

JOSE ANTONIO GERARD HERNANDEZ

VALUACION DE LA FRACCION DE ISO-OCTANO DEL
CRUDO DE POZA RICA PARA LA PREPARACION
DE GASOLINA DE AVIACION.



QUIMICA

MEXICO
1954



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.

usquina d. d. t.
grafos ✓ ✓

66550

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA BERZELIUS

VALUACION DE LA FRACCION DE ISO-OCTANO DEL
CRUDO DE POZA RICA PARA LA PREPARACION
DE GASOLINA DE AVIACION.

TESIS QUE PARA SU EXAMEN PROFESIONAL DE
QUIMICO

PRESENTA

JOSE ANTONIO GERARD HERNANDEZ

MEXICO
1 9 5 4



QUIMICA

A LA FACULTAD DE QUIMICA BERZELIUS
Y AL SR. DIRECTOR DN. LUIS M. VERA.

A MIS MAESTROS Y AMIGO

A "PETROLEOS MEXICANOS" Y
A TODO EL PERSONAL TECNICO
QUE ME PRESTO SU COLABORA-
CION EN ESTE TRABAJO.

SUMARIO

- CAPITULO I.—Introducción.
- CAPITULO II.—Estudio comparativo de la obtención de iso-Octanos.
- CAPITULO III.—Características antidetonantes en la nafta base y en los iso-Octanos.
- CAPITULO IV.—Procedimiento experimental.
- CAPITULO V.—Datos experimentales.
- CAPITULO VI.—Conclusiones.
- CAPITULO VII.—Bibliografía.

Es un hecho tangible el aumento del tránsito aéreo, tanto comercial como militar, y a esto viene unido lógicamente un consumo de mayor cantidad de combustible y con mejores características antidetonantes debido al continuo progreso de la aviación. De aquí el problema por resolver, para la preparación de esta clase de gasolinas.

La preparación de las gasolinas de aviación en la industria petrolera, se encuentra limitada a la cantidad de bases de alto octano de las cuales el alquilado ligero, es uno de los componentes principales. El alquilado se prepara industrialmente en la planta de Alkilación; por consiguiente el uso de este producto se ve restringida a la capacidad de dicha planta.

El objeto de este trabajo, que se llevó a cabo en el Laboratorio de la Refinería "18 de Marzo" de Atzacapozalco; es el encontrar un producto con el cual se pueda substituir cierta cantidad de alquilado. Efectuando el análisis de la nafta del crudo proveniente de Poza Rica, se encontró una fracción (los "iso-Octanos"), que se suponía fuera de propiedades similares a las del alquilado ligero.

En este trabajo se procedió a valorar dicha fracción siguiendo métodos ASTM, que no se explicarán con toda amplitud por no ser el objeto en Tesis.

II.—ESTUDIO COMPARATIVO DE LA OBTENCION DE
ISO-OCTANOS

77

Para obtener el "iso-Octano" (2-2-4 trimetil pentano) uno de los componentes básicos en la preparación de gasolina de aviación, se tienen dos clases de procedimientos que son:

- 1°—El sintético.
- 2°—El de destilación fraccionada.

PRIMERO.—En el primer caso se utiliza la fracción butenos pentenos de la planta de desintegración y butano normal procedente de las plantas de destilación primaria. Este último se somete a dos pasos en la manufactura del iso-Octano sintético: Isomerización y Alkilación.

A.—ISOMERIZACION.

La isomerización se define como el proceso de reacomodo de la estructura molecular de un hidrocarburo sin cambio en su peso molecular y consiste en la formación de hidrocarburos arborescentes a partir de cadenas lineales ó cambio de posición de dobles ligaduras. En este caso el hidrocarburo destinado a cambiar de estructura es el Butano normal a iso-Butano.

Las condiciones de operación más deseables para formar un isómero dado, dependen del equilibrio entre los isómeros, el cual depende a su vez del control de temperatura. El mecanismo de la reacción no está claramente comprobado, pero se cree que se obtiene un desmembramiento de la molécula y una polimerización posterior.

Los catalizadores son indispensables para efectuar esta reacción a una velocidad suficientemente rápida. El $AlCl_3.HCl$ es uno de los principales catalizadores.

B.—ALKILACION.

La manufactura del llamado "Alkila lo", el más importante constituyente de los combustibles de alta potencia, es un descubrimiento importante de la década pasada, y que sigue en gran auge en la industria petrolera. El alkilado se produce por la reacción de olefinas con parafinas ó isoparafina-

nas (obtenidas en la isomerización) y ha sido llevada al plano comercial de diferentes maneras:

1°—Por alquilación catalítica con HF, AlCl₃, ó bien con H₂SO₄ todas en fase líquida.

2°—Por alquilación térmica en fase vapor.

En todos los métodos anteriores es necesario mantener la olefina en baja concentración, por su tendencia a suprimir la polimerización de los hidrocarburos. Alrededor de 3 a 8 partes de la isoparafina para 1 parte de olefina, desplazan la reacción hacia la unión isoparafina-olefina, y el exceso de la isoparafina se separa después de la alquilación y se recircula.

Trabajando en las condiciones anteriores y en presencia del catalizador, ácido fluorhídrico anhidro, la reacción se puede llevar a cabo a muy bajas temperaturas, alrededor de 30°C; por lo tanto el butileno mismo reaccionaría, pero como se agrega el iso-butano se obtiene el hidrocarburo isoparafínico saturado llamado iso-Octano.

El alquilado es una mezcla de isoparafinas saturadas de excelentes características antidetonantes; cuyo análisis más detallado esté en el capítulo de Datos Experimentales. Como se necesita un exceso de iso-Butano, y este es menos abundante que el Butano normal obtenido, tanto en los gases naturales como en las reacciones pirolíticas; este Butano normal se tratará en la Planta de Isomerización y se tendrá el iso-Butano necesario.

Desde el punto de vista termodinámico, a bajas presiones y altas temperaturas se desplaza el equilibrio en favor de la reacción de alquilación. El uso de catalizadores permite que la reacción se efectúe a bajas temperaturas.

ALKILACION CON ACIDO FLUORHIDRICO.

Unicamente se tratará de la alquilación por medio de este catalizador debido a que en la Refinería este es el método utilizado.

Las reacciones de alquilación de olefinas con isoparafinas son comercialmente catalizadas por HF líquido y anhidro, la más alta calidad de alquilato es producida por la reacción del iso-butileno con el iso-butano para formar principalmente "iso-Octano" (2-2-4 trimetil pentano). La reacción produce cierto número de otros productos, incluyendo aquellos que tienen más o menos de 6 átomos de carbono hasta los de once y doce átomos de carbono. Para asegurarse el éxito de la reacción es necesario suministrar agitación, porque los hidrocarburos

son poco solubles en el catalizador. El efecto del incremento de la relación de iso-Butano-olefina en la alimentación, es para aumentar el producto de alquilado aceptable, es decir, un producto de alto índice de octano. El primer efecto de la reacción es grande, su alcance es hasta la relación de 5 ó 3 a 1; después es ligeramente apreciable. La acción de la relación de ácido-hidrocarburo no es crítica, pero una relación de 1:1 será favorable, conveniente y económica.

Las temperaturas para efectuar la reacción, oscilan entre 27 y 30° C y se obtienen fácilmente por enfriamiento con agua. El alquilado obtenido en estas condiciones resulta de mejor índice de octano alrededor de una unidad que el obtenido a 46° C.

