

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

"EL USO DE INHIBIDORES EN LA GASOLINA
DE DESINTEGRACION TERMICA"

SYLVIA VALLE FLORES.

MEXICO
1949.

5

2

9



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

"EL USO DE INHIBIDORES EN LA GASOLINA
DE DESINTEGRACION TERMICA"

SYLVIA VALLE FLORES.

MEXICO
1949

5

9

3

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

★

"EL USO DE INHIBIDORES EN LA GASOLINA
DE DESINTEGRACION TERMICA"

+

TESIS

QUE PARA SU EXAMEN PROFESIONAL
DE QUIMICO PRESENTA

SYLVIA VALLE FLORES.

★

MEXICO
1949.

A mis Padres:
Alberto Valle Cambre
Emelia Flores de Valle.

A mis hermanos.

Al Ing. Quim.
Rutilo Rojas Pinedo.

A mis maestros

SUMARIO

INTRODUCCION

- CAPITULO I.— 1.—Naturaleza de la carga para el cracking.
2.—Formación de compuestos no saturados.
3.—Procesos comerciales de desintegración térmica.
- CAPITULO II.— 1.—Gasolina Dubbs de desintegración térmica.
2.—Propiedades físicas y químicas.
3.—Tratamiento químico. Ventajas y desventajas del mismo.
- CAPITULO III.— 1.—Compuestos oxigenados. Formación de gomas.
2.—Determinaciones en la gasolina Dubbs.
3.—Inhibidores.
- CAPITULO IV.— 1.—Experimentación en la gasolina Dubbs. Uso del Inhibidor U. O. P. No. 5. Mezclas.
- Conclusiones.

INTRODUCCION

La gasolina comercial es una mezcla de gasolina de destilación primaria y de gasolina Dubbs. La gasolina de desintegración térmica (proceso Dubbs), constituye un componente principal debido a que su número de octano es bastante más alto (65) que el de la gasolina de destilación primaria (44). Por otra parte, la gasolina Dubbs presenta otra ventaja a la que podríamos catalogar de económica, porque la carga para la planta Dubbs está formada en su mayor parte (96%) del residuo de las plantas de destilación primaria. El número de octano de la gasolina Dubbs es mayor debido a la presencia de hidrocarburos no saturados, los que a la vez presentan el grave inconveniente de formar gomas durante el almacenamiento, con el consiguiente descenso de la calidad de la gasolina. Esta goma se deposita en las partes más estrechas de los motores, obstruyendo así el paso de la gasolina por todo el sistema. Por otra parte, como resultado de la descomposición de la goma a las altas temperaturas de combustión, puede depositarse carbón en la cámara en la que se efectúa la combustión.

Con objeto de retardar la formación de gomas se usan sustancias llamadas inhibidores. En este estudio se hicieron pruebas con diferentes concentraciones del inhibidor U. O. P. No. 5 como se explicará en los siguientes capítulos.

CAPTULO I

1.—Naturaleza de la carga para el cracking.—Por cracking se entiende todos los procesos de desintegración o descomposición, catalíticos y térmicos del petróleo y sus derivados a temperaturas mayores de 400°C (725°F).

La composición química de la materia prima empleada consiste esencialmente en hidrocarburos parafínicos, nafténicos, no saturados e hidrocarburos aromáticos, en combinaciones tan amplias como amplio es el número de estos hidrocarburos que se encuentran presentes en los productos del petróleo. Los hidrocarburos aromáticos así como los nafténicos generalmente contienen cantidades variables de cadenas parafínicas laterales y con frecuencia los nafténicos y los aromáticos se presentan con moléculas combinadas formando anillos hidrocarbonados nafteno-aromáticos. Los hidrocarburos no saturados muy rara vez están presentes en los residuos de la destilación primaria que sirven de materia prima en el proceso de cracking y tienen una importancia básica en todas las reacciones que se efectúan durante dicho proceso. que se destinan como materia prima para ser sometidos al proce-

so de desintegración con objeto de obtener gasolina, varían en su composición química siendo ésta principalmente parafina, hidrocarburos nafténicos e hidrocarburos aromáticos cuya proporción depende de la naturaleza y origen del producto así como de las temperaturas límites de destilación (temperatura inicial de ebullición y temperatura final de ebullición) pudiendo decirse que el contenido de hidrocarburos parafínicos disminuye a medida que aumenta el límite o mejor dicho a medida que es más amplio el límite entre las temperaturas inicial y final de la materia prima y por el contrario los hidrocarburos aromáticos aumentan en la misma proporción en iguales condiciones, debiéndose aclarar que en la expresión anterior pueden considerarse como hidrocarburos parafínicos todos los hidrocarburos de cadena abierta y por aromá-

ticos todos los hidrocarburos que poseen como propiedad principal la de reaccionar con el ácido sulfúrico concentrado para formar ácidos sulfónicos y como hidrocarburos nafténicos todos los hidrocarburos cíclicos de propiedades no aromáticas que no formen ácidos sulfónicos.

Además de los hidrocarburos mencionados, se encuentran en los destilados del petróleo que se utilizan como materia prima para el proceso de desintegración compuestos oxigenados sulfurados y nitrogenados, así como ácidos nafténicos y otros ácidos orgánicos, resinas neutras y asfaltenos conteniendo oxígeno y bases orgánicas nitrogenadas. La cantidad de todos estos compuestos es relativamente pequeña no excediendo de 0.5 a 1.0% en las fracciones de bajo punto de ebullición, incluyendo la fracción de gas oil, sin embargo; el contenido de esos compuestos puede llegar a 10% o más, cuando se utilizan residuos obtenidos de crudos en cuya composición entran compuestos asfálticos de alto peso molecular.

2.—Formación de compuestos no saturados.—A 400°C se efectúan reacciones tanto de descomposición como reacciones de condensación y polimerización, esto es, las moléculas formadas por hidrocarburos con cadena más larga se rompen térmicamente, dando por resultado hidrocarburos con moléculas de cadena más corta. Al mismo tiempo, algunas de estas moléculas se combinan entre sí formando hidrocarburos con cadenas más largas que las presentes en la carga original.

Las moléculas más estables forman la gasolina, pero las "activas" se polimerizan formando productos tan complejos como el alquitrán y el coque.

Ocurren pues, dos tipos de reacciones: 1) Reacciones primarias en las que tiene lugar la descomposición de las moléculas largas en moléculas pequeñas y 2) Reacciones secundarias por medio de las cuales los productos activos se polimerizan para formar alquitrán y coque o sean sustancias de naturaleza sumamente compleja. Al mismo tiempo los productos activos de polimerización pueden volverse a descomponer en moléculas más pequeñas.

La formación de hidrocarburos no saturados tiene lugar en los primeros pasos del "cracking" y comprende los dos tipos de reacciones antes mencionados. De los hidrocarburos no saturados, las olefinas son las más importantes y su variación comprende des-

de eteno hasta olefinas con quince carbonos en la molécula. Predominan en las olefinas gaseosas: etenos y butenos, y en las olefinas líquidas: pentenos y pentadecaienos. El contenido en olefinas con alto peso molecular es insignificante. Se supone existe una proporción razonable en diolefinas conjugadas, dado que este tipo de hidrocarburos son fácilmente oxidables debido a su inestabilidad formando compuestos de adición con el oxígeno, los que en pasos posteriores de oxidación forman goma. Todo lo anterior no sucede con diolefinas en las que se encuentran las dobles ligaduras sin el carbón intermedio, ya que estos compuestos son bastante resistentes por lo que respecta a la presencia de hidrocarburos no saturados derivados del acetileno o núcleos terpénicos, su existencia en los derivados del petróleo es dudosa.

