

SINTESIS DE INHIBIDORES DE OXIDACION

CONOCIDO es el hecho de que las naftas de cracking generan gomas en cantidades que varían, entre otros factores, con la temperatura a la cual se ha realizado tal operación.

Varios son los inconvenientes que provoca la formación de gomas. Entre ellos hemos de mencionar las obstrucciones que se observan en los sistemas de admisión, el atascamiento de las válvulas y la pérdida en el valor antidetonante del combustible, lo cual se debe, según Mardles y Moss, a la formación de peróxidos (cuerpos que favorecen el golpeteo) o bien a la conversión de los hidrocarburos no saturados a gomas, hidrocarburos en general de alto valor antidetonante.

Surge así la necesidad de obtener naftas que formen un mínimo de gomas o que no lo hagan en modo alguno. Entre las soluciones propuestas figura el agregado de sustancias que impiden el proceso de formación de gomas, compuestos que reciben el nombre de inhibidores. Su uso ha traído como consecuencia eliminar tratamientos costosos de refinación, evitar pérdidas de producto y reducción del valor antidetonante.

La experiencia acumulada en el laboratorio ha permitido constatar que los compuestos de mayor eficacia comprenden, generalmente, sustancias que contienen en sus moléculas algunos de los siguientes grupos:

- a) más de un hidroxilo o amino grupo;
- b) un hidroxilo y un amino grupo;
- c) un hidroxilo o amino grupo y uno alquílico;
- d) un hidroxilo o amino grupo y otros grupos modificados; el grupo nitró, carbonilo y carboxilo modifican en forma desfavorable el poder inhibidor;
- e) un amino grupo secundario.

Los antioxidantes utilizados comercialmente, en la actualidad, son el alfa naftol, el mono bencil para amino fenol, una fracción que se obtiene destilando el alquitrán de madera (que contiene cresoles, catecol, xilenoles, etc.), etc.

La selección de un antioxidante determinado depende de una serie de factores:

- a) La eficacia del mismo, que varía con la nafta a inhibirse y con las condiciones de almacenaje;
- b) la solubilidad del producto en agua, siempre presente en los tanques donde la nafta se almacena;
- c) la solubilidad en la nafta;
- d) el precio por unidad arbitraria de protección;
- e) ser inertes hacia los colorantes que suelen añadirse a las naftas y hacia el plomo tetraetilo.

En la práctica industrial, el inhibidor es agregado a la nafta después de haberla sometido a un somero tratamiento de refinación (arcillas, ácido, plumbito, etc.). La eficacia de un inhibidor se reduce por la presencia de ácido sulfhídrico, como de otros compuestos de azufre, en la nafta: de ahí la necesidad de su eliminación.

Por razones de disponibilidad de materias primas se encaró la posibilidad de preparar el isopropil para amino fenol. Es necesario disponer para su obtención, por uno de los caminos conocidos, de un compuesto nitrogenado de naturaleza fenólica (p-amino, p-nitro, p-nitroso fenol), un aldehído o cetona, hidrógeno y un catalizador de hidrogenación. Por mayor simplicidad en su obtención nos inclinamos por el p-nitrosofenol y por mayor facilidad de adquisición en el mercado, por la acetona.

El estudio comprende pues la preparación del p-nitrosofenol, catalizador e isopropil para amino fenol.

I. - OBTENCION DEL P-NITROSO FENOL

El p-nitrosofenol, en estado completamente puro, cristaliza en agujas blanco-amarillentas (de acetona-benzol); comúnmente forma hojas rómbicas de color parduzco. Empieza a descomponerse a unos 120°C y forma espuma a unos 144°C. Regularmente soluble en agua, muy soluble en alcohol, éter y acetona, con color verde claro; menos soluble en ácido acético glacial. Muy soluble en los álcalis con coloración pardo rojiza. Fácilmente descompuesto por los ácidos.

Se lo puede preparar nitrosando una solución de fenol en hidróxido de sodio con nitrito de sodio y ácido sulfúrico.

Ensayos realizados. — Los ensayos de obtención se realizaron en un balón de vidrio de tres bocas y de 500 c.c. de capacidad. Por la boca del medio se introduce la paleta de un agitador, por la de uno de los costados un termómetro y por la del otro lado se deja caer la solución de ácido contenida en una bureta.

En el balón se coloca la solución de fenol, hidróxido de sodio y nitrito de sodio, en agua. Sobre esta solución se deja caer la de ácido a una velocidad tal que no provoque aumento considerable en la temperatura a que se desea trabajar ni desprendimiento de vapores nitrosos. La temperatura de opera-

ción se consigue mediante un baño de agua con hielo o de hielo y sal, según el caso.

Terminada la adición de sulfúrico, la agitación se prosigue durante un tiempo más y luego se filtra por un buchner. El precipitado de p-nitrosfenol se lava sobre el filtro con agua helada hasta reacción neutra al rojo Congo. Finalmente se seca en desecador hasta pesada constante.

Como punto de partida en la realización de estos ensayos se tomó la marcha dada por Ullman (tomo V, pág. 304): Se disuelven 60 partes de fenol, 27 de hidróxido de sodio, y 54 de nitrito de sodio, en 1500 de agua; sobre la solución, que se conservará fría, se vierte una mezcla de 150 partes de ácido sulfúrico en 400 de agua. Las fichas originales (A., 277, 85, 1893; A., 188, 360, 1877; B., 8, 623, 1875) no dan más detalles al respecto.

En total se realizaron 21 ensayos (ver Cuadro I). En los ensayos N° 1, 2, 3 y 4 se varió la cantidad de nitrito de sodio; la óptima resultó ser la de un mol y medio de nitrito por mol de fenol. En los ensayos N° 5, 6 y 7 (comparar con el ensayo N° 3) se varió el tiempo de agitación adicional; de los resultados obtenidos se desprende que es necesario mantener un tiempo de agitación adicional de 90 minutos. Los ensayos N° 8, 9, 10, 11 y 12 (comparar con los ensayos N° 6 y 7) demostraron que los rendimientos de p-nitrosfenol no dependen mayormente de la temperatura. Los ensayos N° 13, 14, 15 y 16 (comparar con el ensayo N° 8) permitieron determinar la cantidad óptima de solución ácida, manteniendo constante la concentración de la misma. En los ensayos N° 17 y 18 (comparar con el ensayo N° 13) se varió la concentración de la solución ácida; la más conveniente resultó ser la de una densidad de 1,17. En los ensayos N° 19, 20 y 21 (comparar con el ensayo N° 13) se varió la cantidad de agua de la solución de fenol, soda y nitrito.

De todos los ensayos realizados, el óptimo fué el N° 19. Las cantidades de reactivos, las condiciones de trabajo y los resultados obtenidos, fueron:

Fenol, grs.	6
Hidrato de sodio grs.	2,6
Nitrito de sodio, grs.	6,6
Agua, c.c.	100
Acido sulfúrico, d=1,84, c.c.	4
Agua, c.c.	20
Densidad de la solución ácida	1,17
Temperatura, °C (ver ensayos N° 6, 8, 10 y 12)	0 a 20
Tiempo de agregado de la sol. ácida, min. ...	+ 20
Tiempo de agitación adicional, min.	90
p-nitrosfenol obtenido, grs.	5,6—5,8
Rendimiento sobre el teórico, %.....	72—74
Rendimiento sobre el fenol, %.....	93—97

II. - PREPARACION DEL CATALIZADOR

En la síntesis del isopropil para amino fenol se estudió el comportamiento del óxido de níquel soportado sobre Trípoli y el del óxido de platino.

El óxido de níquel-Trípoli, utilizado con resultado negativo (ver conclusiones), y cuyo análisis acusó un contenido en óxido de 12,3 %, se preparó según el método dado por Gattermann (Prácticas, pág. 376).

En la preparación del óxido de platino se siguió, en parte, el método dado por R. Adams, V. Voorgees y R. L. Shriner ("Organic Synthesis", 8, pág. 92; J.A.C.S., 45, 2171, 1923). El método finalmente adoptado, y que corresponde al óxido N° 5, consiste en lo siguiente: Se disuelve, al baño maría, platino metálico finamente dividido en agua regia (3 vol. de clorhídrico y 1 de nítrico, ambos de calidad comercial). Se agrega nitrato de sodio comercial (5,2 grs. por gr. de platino empleado). La mezcla se evapora a sequedad mediante el calentamiento suave de un bunsen, mientras se agita con una varilla de vidrio. Se sigue calentando hasta alcanzar los 350-370°C, lo que ha de conseguirse en unos 10 minutos. Se produce así la fusión con desprendimiento de óxido de nitrógeno y separación de un precipitado marrón de óxido de platino. Durante esta etapa se produce espuma motivo por el cual la masa ha de agitarse mientras se calienta con otro mechero la parte superior de la mezcla reaccionante. Después de 15 minutos, cuando la temperatura ha alcanzado los 400°C, el desprendimiento de gases ha disminuído mucho. Al cabo de 20 minutos la temperatura ha de ser de 500-550°C; en este punto prácticamente ha cesado el desprendimiento de nitrógeno. La temperatura de 500-550°C se mantiene unos 30 minutos; la masa se deja enfriar y luego se la trata con agua (30 c.c. por gr. de platino utilizado). El precipitado marrón sedimenta filtrándose a través de un filtro poroso. Se lava luego, sobre el filtro, hasta que quede libre de nitratos. Por fin se seca hasta pesada constante. El rendimiento es superior al 95 % del teórico.