El tiempo de contacto superior a 5 min. no afecta el producto, y el índice de octano llega a un ligero máximo con un contacto de 15 min. Igualmente las condiciones de pureza del catalizador, como la presencia del agua debe ser perfectamente controlada.

La principal dificultad en la operación de una planta de este tipo, es la corrosión inevitable por la tendencia a saturarse de agua el HF. La acción devastadora del ácido se disminuye utilizando válvulas, líneas, etc., de metal monel.

SEGUNDO.—En la destilación, se utilizó el producto que se obtiene por fondo de la torre de pentanizadora; incluyendo desde iso-Hexanos hasta el hidrocarburo de 12 átomos de carbono.

El fraccionamiento de este corte se llevó a cabo en una columna Podbielniak-Hypercal (1) de alta eficiencia con empaque Heli-Grid de 25 mm. de sección por 1.80 de longitud.

Para que esta columna funcione a condiciones constantes de reflujo y destilación, se dispone de un sistema automático de calentamiento que va aumentando la temperatura, según lo requiera la muestra que se esté destilando.

Para principiar una operación de este tipo, se necesitan ciertas precauciones sin las cuales, se obtendría un resultado poco favorable en los diferentes productos por separar. La primera precaución es tener la columna, la válvula de destilación (2) y demás accesorios perfectamente limpios, sin lo cual el funcionamiento correcto del aparato no se logra y todas las demás precauciones saldrían por lo tanto inútiles. A continuación, la impregnación del empaque (3) con los vapores de la muestra, hasta la parte superior de la columna; dicha muestra se encuentra en un matraz (4) colocado en la parte inferior de la columna, y los vapores se obtienen por medio del calentamiento que suministran unas resistencias; el

**III.—CARACTERÍSTICAS ANTIDETONANTES EN LA
NAFTA BASE Y EN LOS ISO-OCTANOS**

Se le da el nombre genérico de Índice de golpeo a cualquier valor que indica el comportamiento de un combustible con respecto a sus características de golpeo bajo condiciones operacionales controladas.

El término más ampliamente conocido y probablemente el menos entendido, es el usado para describir la calidad de una gasolina, y es el "Índice de Octano", el cual es una medida de las características antidetonantes de los combustibles. Pero esta medida es relativa, quiere decir que el índice de octano no está medido directamente como la longitud de metros y el peso en kilos; más bien, el índice de octano de un combustible desconocido, es obtenido por comparación con combustibles de referencia conocidos.

Todos los estudios llevados a cabo durante cerca de 30 años han sido compilados y estandarizados, utilizando máquinas y métodos nuevos, basados en los que usaron las compañías petroleras y los fabricantes de automóviles por separado. Para esto se fundó en Uniontown, Pennsylvania, la sede de la comisión "Cooperative Fuel Research Committee", la cual se encarga de seguir adelante en estas investigaciones para que compaginen los resultados deseados por las compañías antes mencionadas.

De aquí que la primera escala y a la vez la más nombrada, ó sea la de "Índice de Octano", tenga su base en las determinaciones hechas en un hidrocarburo con alta eficiencia como carburante. Este hidrocarburo es el 2,2,4 trimetil pentano, y se tomó arbitrariamente como límite superior de la escala designándole un valor de 100; y el límite inferior de la misma escala es el heptano normal, como cero.

Los métodos utilizados en las diferentes determinaciones experimentales, fueron de dos clases: Las que se hicieron en la carretera en un automóvil y las que se efectúan en el Laboratorio como son los métodos, F.1 y F.2. Como el objeto de este trabajo no es describir estos métodos, únicamente se nombran y se aclara que con ellos se obtiene una medida muy buena de la calidad de un combustible.

A la vez como complemento, cabe agregar que esa calidad es determinada por su tendencia al golpeo; así que un combustible de buena calidad no golpea en las condiciones de trabajo y viceversa con uno de baja calidad.

Efectuando mezclas de iso-Octano con el heptano normal se obtienen distintas calidades de combustibles que sirven de comparación con otros combustibles en las mismas condiciones de operación. Además que este porcentaje en volumen de los dos componentes que iguala las características del combustible experimentado, da su índice de octano referido al % del iso-Octano.

El valor antidetonante es expresado de varias maneras; Índice de Octano o Índice de operación para valores inferiores a 100, y en Índice de Operación, Índice de Antidetonancia y mililitros de TEP/Gal, para valores superiores a 100. (TEP = abreviación de "tetra-etilo de Plomo").

INDICE DE OPERACION

Las propiedades de golpeo tienen un considerable efecto sobre la potencia, la cual puede ser obtenida de alguna máquina de combustión interna. Así una máquina alimentada con gasolina de alto octanaje efectúa una potencia de cierto número de caballos, pero si en esa misma máquina se utiliza una gasolina de menor octanaje se obtendrá un caballaje mucho menor. Por lo tanto se necesita encontrar una escala que relacione el Índice de Octano con la eficiencia de la combustión.

Y se ha encontrado en la realidad que la eficiencia de combustión no es proporcional al índice de octano, para lo cual si se toma otra vez el iso-Octano como base de calidad, se ha elaborado otra escala con eficiencias de combustión comprobadas, y en la cual se asignó el número 100 para dicho hidrocarburo.

Para tener una relación matemática de estas dos escalas, se tiene que multiplicando el índice de octano por la eficiencia de combustión el resultado es una función lineal de la eficiencia.

Si designamos el índice de Octano por la letra "Y", y al índice de operación por la letra "X", tendremos:

$$XY = a X + b \quad (1)$$

Los parámetros **a** y **b** son respectivamente la pendiente y la ordenada al origen de la función expresada y valen:

$$\begin{aligned} a &= 128 \\ b &= 2800 \end{aligned}$$

De la ecuación (1) con los valores numéricos aludidos podemos expresar el índice de octano en función del índice de operación como:

$$Y = 128 - \frac{2800}{X} \quad (2)$$

ó el índice de operación en función del índice de octano:

$$X = \frac{2800}{128 - Y}$$

Es pertinente aclarar que el índice de operación es la eficiencia promedio de un combustible probado en una gran variedad de máquinas.

A esta eficiencia de combustión se le ha dado el nombre de "Índice de Operación". Cuando las gasolinas de aviación tienen dos números que denotan su clase como en los grados 91/98 y 100/130; el primer número indica la operación de una mezcla combustible-aire pobre y el 2o. la operación de la mezcla rica. Estas cifras son los valores antidetonantes de la mezcla trabajando en ciertas condiciones siempre iguales para muestras que se quieran comparar.

Resumiendo tenemos que: Índice de Operación de un combustible es el número que nos expresa en por ciento, su eficiencia de combustión referida a iso-Octano.

MILILITROS DE TEP.

En la evolución de motores de combustión interna no solo se procuró aumentar su potencia por el motor mismo, sino además hubo necesidad de mejorar las características de golpeo de los combustibles, para lo cual se procedió a experimentar aditivos, obteniendo los mejores resultados, en cuanto se refiriere a cantidad de aditivo como mejoras obtenidas en cantidades iguales, el tetraetilo de plomo "TEP". Con éste se pueden obtener combustibles mejores que los que se tenían a partir del iso-Octano.

Debido a esto el concepto de índice de octano ya no se ajustaba estrictamente al porcentaje de iso-Octano en Hepta-

Operación y en índice de Octano para valores menores. 1 para tener la escala en función del aditivo, simplemente se dicen los mililitros de TEP utilizados en un galón de IC, para igualar el golpeo del combustible probado.