Las olefinas cíclicas resultan de las reacciones entre las olefinas y las diolefinas. De la isomerización de las olefinas pueden resultar los naftenos. Los aromáticos resultan de las ciclo-olefinas y los naftenos por deshidrogenación.

Durante el primer paso en el proceso de desintegración los nafténicos y los aromáticos pierden radicales alquilo, formando parafinas olefinas y naftenos libres de radicales alquilo, e hidrocarburos aromáticos con cadenas laterales cortas. Los hidrocarburos nafténicos en pasos subsecuentes pierden hidrógeno hasta llegar a hidrocarburos aromáticos con cadenas laterales. Los hidrocarburos aromáticos son sometidos principalmente a reacciones de condensación, resultando hidrocarburos aromáticos policíclicos que en pasos avanzados de condensación forman coque.

La formación de hidrocarburos no saturados durante el proceso de desintegración es inevitable, por constituir una de las reacciones básicas entre las complicadísimas que tienen lugar durante este proceso. Así pues, solamente queda la eliminación de dichos compuestos en tratamientos químicos posteriores, o bien, la inhibición de los mismos por medio de sustancias químicas que posean la propiedad de inhibir las reacciones de oxidación que posteriormente llevan a la formación de goma.

3.—Procesos comerciales de desintegración térmica.—De los procesos comerciales de desintegración se espera un alto rendimiento en gasolina, bajo rendimiento en coque y en general que el proceso permita al equipo trabajar por un período más o menos largo de tiempo antes de ser necesaria una limpieza total del sis-

tema, impidiendo así "paros de planta" frecuentes, los que son tan costosos que a veces es preferible bajo rendimiento por funcionamiento defectuoso.

De una manera general pueden clasificarse estos procesos como sigue:

1.—Viscosity-Breaking.—Corto tiempo para la descomposición de la carga. La temperatura a la que generalmente se trabaja es de 830 a 870° F (475° C), con objeto de reducir la viscosidad de un aceite combustible de destilación primaria. Este proceso se usa generalmente solo para mejorar las condiciones iniciales de la carga.

2.—Cracking de fase mixta.—La mayoría de los procesos están basados en éste. El objeto principal de este proceso es la producción de gasolina antidetonante y un rendimiento mayor de gasolina del crudo (petróleo crudo).

3.—Reforming.—Este proceso sirve para mejorar el número de octano de la carga, constituida generalmente por gasolina o nafta de destilación primaria. Las condiciones de presión y de temperatura son de 250 a 1000 libras por pulgada cuadrada y temperaturas de 468 a 490° C. El contenido en azufre de la carga disminuye. El proceso Houdry o catalítico, como su nombre lo indica utiliza un catalizador cuya naturaleza o composición y manufactura está patentada. El rendimiento en gasolina depende de las condiciones de trabajo. La posibilidad de este proceso depende de la demanda de combustible de alto octanaje. Desde luego, la instalación y funcionamiento del mismo hacen a este proceso sumamente costoso.

4.—Cracking selectivo.—Es un proceso en el cual la carga o materia prima se separa en diversas porciones cada una de las cuales es crackeada separadamente bajo las condiciones favorables para esa parte o porción.

5.—Cracking combinado.—Este proceso es una combinación de los cuatro anteriores y en el que en un caso extremo puede incluir el "topping" del petróleo crudo, recuperación de gases y la operación de "coking".

6.—Cracking en fase vapor.—Se obtiene de este proceso una gasolina con alto porcentaje, pero es mucho más costoso que el cracking en fase líquida. El contenido en hidrocarburos saturados es bastante más alto al obtenido en el cracking en fase lí-

quida.

7.—Coking.—Consiste el proceso, en un cracking en el que el tiempo de "crackeo" es tan largo que se obtiene coque como producto final. Además del tiempo tan largo de "crackeo" la destilación se efectúa a sequedad.

Durante los primeros años del desarrollo comercial del proceso de desintegración, se usaban como carga para él: kerosina, gasoil y residuos, es decir, solamente productos con alto punto de ebullición o productos que se conocen como pesados. Actualmente la lista de cargas para este proceso incluyen a la gasolina e hidrocarburos gaseosos o ligeros, en una palabra prácticamente todos los productos del petróleo.

Por lo que respecta a la planta Dubbs de la Refinería "18 de Marzo", trabaja con un cracking selectivo (térmico) fase líquida. La capacidad de la carga para dicha planta es de 13,600 barriles. La composición de la carga es una mezcla convencional de gasoil y residuo de las plantas de destilación primarias Badger y Braun, pero generalmente se usa en las siguientes proporciones: 4% gasoil (destilación primaria) y 96% residuo (Badger-Braun) con 0.930 de densidad.

El rendimiento diario de la planta es el siguiente:

Gasolina	38%
Butenos-Butanos	3%
Residuo Bunker C	59%
Gas y pérdidas	10%

CAPTULO II

1.—**Gasolina de desintegración térmica (Dubbs).**—El principal producto de la desintegración térmica del petróleo crudo es la gasolina. Su producción aumenta en razón directa a la duración del "cracking", llega a su máximo y después decrece gradualmente a expensas de las formaciones de coque y gas.

El rendimiento y calidad de la gasolina obtenida por este proceso depende de varios factors, siendo a mi modo de ver los principales los siguientes:

a) Naturaleza de la carga (Gas-oil, residuos, kerosina, etc.) y del origen del yacimiento (base parafínica, asfáltica o nafténica). El rendimiento en gasolina depende principalmente de la naturaleza de la carga usada y no del proceso comercial seguido.

b) Duración del "cracking".

c) Temperatura y presión del proceso seguido.

d) Tratamiento químico.

2.—**Propiedades físicas y químicas.**—Las propiedades físicas determinadas en la gasolina Dubbs, además de establecer los caracteres físicos de la misma sirven para controlar el producto y son las que a continuación se anotan:

	Promedios
Peso específico a 20/4°C.	0.7359
Color Saybolt	6.9
Temp. inicial de ebullición °C.	32.8
10% destila a °C.	51.8
Temp. final de ebullición °C.	202.1
Recuperado, %	98
Residuo, %	1
Pérdidas %	1
Destilado a 75°C. %	10
" 100 %	51.8
" 140 %	90
" 150 %	108.9
" 175 %	177.7
Presión de vapor	6.85 16/in2

El olor desagradable de la gasolina Dubbs y en general el de todas las gasolinas de desintegración térmica crudas se debe principalmente a la presencia de mercaptanos y algunas diolefinas. Este olor desaparece parcialmente después del endulzamiento por el método de solución "doctor". El color amarillento de estas gasolinas no afecta las cualidades de la gasolina como combustible y se debe a la presencia de productos, de oxidación en pequeñas cantidades.

