

Anales

DE LA

ASOCIACION DE QUIMICA Y
FARMACIA DEL URUGUAY

(REVISTA)



DIRECCION Y ADMINISTRACION
CALLE EJIDO, 1589
MONTEVIDEO (Uruguay)

Determinación de la temperatura crítica de solubilidad de los hidrocarburos en la anilina, utilizando un dispositivo con una célula foto-eléctrica (1)

por

JULIO LAPORTE

Ingeniero Químico

y

JOSE A. GALLI

Químico Farmacéutico

RESUMEN

Se propone el empleo de una célula foto-eléctrica para determinar con más exactitud el momento en que se produce la separación de fases en el sistema hidrocarburo-anilina.

La temperatura crítica de solubilidad de los hidrocarburos en la anilina y el punto de anilina han sido muy usados como índices para caracterizar mezclas de hidrocarburos.

Se entiende por temperatura crítica de solubilidad de un aceite en la anilina, la temperatura más baja a la que la miscibilidad es absolutamente total usando diferentes proporciones de ambos productos.

Puede definirse también como la temperatura máxima a la cual una solución de anilina y un derivado del petróleo empieza a enturbiarse o a separarse por enfriamiento, independientemente de las proporciones volumétricas en que están mezclados.

Esa temperatura crítica de solubilidad, es por lo tanto, la máxima temperatura a la cual las dos fases líquidas pueden coexistir. Las temperatura críticas de solubilidad para muchos aceites y la anilina se produce aproximadamente a volúmenes iguales, en este caso particular la temperatura crítica de solubilidad coincide con la definición de punto de anilina. Para aceites pesados, la separación de fase suele producirse en las proporciones de 1 volumen de aceite y 2 volúmenes de anilina.

Se entiende por punto de anilina la temperatura más baja a la cual **partes iguales** en volumen de anilina recientemente destilada y aceite son completamente miscibles.

Ambos ensayos se consideran como un índice de la parafinicidad de los aceites de petróleo y al mismo tiempo indica el poder

(1) Presentado a la Primera Reunión de las Sesiones Químicas Rioplatenses (Montevideo 1940)

disolvente de las naftas y de los solventes del petróleo, y han sido extensamente usados ambos métodos como métodos de caracterización de acuerdo a la teoría general de que los hidrocarburos parafínicos tienen puntos de anilina más elevados que los hidrocarburos no saturados, nafténicos y los aromáticos.

Existe una diferencia entre los valores numéricos obtenidos por ambos métodos (T. C. S. y P. A.). La diferencia es muy pequeña para algunas series homólogas y grandes para otros hidrocarburos. Estas diferencias son bastante constantes, en tal forma que usando un método de determinación de punto de anilina standardizado se simplificarían los métodos para la determinación de las diferentes series de hidrocarburos en una mezcla.

Los primeros investigadores que observaron que la presencia de hidrocarburos aromáticos en una mezcla disminuía la T. C. S. de una mezcla de esos hidrocarburos con la anilina, fueron Chavanne y Simón y más aún, que esa disminución de la T. C. S. era proporcional al peso de los hidrocarburos aromáticos presentes. Observaron también que para las cuatro series de hidrocarburos los parafínicos tenían las T. C. S. más altas y los aromáticos la más baja, encontrándose en una posición intermedia los hidrocarburos nafténicos y olefínicos. Basados en los resultados de dichas observaciones Chavanne y Simón sugirieron que se empleara la T. C. S. en la anilina para la dosificación de hidrocarburos aromáticos en una mezcla de hidrocarburos y también sugirieron un método similar para la dosificación de los nafténicos en mezclas de hidrocarburos saturados.

Tizard y Marshall observando las dificultades experimentales que hacían de la determinación de la T. C. S. en anilina, una operación engorrosa, propusieron sustituir la determinación de T. C. S. por el punto de anilina. Esta sustitución permite obtener resultados exactos siempre que la concentración de los aromáticos en una mezcla de hidrocarburos no sea superior a 20 %.

De la observación de los valores citados en la literatura para el punto de anilina de los hidrocarburos puros se deduce lo siguiente:

- a) Los puntos de anilina de las n-parafinas aumentan con el aumento del peso molecular (excepción hecha de los casos del n-pentano y n-hexano).
- b) El punto de anilina de las isoparafinas es mayor que aquel correspondiente a las parafinas normales. (La única excepción se presenta para el caso del 3-etil-pentano, el cual tiene un punto de anilina inferior al heptano normal).
- c) Los puntos de anilina de los hidrocarburos nafténicos son menores que los de los parafínicos.
- d) El punto de anilina de las olefinas es considerablemente más bajo que aquel de las correspondientes parafinas y aumentan regularmente con el aumento del punto de ebullición.