GASOLINAS DE AVIACION

La gasolina de aviación es un combustible que contiene energía calorífica, la cual puede ser transformada en energía mecánica en un motor y esta energía mecánica es utilizada para producir impulso, el cual propulsióna los aeroplanos. Este requerimiento es básico, desde el punto de vista que en la actualidad existen muchos líquidos que contienen energía calorífica pero que no puede ser transformada en energía mecánica en los motores de avión común y corrientes.

Toda esta discusión sobre la transformación de energía únicamente se refiere a motores de ignición por chispa, ya sea de aviones como de automóviles. Y para esto se necesita una clase de combustible el cual les sea conveniente y no cualquiera que no llene las especificaciones de un buen funcionamiento de la máquina.

Especificaciones de los combustibles.

Los requerimientos en el servicio de los combustibles de aviación son tales que pueden ser solamente alcanzados por una mezcla de materiales; que en la situación presente hace que de una rama enorme de productos naturales o elaborados, se llegue a un producto final que llene perfectamente las especificaciones; para lograrlo se han efectuado a través del tiempo muchas mezclas pasando desde alcohol puro hasta los hidrocarburos de diferentes pesos moleculares.

Las gasolinas de aviación difieren principalmente de las gasolinas de automóvil en su volatilidad y en sus características antidetonantes. Las propiedades más importante de las gasolinas de aviación, en el orden de su importancia relativa son:

Volatilidad: Facilidad de evaporarse en el aire, sin la formación de taponamientos en las tuberías.

Obviamente, si la relación de evaporación en el aire es tal que el combustible no está listo para quemarse en el cilin-

dro en el tiempo de la chispa, este combustible no sirve aunque las otras propiedades sean convenientes, porque si algunos de los componentes del combustible quedan en el estado líquido, esto no sólo es desperdicio, sino además daña el cilindro al lavar el lubricante de las paredes, anillos del pistón, etc.

La determinación de la volatilidad se lleva a cabo en un aparato Engler (ASTM). Este método no da la temperatura de ebullición verdadera de los componentes individuales de la gasolina de muestra, pero da una indicación en la que se puede confiar, que la volatilidad está dentro de los límites requeridos, los cuales han sido determinados con la experiencia.

2.—**Valor Antidetonaute:** Este es expresado de dos maneras en Índice de Octano y en Índice de Operación.

3.—Por último se tiene su **estabilidad** o que la resistencia a formar polímeros resinosos, y sus **propiedades corrosivas** las cuales dependen de su composición química.

Ya se explicó la función de un combustible y sus características, pero como complemento a lo anterior se puede agregar, que para determinar una gasolina de aviación en sus características antidetonantes en función de la temperatura máxima desarrollada en la cabeza del cilindro. Cuando en estas condiciones de temperatura se obtenga máximo golpeo, quiere decir que se empobrece la relación combustible aire hasta 0.07 aproximadamente, o sea 7 gramos de combustible por cada 100 gr. de aire; se está utilizando el método de Aviación o Método F-3, el cual nos proporciona la información del comportamiento del combustible cuando el aeroplano está en pleno vuelo ó en otras palabras como funciona el combustible en mezcla pobre.

Debido al incremento de la aviación y a las necesidades creadas por la guerra, se necesitó saber el comportamiento del combustible en mezclas ricas sobrecargadas (alimentando el combustible a gran presión y sin limitar su consumo), para lo cual se estableció un nuevo método que dé la calidad de las gasolinas, en función de la potencia que desarrollan.

El Método de Sobrecarga o Método F-4 nos indica la potencia máxima que podrá desarrollar un combustible en momentos en que el desarrollo de dicha potencia sea factor indispensable, tales como el despegue, el paso brusco de velocidad a una mayor, etc., sin que ocurran variaciones en el funcionamiento debido al golpeo. Una mezcla de este tipo tiene al rededor de 11 grs. de combustible por cada 100 de aire.

Los resultados de este método se llaman Índice de Operación F-4.

INDICE DE ANTIDETONANCIA (I. N.)

estándose por consiguiente una escala para el método de máquinas trabajando al máximo de potencia sin el consumo de combustible; los Ingenieros de la Pratt & Whitney la desarrollaron basándose en los datos obtenidos en un motor de dicha casa, midiendo la potencia efectiva; el índice cero corresponde a cero de potencia efectiva a un octano F-2 cercano a 50. El 100 vuelve a ser el índice de un octano puro; y para los valores superiores toma la proporción correspondiente a la potencia efectiva.

En las experiencias se llevaron a cabo en un motor perfectamente controlado, se puede decir que su comportamiento es el de los motores que operan en los aeroplanos, y será un caso especial de Índice de Operación.

Se ha comprobado que el isopentano y el alquilado en gasolina tienen un índice de antidetonancia constante, para un determinado índice de presión; por lo cual utilizando esta característica se puede determinar el índice de cualquier otro componente de la gasolina en mezcla binaria. Se escogió el alquilado debido a su baja presión de vapor por lo que se evapora con dificultad, pueden hacer mezclas fáciles de manejar.

Conociendo esta característica del índice de antidetonancia de un componente, se puede deducir el valor del otro componente. El índice de Antidetonancia en mezcla binaria (INDEX NUMBER ó BIN), y la variación dependerá de las proporciones de los componentes en la

mezcla. Una ecuación muy sencilla se puede despejar el valor del índice de Antidetonancia en Mezcla:

$$X(A) + (100 - X)(BIN B) = 100(IN M).$$

$$X = \frac{100(IN M) - X(IN A)}{100 - X}$$

el alquilado ligero

el otro componente

X) es el % de "A"

(100 - X) es el % de "B"

mezcla A + B

A continuación un ejemplo:

$$INA = 143.3$$

$$B = \text{Iso-Hexano}$$

$$X = 35\%$$

$$(100 - X) = 65\%$$

$$M \text{ mezcla} = 104.8$$

$$100 (IN M) = X (IN A) + (100 - X) (BIN B)$$

Sustituyendo:

$$104.8 = 0.35 \times 143.3 + 0.65 \times \text{BIN B}$$

Despejando:

$$\text{BIN B} = \frac{104.8 - 0.35 \times 143.3}{0.65}$$

$$\text{BIN B} = 84.0$$

Esta ecuación es válida sólo cuando se utilicen mezclas en que el alquilado tenga una proporción constante, por ser la ecuación una función lineal del índice de Antidetonancia.

Como se expuso, el objeto de este trabajo es la valuación de la fracción de iso-Octanos de la nafta proveniente del crudo de Poza Rica, y con el objeto de tener los datos necesarios de las ventajas que reporten la obtención del corte, tales como: reducción del alquilado, aumento de las cantidades de gasolina, sustitución de la nafta base, etc.

La Nafta base o Nafta ligera utilizada para gasolina de aviación se obtiene por simple destilación fraccionada y cuyos hidrocarburos principales son hexanos totales e iso-Heptano. La nafta elaborada comúnmente tiene una temperatura inicial de ebullición en Destilación Engler de 55°C a 58°C y el 90% destila entre 71°C y 72°C a 590 mm de Hg.

Se utiliza esta nafta de volatilidad de 71°C en el 90% destilado debido a que la valuación de estas naftas dieron los mejores resultados, así como suficientes datos experimentales para comparar sus cualidades antidetonantes en función de su volatilidad. (Informe: "Evaluación de naftas para la producción de gasolina de aviación").

La nafta base 71.0 + 4.0 ml. de TEP/Gal, tiene un índice de octano de F-4 de 90.5, y esta cifra corresponde a un índice de antidetonancia de 53.0. Ahora bien calculando aproximadamente el índice de antidetonancia en mezcla de la nafta base (BIN) con los componentes y en los % que se emplean en las gasolinas de aviación y este caso particular en el % que

se hicieron las mezclas para las demás determinaciones de BIN, se obtendrá una cifra de sólo 30.0.