Propiedades químicas.—La determinación de la composición química de la gasolina de desintegración térmica es un trabajo sumamente laborioso. Por esta razón los datos sobre su composición química son escasos y muchas veces inverosímiles. Desgraciadamente no hay relación directa entre la composición química y propiedades tales como la temperatura de anilina, o índice de yodo, etc Sin embargo, estas constantes dan una idea aproximada sobre la clase de hidrocarburos presentes en la gasolina. Por ejemplo: El índice de yodo nos indica el % de hidrocarburos no saturados, pero no especifica a que clase de hidrocarburos no saturados pertenecen.

Así pues, respecto a la composición química de la gasolina Dubbs podemos decir que contiene hidrocarburos parafínicos principalmente normales o muy poco ramificados, debido quizás a la alta temperatura a que se trabaja en el proceso y que favorece la formación de parafinas normales estables. Contiene igualmente hidrocarburos no saturados (principalmente olefinas) aromáticos, nafténicos (derivados del ciclopentano o del ciclohexano). Además de estos compuestos la gasolina Dubbs contiene compuestos oxigenados, nitrogenados, sulfurados y azufre elemental. Los compuestos sulfurados que se encuentran en la gasolina Dubbs pertenecen a las siguientes clases: ácidos sulfhídrico, mercaptanos, mono-sulfuros o tioéteres, disulfuros de alquilo y tiofenos. El H₂S y los mercaptanos reaccionan fácilmente con la solución "doctor", no así los sulfuros, disulfuros de alquilo y tiofenos. Sobre los compuestos oxigenados se tratará en el Capítulo III de este trabajo.

El crudo de Poza-Rica con el cual se trabaja en la Refinería "18 de Marzo", de Atzacapotzalco, lleva un alto contenido en impurezas relativas al azufre siendo además una mezcla de tres bases: parafínica, asfáltica y nafténica; como se ve la gasolina

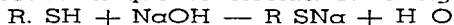
Dubbs guarda una relación muy estrecha con la naturaleza química del crudo de Poza-Rica.

3.—Tratamiento químico. Ventajas y Desventajas del mismo.— La gasolina Dubbs cruda o sea como sale de la planta Dubbs de desintegración térmica no tiene todavía, las cualidades que hacen a la gasolina un combustible con resultados satisfactorios. Contiene un exceso de hidrocarburos ligeros (C_4 , C_3 y pequeñas porciones de C_2) éste exceso se debe a que los gases crackeados se disuelven en la gasolina.

El primer proceso a que es sometida la gasolina cruda es la estabilización. Esta operación tiene lugar en los estabilizadores convencionales. Como resultado de la operación anterior la gasolina cruda sólo contiene la proporción determinada de butanos-butanos por las especificaciones de las presiones vapor. El contenido en butanos-butenos en la gasolina Dubbs estabilizada es de 5-10% por volumen. Hidrocarburos con dos y tres carbonos se eliminan completamente con la estabilización. Sin embargo, la operación anterior no es suficiente para que la gasolina sea un combustible satisfactorio, pues sus propiedades en olor, color, contenido en sulfuros y propiedades goma-formadoras no mejoran con la estabilización, por lo que se hace indispensable el tratamiento químico.

El primero de ellos es con solución de sosa de 20 gr./100 c.c. Recibe dos lavados sucesivos, la concentración de la sosa es la misma en los dos lavados variando solamente la relación sosa-gasolina. En el primer lavado la relación es: 1/3 sosa - 2/3 gasolina; en el segundo la relación es 1/2 sosa - 1/2 gasolina, el tratamiento se efectúa a contracorriente. Con estos lavados los mercaptanos se eliminan parcialmente, porque según Bogstrom, Dietz y Reid (Conversion of Petroleum, A. N. Sachanen) la reacción para la formación del mercapturo de sodio es casi completa para los hidrocarburos de bajo peso molecular, no así para los de alto peso que se encuentran también presentes en la gasolina.

La reacción que se efectúa es la siguiente:



pero como es reversible, el mercapturo de sodio se hidroliza formándose los mercaptanos correspondientes. Es por esta razón que

la eliminación de los mercaptanos por éste método nunca es completa.

En cuanto al ácido sulfhídrico si se elimina totalmente con el tratamiento alcalino en forma de sulfuro de sodio. El tratamiento alcalino se efectúa inmediatamente después de estabilizar la gasolina con objeto de que el ácido sulfhídrico no se oxide al contacto del aire con la consiguiente precipitación del azufre elemental, el que no es eliminado con este tratamiento.

Podría resumirse que, el tratamiento alcalino por la eliminación del ácido sulfhídrico y parte de los mercaptanos (que son altamente corrosivos) mejora el olor desagradable de la gasolina y que otros compuestos sulfurados (mono-sulfuros o tioéteres, tiofenos y disulfuros) así como a las sustancias formadoras de goma no le afecta en ninguna forma. Después de este pre-tratamiento, la gasolina recibe los correspondientes lavados con agua hasta eliminación total del álcali. En estas condiciones la gasolina pasa el segundo tratamiento que es con solución "doctor".

El tratamiento "doctor" es uno de los métodos de endulzamiento más antiguo y requiere un control cuidadoso para obtener resultados efectivos.

La solución o reactivo "doctor" se obtiene disolviendo plumbito de sodio (litargirio) en sosa cáustica al 12%. Generalmente se emplean dos soluciones del reactivo "doctor" de concentraciones diferentes para los dos tratamientos sucesivos de la gasolina cruda, y se conocen como solución "doctor" fuerte y solución "doctor" débil.

A la solución "doctor" es necesario añadirle azufre en flor porque la cantidad de sulfuros presentes en la gasolina cruda como impureza no es suficiente para que se efectúe la reacción. Dicha adición puede hacerse antes, durante o después del tratamiento según las condiciones de trabajo de la planta. En el caso que nos ocupa se hace al mismo tiempo, pero en cualquiera, la adición es lenta y cuidadosa con objeto de no aumentar el contenido de azufre en la gasolina final, disminuir el número de octano, la susceptibilidad de la gasolina al tetraetilo de plomo y al inhibidor, con la consiguiente reducción en la calidad de la gasolina.

La solución "doctor" y la gasolina al mezclarse forman una emulsión y cuando se añade el azufre a dicha emulsión toma una

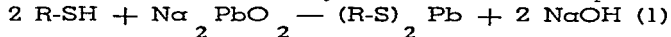
coloración anaranjado rojiza. Después de cierto tiempo que depende de la gasolina y de la cantidad adicionada de azufre se rompe la emulsión y entonces se forma un precipitado café rojizo de PbS. La cantidad de azufre necesaria para romper la emulsión depende en gran parte del equipo mezclador con que cuenta la planta de tratamiento, si es pequeño, la emulsión se rompe sólo cuando hay un exceso de azufre con los inconvenientes ya señalados. Para controlar la adición del azufre se usa la prueba butil-mercaptano, sensible aún para una pequeñísima cantidad de azufre, dando una coloración rojo oscuro.

La experiencia ha demostrado que el endulzamiento con solución doctor se debe efectuar con la gasolina caliente porque así sólo es necesaria una pequeña cantidad de azufre para romper la emulsión con lo que se facilita enormemente el endulzamiento. Las temperaturas que proporcionan mejores resultados son las que se encuentran entre 80 y 90° (a 65° el endulzamiento es muy defectuoso).