Si aplicamos estas observaciones al estudio de la composición química de las gasolinas y especialmente de las de cracking se observa que para el intervalo de ebullición de estos productos los hidrocarburos parafínicos y los isoparafínicos tienen un punto de anilina muy cercano que oscila entre 71 y 76°C.

Los hidrocarburos nafténicos que hierven en el mismo intervalo de temperatura tienen puntos de anilina más bajos que oscilan entre 35 a 50°C aumentando con el punto de ebullición de los nafténicos. Los olefínicos y no saturados tienen valores aún más bajos en el punto de anilina que oscilan desde 10 a 45°C siempre para el mismo intervalo de ebullición. Los puntos de anilina de los hidrocarburos aromáticos que hierven en el mismo intervalo son aún menores y oscilan alrededor de — 30°C.

Los puntos de anilina de las gasolinas comerciales cracqueadas varían de 10°C para las gasolinas de cracking en fase vapor, a 40°C para las gasolinas cracqueadas en fase mixta.

Las gasolinas provenientes de procesos de hidrogenación a temperatura moderada tienen puntos de anilina superior a 40°C. Las gasolinas obtenidas por procesos de hidrogenación a alta temperatura, es decir, que resultan altamente aromáticos, tienen valores de punto de anilina de — 10°C y aún inferiores.

Moore, Hobson y más tarde Tilicheyew y Massine perfeccionaron el método de determinación de aromáticos y no saturados sobre la base de los puntos de anilina de las gasolinas cracqueadas antes y después de la separación de los aromáticos y no saturados. Tilicheyew y Massine determinaron los factores para olefinas preparando mezclas sintéticas a partir de hidrocarburos puros no saturados separados de reacciones de cracking.

Intervalo de ebullición en la fracción °C.	Factores de anilina NO SATURADOS	AROMATICOS
65 — 95	2.3	1.1
65 — 95	2.4	1.2
122 — 150	2.8	1.2
150 — 200	2.7	1.5

Observaciones

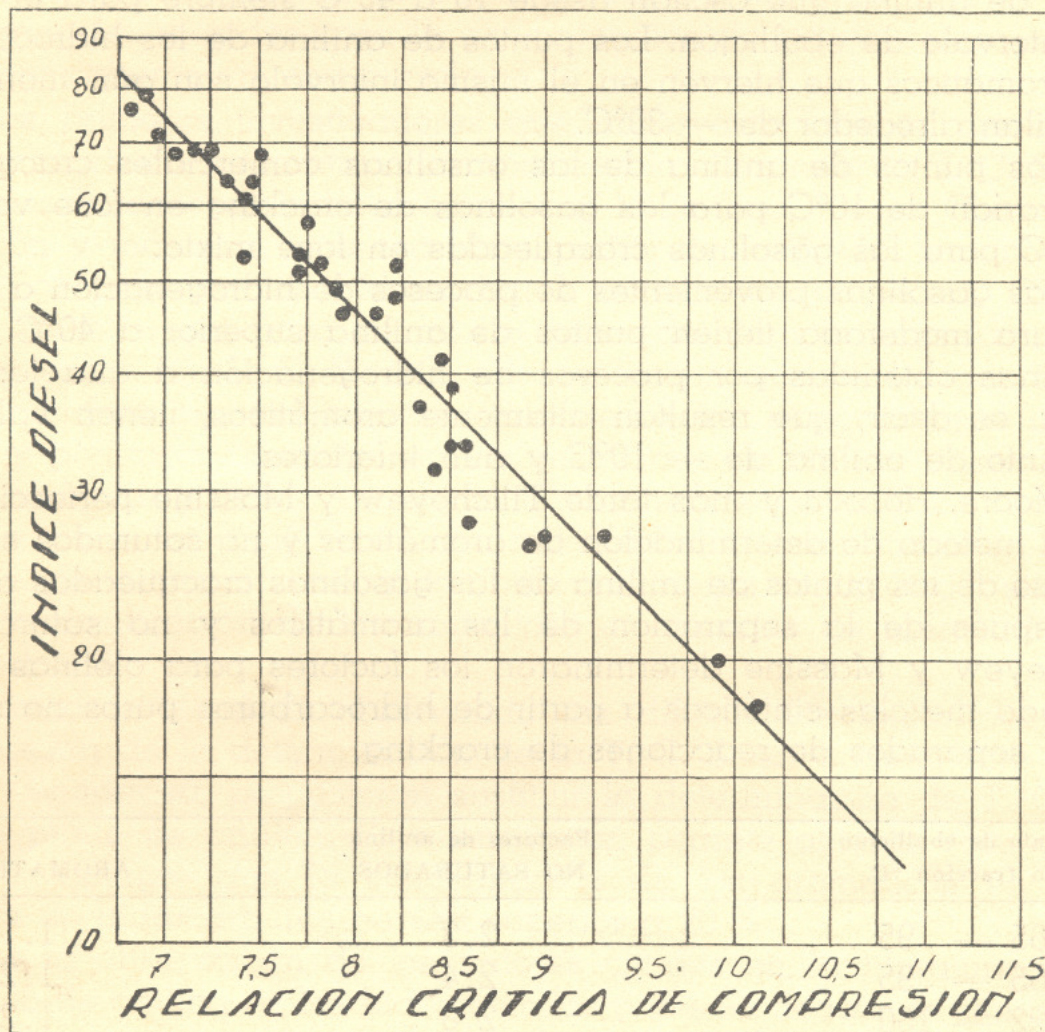
El descenso del punto de anilina producido por los hidrocarburos no saturados o aromáticos por el factor de anilina o coeficiente, da el contenido de hidrocarburos aromáticos de la fracción.