Este índice de antidetonancia tan bajo indica que empleando este tipo de nafta base no es posible efectuar una reducción considerable en el alquilado necesario para preparar los distintos grados de gasolina de aviación.

Este alquilado ligero, es una mezcla de isoparafinas predominando el iso-Octano (2-2-4 trimetil pentano), además de otros iso-Octanos e isoparafinas desde IC_8 a C_{12} . Siendo el principal componente de las gasolinas de aviación, y esto es el que se obtiene a mayor precio; el problema es utilizar una nafta ó corte especial que se le asemeje en la fracción de mejores características antidetonantes, por lo cual se escogió el de los iso-Octanos contenidos en el crudo de Poza Rica.

En las determinaciones hechas en el laboratorio, se obtuvieron unas características tales de este corte, que se pudo utilizar en mezclas semejantes a las anteriores. El dato que se tomó como base para poder compararlo, fué el índice de antidetonancia en mezcla que indica ó presenta mejor las características de los componentes de la mezcla, y no el índice de octano de cada uno de los componentes. El índice de antidetonancia en mezcla es de 61.3, el que comparado con el 30.0 de la nafta, es un resultado altamente satisfactorio.

Todos estos datos y los subsiguientes están en sus respectivas determinaciones y gráficas en el capítulo V.

Ahora bien el iso-Octano comparado con la nafta 71.0 tiene un IN del doble, y puede ser aprovechado de esta manera, pero comparándolo con el alquilado ligero tiene mucho que desear, puesto que no se trata de hidrocarburos de alto poder antidetonante sino una mezcla de isómeros los cuales la mayor parte tienen bajo poder antidetonante; en caso de haber sido lo contrario una gran cantidad de alquilado hubiese sido sustituido por esta nueva nafta.

Tenemos que para el iso-Octano y el alquilado se obtuvieron los siguientes resultados.

	F-1	F-2
Fracción Iso-Octanos	62.0	64.0
Alquilado ligero	93.6	96.1

Para los resultados anteriores se utilizó la muestra sin etilizar, y al agregar el antidetonante tenemos una diferencia semejante:

Fracción iso-Octanos + 4.0 ml TEP Gal	F-1	90.3
Alquilado ligero + 4.0 ml TEP/Gal	F-1	112.7

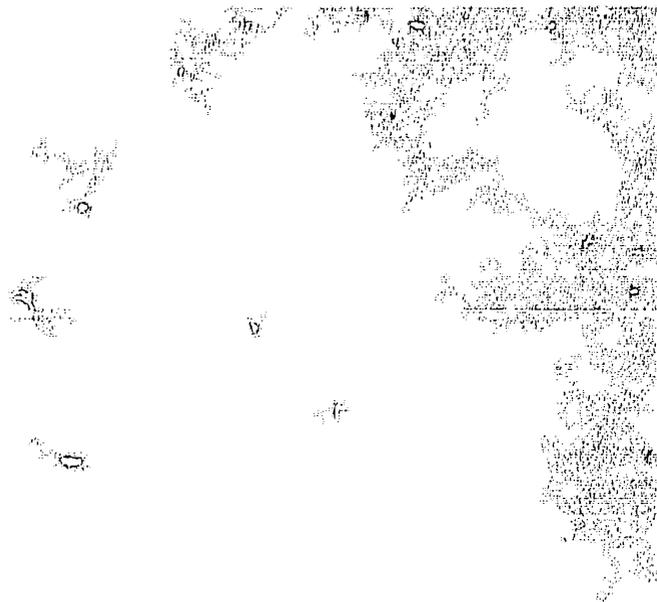
Estos resultados demuestran la gran diferencia que hay entre estos dos productos, por lo cual no se puede llegar a sustituir nunca el primero por el segundo.

De aquí que el iso-Octano únicamente se puede utilizar como sustituto de la nafta, la cual además de los hidrocarburos arborescentes tienen el hexano normal que tiene un índice de octano muy cercano al cero como todas las parafinas normales.

Únicamente como complemento, a continuación se ponen unos cuantos valores de las diferentes escalas y sus equivalencias:

TEP en IC ₈	Octano F-4	INDICE DE OPERACION	INDICE DE ANTIDETONANCIA
0.14 m)	102.60	105.4	104.2
0.15	102.70	105.7	104.5
0.16	102.90	106.1	104.8
0.17	103.00	106.4	105.1

11.



9

IV.—PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

11

12

El procedimiento experimental se puede dividir en dos partes principales; la primera trata sobre el fraccionamiento del corte de iso-Octanos y la segunda sobre la mezcla de los componentes puros y sus características antidetonantes, así como las propiedades de los productos obtenidos en este fraccionamiento.

La destilación fraccionada del corte se llevó a cabo en un alambique con columna de alta eficiencia, como ya se explicó anteriormente. La muestra por analizar se tomó del Fondo de la torre Depentanizadora, de la unidad de tratamiento N° 1 (Planta de destilación primaria). Esta nafta depentanizada contiene desde isohexanos hasta dodecanos.

Este primer análisis y los porcentajes correspondientes se obtuvieron en la gráfica registrada por el aparato de destilación en el Laboratorio. Tomándose la temperatura del domo contra volúmenes conocidos destilados. El resultado del análisis es el siguiente:

HIDROCARBUROS	Por ciento de Volumen
iso-Hexanos	9.8
Hexano normal	11.2
iso-Heptanos	11.0
Heptano normal	6.0
ISO-OCTANOS	14.3
Octano normal	5.5
Nonanos	16.6
Decanos	15.2
Undecanos	9.6
Dodecanos	0.8

Con los datos obtenidos en este análisis y con las tablas de constantes físicas, donde se vió la temperatura de ebullición de los diferentes isómeros del octano normal; se tiene una

base para el procedimiento a seguir. El primero que destila es el 2-2-4 trimetil pentano a 91.3°C y el segundo es el 2-2 dimetil hexano a 99.2°C; efectuando la media de las temperaturas, se obtiene 95.5°C, que es una temperatura de 4.0°C mayor que el primer isómero, pero que a la vez evita que el Heptano normal, con una temperatura de ebullición muy cercano, se mezcle o se destile junto con los iso-Octanos. Como el rendimiento en volumen lógicamente baja por esta elevación de la temperatura inicial de ebullición del corte, se efectuó un corte a 91.5° C (incluye el 2-2-4 trimetil pentano). La temperatura de domo en la cual se efectuó el término de esta destilación en el aparato Hypercal fué de 114.5°C o sea el 3 metil Heptano (último de los iso-Octanos). Por último se efectuó como punto intermedio el corte de 93.0°C como temperatura inicial.

Una vez establecidas las condiciones de destilación, o sea la temperatura inicial y final, la presión atmosférica de 590 mm. de Hg. y con una relación de reflujo 1:70, es decir que por un segundo de destilación se tienen 70 segundos de reflujo; con lo que se obtiene un destilado de elevada pureza.

La segunda parte del trabajo experimental incluye la determinación de las características del destilado y de la fracción de la cual se excluyó el iso-Octano, así como el efecto producido en las mezclas para gasolinas y su comparación con las mezclas de dichas gasolinas con los productos originales.

Para tener una base comparativa se determinó el índice de antidetonancia del alquilado con 4 cc/gal, cuyo valor es de 143.3. Partiendo de este dato se preparó una mezcla de 65% de IC₀ y 35% de alquilado + 4 ccTEP/gal cuyo valor (BIN) es 104.8.