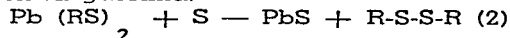
Reacciones químicas durante el endulzamiento.—La solución de plumbito de sodio - sosa cáustica transforma los mercaptanos en disulfuros.

Esta reacción se efectúa en dos pasos:

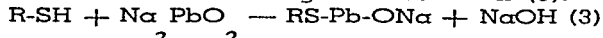
En el primero se forma el mercapturo de sodio correspondiente:



En el segundo paso, con la adición de azufre, se rompe la emulsión precipitando parte del mercapturo de plomo en forma de PbS y otra parte del mercapturo se transforma en disulfuros que son solubles en la gasolina:



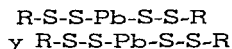
Podría decirse que las reacciones (1) y (2) son las básicas del tratamiento "doctor". Existen sin embargo, reacciones intermedias entre esas dos reacciones (2). Ott y Reid demostraron que los mercapturos básicos se forman según la ecuación (3):



y que los productos que resultan de la reacción de la gasolina tratada con la solución doctor, son mezclas de mercapturos de los dos tipos, dependiendo su proporción en la concentración de litargirio y de la solución cáustica utilizados en la solución

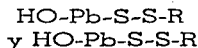
"doctor".

Estos autores (3) demostraron que la reacción entre el azufre y el mercapturo de plomo no sólo se limita al cambio simple de la ecuación (2) y que el precipitado formado no es solamente sulfuro de plomo. Según dichos autores los mercapturos formados reaccionan con el azufre para formar compuestos del tipo:

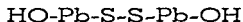


Se supone que el primero de dichos compuestos pasa a sulfuro de plomo y a disulfuro de alquilo y el segundo pasa a disulfuro orgánico y a disulfuro de plomo.

El mercapturo básico puede formarse en igual forma por medio de otras sustancias tales como:



los que más tarde se rompen para formar disulfuros solubles en la gasolina:



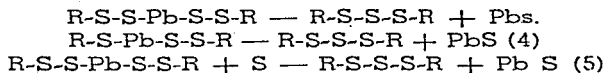
y otras de peso molecular más alto que precipitan de la gasolina. Como ya se dijo anteriormente la existencia de productos intermedios entre los mercaptanos y el azufre se comprueba por el color anaranjado y café que toma la emulsión al añadirse el azufre para romper la emulsión y que tenga lugar la precipitación. Desde el trabajo de Egloff y Morell (4), se cree que estos compuestos son polisulfuros, y que el precipitado obtenido es café-rojizo en lugar de negro.

En la gasolina siempre queda un exceso de azufre después del endulzamiento, pero este azufre pasa inmediatamente a polisulfuro, de modo que no queda como azufre elemental. Esto se demuestra por las siguientes razones:

- 1.—La gasolina no es corrosiva a la lámina de cobre.
- 2.—La gasolina conteniendo azufre activo reacciona lentamente con mercurio mientras que la gasolina en la que se haya disuelto el azufre después del endulzamiento reacciona rápidamente.

3.—Si se añade lentamente butil mercaptano y solución doctor a la gasolina dulce, la gasolina va tomando un color que pasa de anaranjado a café mientras que el azufre elemental en la gasolina produce una coloración café inmediatamente.

Lowry, Dryer, Wirch y Sutherland proponen las siguientes ecuaciones como probable explicación de la formación de los polisulfuros:

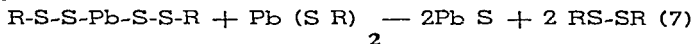


Ecuaciones análogas pueden escribirse para las reacciones de los polisulfuros de plomo derivados de los mercapturos básicos. Como ya se anotó, el azufre que es añadido a la gasolina se transforma inmediatamente en polisulfuro, y aún tratando la gasolina con muchísima precaución quedan trazas de polisulfuros que no pueden removerse.

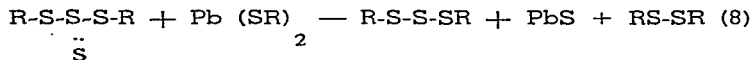
Ott y Reid (3) demostraron que estos polisulfuros son inestables suponiéndose que reaccionan según las ecuaciones (4) y (5), pero si se usa azufre en cantidad mínima, el polisulfuro intermedio probablemente se rompe según la ecuación (6):



o bien, reacciona según la ecuación (7) con el mercapturo de plomo:



Probablemente la reacción (8) tiene lugar como sigue:



Los polisulfuros pueden reaccionar con los mercapturos. Esto se demuestra al agregar gasolina cruda y solución doctor a una gasolina ya tratada y conteniendo un exceso de azufre pero sin ser corrosiva. Al agitar la mezcla ésta se vuelve dulce.

Por todo lo expuesto se deduce que el tratamiento con solu-

ción "doctor" no elimina los mercaptanos sino que los transforma en disulfuros los que son solubles en la gasolina, menos corrosivos que los mercaptanos y de olor menos desagradable. Además mejora la estabilidad y el color de la gasolina, disminuye el contenido de goma en cápsula de cobre y aumenta el período de inducción. Esto no quiere decir que la solución doctor actúe sobre los compuestos no saturados sino que los polisulfuros o disulfuros tienen acción inhibitoria sobre las reacciones de oxidación de los compuestos no saturados. Estas son las ventajas que se obtienen al tratar la gasolina Dubbs con solución "doctor" cuando el endulzamiento se lleva apropiadamente, en cambio, si el endulzamiento es defectuoso puede tener influencia adversa en el efecto de los inhibidores y en la sensibilidad de la gasolina para el tetraetilo de plomo. La eliminación total de los compuestos sulfurados no se logra con el tratamiento con solución "doctor", el tratamiento solamente reduce la cantidad de compuestos sulfurados y convierte a los más corrosivos (mercaptanos) en compuestos sulfurados menos corrosivos.

CAPITULO III

1.—**Compuestos oxigenados. Formación de gomas.**—Los compuestos oxigenados presentes en la gasolina de desintegración térmica, resultan principalmente de la oxidación con el oxígeno del aire de hidrocarburos inestables. Existen también otra clase de compuestos oxigenados a los que podríamos llamar "preformados" porque se encuentran formando parte de la composición química de la gasolina, a esta clase pertenecen los fenoles, cuyo contenido es alto en la gasolina Dubbs por provenir de un crudo rico en hidrocarburos nafténicos y asfálticos. Estos compuestos fenólicos no ocasionan ningún perjuicio en la gasolina y además la mayoría de estos compuestos se eliminan con el tratamiento alcalino como fenolatos de sodio. Quedan en la gasolina los compuestos oxigenados solubles que resultan de la oxidación de los hidrocarburos inestables. De la condensación de esos compuestos oxigenados solubles en la gasolina resulta la goma.

Las reacciones químicas que llevan a esa formación son reacciones en cadena (5). De hecho se sabe que las gomas son el resultado de oxidaciones sucesivas de compuestos no saturados exclusivamente, porque las gasolinas de destilación primaria conteniendo solamente hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos no forman goma.