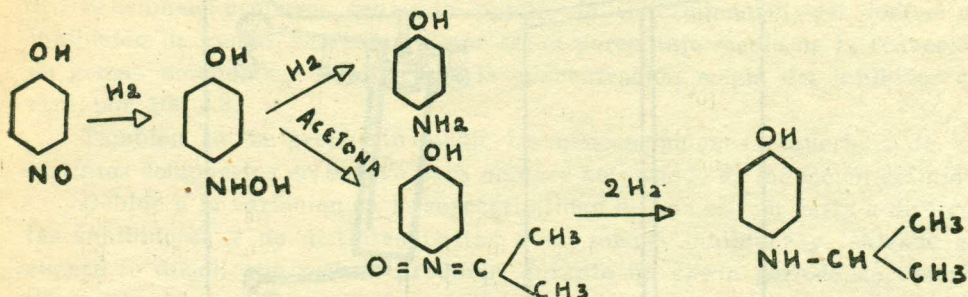
El óxido de platino se reduce a temperatura ambiente en corto tiempo. La reducción puede hacerse en presencia de los reactivos (p-nitrosfenol, acetona y solvente) o en la de solo el solvente. Nosotros hemos seguido el primer camino, es decir, hemos cargado en el aparato el óxido de platino y la solución de p-nitrosfenol en acetona o en acetona y alcohol isopropílico y luego el hidrógeno (después de desalojar el aire).

III. - PREPARACION DEL ISOPROPIL PARA AMINO FENOL

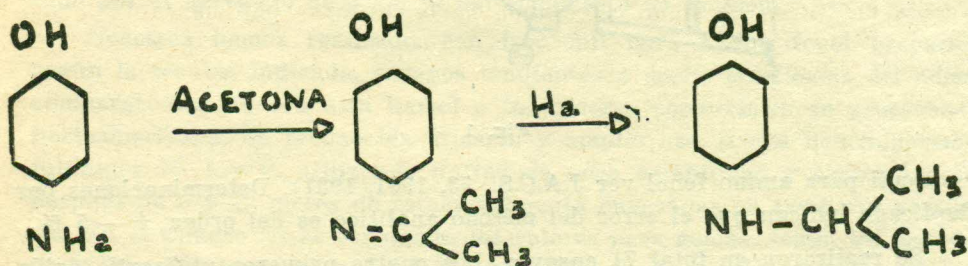
El isopropil para amino fenol es un sólido cristalino blanco, con un punto de fusión de 155-156°C, soluble en ácidos y álcalis e insoluble en agua.

Se lo puede preparar según R. T. Major (J.A.C.S., 53, 2803, 1931) hidrogenando, en presencia de óxido de platino, a 16-32, 5°C, una solución de 0,05 moles dep-nitrosfenol en 3,5 moles de acetona (40 c.c. de acetona por gr.

de p-nitroso); al cabo de 1 hora obtiene 60 % de isopropil-para amino fenol. Dicho autor admite el siguiente mecanismo de reacción:



Bajo ciertas condiciones de reacción, el p-aminofenol es capaz de condensarse con la acetona originando un compuesto insaturado que por hidrogenación se convierte en isopropil para amino fenol:



Admitiendo el mecanismo dado por Major así como la posibilidad anterior, para 1 gr. de p-nitrosfenol se requieren 0,6 c.c. de acetona y 550 c.c. de hidrógeno.

Los ensayos se realizaron en el aparato que ilustra la Fig. 1. En la bomba se carga el catalizador y la solución de p-nitrosfenol en acetona o en acetona y alcohol isopropílico. Una vez cerrada la bomba, se desaloja el aire mediante una corriente suave de nitrógeno. Se carga luego el hidrógeno y se inicia la agitación a la temperatura que se desea, temperatura que se consigue mediante un baño de agua. Finalizada la operación, la solución se filtra por un filtro poroso a fin de separar el negro de platino y luego se lleva a volumen con acetona. Dado que el producto obtenido, en solución acetónica es fácilmente descompuesto por acción del oxígeno y de la luz, el mismo debe conservarse en ambiente inerte y en la oscuridad.

La determinación de rendimiento se realiza en la siguiente forma: Se evapora la solución acetónica con la ayuda de vacío. El residuo se somete a extracción con benzol caliente; la solución benzólica, que contiene el isopropil para amino fenol, se evapora al vacío. El residuo es isopropil para amino fenol, ligeramente impurificado; los datos de rendimiento que aquí se consignan se refieren a este producto impurificado. (Sobre purificación del

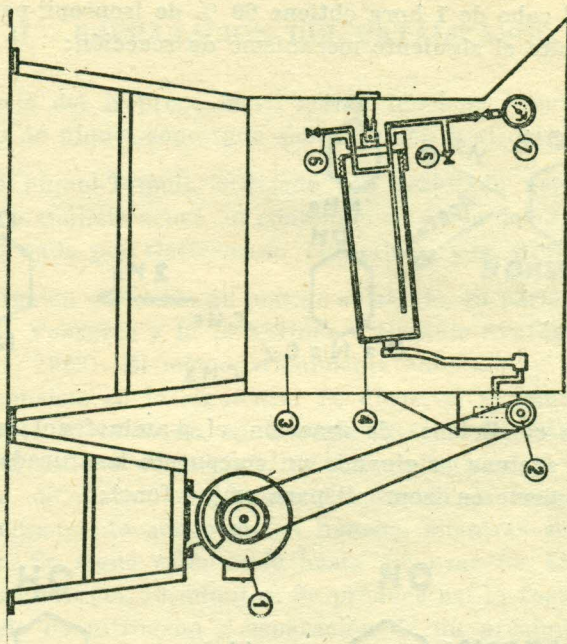


Fig. 1

isopropil para amino fenol ver J.A.C.S., 53, 1901, 1931). Determinaciones por duplicado indican que el error del método analítico es del orden $\pm 5\%$.

Se realizaron en total 71 ensayos. Los cuatro primeros utilizando óxido níquel-Trípoli. Del 5 al 29, de exploración, en los que se analizan la influencia de la cantidad de acetona y de alcohol isopropílico, de la temperatura y posibilidad de utilizar el negro de platino, proveniente de ensayos anteriores.

Después de estos ensayos y formulado el plan definitivo de trabajo, realizamos 24 ensayos, del 30 al 53. Las determinaciones de porcentaje de isopropil para amino fenol de los ensayos 30 a 49 inclusive, fueron hechas después de haber realizado todas las operaciones; las de las operaciones 50 a 53 inclusive se hicieron simultáneamente. La repetición de algunas determinaciones permitió comprobar que los datos obtenidos variaban con la antigüedad de la muestra debido a lo expresado más arriba sobre la descomposición del residuo en solución acetónica; así, sobre la muestra proveniente de una operación se determinó la cantidad de producto en tres fechas diferentes: la primera, el día de la operación, acusó un rendimiento de 89 % sobre el teórico; la segunda, 8 días después, 34 %; y la tercera, a los 20 días, 28 %.

Por esta razón nos vimos en la necesidad de repetir muchos de los ensayos ya realizados. En el Cuadro II se consignan las condiciones de trabajo y los resultados obtenidos en los ensayos definitivos.

Poder inhibitorio del compuesto obtenido. — La acción protectora anti-

oxidante ejercida por distintos inhibidores puede calcularse, con el fin de obtener datos comparativos, de varias formas.

Scheuman propuso, con este objeto, la determinación del índice de inhibición de gomas entendiéndose por tal el porcentaje medio de la reducción de gomas potenciales dividida por la concentración media del inhibidor en mgr. por 100 c.c.

También se ha propuesto medir las concentraciones requeridas de los distintos compuestos en ensayo para obtener un período de inducción definido.