Con estas proporciones se hicieron mezclas semejantes pero sustituyendo el alquilado por los cortes de iso-Octanos (95.5°C a 114.5°C) se obtuvo un IN de 61.3, el cual es bastante bajo en comparación con el que se obtiene con el alquilado ligero. Eso demostró que la substitución que se creyó posible llevar a cabo, esto es emplear el corte de 95.5 a 114.5 en vez de alquilado ligero en la preparación de gasaviones, no es factible.

Análisis posteriores indicaron que ese corte incluye en cantidad predominante isómeros de características antidetonantes más bajas que las del 2-2-4 trimetil pentano.

Al corte de 91.5 a 114.5 se le hizo un fraccionamiento posterior y más detallada, obteniéndose 5 cortes a los cuales se les determinó su índice de Octano en F-1, con lo cual se vió que no era uniforme, teniéndose 2 fracciones de octanaje re-

lativamente altos pero sin llegar a igualarse con el del alquilado, y 2 de octanaje bastante bajo; el primer corte se contaminó con el Heptano normal, y si tratara de eliminar esta fracción de baja característica antidetonante se llegaría a la temperatura del corte a 95.5.

Igualmente al corte de 95.5 a 114.5 se le hizo una redistilación con el fin de ver como se comportarían los distintos isómeros contenidos en esas nuevas fracciones.

Sin embargo entre los componentes que se utilizan en la elaboración de las gasolinas de aviación figuran la nafta ligera, que incluye la fracciones C₆ a C₇. El hexano normal es un hidrocarburo saturado lineal de características antidetonantes cercanas a cero y por lo tanto el BIN de la nafta ligera es bajo, esto es de 30. Tomando lo anterior en consideración, el corte de iso-Octanos puede emplearse como un sustituto de la Nafta base.

Pero este sustituto en las gasolinas de aviación únicamente se puede utilizar con ventajas, debido a su BIN relativamente bajo, en gasolinas del grado 91/98 porque en las de 100/130 no se lograría el ahorro del alquilado que se está buscando.

De las cabezas y colas mezcladas se hicieron determinaciones parecidas, donde se observó que se pueden utilizar perfectamente en la manufactura de Supermexolina debido a que la extracción de la fracción de iso-Octanos no afecta en las características y además en esta mezcla únicamente se utilizó cerca del 10 al 15% más de TEP, la que es una cantidad relativamente pequeña.

Las determinaciones de Mexolinas ya no se efectuaron debido a que si se había obtenido el índice de octano de las supermexolinas, es lógico que siendo menor el de las primeras también darían resultados parecidos.

Como una recopilación de los datos de la preparación de la gasolina de aviación de grado 91/98, tenemos que su composición es la siguiente:

Alquilado Ligero	35.0%
Nafta ligera	50.0%
iso-Pentano	15.0%

4.0 ml de TEP/Gal.

Y preparando este mismo gasavión, pero cambiando la nafta ligera por el corte de iso-Octanos, se vió que estando

dentro de especificación, la reducción del alquilado se hace notar:

Alquilado ligero	25.0%
iso-OCTANOS (95.5 a 114.5)	54.0%
iso-Pentano	21.0%

+ 4.0 ml de TEP/Gal.

Con lo cual se puede aumentar la producción de gasolina de aviación utilizando este corte.

V.—DATOS EXPERIMENTALES

CARACTERISTICAS DE LA NAFTA DEPENTANIZ

(Fondo DC, Unidad de Tratamiento N°1)

Peso Específico a 20/4° C 0.733

Grados A.P.I. 60.5

DESTILACION ENGLER a 590 mm de H.

Temperatura inicial de ebullición 67.0 C

El 5 porciento destiló a 78.0

10 83.0

20 89.0

30 96.0

40 104.5

50 115.0

60 126.0

70 138.0

80 149.0

90 163.0

95 173.0

Temperatura final de ebullición 202.0 C

Porciento destilado 99.0

Porciento de residuo 1.0

Porciento de pérdida 0.0

Presión de vapor Reid, lbs/pulgada² 1.72

Peso molecular 121.5

Susceptibilidad al TEP. Octano F-1. Octano I

Base 40.3 38.8

+ 0.5 ml TEP/Gal 47.4 48.7

+ 1.0 53.6 54.5

+ 1.5 58.4 59.8

+ 2.0 62.3 62.2

+ 3.0 68.0 67.3

+ 4.0 72.0 70.3

Muestra : Fondo DC.

DESTILACION HYPERCAL.

A 590 mm de Hg.

Vol. Líquido %

Iso-Hexanos	9.8
Hexano normal	11.2
Iso Heptanos	11.0
Heptano normal	6.0
ISO-OCTANOS	14.3
Octano normal	5.5
Nonanos	16.6
Decanos	15.2
Undecanos	5.6
Dodecanos	0.8

100.0

CARACTERISTICAS DE LA MEZCLA DE ISO-OCTANOS.

Muestra: Iso-Octano (Corte de 95.5 a 114.5 C).

Peso Especifico a 20/4 C	0.741
Peso molecular	116.5

DESTILACION ENGLER.

A 590 mm. de Hg.

Temperatura inicial de ebullición	101.0 C
El 5 por ciento destiló a	102.5
" 10	102.8
" 20	103.0
" 30	103.2
" 40	103.5
" 50	104.0
" 60	104.2
" 70	104.6
" 80	105.0
" 90	106.0
" 95	107.0
Temperatura final de ebullición	116.0 C
Por ciento destilado	99.0
Por ciento de residuo	1.0
Por ciento de pérdida	0.0
Octano F-1	62.00
Octano F-2	64.0
Octano F-4 (+ 4.0 ml TEP/gal)	92.1
Indice de operación (+ 4.0 ml TEP/gal)	78.0
Indice de antidetonancia (+ 4.0 ml de TEP/gal)	61.3

STICAS DE LA MEZCLA N° V.

o-Hexanos	65.0 %
o-Octanos (95.5 a 114.5 C) + 4.0 ml TEP/gal.	35.0 %
o 20/4 C	0.692

IN ENGLER.

A 590 mm. de Hg.

Inicial de ebullición	52.0 C
nto destiló a	57.0
	59.0
	60.5
	63.0
	66.0
	70.0
	76.0
	85.0
	95.0
	106.0
	111.5
final de ebullición	117.0
tilado	98.5
residuo	1.0
pérdida	0.5
	95.4
eración	85.9
o-octanos (95.5 a 114.5)	61.3
o-Hexanos	84.0

ION HYPERCAL DE LA MEZCLA DE ISO-OCTANO (95.5 a 114.5)

	Vol. Líquido %
95.5 a 105.0C)	33.0
105.0 a 110.2 C)	36.0
110.2 a 112.0 C)	25.0
112.0 a 114.5 C)	6.0
	<hr/>
	100.0

CARACTERISTICAS DE LOS CORTES.

CORTE	I	II	III	IV
Peso Especifico 20/4 C	0.785	0.709	0.729	0.709
Grados A.P.I.	47.8	67.0	61.8	67.0
Peso molecular	111.1	118.8	122.9	
Octano F-1	94.6	44.0	55.5	

CARACTERISTICAS DE LA MEZCLA I DE CABEZAS Y COLAS.

Muestra :Nafta depentanizada excluyendo la fracción de 95.5 a 114.5 C.