La determinación del punto de anilina presenta también gran interés como elemento de clasificación de los combustibles para motores Diesel, ya que se ha encontrado que existe una correlación definida entre el punto de anilina y su característica de encendido.

Esto se explica perfectamente considerando que los hidrocarburos parafínicos de cadena lineal son los que dan mejores resul-

tados del punto de vista del encendido, disminuyendo esa calidad a medida que el porcentaje de parafínicos en un combustible disminuye. Tan es así que basado en ello los Dres. Becker, H. G. M. Fischer de la Standard Oil presentaron un informe a la S. A. E. en 1934 en el cual proponían el empleo de un factor denominado el índice de Diesel que fué aceptado en 1935 por el Comité D2 de la ASTM como Tentativa y es oficial también para la U. S. Navy. Dichó

Fig. 1



factor se calcula a partir del punto de anilina y de la densidad expresada en grados A. P. I. a 60°F mediante la fórmula siguiente:

$$\text{Índice Diesel} = \frac{^{\circ} \text{A.P.I. (a } 60^{\circ}\text{F)} \times \text{Punto de Anilina } ^{\circ}\text{F}}{100}$$

El Dr. Becker ha demostrado que existe una estrecha relación entre el índice de Diesel y el N° de ceteno, por otra parte otros técnicos en petróleo indicaron que dicha relación es solamente estrecha para ciertos porcentajes de ceteno, aproximadamente 50.

Las normas A. S. T. M. indican tres características para determinar la calidad de encendido de un combustible:

- 1º Relación crítica de compresión.
- 2º Número de ceteno o de cetano.
- 3º Índice Diesel.

De estas tres, el índice Diesel es el más fácil de determinar. La determinación de la relación crítica de compresión así como el número de ceteno, exigen disponer de un motor especial de alto costo. Se ha sugerido la idea de relacionar esas características a una de las propiedades físicas del combustible que pueda ser determinada fácilmente por métodos sencillos. La que se encuentra en esas circunstancias es el índice Diesel, dado que depende de dos constantes físicas fáciles de determinar, es decir la densidad que se tiene el hábito de determinar para todas las muestras de ensayo y el punto de anilina. La Fig. 1 muestra la relación que hay entre el índice Diesel y la relación crítica de compresión, esta última variando aproximadamente de una manera inversamente proporcional al logaritmo del índice Diesel. Se ha constatado que había igualmente un estrecho grado de relación entre el índice Diesel y la temperatura de autoencendido que aumenta en relación a la disminución del índice Diesel. Una relación crítica de compresión baja y una temperatura de auto-encendido baja, lo que está estrechamente relacionado, se complementan necesariamente para dar un funcionamiento suave de los motores Diesel; por consiguiente mayor es el índice Diesel de mejor calidad es el combustible.

El punto de anilina se determina de acuerdo al siguiente método, que es el Método Oficial del Institute of Petroleum Technologists, Serial Designation F. O. 23.

Aparato

Un tubo de ensayo interior de 25 mm. x 150 mm. provisto de un corcho que lleva un termómetro y un alambre como agitador (es preferible emplear un agitador de vidrio). Un tubo de ensayo de 38 mm. x 150 mm. que soporte el tubo interior concéntricamente de modo que quede entre los fondos de los tubos un espacio de 20 mm. El termómetro debe ser el utilizado para tomar el punto de anilina I. P. T. y cumplir con las especificaciones señaladas para el mismo.

Anilina

Debe usarse solamente anilina de calidad pro-análisis secada durante la noche sobre barritas de hidrato de potasio. Deberá filtrarse luego, redestilarse y guardarse en un frasco de vidrio negro. No se dejará pasar más de una semana entre destilación y el momento de ser empleada, no debiéndose mantener sobre hidrato de potasio un tiempo mayor de 24 horas.