Debido a la variación en la susceptibilidad de una misma nafta a diferentes inhibidores y de distintas naftas a un mismo inhibidor y teniendo en cuenta lo difícil que resulta producir, durante un cierto período de tiempo, una nafta de cracking uniforme en todas sus características, se ha propuesto el ciclohexeno como hidrocarburo de referencia para evaluar los anti-oxidantes factibles de uso. Dryer y colaboradores definen el número de ciclohexeno como el número de minutos en que el período de inducción del ciclohexeno puro, determinado según el ensayo de oxidación acelerado, puede ser aumentado por el agregado de 0,002 % del compuesto en examen.

Nosotros hemos realizado, con isopropil para amino fenol preparado según la técnica indicada, ensayos tendientes a medir la eficacia del mismo comparativamente con alfa naftol e inhibidores comerciales de procedencia norteamericana, de reconocida eficacia y amplio uso, y que denominaremos inhibidor N° 1 y 2, utilizando naftas de poca estabilidad y examinándolas después de 6 y 12 meses de estacionamiento envasadas en tambores corrientes. En el Cuadro III se consignan los valores para gomas, según los métodos de la cápsula de cobre y A.S.T.M., y período de inducción.

Análisis del producto obtenido. — A continuación se indican los valores teóricos para el isopropil para amino fenol y los determinados sobre el producto obtenido por nosotros:

	VALOR	
	Determinado	Teórico
Peso molecular	147	151
Punto de fusión, °C	154	155
Análisis elemental:		
carbono, %	70,93	71,40
hidrógeno, %	9,19	8,66
nitrógeno, %	9,04	9,26
oxígeno, % (por diferencia)	10,84	10,68

Conclusiones. — Las principales conclusiones que surgen del estudio del Cuadro II así como de los ensayos de exploración son los siguientes:

1) Utilizando óxido de níquel-Tripoli como catalizador, reducido a 450°C en corriente de hidrógeno, en una cantidad tal que si se admite una reducción total a níquel metálico representa el 5 % con respecto al p-nitrosfenol, la reacción no se produce ni aun a 200°C y 70 atm.

2) Utilizando óxido de platino, el isopropil para amino fenol se obtiene con un rendimiento de alrededor de $92 \pm 5\%$ del teórico (alrededor de $113 \pm 6\%$ con respecto al p-nitroso fenol). Considerando los rendimientos obtenidos en la preparación del p-nitrosfenol surge que 1 gr. de fenol conduce a 1,00—1,14 gr. de isopropil para amino fenol.

3) El óxido preparado por el método de Adams a partir de ácido cloroplatínico puro (N° 1) se comporta de manera similar que los obtenidos por el método de Adams modificado por nosotros (N° 2, 3, 4, 5 y 6), como lo prueban los ensayos N° 53, 54, 55, 56, 57 y 58.

4) Para 1 gr. de p-nitrosfenol se requieren 6 c.c. de acetona, 9 c.c. de alcohol isopropílico y 0,0016 grs. de óxido de platino (ver ensayo N° 68). El alcohol isopropílico, que funciona como solvente, acelera la velocidad de

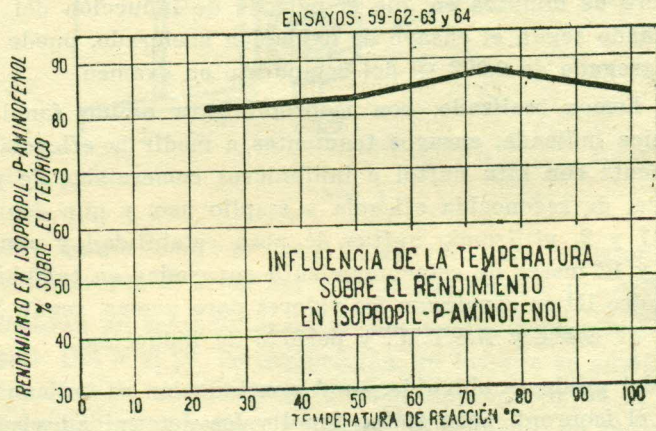


Fig. 2.

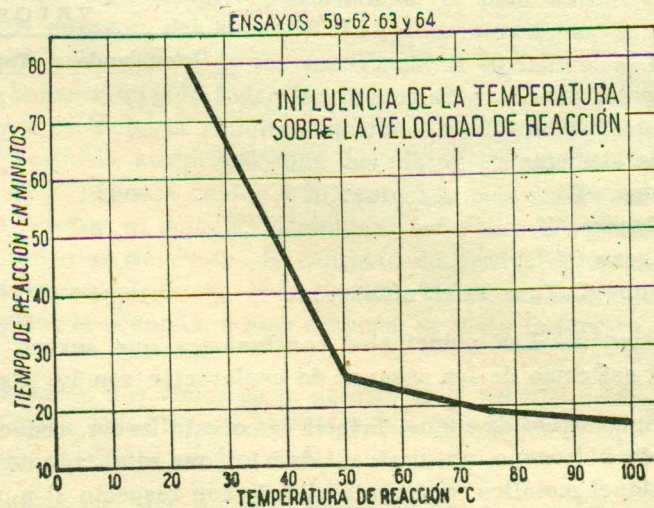


Fig. 3.

reacción (ver ensayos N° 58, 59, 60 y 61). La reacción se da por terminada al cesar el consumo de hidrógeno (600 a 800 c.c. por gr. de p-nitroso).

5) La temperatura a que se realiza la síntesis no ejerce influencia apreciable sobre el rendimiento en isopropil para amino fenol. Sí influye, en cambio, sobre la velocidad de reacción (ver ensayos N° 59, 62, 63 y 64 y N° 65 y 66 y Figs. 2 y 3).

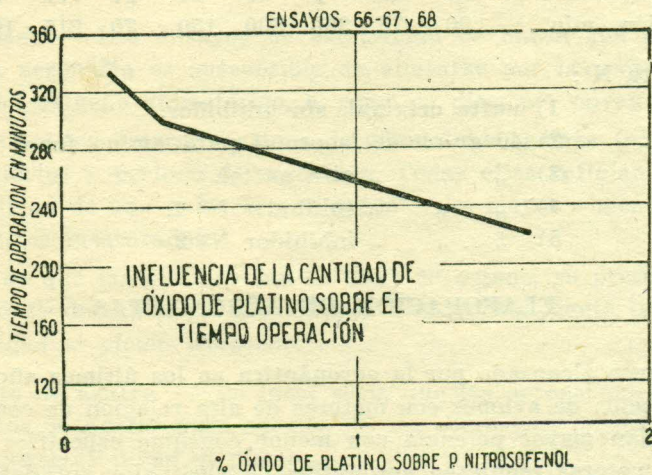


Fig. 4.

6) El tiempo de operación depende de la temperatura y de la cantidad de óxido de platino (ver. Fig. 4). Operando a temperatura ambiente y con 0,16 % de óxido (ensayo N° 68) es de 5 hs. 30 min., aproximadamente.

7) La presión de trabajo puede ser de 3 a 4 atm., en un equipo que trabaje con inyección continua de hidrógeno.

8) La temperatura de obtención del p-nitrosofenol no ejerce influencia apreciable sobre el rendimiento en isopropil para amino fenol (Ensayos N° 69, 70 y 71).

9) Para catalizar la reacción puede recurrirse al negro de platino proveniente de ensayos anteriores. El único inconveniente es que el tiempo de reacción aumenta. Cuando éste es muy largo, el negro de platino se convierte nuevamente en óxido.

10) El inhibidor preparado según la técnica expuesta presenta una eficacia similar o superior a los productos comerciales con los que se ha comparado (ver Cuadro III).

CUADRO III

Muestra N°	1		2		3		4		5	
Tiempo de almace- naje, meses	6	12	6	12	6	12	6	12	6	12
Gomas:										
Cápsula de cobre . . .	307	342	58	161	288	321	196	278	226	296
A.S.T.M.	36	41	9	16	24	27	17	24	19	29
Per. inducción, mín. . .	90	75	360	200	150	70	215	155	150	125

Obs.: Muestra N°:

- 1) nafta original, sin inhibidor.
- 2) 40 gr/m³ de isopropil para amino fenol.
- 3) " " " alfa naftol.
- 4) " " " inhibidor N° 1.
- 5) " " " inhibidor N° 2.

ELABORACION DE AERONAFTAS

El progreso alcanzado por la aeronáutica en los últimos años ha llevado a la construcción de aviones con motores de alta relación de compresión, los que desarrollan mayor potencia con menor consumo específico de combustible. Tales motores requieren aeronaftas de alto valor anti-detonante.

Antes de entrar a considerar el problema de la obtención de los combustibles para aviación, nos referiremos brevemente a las características más importantes que deben reunir.

Número de octanos. — Para su medida, la A.S.T.M. ha normalizado el "Aviation Method". Las aeronaftas de 73.80 y 87 octanos han sido reemplazadas por las de 90 y 100 y valores aun superiores.