Peso específico a 20/4 C	0.734
Grados A.P.I.	60.2
Presión de vapor Reid, lbs/pulgada	2.85

DESTILACION ENGLER.

A 590 mm. de Hg.

Temperatura inicial de ebullición	66.5 C
El 5 por ciento destiló a	78.0
10	83.0
20	89.0
30	96.5
40	107.5
50	120.0
60	137.0
70	146.0
80	154.5
" 90	168.0
" 95	178.0
Temperatura final de ebullición	198.0
Por ciento destilado	99.0
Por ciento de residuo	1.0
Por ciento de pérdida	0.0

SUSCEPTIBILIDAD AL TEP.

Octano F-1 Octano F-2

Base	36.0	36.8
+ 0.5 ml TEP/gal	44.0	45.0
+ 1.0	49.3	51.0
+ 1.5	54.5	56.0
+ 2.0	59.0	59.3
+ 3.0	64.0	64.7
+ 4.0	67.0	67.4

CARACTERISTICAS DE LA MEZCLA DE ISO-OCTANOS.

Muestra: Corte de 91.5 a 114.5 de la nafta depentanizada.

DESTILACION HYPERCAL.

	Vol. Líquido %
Corte A (de 91.5 a 92.9 C)	17.6
Corte B (De 92.9 a 95.5 C)	10.4
Corte C (De 95.5 a 101.3 C)	17.6
Corte D (De 101.3 a 110.0 C)	17.6
Corte E (De 110.0 a 111.3 C)	17.6
Corte F (De 111.3 a 114.5 C)	18.4
Pérdida	0.8
	<hr/>
	100.0

CARACTERISTICAS DE LOS CORTES.

CORTE.	A.	B.	C.	D.	E.	F.
Peso Específico	0.711	0.770	0.785	0.728	0.713	0.739
Grados A.P.I.	66.4	51.3	47.8	61.8	65.9	59.0
Peso molecular	106.0	—	108.6	114.8	116.5	119.6
Octano F-1	45.7	72.0	92.1	56.5	38.9	53.2

CARACTERISTICAS DE LA MEZCLA II DE CABEZAS Y COLAS.

Muestra: Nafta depentanizada, excluyendo la fracción de 91.5 a 114.5°C

Peso específico 20/4 C	0.782
Presión de vapor Reid, lbs/pulgada ²	8.89

DESTILACION ENGLER.

A 590 mm. de Hg.

Temperatura inicial de ebullición	64.0 C
El 5 por ciento destiló a	71.5
10	80.0
" 20	87.0
" 30	96.5
" 40	109.0
" 50	124.0
" 60	137.0
" 70	145.5
" 80	155.5
" 90	167.5
" 95	178.0
Temperatura final de ebullición	199.0 C
Por ciento destilado	99.0
Por ciento de residuo	0.5
Por ciento de pérdida	0.5

SUSCEPTIBILIDAD AL TEP.

Octano F-1

Base	32.0
+ 0.5 ml TEP/gal	41.1
+ 1.0	47.7
+ 1.5	53.3
+ 2.0	58.0
+ 3.0	63.8
+ 4.0	66.0

CARACTERISTICAS DE LA MEZCLA II DE CABEZAS Y COLAS.

Muestra: Nafta de pentanizada, excluyendo la fracción de 91.5 a 114.5°C

Peso específico 20/4 C	0.732
Presión de vapor Reid, lbs/pulgada ²	8.39

DESTILACION ENGLER.

A 590 mm. de Hg.

Temperatura inicial de ebullición	64.0 C
El 5 porciento destilado a	71.5
" 10	80.0
" 20	87.0
" 30	96.5
" 40	109.0
" 50	124.0
" 60	137.0
" 70	145.5
" 80	155.5
" 90	167.5
" 95	178.0
Temperatura final de ebullición	199.0 C
Porciento destilado	99.0
Porciento de residuo	0.5
Porciento de pérdida	0.5

SUSCEPTIBILIDAD AL TEP.

Octano F-1

Base	32.0
" + 0.5 ml TEP/gal	41.1
+ 1.0	47.7
+ 1.5 "	53.3
+ 2.0	58.0
+ 3.0	63.8
+ 4.0	66.0

CARACTERISTICAS DE LA MEZCLA DE ISO-OCTANOS.

Muestra: Nafta depetnizada, corte de 93.0 a 114.5 C.

Peso Especifico a 20/4 C 0.738

Grados A.P.I. 59.2

MEZCLA N° III.

Iso-Hexanos 65.0 %

Iso-Octanos (93.0 a 114.5) 35.0 %

+ 4.0 ml TEP/gal

CARACTERISTICAS DE LA MEZCLA N° III.

Octano F-4 95.0

Indice de operaci3n 84.8

Indice de antidetonancia 76.0

BIN de los iso-Octanos 56.0

BIN de los iso-Hexanos 84.0

CARACTERISTICAS DEL ALKILADO LIGERO.

Peso específico 20/4 C	0.698
Grados A.P.I.	70.0
Presión de vapor Reid, lbs/pulgada ²	1.92

DESTILACION ENGLER.

A 590 mm. de Hg.

Temperatura inicial de ebullición	83.0 C
El 5 porciento destiló a	88.5
" 10 " "	89.0
" 20 " "	91.5
" 30 " "	92.5
" 40 " "	94.0
" 50 " "	95.0
" 60 " "	95.5
" 70 " "	96.0
" 80 " "	97.5
" 90 " "	99.0
" 95 " "	101.0
Temperatura final de ebullición	115.0
Porciento destilado	98.0
Porciento de residuo	1.0
Porciento de pérdida	1.0
Octano F-4 S°TEP.	95.0
Indice de operación	84.8
Indice de antidetonancia	76.0
Octano F-4 (+ 4.0 ml de TEP/gal)	112.7
Indice de operación (+ 4.0 ml TEP/gal)	141.4
Indice de antidetonancia (+ 4.0 ml TEP/gal)	143.3

DESTILACION HYPERCAL.

	Vol líquido %
Pentano normal	0.6 %
Iso-Hexanos	1.4
2-2 Dimetil pentano	
2-4 " "	4.8
2-2-3 Trimetil butano	
Iso-Heptanos	10.1
2-2-4 trimetil pentano	29.3
Iso-Octanos	29.8
Octano normal	10.4
Nonanos	10.8
Decanos	1.6
Pérdida	1.2
	<hr/>
	100.0

CARACTERISTICAS DE LOS ISO-HEXANOS.

Peso específico a 20/4 C	0.663
Grados A.P.I.	80.6
Presión de vapor Reid, lbs/pulgada ²	7.32

DESTILACION ENGLER.

A 590 mm. de Hg.

Temperatura inicial de ebullición	49.0 C
El 5 porciento destiló a	50.2
10	50.4
20	50.6
30	51.0
40	51.4
50	51.6
60	52.0
70	52.4
80	52.8
90	53.4
" 95	53.8
Temperatura final de ebullición	55.4
Porciento destilado	98.0
Porciento de residuo	1.0
Porciento de pérdida	1.0

CARACTERISTICAS DE LA MEZCLA N° IV.

Alquilado ligero	35.0%
Iso-Hexanos	65.0%
Octano F-4	IC ₈ + 0.16
Indice de operación	106.1
Indice de antidetonancia	104.8
BIN de los iso-Hexanos	84.0
IN del alquilado (+ 4.0 ml TEP/gal)	143.8

CARACTERISTICAS DE LA NAFTA LIGERA.

Peso específico a 20/4 C	0.682
Presión de vapor Reid. lbs/pulgadas ²	5.70

DESTILACION ENGLER.