Secado de la muestra

Cualquier muestra que se ensaye debe ser tratada como si estuviera contaminada con humedad, debiendo secarse de acuerdo al siguiente método:

Se colocan 100 gramos de cloruro de calcio granulado bien seco en un frasco secador de boca ancha con tapa de vidrio. Se vierten 150 cms. cúbicos (l) de producto sobre el cloruro de calcio. Se tapa asegurándose que el cierre es perfecto. Se agita el contenido del frasco y se deja en una vasija con agua, conservando el nivel del baño de agua hasta aproximadamente un tercio de la altura del producto en el frasco. El agua debe mantenerse a una temperatura de 50°C (120°F) durante siete horas, sacudiendo el contenido del frasco en forma enérgica a intervalos de alrededor de una hora. Al final de este tratamiento se deja enfriar el contenido del frasco a temperatura ambiente, se abre y se filtra suficiente cantidad de producto a través de un papel sobre un filtro Buchner.

En el caso de productos que tengan un punto de inflamación por debajo de 130°F (55°C), el secado deberá efectuarse a temperatura ambiente y la agitación cada media hora.

Método

El aparato a utilizar debe ser secado prolijamente en una estufa eléctrica. Se introducen dentro del tubo interior 5 cc. de la muestra y 5 cc. de anilina.

La camisa exterior se calienta lentamente aplicando intermitentemente la llama de un mechero de gas agitando bien la mezcla. Tan pronto como se observa la miscibilidad, se suspende el calentamiento y se deja enfriar el aparato continuando la agitación.

Se toma como punto de anilina aproximado la temperatura a la cual se produce un enturbiamiento. Se repite el ensayo con porciones frescas de muestras y de anilina, teniendo especial cuidado de evitar sobrecalentamientos. (En nuestro Laboratorio, para evitar ese inconveniente, hemos adoptado el empleo de un baño-maría).

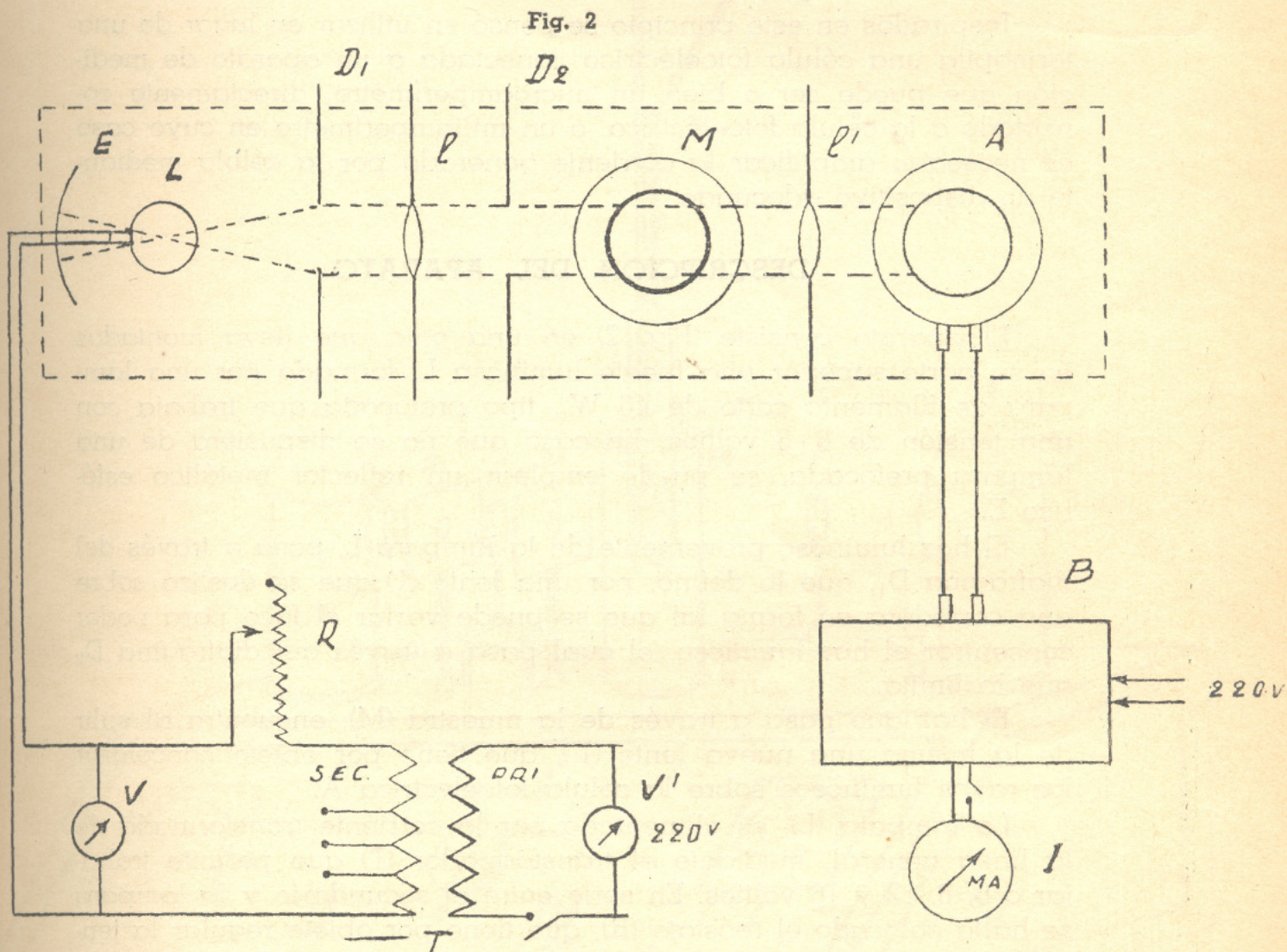
La temperatura a la cual reaparece el enturbiamiento cuando se deja enfriar la mezcla caliente, agitando, se considera como punto de anilina.