Los hidrocarburos no saturados que principalmente tienen acción sobre la formación de gomas pertenecen a las siguientes clases: diolefinas alifáticas y cíclicas, al igual que mono y diolefinas unidas a un anillo bencénico. De las diolefinas, las conjugadas son las que se oxidan más fácilmente, mientras que los hidrocarburos conteniendo dobles ligaduras más separadas son mucho más resistentes a la oxidación.

La posición de la doble ligadura es un factor muy importante, las diolefinas conjugadas constituyen un punto muy débil en la molécula de la cadena parafínica lo que no sucede cuando las dobles ligaduras se encuentran alejadas. (6) y (7).

Por los estudios efectuados en la gasolina de desintegración térmica se deduce que contiene los siguientes productos de oxidación: peróxidos, aldehidos, cetonas, alcoholes y ácidos. Parece que el primer cambio químico es la formación de peróxidos. Brooks, Mordless y Moss (8) sostienen que el proceso de formación de gomas parece iniciarse con la formación de peróxidos orgánicos y que productos de oxidación tales como aldehidos, cetonas y ácidos, no tienen efecto acelerante, es decir, no actúan como catalizadores en la formación de goma pero sí se encuentran en el

El mecanismo **exacto** de la transformación de los peróxidos en residuo conocido como goma.

goma se ignora por completo. La goma puede formarse como resultado de la descomposición de los peróxidos formando ácidos de alto peso molecular solubles e insolubles en agua. Estos ácidos son los principales componentes de la goma. Por otro lado, la descomposición de los peróxidos puede estar acompañada de la condensación de otros compuestos no saturados. Esta hipótesis parece ser la más probable porque explica el papel que juegan en la formación de gomas las olefinas más estables.

El residuo conocido como goma es un líquido viscoso y pesado que queda en el fondo de los tanques en donde se almacenan la gasolina, éste mismo residuo es un sólido café oscuro cuando se obtiene después de las pruebas de evaporación efectuadas en el laboratorio. Tanto la goma líquida como la sólida son muy solubles en acetona.

Este residuo viscoso es el que se adiciona en las partes más estrechas de los motores obstruyendo el paso libre de la gasolina por el sistema.

2.—Determinaciones en la gasolina Dubbs.—En este trabajo se efectuaron las siguientes determinaciones: Número de peróxido, goma preformada o disuelta, goma en cápsula de cobre, período de inducción y azufre mercaptánico.

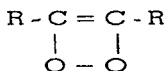
Estas pruebas fueron simultáneas para una misma muestra. Las muestras se tomaron personalmente en frascos oscuros provistos de forros especiales, perfectamente tapados con objeto de impedir todo acceso de aire o luz. En estas condiciones se llevaron a cabo las determinaciones anteriormente citadas.

Número de peróxido.—Se siguió el método Yule and Wilson. Como ya se señaló, la formación de goma parece ser iniciada

por los peróxidos, por lo tanto es necesario saber en qué condiciones se encuentra la gasolina con respecto a ellos.

Los hidrocarburos no saturados forman a través de una auto-oxidación, peróxidos. Los peróxidos se rompen de una manera compleja produciendo aldehídos (inclusive el formaldehído), cetonas, agua y CO ; o bien pueden oxidarse después hasta ácidos orgánicos. En estas condiciones tienen lugar las reacciones de condensación y polimerización que llevan a la formación de gomas. Se ha demostrado que los hidrocarburos diolefinicos, especialmente dienos conjugados forman gomas rápidamente.

La estructura de los peróxidos formados por la autooxidación de los hidrocarburos inestables no se conoce. Parece se trata de compuestos de adición, resultantes de una olefina y el oxígeno, este producto de adición se presenta con la siguiente fórmula:



en donde R puede ser un radical alquilo, un radical arilo o bien hidrógeno.

La velocidad de formación de los peróxidos depende de la clase de gasolina, y una vez formados se incrementa la velocidad de formación de los mismos. A medida que aumenta la concentración se producen en la gasolina cambios químicos y físicos, tales como oscurecimiento en el color de la gasolina, pérdidas en el valor antidetonante y en la susceptibilidad a los inhibidores.

Cuando los peróxidos se encuentran en bajas concentraciones se pueden eliminar con el tratamiento químico. En este caso se vió que la gasolina Dubbs tratada tenía un número de peróxido más bajo que la gasolina Dubbs cruda. Para un número de peróxido alto el período de inducción dió muy bajo, interpretándose esto como que la gasolina será nada o muy poco estable durante el almacenamiento.

De una manera general puede decirse que los peróxidos sólo son perjudiciales en concentraciones altas con las desventajas ya señaladas.

El número de peróxido determinado en la gasolina Dubbs no fué constante, sino que experimentó cambios muy notables apa-

rentemente sin causa alguna, ya que en todas las determinaciones de las muestras se siguieron las mismas condiciones.

Goma preformada y goma de cápsula de cobre.—En el contenido de las dos clases de goma se siguieron los métodos establecidos por A. S. T. M. en cuya publicación pueden verse los detalles del método.

La goma preformada o disuelta se forma como resultado de una oxidación enérgica en que generalmente tiene lugar en las gasolinas viejas. Una gasolina recientemente destilada o fresca no debe contener, o por lo menos dar un bajo contenido en goma disuelta.

Existe una relación aproximada de desintegración térmica y la formación de gomas de la gasolina en un motor. Se ha demostrado que un contenido de 10 mg./100 c.c. en la gasolina por el método de evaporación con aire caliente, la hace aceptable como combustible en los motores. El dato sobre el contenido en goma preformada se considera como garantía de las propiedades formadoras de goma de la gasolina. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que esas propiedades dependen igualmente de otros factores que no tienen relación con las propiedades de la gasolina, tales como las diferentes temperaturas a las que se trabaja en el sistema de los motores. De las diversas determinaciones que se le hacen a la gasolina Dubbs sólo la goma preformada es la que predetermina las propiedades formadoras de goma de la gasolina en un motor.

No existe una diferencia clara y precisa para las dos clases de goma. Se supone que la goma preformada o disuelta resulta de hidrocarburos no volátiles presentes en la gasolina y que la goma potencial está formada por hidrocarburos sumamente inestables inicialmente volátiles, que durante el almacenamiento o las pruebas de laboratorio se vuelven estables. Sin embargo, durante la formación de la goma no se puede determinar que porción pertenece a la goma preformada y cual a la goma potencial, consecuentemente la diferencia entre la goma disuelta y la goma cápsula de cobre no está aceptada totalmente.

