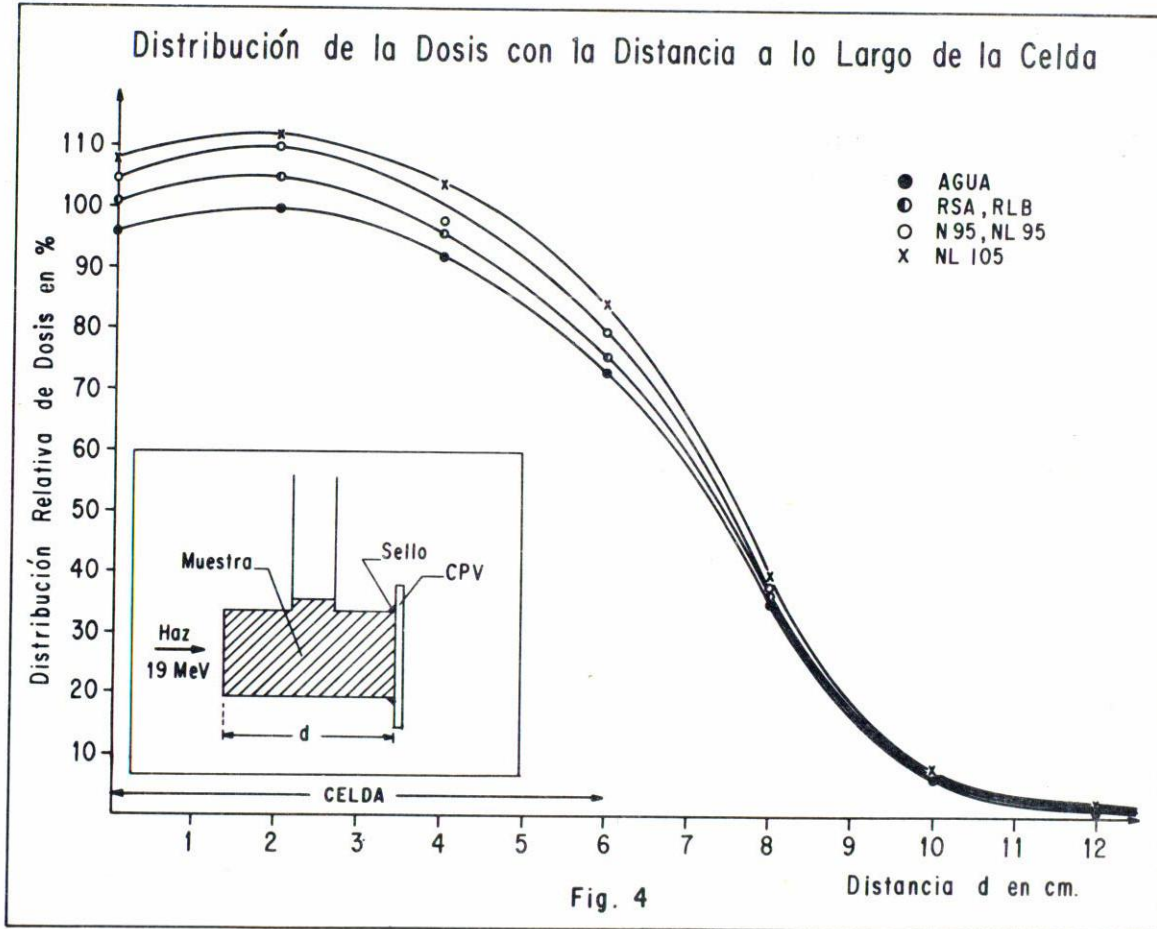


Fig. 3



Dispositivo para Medir Presión y Volumen del Gas Producido en la Radiolisis.

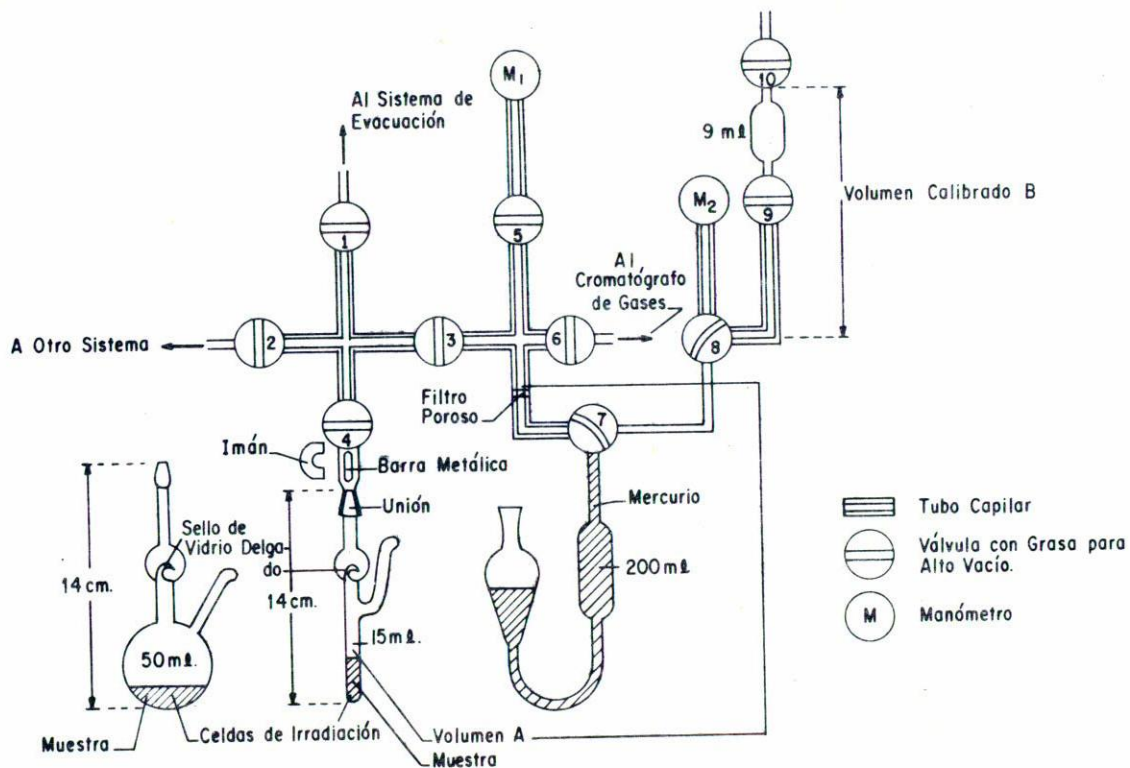


Fig. 5