NOTA A. — En el caso en que la mezcla es clara a la temperatura de laboratorio, debe ser enfriada con agitación de un baño conveniente hasta que aparece el enturbiamiento. El aparato se retira entonces del baño y se agita la mezcla hasta que desaparece el enturbiamiento. Se repite el proceso con una mezcla fresca, tomando la temperatura a la cual desaparece el enturbiamiento como verdadero punto de anilina.

(1) Si se va a secar una cantidad más pequeña de producto, la cantidad de cloruro de calcio debe ajustarse proporcionalmente.

NOTA B. — En caso de productos muy opacos, el punto de anilina puede determinarse con eliminación conveniente, o por observación de la película fina de la mezcla sobre las paredes del tubo durante la agitación. Mejor que esto aún es el empleo de tubos que presentan un estiramiento lateral que permite la observación de una capa de líquido de poco espesor (de 2 mm. aproximadamente), lo cual facilita la observación.

De la experiencia adquirida en este Laboratorio, en la determi-



Referencias: E: Espejo; L: Lámpara; D1 y D2: Diafragmas; l y l': Lentes; A: Célula foto-eléctrica; B: Amplificador; I: Miliamperímetro; V: Voltímetro (0 10.V); R: Reóstato; T: Transformador; M: Muestra.

nación del punto de anilina de los combustibles líquidos derivados del petróleo intensamente coloreados, se ha llegado a la conclusión, que el factor personal en la apreciación del punto de enturbiamiento puede dar origen a discrepancias en los resultados obtenidos por diferentes operadores para un mismo producto.

Con el objeto de eliminar dicho factor personal que puede ser causa de errores, se ha pensado en utilizar un dispositivo que nos permita eliminar dicho factor en esas determinaciones.

En las consultas bibliográficas verificadas se encontró un aparato ideado por W. R. Wijk. J. W. M. Boelhouwer con un dispositivo especial empleando una termopila que generaba una corriente de intensidad variable al ser herida por un haz de rayos infrarrojos producidos por una fuente de luz de intensidad constante. La variación de intensidad en la corriente generada por la termopila era producida por la mayor o menor transparencia de los líquidos interpuestos entre la fuente luminosa y la termopila, y se medía por medio de un miliamperímetro.

Inspirados en este principio se pensó en utilizar en lugar de una termopila una célula fotoeléctrica conectada a un aparato de medición que puede ser o bien un microamperímetro, directamente conectado a la célula fotoeléctrica, o un miliamperímetro en cuyo caso es necesario amplificar la corriente generada por la célula mediante un dispositivo adecuado.

DESCRIPCION DEL APARATO

El aparato consiste (Fig. 2) en una caja que lleva montados en su parte superior una fuente luminosa L, formada por una lámpara de filamento corto de 40 W., tipo prefocada que trabaja con una tensión de 6-8 voltios. En caso que no se dispusiera de una lámpara prefocada, se puede emplear un reflector metálico esférico E.

El haz luminoso proveniente de la lámpara L, pasa a través del diafragma D_1 , que lo define, por una lente (l) que se desliza sobre una corredera en forma tal que se puede variar el foco para poder concentrar el haz luminoso, el cual pasa a través del diafragma D_2 que lo limita.

El haz que pasa a través de la muestra (M), encuentra al salir de la misma una nueva lente (l'), que tiene por objeto concentrar los rayos luminosos sobre la célula fotoeléctrica A.

La lámpara (L), es alimentada por la corriente transformada de la línea general, mediante el transformador (T) que permite trabajar a 6, 8, 12 y 16 voltios. En serie entre el secundario y la lámpara se halla colocado el reóstato (R), que tiene por objeto regular la tensión de la corriente para poder disminuir la intensidad luminosa de la lámpara. Dicha tensión se mide mediante el voltímetro V. La tensión de la corriente que alimenta el primario del transformador se mide mediante el voltímetro V'.