Cuanto mayor es el valor antidetonante mayor es la relación de compresión que puede usarse lo que condiciona un aumento en la potencia y eficiencia y la eliminación del golpeteo y recalentamiento. Van Winkle, al comparar combustibles de la misma base hidrocarbonada admite la siguiente variación en la potencia y en el consumo en función de la graduación octánica:

N° Octano	Potencia, %	Disminución consumo
73	100	—
87	112-117	10 %
100	132-150	30 %

Volatilidad. — Para su conocimiento se recurre al ensayo de destilación y a la determinación de tensión de vapor, ambos normalizados por la A.S.T.M.

El combustible para los motores de aviación debe tener una volatilidad que permita una fácil carburación sin ocasionar un enfriamiento excesivo en los carburadores y sin que pueda dar lugar al fenómeno de bloqueo por

bolsas de vapor ("vapor lock"). La experiencia demuestra que tal condición se cumple cuando destila el 10 % entre 60 y 75°C, el 50 % entre 90 y 120°C y el 90 % entre 110 y 135°C. Para evitar el enfriamiento de los carburadores se especifica que la suma de las temperaturas a que destilan el 10 y el 50 %, no sea menor de 150°C.

Con el fin de que el combustible no dé lugar al "vapor lock", la tensión de vapor Reid, a 37,8°C, no ha de ser superior a 7,5 libras por pulgada cuadrada.

Estabilidad. — Los ensayos de estabilidad se hacen con el objeto de conocer si la aeronafta es susceptible de alterarse por la acción directa y prolongada del oxígeno atmosférico, o, como se dice, por envejecimiento.

Se recurre a las determinaciones de calor ácido, gomas (en cápsula de cobre y de vidrio) y período de inducción. Todas ellas reflejan la mayor o menor estabilidad de una nafta la que depende del mayor o menor contenido en hidrocarburos insaturados.

A pesar de que las olefinas son de buen N° octano, su presencia, en las aeronaftas no es deseable, ya que afectan desfavorablemente la estabilidad y susceptibilidad al plomo tetraetilo.

Compuesto de azufre. — Lo ideal sería que las aeronaftas no contuvieran compuestos de azufre pues además de ser corrosivos afectan el número de octano y susceptibilidad al plomo.

Se especifica un máximo de 0,05 % de azufre total, determinado por el método de la lámpara, y corrosión negativa (ausencia de azufre elemental).

Elaboración. — Como queda dicho, las aeronaftas que actualmente se utilizan son de un valor octánico superior a 90. Para lograrlas se recurre a la adición de compuestos indetonantes (isooctano por ej.) y antidetonantes (plomo tetraetilo, por lo común) a una nafta base de características adecuadas, que actualmente se la obtiene mediante diversos procesos catalíticos (cracking, reforming o isomerización).

CRACKING CATALITICO

El empleo de catalizadores en el cracking no es una novedad; en 1913, McAfee preconizó el uso del cloruro de aluminio anhidro, sobre cuyas bases se instaló en 1916, en Texas, una unidad comercial.

Los resultados poco promisorios obtenidos con este proceso hizo deshechar la idea del empleo de agentes catalíticos, hasta que en 1930, aproximadamente, Houdry recurrió al uso de arcillas y, posteriormente, al de catalizadores sintéticos.

En realidad, el uso de catalizadores, sólo como aceleradores de las reacciones que se producen en el cracking térmico no se justifica comercialmente ya que las velocidades de dichas reacciones, a las temperaturas usua-

les de trabajo, es razonable. Su utilización presenta, en cambio, las siguientes ventajas:

- 1) Condiciones menos severas de trabajo;
- 2) Un cracking más selectivo, con menor formación de C_1 y C_2 ;
- 3) Mayor isomerización de las olefinas resultantes;
- 4) Menor producción de di-olefinas;
- 5) Mayor producción de aromáticos;
- 6) Posibilidad de utilizar cargas más sulfurosas.

Durante la segunda guerra, muchas unidades de cracking catalítico operaban con el fin de producir aeronaftas base. Normalmente, la operación se orienta hacia la producción de motonaftas y, en algunos casos, a combustibles diesel.

Los procesos de cracking catalítico pueden dividirse en dos grandes grupos:

- 1) De lecho fijo (Moudry, Cycloversión).
- 2) De lecho móvil (Thermofofor, Fluído, Houdryflow, Suspensoid).

En los primeros, la carga al estado de vapor se pasa a través de un lecho de catalizador contenido en las cámaras de reacción.

Los segundos pueden operar con cargas líquidas o vaporizadas (total o parcialmente), en contracorriente o en forma concurrente.

Catalizador. — Como queda dicho, inicialmente se recurrió al empleo de arcillas y luego al de catalizadores sintéticos, de mayor eficiencia.

Además de su naturaleza (natural o sintético) varían las características del catalizador según el proceso utilizado. El Houdry emplea "pellets" de unos 6 mesh; el Termofor, "pellets" o "beads", de 4 a 10 mesh y de 1/8" de diámetro, respectivamente; el Fluído, a polvo de 300 mesh o al llamado micro-esférico (M.S.) de un diámetro medio de 67 micrones.

De entre los catalizadores naturales se ha recurrido a las arcillas, feldspatos, zeolitas, etc. Las primeras han sido las más utilizadas y, en particular, las montmorillonitas, luego de someterlas a tratamiento ácido con el fin de activarlas. La montmorillonita es un hidrosilicato de aluminio de definida estructura cristalina, en la cual parte de la alúmina se reemplaza, por lo común, por otros óxidos. Si se la calienta por encima de los 650°C se producen cambios en su estructura y pierde parcialmente su actividad catalítica.

En lo referente a los catalizadores sintéticos, los estudios últimos realizados por Thomas (Ind. Eng. Chem., Nov./949) lo han llevado a establecer las siguientes conclusiones fundamentales relacionadas con las propiedades y estructura de los mismos:

- 1) La sílice pura es prácticamente inactiva como catalizador de cracking.

- 2) La alúmina pura es superior a la sílice pura, pero aun así es un catalizador de inferior calidad.
- 3) Adecuadas combinaciones de sílice y alúmina resultan de mayor actividad que cualquiera de los componentes puros. Los catalizadores comerciales contienen, ordinariamente, 10-15 % de alúmina y 85-90 % de sílice.
- 4) Los catalizadores a base de sílice-alúmina se preparan a partir de sus hidrogeles u óxidos hidratados. Mezclas de un óxido anhidro con uno hidratado no conducen a catalizadores activos.
- 5) La actividad catalítica se debe a los iones hidrógeno presentes en los catalizadores.
- 6) A los catalizadores a base de sílice-alúmina se les asigna la fórmula:

$$(H Al Si O_4)_x$$
- 7) De los catalizadores a base de sílice y óxido de magnesio, los de máxima actividad son aquellos en los cuales los óxidos se encuentran en una relación de 1.

Si bien los catalizadores sintéticos son de mayor costo que los naturales, presentan muchas ventajas que abonan su empleo:

- 1) Mayor actividad, que condiciona rendimientos más elevados aun en condiciones de trabajo menos severas.
 La diferencia de actividad de las arcillas y de la sílice-alúmina se debe no a la composición, que es prácticamente la misma, sino a la estructura que en los sintéticos es amorfa.
- 2) Mayor selectividad, que se traduce en mejores características: mayor número de octano y valor de mezcla, mayor estabilidad (es decir, menor insaturación), menor porcentaje de compuestos de azufre, mejor volatilidad, etc.
- 3) A pesar de ser de análoga dureza, los sintéticos (en especial los M.S.) son menos abrasivos que los naturales.
- 4) Los sintéticos, en especial los M.S., por la uniformidad de su tamaño, son de más fácil recuperación.
- 5) Mayor estabilidad a las altas temperaturas y al vapor. El siguiente ejemplo, citado por Thomas, es ilustrativo: se sometió a calentamiento, durante 6 horas y a 900°C, a dos catalizadores, sintético el uno y natural el otro: el sintético conservó el 50 % de su actividad mientras que el natural la perdió totalmente.

Después de cierto período de tiempo, el catalizador pierde su actividad (se envenena) por la deposición de materias carbonosas y compuestos de azufre. Por ejemplo, una unidad que carga 10.000 barriles de gas oil por día (1.600 m³) puede depositar unos 5.000 Kg. de sustancias carbonosas por hora.

Estudios realizados por Voorhies (Ind. Eng. Chem., Abril/945) han permitido establecer una serie de hechos relacionados con la formación de carbón en el cracking catalítico (de lecho fijo o móvil):

- 1) El depósito de carbón sobre el catalizador aumenta con el tiempo transcurrido.
- 2) La cantidad de carbón depositado sobre el catalizador en condiciones dadas es, dentro de ciertos límites, independiente de la velocidad de flujo.
- 3) La formación de carbón sobre el catalizador aumenta con la temperatura. La experiencia indica que aquélla es aproximadamente doble para un aumento de 190-200°C en la temperatura de cracking.