Por lo que respecta al método de la cápsula de cobre, es esencialmente una prueba de oxidación, sin control de las condiciones de oxidación. El cobre y el óxido de cobre constituyen un fuerte catalizador sobre la oxidación y sobre la formación de gomas. La oxidación de las diversas fracciones tiene lugar en

diferentes condiciones. Las fracciones pesadas y con alto punto de ebullición se oxidan más fuertemente que las ligeras que se evaporan en los primeros pasos de la prueba (100°C durante tres horas). Esta prueba proporciona resultados relativamente más altos para la goma, generalmente mucho más altos a los de la goma disuelta o preformada. Por lo tanto es evidente que no se puede establecer una relación directa entre los datos sobre los contenidos en goma disuelta y en goma cápsula de cobre. Pero si al dato obtenido en la determinación de la goma en cápsula de cobre se une al obtenido en el período de inducción, entonces hay un dato más seguro sobre la duración de la gasolina de desintegración térmica en el almacenamiento. Generalmente cuando el dato sobre el contenido en la goma cápsula de cobre es alto, el período de inducción es corto. Las especificaciones para el contenido en goma cápsula de cobre varían de 10 a 40 mg/100 c.c. El dato de 20 a 25 mg/100 c.c. puede usarse como promedio satisfactorio en unión al del período de inducción de 5 horas (300 minutos). Estos datos son para productos finales.

Período de inducción.—En esta determinación, también se siguieron las indicaciones del método A. S. T. M. Esta prueba consiste esencialmente en una oxidación enérgica (100 lbs. por pulgada cuadrada a 100°C). El tiempo que resiste la gasolina esta oxidación se mide en un manómetro registrador cuya aguja va describiendo una curva, la curva presión tiempo. El momento en que dicha curva sufre una flexión, o sea el punto que en la curva presión-tiempo es precedida por una caída de dos pulgadas cuadradas en la presión en un intervalo de 15 minutos, se dice el período de inducción ha terminado.

El período de inducción se reporta como período de inducción al 100° C y es el tiempo transcurrido desde el momento en que se coloca la bomba en el baño (etilen glicol en agua) y el punto de flexión de la curva a 100° C.

Azúfre Mercaptánico.—El % en mercaptanos y otros compuestos sulfurados se expresa en % de azufre elemental combinado en los mercaptanos (azufre mercaptánico). El método escogido apareció en la revista Oil and Gas Journal del 27 de julio de 1937.

Se trabaja con una solución titulada de CuSO_4 (Solución previamente disuelta en proporciones determinadas de sosa y amoníaco).

co). Los mercaptanos que no fueron transformados a polisulfuros por el tratamiento "doctor", reaccionen con el CuSO_4 amoniacal for-

mando un precipitado de mercapturo de cobre; llega un momento en que ya no hay precipitación, aparece entonces una coloración ligeramente azulada lo que indica que la reacción ha terminado, se leen los c.c. gastados y se hace el cálculo respectivo.

En general este dato puede decirse que varió poco y la adición de inhibidor o de tetraetilo de plomo a la gasolina no fué afectada por el contenido en mercaptanos.

3.—Inhibidores.—Los inhibidores son sustancias químicas orgánicas, generalmente aromáticas, simples o combinadas con radicales alquilo halógenos, aminas, radicales nitro.

La lista de estas sustancias es muy numerosa y cada una de ellas tiene un poder inhibitorio diferente, dependiendo además de la naturaleza del inhibidor en la concentración usada. La acción del inhibidor es principalmente sobre los productos y reacciones de oxidación con la consiguiente estabilidad por un largo período de tiempo de las condiciones iniciales de la gasolina. Las pruebas a que se someten estas sustancias son de una oxidación enérgica. Se escogen las sustancias con período de inducción más alto. Encabezan la lista de estos compuestos, los fenoles. Estos compuestos se encuentran disueltos en la gasolina y constituyen por lo tanto un inhibidor natural al igual que los cresoles. Desgraciadamente, estos compuestos se eliminan en su mayor parte con el tratamiento alcalino como fenolatos de sodio. Esto se comprobó al tratar la gasolina Dubbs dulce, con sosa de 25 gr./100 c. c. y después de eliminar totalmente el álcali, el período de inducción disminuyó, aumentando la goma preformada y la goma en cápsula de cobre. Por lo anterior se deduce que el tratamiento alcalino que recibe la gasolina Dubbs en la planta de tratamiento no elimina totalmente el contenido en fenoles, lo que sí sucede al recibir el segundo tratamiento alcalino en el laboratorio. Sin embargo, los fenoles por sí mismos tienen un efecto inhibitorio moderado. Esta propiedad inhibitoria se intensifica con la introducción de radicales alquilo en las posiciones orto y para-cresol $\text{CH} - \overset{3}{\text{C}} - \overset{6}{\text{H}} - \overset{4}{\text{OH}}$.

En general, de los tres isómeros las posiciones orto y para son las más efectivas como inhibidores, por lo tanto es muy im-

portante la posición de los radicales con respecto al núcleo bencénico.

Dos radicales alquilos introducidos en el fenol son más efectivos que un sólo grupo, y si se encuentran presentes dos o más oxihidrilos el efecto inhibitorio va en aumento. Lo anterior no quiere decir que los radicales alquilos tengan más efecto que el grupo oxihidrilo sino que el efecto inhibitorio del fenol se incrementa con la inserción de esos radicales al núcleo bencénico. Un radical amino introducido al fenol en cualquier posición aumenta notablemente el poder inhibitorio del fenol aunque de los tres isómeros siguen siendo los más efectivos los isómeros para y orto amino fenol.

Por lo que se ha anotado se supone que la introducción de radicales al núcleo fenólico aumenta el poder inhibitorio del fenol, pero esto no podría generalizarse pues sucede que si al para amino fenol se le introduce un radical metilo (2 amino 5 hidroxitolueno) el período de inducción decrece, aunque sigue siendo efectivo. Con el grupo nitro sucede lo mismo sólo que este grupo es completamente desventajoso pues sus períodos de inducción son muy bajos.

Un grupo amígeno introducido al núcleo bencénico no tiene ningún efecto inhibitorio en la gasolina, como sucede en el caso de la anilina, la que ni aún en altas concentraciones da resultados satisfactorios. Este no sucede con dos o más grupos amígenos introducidos al núcleo bencénico, estas sustancias sí tienen efecto inhibitorio considerable.

Por lo que respecta a hidrocarburos tales como el benceno, antraceno, fluoreno y pireno ninguno es un inhibidor efectivo.

Los compuestos aromáticos-halogenados presentan las siguientes características análogas a las aminas: Si están unidos al núcleo bencénico como único sustituyente el efecto es casi nulo, caso del cloro benceno. En cambio, si el halógeno se introduce a un compuest di-sustituído, el efecto inhibitorio se incrementa notablemente como sucede con el cloro 2 amino fenol.

De los siguientes compuestos aromáticos: éteres, cetonas, quinonas, ácidos y derivados ácidos, no describen una acción inhibitoria notable pues su período de inducción oscila entre 35 y 390 minutos. Entre los compuestos sulfurados el amino-tio-difenilo parece poseer un poder inhibitorio considerable, su período de in-

ducción es de 1440 minutos.

Los siguientes inhibidores son los más usados comercialmente: alfa-naftol, bencil para amino fenol, di bencil para amino fenol, butil para amino fenol, catechol, butil-catechol.

El inhibidor durante el período que protege a una sustancia se oxida lentamente, y su oxidación es una reacción provocada o inducida.

Los peróxidos oxidan al inhibidor, o más probablemente se combinan entre sí formando compuestos estables.

Las reacciones de oxidación que tienen lugar en la formación de gomas, parece se tratan de reacciones en cadena. La teoría propuesta por Christiansen (10), explica a grandes rasgos la manera cómo actúan los inhibidores: "En una reacción bi-molecular, sólo una fracción de los pares de moléculas que chocan son capaces de reaccionar. Estas moléculas son "activas" y su energía excede en cierto valor a la normal.