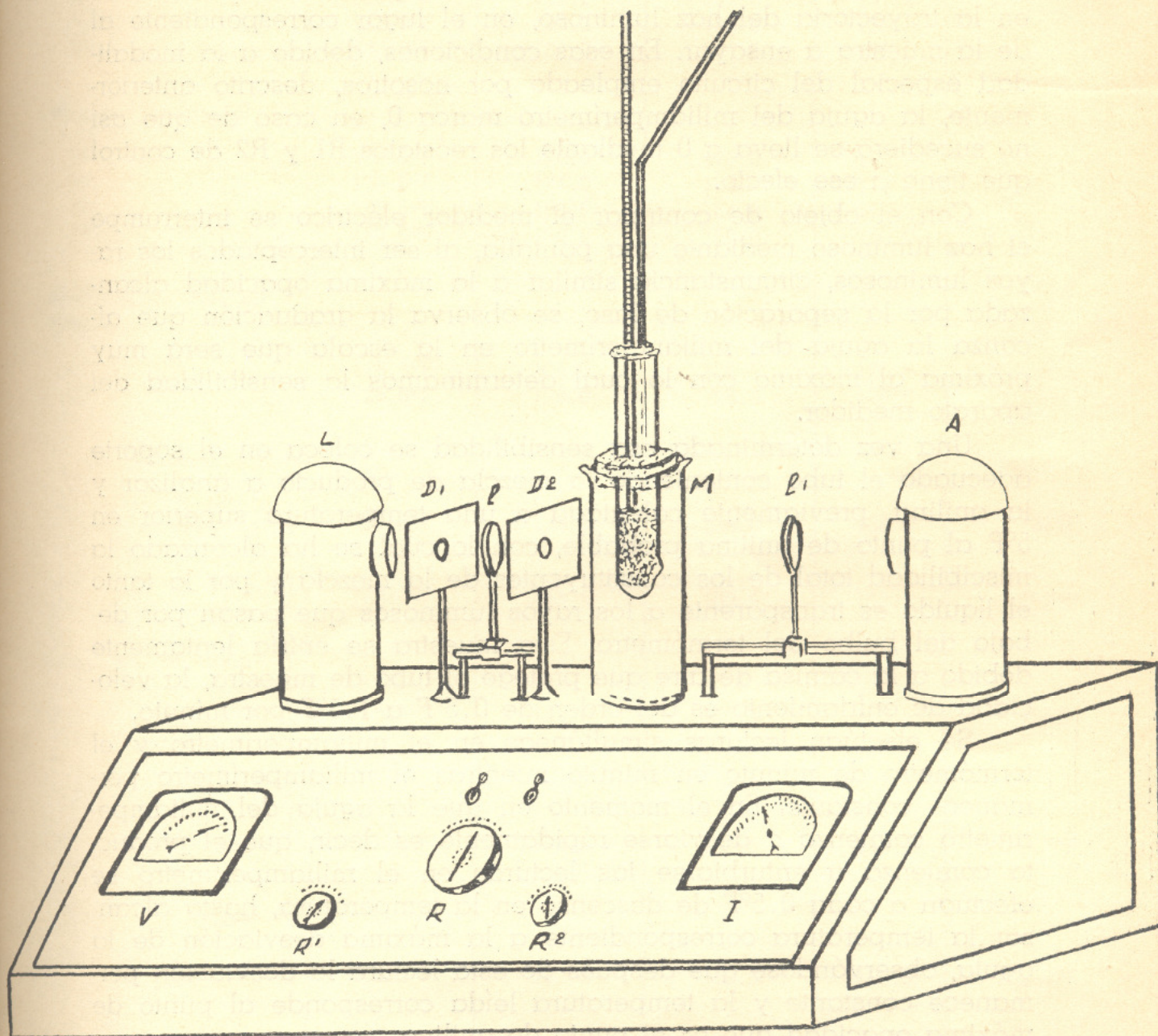
La corriente generada en la célula fotoeléctrica (A) se amplifica mediante un amplificador (B) de 3 lámparas que presenta la particularidad que por el circuito del mismo (conectado placa-reja) invierte las lecturas del miliamperímetro I.

El miliamperímetro empleado para un intervalo de 0 a 1 miliampere presenta una escala dividida en 100 divisiones.

La Fig. 3 muestra una vista de conjunto del aparato.

El aparato trabaja en la siguiente forma:

Los rayos de haz luminoso provenientes de la lámpara, L, pasan a través de la lente, l, que tiene por objeto concentrar el haz luminoso sobre la muestra, y del diafragma, D1, a través del recipiente que contiene la muestra. Al salir de este recipiente encuen-



Referencias: L: Lámpara; D1 y D2: Diafragmas; l y l': Lentes; A: Células foto-eléctrica; V: Voltímetro (0-10.V); I: Miliamperímetro; R: Reóstato; R1 y R2: Reóstatos de regulación del amplificador; M: Muestra.

tran una nueva lente, l', que concentra el haz de rayos luminosos sobre la célula fotoeléctrica, A.