La declinación temporaria en la actividad del catalizador por la deposición de materias carbonosas, industrialmente se soluciona combustionando tales sustancias mediante la inyección de aire (a veces también de vapor) y manteniendo una temperatura inferior a 590°C; esta operación se conoce con el nombre de regeneración.

Al margen de la declinación temporaria que comentamos, hay una desactivación permanente del catalizador provocada por el vapor de agua; esta pérdida de actividad sólo puede ser restaurada por medios químicos similares a los empleados en la preparación del catalizador. La declinación de actividad es tanto mayor cuanto mayor es el tiempo de exposición y mayor la temperatura y presión del vapor de agua.

Los catalizadores también pueden desactivarse si se sobrepasa cierta temperatura: 760°C para los naturales y 930°C para los sintéticos; en presencia de vapor de agua la desactivación ya comienza a los 540°C (Shabaker, "Houdry Pioneer", Mayo/948).

De acuerdo con los estudios realizados por Mills (Ind. Eng. Chem, Enero/950), la pérdida de actividad suele estar acompañada por la de selectividad. La contaminación por metales contenidos en la carga (hierro, níquel, vanadio y cobre), aun en pequeña cantidad, provocan la pérdida de selectividad tanto de los catalizadores naturales como de los sintéticos.

Condiciones de trabajo. — Los diferentes procesos operan a temperaturas de alrededor de 500°C y presiones inferiores a las 3 atm., suele recurrirse a la inyección de vapor de agua, cuando se procesan cargas pesadas, a fin de facilitar su vaporización. La carga que normalmente se somete a conversión es gas oil. En cuanto a la velocidad espacial, es decir, volumen de carga procesada por volumen de catalizador y por hora, varía dentro de amplios límites.

Reacciones producidas. — Diversos investigadores han encarado el cracking, mediante el concurso de distintos catalizadores, de hidrocarburos puros a fin de determinar no sólo las reacciones que tienen lugar sino también el mecanismo a través del cual se producen. Tenemos:

- 1) Reacciones de ruptura: de mayor selectividad que en el cracking térmico. Los hidrocarburos crackean con tanto mayor facilidad cuanto mayor es el peso molecular. Para el caso de los aromáticos (relativamente refractarios al cracking), olefínicos y parafínicos, influye enormemente la estructura molecular; por ej., para isómeros del n-hexano, los compuestos con carbono terciario son los que crackean más fácilmente, mientras que el 2,2-dimetil butano (carbono cuaternario) es el más refractario de los isómeros considerados (experiencias de Good y colaboradores (Ind. Eng. Chem., Agosto/947).
- 2) Reacciones de isomerización: despreciable para el caso de los parafínicos. Las olefinas, en cambio, son extensamente isomerizadas bajo las condiciones en que operan los procesos comerciales: isomería de posición de la doble ligadura y de cadena.
- 3) Reacciones de transferencia de hidrógeno: las olefinas producidas, como consecuencia de las reacciones de ruptura, son en parte saturadas con formación de parafínicos, buena parte de los cuales son de estructura ramificada; esto se debe a que previamente las n-olefinas sufren reacciones de isomerización.
- 4) Reacciones de polimerización: las olefinas producidas originan polímeros que a temperaturas de 500-550°C y presión atm., o cercana, se descomponen rápidamente.
- 5) Reacciones de aromatización: la formación de aromáticos, en el cracking catalítico, puede deberse a: de-alkilación de aromáticos de mayor punto de ebullición, deshidrogenación de nafténicos y ciclización de parafínicos y olefínicos. Estas dos últimas reacciones son poco probables. La experiencia ha demostrado, en cambio, que se forman aromáticos a partir de olefínicos inferiores (C_3 a C_6).

Variables operativas: su influencia. — El rendimiento y las características de los diferentes productos obtenidos en los procesos de cracking dependen no sólo del catalizador utilizado —como ya se ha esbozado— sino también de la naturaleza de la carga y de las condiciones de trabajo.

Armistead (Oil and Gas J., Marzo 9/946); Bednars, Luntz y Bland (Chemical Engineering Progress, Abril/948; y Starr, Tilton y Hockberger (Ind. Eng. Chem., Feb./947), entre otros, se han ocupado del problema que vamos a considerar.

1) Naturaleza de la carga:

- a) Un aumento en el factor "K" de la carga, para una temperatura y nivel de conversión determinados, conduce a un aumento en la insaturación de todos los productos. Hay, paralelamente, una disminución en el contenido en isoparafínicos de las fracciones de C_4 y C_5 y en el de aromáticos en el corte de aeronaftas.

- b) El efecto de la curva de destilación es menos pronunciado que el de "K". Thomas, Murphree y otros, han puntualizado que las cargas más pesadas, bajo condiciones similares de cracking, dan productos que, por lo común, son más insaturados.
 - c) En general, las cargas más pesadas son menos refractarias y requieren, por lo tanto, condiciones menos severas de cracking conduciendo, en consecuencia, a naftas de menor número de octano.
 - d) Las cargas pesadas conducen a aeronaftas con menor contenido en aromáticos que las livianas.
 - e) Bajo condiciones comparables de cracking, el contenido en aromáticos en la aeronafta es mayor, en general, partiendo de cargas nafténicas que parafínicas.
 - f) Las aeronaftas provenientes de cargas nafténicas son más ricas en hidrocarburos nafténicos que las derivadas de cargas parafínicas.
- 2) Naturaleza del catalizador:
- a) En general, y bajo condiciones comparables, los catalizadores sintéticos del tipo sílice-alúmina producen menos carbón y productos más saturados, con mayor contenido en isoparafínicos y aromáticos, que los catalizadores naturales.
 - b) La susceptibilidad al plomo es mayor en las naftas obtenidas mediante catalizador sintético.
 - c) El catalizador sintético tiende a producir naftas de mayor volatilidad al producir mayor cantidad de C_5 y C_6 .
 - d) El rendimiento en nafta, a velocidad espacial constante, aumenta con la actividad del catalizador; la temperatura, a su vez, debe ser tanto más alta cuanto más baja es la actividad del catalizador.
 - e) A temperatura y conversión constantes, la mayor actividad del catalizador permite no sólo un mayor rendimiento en nafta sino también operar a velocidad espacial mayor.
- 3) Conversión:
- a) Al aumentar la conversión (lo que puede lograrse por mayor temperatura, mayor presión, menor velocidad espacial o mayor relación de catalizador a carga), aumentan la saturación de los productos resultantes, los aromáticos en la motonafta y en el gas oil, el número de octano y la volatilidad.
 - b) El rendimiento en nafta y en butilenos aumenta con la conversión hasta alcanzar un valor máximo y luego disminuye.
 - c) A mayor conversión, mayor producción de gas seco, C_4 , C_5 y coke.
- 4) Temperatura:
- a) A conversión constante (a fin de mantener constante la conversión al variar la temperatura debe variar la velocidad espacial), la elevación en la temperatura provoca una mayor insaturación y un número de octano más elevado.

- b) Al aumentar la temperatura, a conversión constante, disminuye el rendimiento en nafta y aumenta el de butanos y el de coke+ gas seco.

Resultados obtenidos. — Cuando estos procesos se orientan hacia la producción de aeronaftas, permiten obtener rendimientos del orden del 40 %, de un valor octánico de alrededor de 80.

Es interesante hacer notar que en las naftas provenientes del cracking térmico el número de octano cae al aumentar el rango de destilación de la nafta, mientras que en las provenientes del cracking catalítico, prácticamente no existe variación.

REFORMING CATALITICO

Estos procesos utilizan como carga, normalmente, naftas de distinta naturaleza (topping o cracking o mezclas) y el fin fundamental que se persigue es mejorar su graduación octánica. Pueden orientarse hacia el mejoramiento de motonaftas o a la producción de aeronaftas base.

Son varios los procesos de reforming catalítico que operan en escala comercial. Se diferencian en las condiciones operativas, naturaleza del catalizador, forma de desarrollar el proceso, uso o no de hidrógeno, etc.

Hemos de analizar por separado el Houdry y el Platforming ya que el Hydroforming o se emplea para el mejoramiento de motonaftas o para la producción de concentrados en aromáticos (tolueno en especial).

Proceso Houdry

Opera en forma similar al cracking Houdry y, al igual que éste, puede recurrir al uso de catalizadores naturales o sintéticos. La temperatura es también del mismo orden (450-500°C) y el flujo es de 2 vol. carga/vol. catalizador/hr.