A 590 mm. de Hg.

Temperatura inicial de ebullición	55.0 C
El 5 por ciento destiló a	57.5
10	58.0
" 20	58.5
" 30	59.5
40	60.0
50	61.0
60	62.0
70	63.5
" 80	68.0
90	71.0
" 95	78.0
Temperatura final de ebullición	89.5
Por ciento destilado	99.0
Por ciento de residuo	1.0
Por ciento de pérdida	0.0

CARACTERISTICAS DE LAS SUPERMEXOLINAS:

Supermexolina	I	II	III
Gasolina Dubbs: C ₄ a C ₁₂	40%	40%	40%
Gasolina Perco: C ₄ a C ₁₁	20 "	—	—
Nafta ligera: C ₄ y C ₇	22 "	22 "	22 "
Alquilado pesado: C ₁₁ a C ₁₄	3 "	3 "	3 "
Isopentano	15 "	15 "	15 "
Mezcla cabezas y colas (95.5 a 114.5)	—	20 "	—
Mezcla cabezas y colas (91.5 a 114.5)	—	—	20 "
ml TEP/gal	2	2.2	2.2 "
Octano F-1	80	80	80

CARACTERISTICAS:

Peso específico a 20/4 C	0.713	0.714	0.715
Presión de vapor Reid, lbs/pulg. ²	6.24	6.47	6.34

DESTILACION ENGLER.

A 590 mm de Hg.

Temperatura de ebullición	37.0 C	38.0	36.0
El 5 por ciento destiló a	47.0	47.0	46.0
10	50.0	51.0	50.5
20	56.5	57.5	57.0
30	63.0	64.0	64.5
" 40	72.0	72.5	72.0
" 50	84.0	84.0	85.0
" 60	98.5	100.0	101.0
" 70	117.0	123.0	124.0
" 80	140.0	144.0	145.0
" 90	164.0	166.0	167.5
" 95	179.0	180.0	184.0
Temperatura final de ebullición	206.0	204.0	206.0
Por ciento destilado	98.0	98.0	98.0

CARACTERISTICAS DE LOS GASAVIONES.

Muestra: Gasolina de aviación 91/98.	I	II
Composición:		
Alquilado ligero	35.0%	25.0%
Nafta ligera	50.0 „	—
Isopentano	15.0 „	21.0 „
Isooctano (95.5 a 114.5 C)	—	54.0 „
ml TEP/gal	4.0	4.0

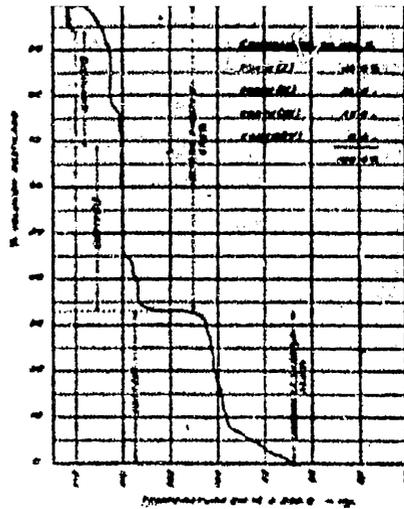
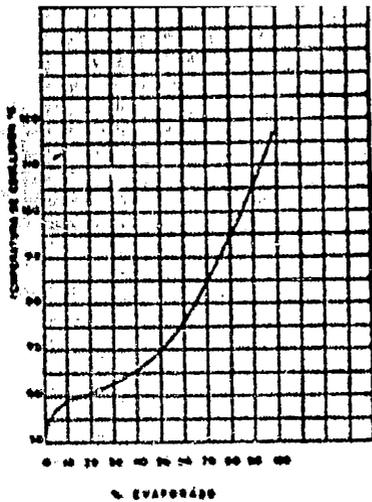
CARACTERISTICAS.

Octano F-4	98.0	98.0
Presión de vapor Reid, lbs/pulg. ²	6.63	5.5

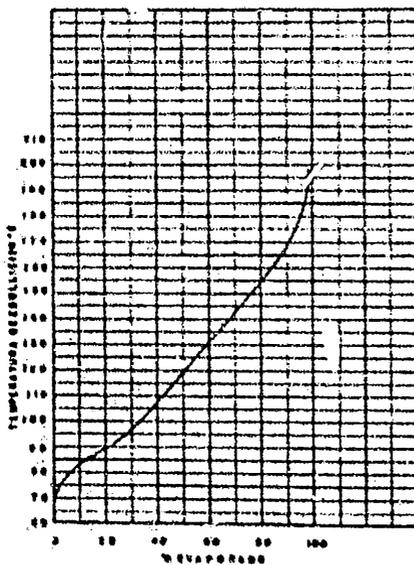
DESTILACION ENGLER.

A 590 mm de Hg.

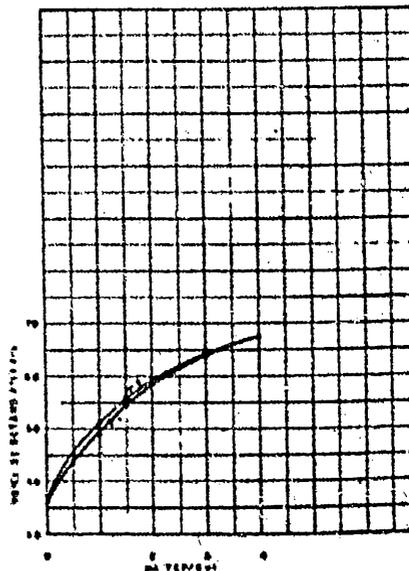
Temperatura inicial de ebullición	37.0	36.0
El 10 por ciento destiló a	55.0	63.0
50	72.0	101.0
90	98.0	106.0
Temperatura final de ebullición	115.0	121.0
Por ciento destilado	99.0	99.0
Por ciento de residuo	1.0	1.0
Por ciento de pérdida	0.0	0.0



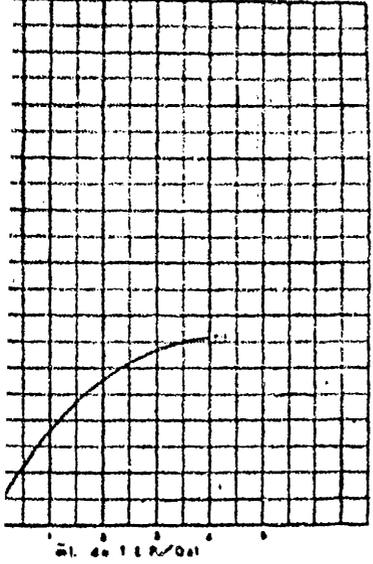
DESTILACION ENGLER A 590mm Hg.
MEZCLA DE CABEZAS Y COLAS



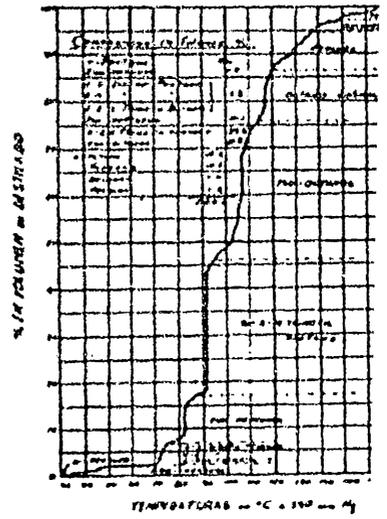
SUSCEPTIBILIDADES F-1YF-2
MEZCLA DE CABEZAS Y COLAS