La célula bajo la influencia del haz de rayos luminosos genera una corriente de pequeñísima intensidad que podría ser medida directamente disponiendo de un aparato de la suficiente sen-

sibilidad para ello, como lo sería un microamperímetro. En nuestro caso, no disponiendo de un microamperímetro, se utilizó un miliamperímetro que hizo necesario el empleo de un amplificador para poder registrar las variaciones de la corriente generada por la célula.

Se coloca un tubo semejante al empleado en el ensayo conteniendo un líquido transparente o incoloro, p. ej., agua destilada, en la trayectoria del haz luminoso, en el lugar correspondiente al de la muestra a ensayar. En esas condiciones, debido a la modalidad especial del circuito empleado por nosotros, descrito anteriormente, la aguja del miliamperímetro marca 0, en caso de que así no sucediera se lleva a 0 mediante los reóstatos R1 y R2 de control que tiene a ese efecto.

Con el objeto de controlar el medidor eléctrico se interrumpe el haz luminoso mediante una pantalla, al ser interceptados los rayos luminosos, circunstancia similar a la máxima opacidad alcanzada por la separación de fase, se observa la graduación que alcanza la aguja del miliamperímetro en la escala que será muy próxima al máximo con lo cual determinamos la sensibilidad del aparato medidor.

Una vez determinada esa sensibilidad se coloca en el soporte adecuado el tubo conteniendo la mezcla de producto a analizar y la anilina, previamente calentada a una temperatura superior en 5°F al punto de anilina probable, con lo cual se ha alcanzado la miscibilidad total de los constituyentes de la mezcla y por lo tanto el líquido es transparente a los rayos luminosos que pasan por debajo del bulbo del termómetro. Esta muestra se enfría lentamente debido a la camisa de aire que protege el tubo de muestra, la velocidad de enfriamiento es del orden de 0.5°F a 1.5°F por minuto.

Se efectúan lecturas simultáneas en el miliamperímetro y el termómetro de minuto en minuto mientras el miliamperímetro permanece constante. En el momento en que la aguja del miliamperímetro comienza a desviarse rápidamente es decir, que el producto comienza a enturbiarse las lecturas en el miliamperímetro se efectúan a cada 0.5°F de descenso en la temperatura, hasta alcanzar la temperatura correspondiente a la máxima desviación de la aguja, observándose que después de esta lectura la desviación permanece constante y la temperatura leída corresponde al punto de máxima opacidad que es el punto de anilina.

Las curvas, que se adjuntan, se han dibujado poniendo en abscisas las temperaturas y en ordenadas las lecturas del miliamperímetro.

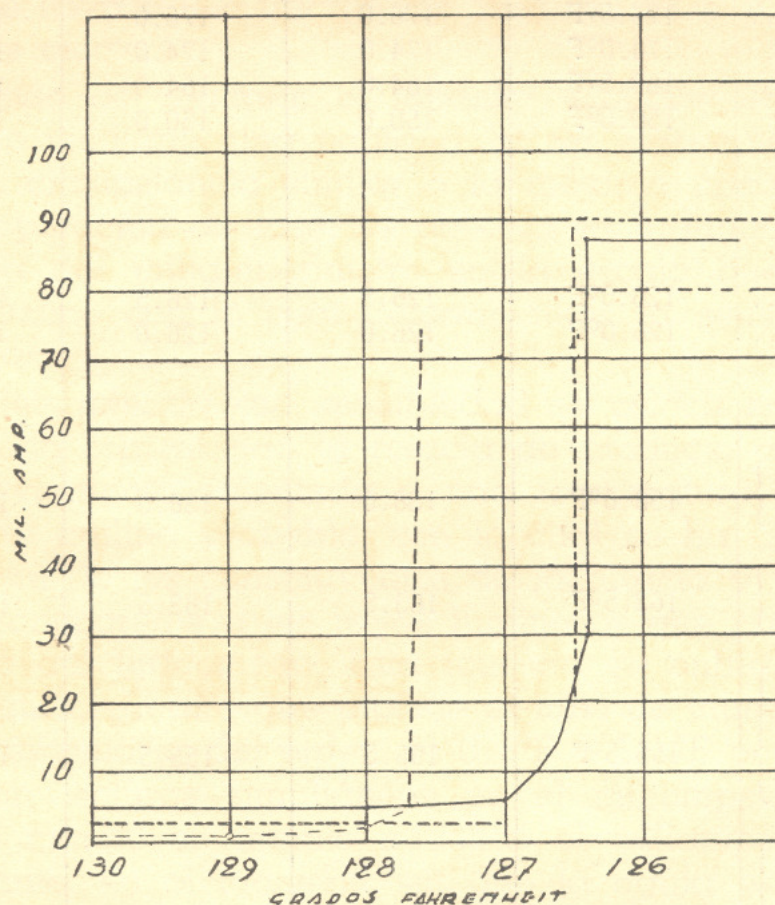
La Fig. 4, da las curvas de transparencia obtenidas en tres determinaciones para un mismo producto, se puede observar la perfecta reproductibilidad de los ensayos. El punto de anilina está representado por un salto brusco en la curva en el momento en que la anilina empieza a separarse.