En tales condiciones y con cargas de características adecuadas, puede obtenerse alrededor de 60 % de aeronafta de 7 libras de tensión Reid y de un número de octano de alrededor de 80, no requiriendo ningún tratamiento posterior.

La mejora en el valor octánico se debe, principalmente, a las reacciones de deshidrogenación, descomposición y aromatización, no siendo improbable que se produzcan las de alquilación.

Proceso Platforming

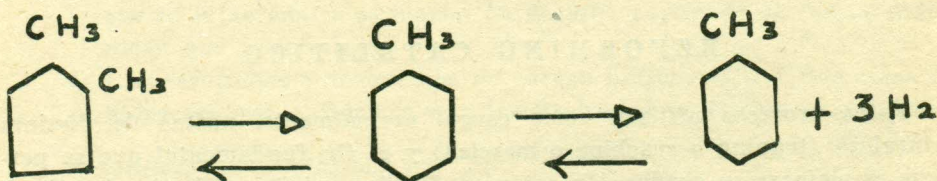
Este proceso desarrollado por la UOP, también de lecho fijo, opera en corriente de hidrógeno, recurriendo al empleo de catalizadores a base de platino. No es un proceso regenerativo, es decir, una vez desactivado el catalizador se lo reemplaza. La Atlantic Refining Comp., anuncia un proceso similar pero en el cual el catalizador puede regenerarse.

La única unidad que hasta el presente opera en escala comercial es la

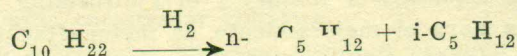
de la Oil Dutch Refining Comp., la que fué puesta en corriente a fines de 1949.

Según Haensel (Refiner, Abril/950), tres son las reacciones principales que se producen en el Platforming:

- 1) Deshidrogenación de nafténicos a los correspondientes aromáticos. En el caso de los nafténicos con anillos de 5 átomos de carbono, estos se deshidrogenan luego de ser isomerizados a nafténicos con anillos de 6 átomos:



- 2) Hidrocracking, esto es, transformación de un hidrocarburo de alto peso molecular en otros de menor peso molecular. Pero a diferencia de lo que ocurre en el cracking, en este caso se producen, simultáneamente, reacciones de cracking, hidrogenación e isomerización. Por ej.:



La ruptura no sólo se produce en el centro, como se ha esquematizado, sino que también se originan C₄ y C₆ y C₃ y C₇

Esta etapa absorbe parte del hidrógeno producido por la reacción 1) al par que, por su naturaleza exotérmica, suministra parte de calor a la 1), endotérmica.

- 3) Isomerización, no sólo de los nafténicos sino también de parafínicos, reacción ésta que se produce en tanto mayor grado cuanto más se reduce la velocidad espacial.

Además de estas reacciones principales, también se producen las de deshidrociclización, por la cual los parafínicos se transforman en aromáticos, y la de desulfuración, por la cual virtualmente todo el azufre combinado se transforma en SH².

La influencia que ejercen las distintas variables del proceso es la siguiente:

- 1) Temperatura: A medida que aumenta, mayor es la aromatización y el hidrocracking y, en consecuencia, el número de octano.
- 2) Presión: A bajas presiones, mayor producción de aromáticos y menor hidrocracking; éste aumenta con la presión.
- 3) Velocidad espacial: Al disminuir, aumenta el hidrocracking. Su variación no afecta, mayormente, en cambio, la formación de aromáticos.

En cuanto a los resultados obtenidos por este proceso, cabe citar que la unidad de la Oil Dutch, trabajando a 50 atm. y 480°C, rinde 92,6 % de un platformado de 7 libras, habiendo pasado el número de octano de 49 a 75,5 y el porcentaje de azufre de 0,08 a 0,0019 %.

Digamos también que, a partir de cargas seleccionadas, el proceso puede orientarse hacia la producción de aromáticos (benceno, tolueno, xilenos).

Se anuncia que para fines del corriente año funcionarán 11 plantas con una capacidad total de 50.000 barriles/día (8.000 m³).

ISOMERIZACION

Las transformaciones en las cuales la función química de la sustancia no se altera se conocen con el nombre de isomerización. Nos interesa considerar la conversión de hidrocarburos y, en modo especial, la de los n-parafínicos en sus isómeros.

Desde un punto de vista industrial han adquirido importancia la conversión:

- 1) Del n-butano en iso-butano; éste es materia prima indispensable de ciertos procesos de alquilación que permiten preparar indetonantes tales como iso-octano, neohexano, etc.
- 2) Del n-pentano en iso-pentano; este hidrocarburo se lo utiliza en la preparación de aeronaftas con el fin de balancear las características de volatilidad de las mismas; además posee elevado número de octano.
- 3) De mezclas de C₅ y C₆ con el objeto de obtener aeronaftas base de excelentes características. Es un hecho conocido que los hidrocarburos iso-parafínicos exhiben mayor número de octano que sus isómeros de cadena normal.

Todas estas transformaciones se realizan industrialmente recurriendo al empleo de catalizadores, a base de cloruro de aluminio, siendo necesarias temperaturas del orden de los 100°C. Puede operarse en fase líquida o vapor.

Experimentalmente se ha demostrado (trabajos de Ipatieff y Grosse) que el cloruro de aluminio anhidro, en ausencia de humedad, no ejerce acción isomerizante a temperaturas relativamente bajas. Asimismo se ha comprobado que la adición de ácido clorhídrico gaseoso o sustancias capaces de generarlo (agua por ej.) activan la isomerización producida por el cloruro de aluminio: la reacción que en estas condiciones se produce a temperatura ambiente, en ausencia de ClH requiere de 150 a 200°C. Es decir, el ácido actúa como promotor del cloruro de aluminio.

Como se ha adelantado, la casi totalidad de las plantas industriales recurren al cloruro de aluminio, al estado de tal o bajo forma de compuestos en los que dicha sustancia constituye el agente activo. Cuando se lo emplea solo, se carga en polvo o en partículas, o bien soportado sobre diversos mate-

riales porosos (alúmina, bentonita, etc.). Este tipo de catalizador soportado es particularmente apto para operaciones en fase vapor.

Cuando se opera en fase líquida se recurre a dos tipos de compuestos en los cuales el cloruro de aluminio es el agente activo:

1) Sales dobles, de cloruro de aluminio y otros haluros metálicos, de punto de fusión inferior al de sus componentes. Ej.: la Shell utiliza mezclas de cloruro de aluminio y tricloruro de antimonio, con punto de fusión alrededor de 70°C.

2) Complejos de cloruro de aluminio e hidrocarburos: líquidos de aspecto aceitoso, insoluble en los hidrocarburos que se procesan.

El mecanismo de la isomerización de los hidrocarburos parafínicos es motivo de controversias. Cuando se utiliza cloruro de aluminio como catalizador, mayores son las dificultades para explicarlos ya que además de las reacciones de isomerización dicho agente provoca las de cracking, polimerización, etc. En general hay acuerdo, sin embargo, en admitir que la transformación se produce a través de radicales libres.

Equilibrio. — En las reacciones de isomerización se establece un equilibrio entre el hidrocarburo normal y el ramificado. Este equilibrio es función de la temperatura; es por ello que, una vez alcanzado, la mezcla de los dos isómeros se fracciona, reciclándose el hidrocarburo normal.

Isomerización de naftas. — De los procesos que permiten isomerizar naftas livianas, el más importante es el Isomato.

Opera en fase líquida, con cargas de unos 70°C de máxima (mezclas de pentanos y hexanos), a 115-120°C y 50 atm. Utiliza como catalizador complejos de cloruro de aluminio-hidrocarburos y C_1H como promotor. A fin de impedir reacciones laterales indeseables (cracking y polimerización) que afectan el rendimiento y vida del catalizador y que tienden a producirse con tanto mayor facilidad cuanto mayor es el peso molecular del hidrocarburo o mezcla de hidrocarburos procesado, se inyecta hidrógeno.

Cuando se opera en una pasada, es decir sin reciclo, el número de octano del isomato desbutanizado (97 %) es de 80; si, en cambio, se lo fracciona y reciclan los hidrocarburos no convertidos se llega a un producto de 91 octanos (85 %). El isomato es muy susceptible al plomo tetraetilo como lo prueba el hecho de que por adición de 0,8 c.c. por litro, el número de octano se eleva de 80-81 a 99. Es digno de notar que el isomato contiene un porcentaje apreciable de neohexano, que puede separarse por destilación fraccionada. Tales cortes ricos en neohexano, mezclado con alquilado y plomo, dan aeronaftas de más de 100 octanos.