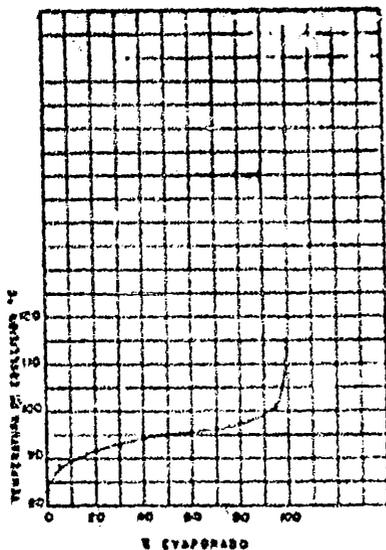
SUSCEPTIBILIDAD EN
MEZCLA DE DECABEZAS Y COLAS



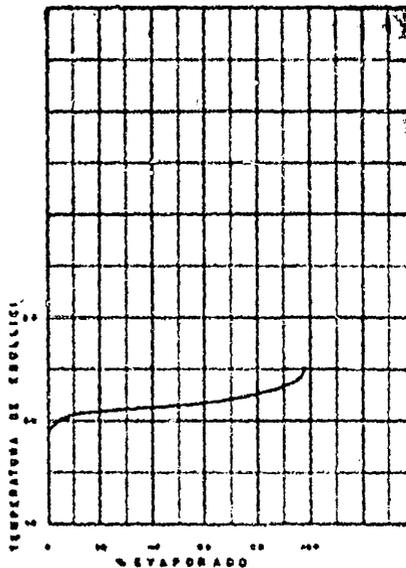
DEFINICION NIPERCAI del ARMADO LIGERO
PARA VALUACION de los OCLAVOS



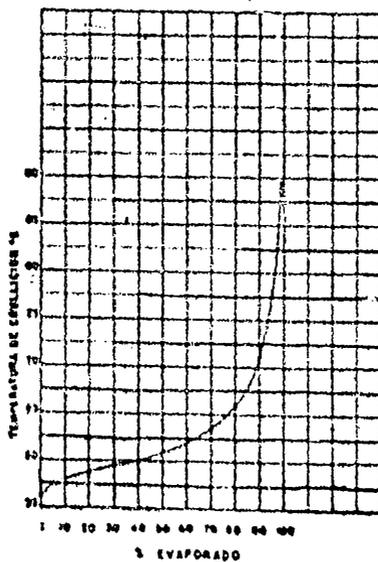
DESTILACION ENGLER A 690mm Hg
ALMILANO LIGERO



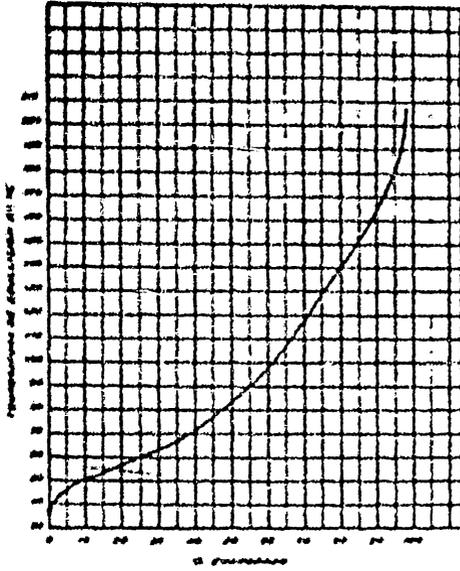
DESTILACION ENGLER A 600mm Hg
150-REHARD



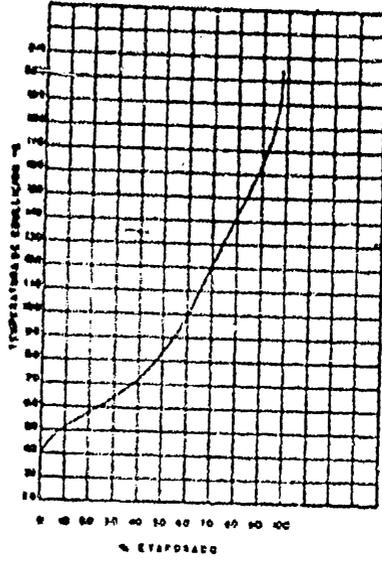
DESTILACION ENGLER A 590mm Hg
NAFTA LIGERA



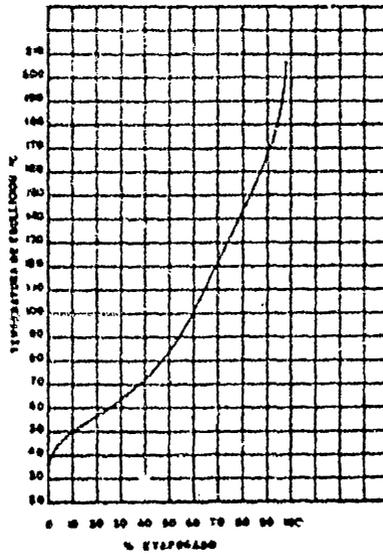
DESTILACION ENFERA A 500mm Hg
SUPERMECLINA III



DESTILACION ENFERA A 500mm Hg
SUPERMECLINA III

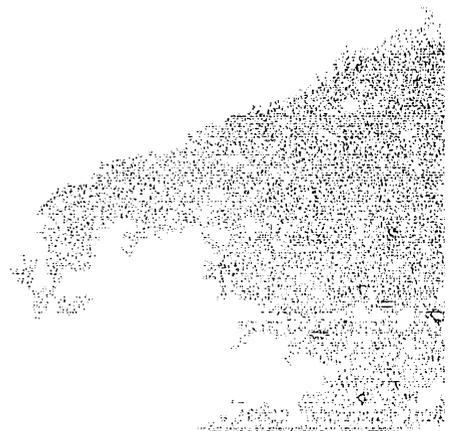


DESTILACION ENFERA A 500mm Hg
SUPERMECLINA III



1

VI.—CONCLUSIONES



- 1°—Las características del corte de iso-Octanos (95.5 a 114.5) no llenaron las aspiraciones y condiciones para poder sustituir al alquilado ligero en la preparación de gasolinas de aviación.
- 2°—Este corte por sus mejores características antidetonantes por contener únicamente hidrocarburos arborescentes, puede suplir y con ventaja a la nafta ligera.
- 3°—Las supermexolinas obtenidas llenan las especificaciones con un ligero aumento en la cantidad de TEP.
- 4°—Debido a la utilización del corte se puede ahorrar alquilado y preparar a la vez más gasolina de aviación.

BIBLIOGRAFIA

- Unit Process in Organic Synthesis.—Groggins.—1953.
- Química Orgánica.—Fieser y Fieser.—1951.
- Evaluación de Nafta Para la Producción de gasolinas de aviación.—Informe Petróleos Mexicanos.—1950.
- Physical Constants of the Principal Hydrocarbons.—Compiled by M.P. DOSS.—New York City.—1943.
- Aviation Fuels and their effects on Engine Performance.—Prepared by ETHYL CORPORATION.—1951.
- Mechanical Octane Number by Earl Bartholomew.—Ethyl Corporation.—1951.
- A.S.T.M. Manual of Engine Test Methods for Rating Fuels.—1948.
- A.S.T.M. Standards on Petroleum Products and Lubricants.—
- Octane Numbers in the Laboratory and on the road.—Compiled by E. I. DU PONT De Nemours & Co.—Petroleum Chemicals División.
- Road Nock Test Procedures.—Compiled by E. I. DU PONT De Neumours & Co.—Petroleum Chemicals División.