DETERMINACIONES	1	2	3	PROMEDIO	CALCULADO
Muestras de kerosene					
Nº 1	151.5°F	151.5	151.5	151.5	
Nº 2	151.5°F	152.0	152.0	151.8	
Nº 3	153.0°F	153.0	153.0	153.0	
Nº 4	133.0°F	134.0	133.5	133.5	
Muestras de gas oil					
Nº 1	176.5°F	176.0	176.0	176.2	
Nº 2	174.0°F	174.0	174.0	174.0	
Nº 3	163.5°F	164.0	164.0	164.2	
Nº 4	150.0°F	150.0	150.0	150.0	
Muestras de fuel oil liviano					
Nº 1	126.5°F	126.5	126.5	126.5	
Nº 2	126.0°F	126.0	126.0	126.0	
Mezclas					
15 % Gas oil Nº 1 } 85 % Fuel oil Nº 2 }	138.0°F	138.0	138.0	138.0	133°F
50 % Gas oil Nº 2 } 50 % Kerosene Nº 1 }	163.5°F	163.5	163.5	163.5	162°F
20 % Gas oil Muestra 3 } 80 % Kerosene Muestra 1 }	155.5°F	155.5	155.5	155.5	156°F
10 % Gas oil Muestra 3 } 90 % Kerosene Muestra 1 }	153.0°F	153.5	153.5	153.2	153.7°F
70 % Gas oil Muestra 3 } 30 % Fuel oil Muestra 2 }	160.0°F	160.5	160.5	160.3	159.6°F
50 % Gas oil Muestra 3 } 50 % Fuel oil Muestra 2 }	151.0°F	151.0	151.0	151.0	150.0°F
30 % Gas oil Muestra 3 } 70 % Fuel oil Muestra 2 }	141.0°F	141.0	142.0	141.3	140.4°F

La desviación mayor entre dos determinaciones para el mismo operador es inferior a 1°C , encontrándose para este método una exactitud mayor que la obtenida por el método que emplea una termopila, que según sus autores es de 3°C . Las representaciones de las curvas de transparencia de las muestras se dan con el propósito de ilustrar el grado de exactitud que se puede alcanzar con el aparato.

Cuando no se requiera una precisión mayor de 2°C entre dos puntos de anilina, es innecesario representar gráficamente las cur-

Fig. 4



Curvas correspondientes a un Diesel-Oil pesado.

vas de transparencia, bastando sólo anotar en su lugar la temperatura a la cual comienza a desviarse rápidamente la aguja del miliamperímetro.

En el caso que se tratara de un producto muy oscuro y que por lo tanto presentara gran opacidad a los rayos luminosos, se ha empleado el tubo con estiramiento lateral descrito anteriormente, haciendo pasar en este caso el haz de rayos luminosos a través de una capa fina de líquido contenida en dicho estiramiento.

En el cuadro adjunto, se detallan los resultados obtenidos con el aparato descrito, para los puntos de anilina de diversas muestras de kerosene, gas oil y fuel oil liviano y mezclas de estos productos.

Cabe señalar que de la observación de dicho cuadro se desprende que el método en cuestión da valores sumamente exactos y que en el caso de las mezclas coinciden sensiblemente con los calculados a partir de los puntos de anilina de ambos componentes.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- (1) The Principles of Motor Fuel Preparation and Application, Alfred Nash and Donald A. Howes, 1934.
- (2) The Science of Petroleum, Vol. II y IV, 1938.
- (3) Liquid Fuel, Harold Moore, 1935.
- (4) Standard Methods for Testing Petroleum and its Products-Institution of Petroleum Technologists (I. P. T.) Third Edition, 1935.
- (5) U. O. P. Laboratory Test Methods for Petroleum and its Products, Universal Oil Products Company, Chicago, Illinois, 1937.
- (6) Journal of the Institution of Petroleum Technologists, Vol. 24, 1938.
- (7) Apuntes sobre destilación del petróleo por los Ingenieros Juan A. Bennasar y Bernardo Rikles, Tomo I, 1938.
- (8) Conversion of Petroleum, A. B. Sachanen, 1940.
- (9) Kent's Mechanical Engineers' Handbook.
- (10) Chemistry and Technology of Cracking, Sachanen y Tilicheyew, 1932.
- (11) A. S. T. M. American Society for Testing Materials, 1935.
- (12) S. A. E. Society of Automotive Engineers, 1934.

LABORATORIO DE COMBUSTIBLES DE LA ADM. NAC.
DE COMBUSTIBLES, ALCOHOL Y PORTLAND.