INDETONANTES

Los indetonantes más utilizados son: isooctano, isopentano, neohexano, benceno, cumeno, habiéndose introducido últimamente el triptano; de menor importancia son los éteres, cetonas y alcoholes, que no hemos de considerar.

Los indetonantes que se emplean en la preparación de los combustibles para aviación deben llenar ciertas condiciones, como ser: poseer un poder calorífico lo bastante elevado para que sea bueno el consumo específico; su tensión de vapor debe ser elevada; exhibir bajo punto de congelación; no han de ser ávidos de agua; poseerán estabilidad al estacionamiento prolongado; tendrán buen valor de mezcla y buena susceptibilidad al plomo tetraetilo.

El valor de mezcla de un indetonante está representado por su aptitud para elevar el número de octano de una nafta base. Es necesario diferenciar el valor de mezcla de un indetonante con su número de octano: aquél puede ser en algunos casos mayor que éste y en otros menor. Por otra parte, el valor de mezcla de los indetonantes no es constante; varía con el número de octano de la nafta base.

El porcentaje de indetonante que se adiciona a la nafta base depende de varios factores: del número de octano y valor de mezcla del indetonante, del número de octano de la nafta base y del valor a que se desea llegar, del agregado de otro indetonante, etc.

Veamos ahora, sucintamente, las características de cada uno de ellos y los métodos de su elaboración.

Isooctano. — Es el más utilizado; por definición, su número octano es 100. El poder calorífico es del mismo orden que el de las naftas. Su tensión de vapor, en cambio, es mucho menor. De manera que cuando la tensión de vapor de una mezcla disminuye mucho como consecuencia de la adición de elevados porcentajes de isooctano, será necesario agregar un producto volátil, tal como isopentano, para restablecerla al valor requerido.

Para obtener este hidrocarburo, la industria sigue dos caminos:

- 1) Polimerización seguido de hidrogenación; o
- 2) Alkilación.

En el primer caso se procede a la polimerización selectiva del isobutileno o isoocteno el cual, por hidrogenación posterior, se transforma en isooctano. Como carga se utiliza la fracción de cuatro átomos de carbono presente en los gases de cracking. Las condiciones de polimerización son moderadas motivo por el cual reacciona, casi exclusivamente, el isobutileno para dar el dímero. La reacción se lleva a cabo, por lo común, en presencia de ácido sulfúrico o fosfórico como catalizador.

De utilizarse ácido sulfúrico, debe recurrirse al llamado "proceso en frío" ya que si se emplea el "proceso en caliente" se producen, además de la polimerización del isobutileno, reacciones de interpolimerización entre el

isobutileno y los n-butilenos. Esta variante permite obtener, en consecuencia, un mayor rendimiento de polímeros totales y de isooctano por lo tanto, si bien el número de octano del producto final es ligeramente menor.

El proceso con ácido fosfórico comprende, al igual que el anterior, la formación de un éster en una primera etapa y su descomposición en la segunda con formación del dímero y regeneración del ácido. También en este caso, la selectividad del proceso depende de las condiciones operativas que, en este proceso, es de 150°C y 50 atm.

Estos dos procesos —con ácido sulfúrico o fosfórico— nos proporcionan un hidrocarburo o mezcla de hidrocarburos insaturados que se transforman en los correspondientes saturados por hidrogenación. La hidrogenación de los isooctenos se realiza en escala comercial mediante los procesos de baja temperatura y presión, con níquel como catalizador. La temperatura es inferior a los 200°C y la presión a 4 atm. Como este catalizador es muy sensible a los compuestos de azufre, la fracción de C_4 , antes de someterse a la polimerización, es desulfurada de manera tal que el dímero resultante contenga un porcentaje de azufre inferior a 0,0005 %. Los rendimientos en esta etapa son prácticamente cuantitativos.

El segundo camino que permite obtener isooctano es el de la alquilación, más conveniente que el anterior ya que opera en una sola etapa y proporciona mayor rendimiento. La formación de isooctano es el resultado de la reacción entre el isobutano y n-butileno, en presencia de ácido sulfúrico o fluorhídrico como catalizador. En caso de utilizar ácido sulfúrico, se recurre a uno de 98-100 % de concentración; al disminuir la concentración del ácido disminuye el rendimiento, no resultando económico trabajar con concentración inferior al 90 %. La relación volumétrica de ácido a hidrocarburo normalmente es de 1, pudiendo, en algunos casos llegar a 2. La temperatura de reacción es de 0 a 10°C y el tiempo necesario de 20 a 40 minutos. La variable más importante del proceso es la relación molar de isoparafina a olefina: el número de octano del producto resultante es tanto mayor cuanto más elevada es la relación de isobutano a olefinas; por encima de 5:1, relación comúnmente utilizada, el aumento en el índice octánico es pequeño. En tales condiciones operativas se obtiene un alquilado con un número de 92-93.

El proceso con ácido fluorhídrico opera a 20-30°C, con una relación de isoparafínicos a olefinas de 6:1. El número de octano del alquilado obtenido es similar al del proceso con sulfúrico. El producto resultante se somete, en este caso, a un tratamiento con bauxita, a unos 85°C, a fin de eliminar los fluoruros orgánicos originados en el curso de la reacción y que lo impurifican.

Neohexano. — El 2,2-dimetilbutano o neohexano puede usarse constituyendo parcial o totalmente la nafta base y obtener, por mezcla con isooctano, aeronaftas de más de 100 octanos sin desequilibrar la volatilidad y características de destilación de las mismas, por poseer un punto de ebullición relativamente bajo y tensión de vapor conveniente. Tanto su elevado número de octano como su gran susceptibilidad al plomo, son propiedades que abonan

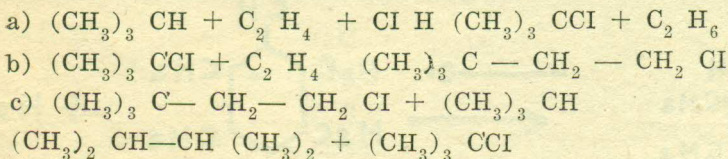
su empleo. Por otro lado, su elevado costo, resultante de las características del proceso de obtención, hace que su uso no se haya generalizado.

Industrialmente se lo obtiene mediante alquilación térmica del isobutano con etileno. Se opera alrededor de 500°C y 300 atm., obteniéndose en tales condiciones de 15 a 35 %, en peso, de alquilado. Este contiene, aproximadamente, 40 % de neohexano —que puede recuperarse por fraccionamiento— y acusa un número de octano de 82.

Di-isopropilo. — El 2,3-dimetil butano o di-isopropilo, se caracteriza por ser el único de los isómeros del hexano en dar alto número de octano con mezclas ricas bajo condiciones de sobrecarga, propiedad ésta que poseen muy pocos hidrocarburos parafínicos. Acusa, además, alto número de octano (95).

Desde 1944 lo elabora, en escala comercial, la Phillips, por alquilación de isobutano con etileno en presencia de complejos de cloruro de aluminio-hidrocarburos, como catalizador, y de ClH , como promotor. El proceso opera a alrededor de 55°C y 20 atm.

La formación de di-isopropilo se produce, de acuerdo con la opinión de Alden y colaboradores (Oil and Gas J., Feb. 9/1946), en tres etapas:



El rendimiento en alquilado varía con la composición de la mezcla de olefinas y con la relación de isoparafina a olefina; cuanto mayor es ésta, mayor es el porcentaje de di-isopropilo en el alquilado; la óptima es de alrededor de 5:1, en cuyo caso se obtiene de 2,7 a 2,8 Kg. de alquilado por Kg. de olefina, con un contenido en di-isopropilo de 67 %. Además de este hidrocarburo forman parte del alquilado el 2-metil pentano, isopentano, dimetil pentanos e isoocanos.

Los productos resultantes de la reacción contienen cloruros orgánicos (hasta 0,1 % en peso de cloro), compuestos que deben eliminarse ya que afectan desfavorablemente la susceptibilidad al plomo. Por otra parte, el contenido en gomas de estos alquilados es alto. Para la eliminación de los cloruros y de los compuestos generadores de gomas puede recurrirse al tratamiento, en fase vapor, con bauxita a unos 300°C.

