

# QUIMICA INDUSTRIAL

REVISTA CIENTIFICA DE LA ASOCIACION DE QUIMICOS  
INDUSTRIALES DEL URUGUAY

AFILIADA A LA AGRUPACION UNIVERSITARIA DEL URUGUAY Av. AGRACIADA 1464 Piso 13

Año I                      Volumen I                      Febrero 1947                      N.º 2

## Sumario:

### PRIMERA SECCION

Editorial . . . . .	83
Momento de la Universidad Argentina . . . . .	83
“La Universidad al servicio de la democracia” . . . . .	84
Pasteur . . . . .	87
Juicios que nos estimulan . . . . .	88

### SEGUNDA SECCION

#### Colaboraciones Originales

Antioxidante para naftas obtenido de subproductos de la destilación seca de la madera. Q. F. José Antonio Galli Q. I. Armando P. Blanco . . . . .	91
Oxidación electrolítica del alcohol etílico a ácido acético. Ing. Q. Jorge Zeller Herrera . . . . .	103

### TERCERA SECCION

#### Colaboraciones de revisión, divulgación y enseñanza, traducciones

“Destilación - rectificación directa del alcohol”. Q. I. Juan P. Cheol . . . . .	137
Instrumentos e Instrumentación (continuación). Q. I. Herbert Wirth . . . . .	143

### CUARTA SECCION

#### Bibliografía Química Nacional

Resúmenes . . . . .	169
---------------------	-----

### QUINTA SECCION

Noticias de interés para la industria . . . . .	175
---	-----



# ANTIOXIDANTE PARA NAFTAS OBTENIDO DE SUB-PRODUCTOS DE LA DESTILACION SECA DE LA MADERA

Q. F. JOSE ANTONIO GALLI  
Q. I. ARMANDO P BLANCO

Laboratorio de Combustibles de la Ancap

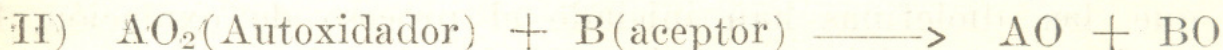
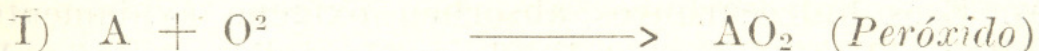
## CONSIDERACIONES PRELIMINARES

La nafta obtenida por destilación destructiva, lentamente se deteriora en el almacenamiento por la influencia del oxígeno del aire. La reacción con el oxígeno, al principio durante el período llamado de inducción es relativamente lenta, pero en el intervalo de pocos días puede investigarse la presencia de los primeros productos de oxidación constituidos por compuestos de oxígeno activo o peróxidos. La velocidad de su formación depende de la naturaleza de la nafta y de su contenido en inhibidores naturales o agregados. La secuencia de formación de los compuestos oxidados a partir de los hidrocarburos no saturados es la siguiente: peróxidos, aldehidos, ácidos y por último gomas.

Los peróxidos orgánicos funcionan como transportadores de oxígeno en el proceso de la autooxidación.

La formación de peróxidos orgánicos a partir del hidrocarburo tiene lugar por la adición de la molécula de oxígeno a la unión no saturada. En el proceso de autooxidación la oxidación de la molécula de hidrocarburo no se produce directamente con la molécula relativamente inerte de oxígeno sino con el peróxido reactivado formado previamente con otra molécula de hidrocarburo.

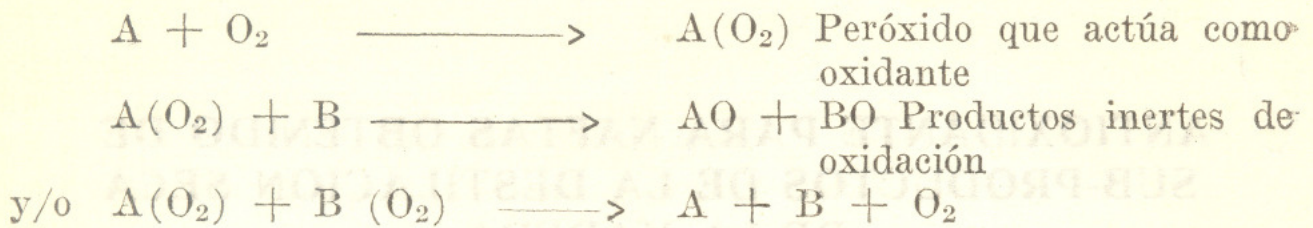
La teoría de la autooxidación envuelve las reacciones siguientes:



Si la cantidad de peróxido en la mezcla se disminuye por la adición de una sustancia, la velocidad de oxidación cae en proporción y la sustancia puede llamarse un antioxidante.