Un poco antes de la reacción las moléculas de los productos reaccionantes poseen una energía a la que se podría llamar aprovechable y que excede a la energía media a la temperatura considerada. Estas moléculas **calientes** tienen energía suficiente para activar las moléculas del primer reactante y éstos a su vez al siguiente, etc."

Ahora bien, el inhibidor al reaccionar con los peróxidos decrece la actividad de los mismos perdiendo también su acción catalizadora y la parte que les corresponde en las reacciones de cadena. Resulta de lo anterior que la presencia de inhibidores en la gasolina reducen las propiedades formadoras de goma de la gasolina de desintegración térmica, dependiendo esta acción de la naturaleza y concentración del inhibidor y también de la gasolina por inhibirse.

El inhibidor utilizado en este trabajo, fué el Inhibidor U.O.P. No. 5. La United Oil Products (U.O.P.) manufactura cuatro clases de inhibidores. La diferencia entre cada uno de ellos es la concentración, siendo el de concentración más alta el No. 5 (8%).

Este inhibidor y la mayoría de ellos no son solubles en la gasolina o lo son muy poco, por lo que se disuelven previamente en alcohol etílico, acetona, benceno, etc., según las necesidades de la planta de tratamiento de las distintas refinerías. En el caso que nos ocupa se disolvió una porción determinada en alquilado

ligero y de esta solución se tomaron partes alícuotas.

El inhibidor U. O. P. No. 5 es un líquido denso, de consistencia aceitosa. En ausencia absoluta de aire tiene un color café amarillento, pero al manipularse toma una coloración francamente rojiza, esta coloración probablemente no sólo se deba a la oxidación de la sustancia inhibidora sino también a que contiene un colorante. Según los datos consultados algunos colorantes poseen propiedades inhibitorias, por lo tanto es muy probable que en la composición del Inhibidor U. O. P. No. 5 entre el colorante oil-brown cuyo color al disolverse en la gasolina es rojo.

La acción de este inhibidor sobre las reacciones de oxidación es muy enérgica, pues aún en pequeñas concentraciones (0.01%) mejoró notablemente el período de inducción, la goma en cápsula de cobre y la goma preformada.

CAPITULO IV.

Experimentación con gasolina Dubbs. Uso del inhibidor U.O.P. No. 5. Mezclas.—En la experimentación que se presenta en esta tesis se trabajó con gasolina Dubbs cruda y tratada. Las muestras se prepararon diariamente y a continuación se efectuaron las determinaciones en dichas muestras.

El trabajo se dividió en las siguientes partes: En la primera se estudió la influencia de la concentración del inhibidor sobre la gasolina Dubbs cruda y tratada.

La dilución del inhibidor U. O. P. No. 5, se hizo en la siguiente forma: Se tomó una cantidad arbitraria (800 c.c.) del inhibidor en las condiciones en que lo manda la casa United Oil Products (U. O. P.). Estos 800 c.c. se guardaron en atmósfera inerte y de aquí se preparó diariamente la dilución utilizada: De la solución original se tomó 1 c.c. y se llevó a 100 c.c. con alquilado ligero (tanque 151), de la solución así diluída se tomaron, 1, 2, 3 y 4 c.c. según el caso, con los que se inhibieron la gasolina Dubbs cruda y tratada. La concentración del inhibidor ya en la gasolina fué de 0.01%, 0.02%, 0.03% y 0.04% en cada caso. Con objeto de obtener una mejor comparación de resultados, se hizo una muestra en blanco, es decir, sin inhibidor.

Los datos obtenidos en esta primera parte del trabajo se encuentran en el cuadro No. 1.

En la segunda parte del trabajo se estudió la influencia de la gasolina Dubbs sobre la gasolina Perco (destilación primaria), resumiendo después estos datos con los obtenidos en la primera parte del trabajo.

En la tercera y última parte se estudió la influencia del tetraetilo de plomo sobre la formación de gomas. La adición de tetraetilo de plomo se basó en la siguiente tabla:

0.203 c.c. de T.E.L. por 500 c.c. de gas. equiv. a 1 c.c. de T.E.L./gd.
0.405 c.c. de T.E.L. por 500 c.c. de gas. equiv. a 2 c.c. de T.E.L./gd.
0.608 c.c. de T.E.L. por 500 c.c. de gas. equiv. a 3 c.c. de T.E.L./gd.
0.810 c.c. de T.E.L. por 500 c.c. de gas. equiv. a 4 c.c. de T.E.L./gd.

CUADRO No. 1

GASOLINA DUBBS + INHIBIDOR U. O. P. No. 5

Gasolina Dubbs	Inhibidor	Goma en Cápsula de Cobre Prom. en mg./100 c.c.	Goma Preformada Prom. en mg./100 c.c.	Período de Inducción a 100°C minutos	Número de Peróxido	Azufre Mercap-tánico %
Tratada	Sin Inhibir	45.0	0.8	38	no hubo	0.0194
Cruda	Sin Inhibir	79.9	3.2	20	no hubo	0.0361
Tratada	Sin Inhibir	95.5	0.4	35	no hubo	0.0025
Cruda	Sin Inhibir	59.1	0.8	52	no hubo	0.107
Tratada	1 c.c.	32.9	1.6	180	1.58	0.0192
Cruda	1 c.c.	9.76	4.2	150	3.84	0.0668
Tratada	2 c.c.	31.5	3.2	185	1.98	0.013
Cruda	2 c.c.	41.4	3.8	155	3.168	0.019
Tratada	3 c.c.	29.3	2.0	195	0.7128	0.013
Cruda	3 c.c.	40.5	4.8	160	2.6998	0.019
Tratada	4 c.c.	25.6	1.2	200	1.58	0.025
Cruda	4 c.c.	38.8	2.6	178	7.44	0.047

CUADRO No. 2
MEZCLAS DE GASOLINA DUBBS TRATADA Y GASOLINA PERCO

Proporción de la Mezcla y c.c. Inhibidor	Goma en Cápsula de Cobre Prom. en mg./100 c.c.	Goma Preformada Prom. en mg./100 c.c.	Periodo de Inducción a 100°C minutos	Número de Peróxido	Azufre Mercap-tánico %
25% Dubbs 75% Perco sin Inhibidor	10.8	3.0	75	0.014	0.6875
25% Dubbs 75% Perco 1 c.c. Inh.	2.4	0.8	675	0.024	0.6875
25% Dubbs 75% Perco 2 c.c. Inh.	3.6	1.4	705	0.0216	0.9631
25% Dubbs 75% Perco 3 c.c. Inh.	3.55	0.6	800	0.0307	0.2201
25% Dubbs 75% Perco 4 c.c. Inh.	4.15	1.0	875	0.0324	0.307
50% Dubbs 50% Perco sin Inhibidor	12.3	2.10	280	0.00815	0.5474
50% Dubbs 50% Perco 1 c.c. Inh.	43.3	2.70	300	0.0124	0.5474
50% Dubbs 50% Perco 2 c.c. Inh.	74.0	2.40	360	0.0113	1.0946
50% Dubbs 50% Perco 3 c.c. Inh.	94.0	2.4	390	0.0124	1.91
50% Dubbs 50% Perco 4 c.c. Inh.	10.6	2.8	450	0.017	0.00027
75% Dubbs 25% Perco sin Inhibidor	24.8	2.6	180	0.017	0.0054
75% Dubbs 25% Perco 1 c.c. Inh.	72.2	3.0	210	0.024	0.0054
75% Dubbs 25% Perco 2 c.c. Inh.	59.3	0.6	240	0.2106	0.0054
75% Dubbs 25% Perco 3 c.c. Inh.	29.6	0.8	240	0.019	0.0054
75% Dubbs 25% Perco 4 c.c. Inh.	0.9	0.8	660	0.020	0.0054

CUADRO No. 3

GASOLINA DUBBS + INHIBIDOR U. O. P. No. 5 + TETRAETILO DE PLOMO
(T. E. L.)