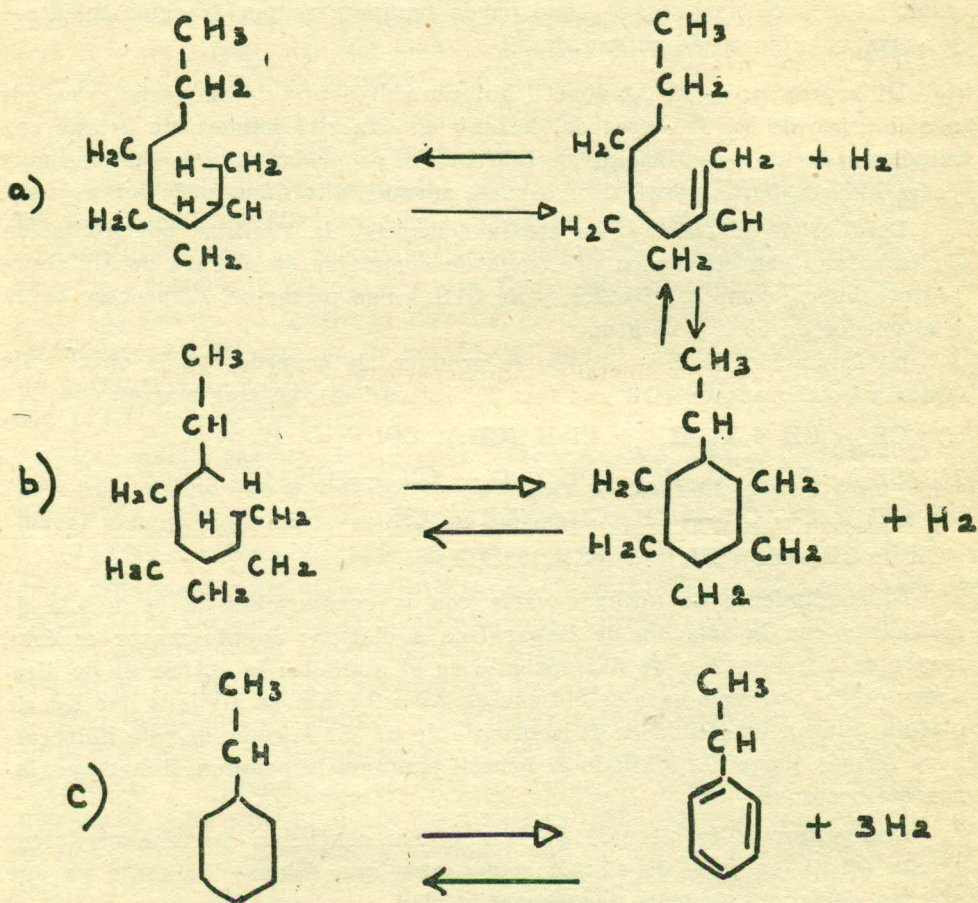
Cumeno. — El isopropil benceno o cumeno, de número de octano 99, constituye un valioso agente de mezcla.

Se lo obtiene por alquilación del benceno con propileno, en presencia de ácido fosfórico como catalizador, a 255°C y 25 atm.

Benceno y Tolueno. — Ambos hidrocarburos son de alto valor antidetonante; de menor susceptibilidad al plomo que el isoocano. En lo que se refiere al benzol, posee alto punto de fusión, lo cual limita el agregado de este indetonante.

Se los puede obtener por conversión de hidrocarburos alifáticos, mediante la ayuda de catalizadores, o a partir de nafténicos.

La primera alternativa se conoce con el nombre de deshidrociclización y, para el caso del tolueno se admite el siguiente mecanismo:



Sobre estas bases desarrolló Y.P.F. la conversión de cargas de destilación directa provenientes del crudo de C. Rivadavia conteniente de pequeñas cantidades de metilciclo hexano y de n-heptano, utilizando como catalizador alúmina al cromo. El tolueno obtenido se somete a refinación posterior (ver Carrozzi, BIP, Marzo/949).

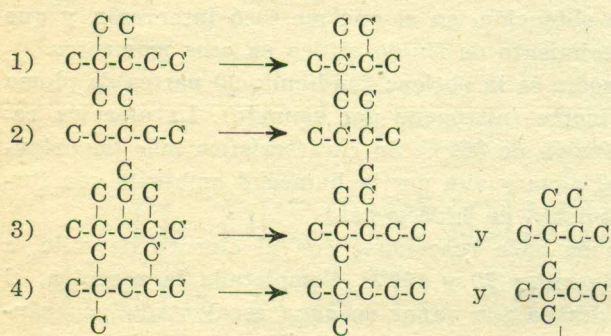
Otros procesos recurren a cargas ricas en hidrocarburos nafténicos. Así, el Hidroformer y el Hydroforming, trabajan con mezclas que contienen no sólo ciclohexano y metilciclohexano, que por simple deshidrogenación generan bencol y toluol respectivamente, sino también dimetil ciclo pentano y etil ciclo pentano. En las condiciones de trabajo utilizadas y mediante el concurso de catalizadores, en una primera etapa isomerizan los dos últimos hi-

drocarburos con formación de metil ciclo hexano el que luego se deshidrogena a toluol. Ambos procesos recurren a alúmina adicionada de óxido de molibdeno y operan a unos 550°C y 10-20 atm, en corriente de hidrógeno.

Triptano. — El 2,2,3-trimetil butano o triptano es, de los hidrocarburos conocidos el de mayor número de octano (alrededor de 130). Su uso permite obtener una potencia 50 % mayor que con el empleo de isooctano.

Tres son los métodos conocidos que permiten obtener triptano (Ind. Eng. Chem., Set./950): 1) metilación de olefinas con un haluro de metilo e hidrogenación del producto resultante; 2) alquilación de propileno con isobutano; y 3) demetilación de isooctano.

En la demetilación del isooctano se basa el proceso desarrollado por Ipatieff y Haensel para la U.O.P. (Ind. Eng. Chem., Julio/947) y que opera en Estados Unidos de Norte América, en escala semi-industrial desde Enero de 1944. El fundamento del método consiste en que los hidrocarburos isoparafínicos reaccionan con el hidrógeno, en presencia de catalizadores a base de níquel o cobalto, para dar metano y un isoparafínico con un átomo menos de carbono. Los distintos isooctanos generan:



De la mezcla de isooctanos, obtenidos por polimerización con ácido sulfúrico e hidrogenación posterior, eliminan primeramente el 2,2,4-trimetil pentano ya que éste por demetilación da el 2,2-dimetil pentano cuyo punto de ebullición difiere en 1°C del del triptano, complicando su purificación.

A partir de una carga compuesta de 59 % de 2,2,3— y 41 % de 2,3,4,— trimetil pentano y operando a 260°C y 7 atm, obtienen una recuperación de líquidos de 94 % con un contenido en triptano de 63 %. Además de este hidrocarburo, en el líquido se encuentran 2,3-dimetil butano y 2,3-dimetil pentano.

ANTIDETONANTES

A los compuestos que tienen la propiedad de suprimir o por lo menos disminuir en forma apreciable el golpeteo, cuando se los incorpora —aun en pequeña cantidad— a combustibles destinados a motores de combustión interna, se les llama antidetonantes.

El valor comercial de los agentes antidetonantes es función de su eficacia, costo, estabilidad, toxicidad, etc. De todos los compuestos que se han ensayado, sólo la anilina, hierro carbonilo y plomo tetraetilo, han sido considerados de uso comercial.

El plomo tetraetilo es el compuesto que se usa comúnmente. Para su utilización se lo mezcla con dibromuro de etileno y, algunas veces, con dicloruro de etileno. La adición del compuesto halogenado tiene por objeto convertir el óxido de plomo, que se acumularía en la cámara de combustión, en halogenuro de plomo, volátil a las temperaturas de trabajo reinantes en el cilindro, siendo evacuado con los gases. Se le agrega, además, un colorante soluble en nafta.

La concentración de plomo tetraetilo en el llamado "Ethil Fluid" —mezcla comercial de plomo tetraetilo, colorante y derivado halogenado— es variable, pero oscila en el 61 % peso.

A las naftas normalmente se les agrega 0,8 c.c. de plomo tetraetilo por litro.

En la preparación del plomo tetraetilo intervienen una aleación de plomo y sodio y cloruro de etilo. Sobre estas bases Y.P.F. desarrolló, durante la última guerra, el proceso de obtención, en el que me tocó intervenir, y que permitió solucionar el abastecimiento de fluido etílico en esos momentos.

La aleación de plomo y sodio se la obtiene fundiendo 90 partes de plomo y 10 de sodio, en ambiente inerte (nitrógeno por ejemplo). La aleación resultante acusa un punto de fusión de 367°C. Su característica más importante es la de ser atacada por el agua y aun por la humedad ambiente con formación de soda y desprendimiento de hidrógeno.

La aleación plomo-sodio se hace reaccionar con el cloruro de etilo, a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C. Completada la reacción, el plomo tetraetilo formado se destila con vapor de agua recalentado, separándolo de esta manera del residuo, el que está constituido principalmente por plomo y cloruro de sodio. El plomo y el cloruro de sodio pueden recuperarse de la siguiente manera: por lavado con agua se separa el plomo del cloruro de sodio; la solución clorurada se lleva a sequedad y el plomo se recupera por fusión.