Gasolina Dubbs	Goma en Cápsula de Cobre Prom. en mg./100 c.c.	Goma Preformada Prom. en mg./100 c.c.	Periodo de Inducción a 100°C minutos	Número de Peróxido	Azufre Mercap-tánico %
Tratada					
1 c. c. Inh.	173.4	3.0	115	0.323	0.0187
1 c.c. T. E. L.					
Tratada					
2 c.c. Inh.	221.8	1.8	150	0.506	0.0180
2 c.c. T. E. L.					
Tratada					
3 c.c. Inh.	16.5	0.2	180	0.485	0.0160
3 c.c. T. E. L.					
Tratada					
4 c.c. Inh.	8.0	0.4	195	0.323	0.0134
4 c.c. T. E. L.					
Tratada					
1 c.c. Inh.	20.3	20	150	0.435	0.0219
4 c.c. T. E. L.					
Cruda					
1 c.c. Inh.	38.6	5.8	90	0.531	0.0265
4 c.c. T. E. L.					

CONCLUSIONES.

Los compuestos oxigenados (peróxidos, aldehídos, etc.) no se eliminan con el tratamiento químico que recibe la gasolina Dubbs en la Refinería "18 de Marzo" de Atzacapotzalco. La cantidad de estos compuestos, insignificantes en la gasolina fresca, aumenta rápidamente en el almacenamiento por medio de un proceso de autoxidación. El inhibidor U. O. P. protege o inhibe estas reacciones por medio de su propia oxidación, lógicamente esta acción no se prolonga indefinidamente, llega un momento en que el inhibidor se agota y ese momento lo mide el período de inducción. La duración de la inhibición es directamente proporcional a la concentración usada. En el cuadro No. 1 puede verse que la goma en cápsula de cobre mejoró notablemente, de 45 mg./100 c.c. en la gasolina tratada sin inhibidor, bajó hasta 25 mg./100 c.c. en la gasolina tratada con 4 c.c. de inhibidor. Estos datos unidos al período de inducción que también mejoró de 38 a 200 minutos, demuestran lo asentado anteriormente.

Se ha hablado de estas determinaciones solamente porque son las que guardan una relación más estrecha. Muy rara vez se obtiene un dato alto en goma en cápsula de cobre y alto también en el período de inducción; si hay un alto contenido de goma en cápsula de cobre, lo más probable es que dicha gasolina sea poco estable en el almacenamiento y consecuentemente el período de inducción de bajo. Esto no sucedió con las otras determinaciones en las que se dieron casos en que la goma perforada por ejemplo, dió alto y sin embargo el período de inducción dió alto también, o visceversa. (0.8 mgr./100 c.c. para la gasolina tratada sin inhibidor con un período de inducción de 38 minutos y 1.2 mgr./c.c. para la gasolina tratada y con 4 c.c. de inhibidor con un período de inducción de 200 minutos). Sin embargo hay que te-

ner en cuenta que la goma preformada es un índice del comportamiento de la gasolina en el motor.

Las condiciones finales de la gasolina Dubbs hacen a ésta bastante sensible al inhibidor, y recíprocamente el inhibidor resulta muy efectivo para la estabilidad de los hidrocarburos no saturados porque los contenidos en goma cápsula de cobre mejoraron notablemente aún para la concentración más baja de inhibidor (0.01%), de 95.5 a 32.9 mgr./100 c.c., y en el período de inducción de 35 a 180 minutos.

En los cuadros anteriores, se observa que en las columnas correspondientes a número de peróxido y al % de azufre mercaptánico, los datos son irregulares debido a que siendo el inhibidor una sustancia reductora muy enérgica tiene influencia sobre los reactivos usados para dichas determinaciones (Hidróxido de cupramonio, para el contenido en azufre mercaptánico, y solución de sulfato ferroso para la determinación del número de peróxido).

El inhibidor tiene acción sobre la sensibilidad de la gasolina Dubbs para el tetraetilo de plomo. Los hidrocarburos no saturados sufren transformaciones de las que resulta la pérdida en octanaje debido a que las reacciones de oxidación siguen avanzando; entonces, a la gasolina a la que no se le ha agregado inhibidor es necesario añadirle una mayor cantidad de tetraetilo de plomo para alcanzar el octanaje deseado. Como no se sabe el momento preciso en que comienzan las reacciones de oxidación, la gasolina Dubbs debe inhibirse antes del uso a que se le destine. Así pues, el inhibidor U. O. U. No. 5 aumenta la sensibilidad de la gasolina Dubbs al tetraetilo de plomo.

Los hidrocarburos olefínicos no saturados no ocasionan mayor perjuicio si se inhiben, en cambio debido a que el número de octano de los mismos es bastante más alto al de los parafínicos, la gasolina Dubbs, es un componente principal en las mezclas comerciales, (Mexolina). El inhibidor U. O. P. No. 5 resulta muy efectivo para la inhibición de la gasolina Dubbs o gasolina de desintegración térmica.

B I B L I O G R A F I A

- (1) Industrial and Engineering Chemistry. 22, 245, (1930).
 (2) y (3) Industrial and Engineering Chemistry 22, 884, (1930).
 (4) Refiner Natural Gasoline Mfr. 2, Nos. 7 y 5, (1930).
 (5) Journal Physical Chemistry 28, 145 (1924).
 (6) Industrial Engineering Chemistry 26, 655, (1934).
 (7) " " " 25, 1234, (1933).
 (8) " " " 23, 1254, (1933).
 (9) Vorhees y Blackwood (A.J.S.A.E. Journal 26, 31, (1930).
 (10) Industrial and Engineering Chemistry 25, 804, (1930).
 (11) " " " " 27, 315, y 413 (1935).
 " " " " 27, 15 y 323, (1935).
 " " " " 26, 497, 655, 855, 940
 (1934).
 " " " " 24, 1375, (1932).
 " " " " 30, 1275, (1938).
- Polymerization por Burk, Thompson, Weith, Williams. Series Mono-
 graph No. 75.
 Conversion of Petroleum, por A. N. Sachanen.
 Petroleum Refinery Engineering. W. L. Nelson.
 Petroleum and its products. Mc. Growhill Book Co.
 Science of Petroleum Vol. 3.
 American Society of Testing Materials, Laboratory Methods.