La teoría de los peróxidos antagonistas puede expresarse por las reacciones siguientes:





en donde A representa una molécula de hidrocarburo y B el antioxidante.

La teoría que se acaba de exponer, es decir de la autooxidación, basada en conceptos de química orgánica, no es antagónica de la teoría de las reacciones en cadena basada en ideas de física molecular, que se expone a continuación.

Si se tiene en cuenta la lentitud de reacción durante el período de inducción, se deduce, que la reacción normal entre las moléculas de hidrocarburos y las de oxígeno se produce con extrema lentitud y solamente se acelera la reacción cuando se introduce en el sistema un oxidante o es producido en el mismo en el transcurso del tiempo.

Esa reacción se acelera por la elevación de temperatura, luz, radiaciones, descarga eléctrica silenciosa, etc., mediante las cuales algunas de las moléculas que han absorbido energía entran en un estado de excitación o activación y se vuelven reaccionantes, o se forman radicales que pueden propagar la reacción.

Se comprenderá que no todas las moléculas en una mezcla hidrocarburo-oxígeno son capaces de reaccionar; de otro modo la reacción sería prácticamente instantánea.

La velocidad de oxidación en cualquier momento depende de la concentración de moléculas reaccionantes o activadas.

Un oxidante en esta teoría se define como una sustancia que activa una cadena de moléculas volviéndolas reactivas y un antioxidante como una sustancia que rompe esa cadena o la inactiva.

En la nafta de cracking los hidrocarburos responsables de la iniciación de la formación de peróxidos son en su mayor parte las diolefinas conjugadas, que tienen un sistema de uniones alternas dobles y simples. Esos hidrocarburos absorben oxígeno ávidamente y sus productos de oxidación son catalizadores de polimerización. Después que las diolefinas han iniciado el proceso de oxidación, las mono-olefinas normalmente estables hacia el oxígeno a la temperatura ambiente se vuelven capaces de absorber oxígeno y polimerizarse. La investigación ha demostrado que bajo las mismas condiciones se formará mucho más goma en una mezcla de olefinas y diolefinas conjugadas que a partir de ellas si estuvieran solas.

Los hidrocarburos aromáticos, nafténicos y parafínicos son casi inactivos frente a la oxidación excepto bajo condiciones muy severas.



El proceso de oxidación en la nafta es perjudicial debido a la formación de gomas que son un material resinoso que cuando se separa parece un barniz, que puede recubrir el carburador y las cañerías, glicleurs, filtros y endurecer las válvulas.

Además los peróxidos favorecen la detonancia provocando una pérdida de valor antidetonante.

Es evidente que hay gran interés en suprimir su formación.

Pueden extraerse de la nafta los constituyentes que provocan su inestabilidad por medio del tratamiento químico por ácido sulfúrico o por el tratamiento físico por arcillas.

Ambos métodos son onerosos debido al costo de los reactivos, a la pérdida de nafta en el tratamiento y a la pérdida de hidrocarburos interesantes del punto de vista de la antidetonancia.

Por lo tanto, la adición a la nafta de cracking de sustancias químicas, con acción inhibidora de la oxidación ofrece numerosas ventajas. En primer lugar permiten el empleo de métodos de refinación menos drásticos. Además reducen las pérdidas por refinación y por lo tanto el costo de la misma. Permiten el almacenamiento de la nafta sin alteraciones e impiden las pérdidas del valor antidetonante.

Es sorprendente cantidades tan pequeñas de inhibidor, como una molécula en 40.000 de gasolina, sea capaz de detener completamente la oxidación.

Las condiciones que debe llenar un inhibidor son las siguientes:

- 1) Impedir la formación de gomas;
- 2) No dejar residuo en la evaporación del combustible;
- 3) No debe reaccionar con el combustible de modo que se produzcan compuestos perjudiciales desde el punto de vista del funcionamiento y conservación del motor;
- 4) No debe tener efecto sobre las partes metálicas del motor;
- 5) Debe disolverse fácilmente en los combustibles.

El efecto del inhibidor es directamente proporcional a su concentración y depende de la naturaleza de la gasolina, del azufre libre presente, de los peróxidos que contenga y de los productos residuales que puedan haber quedado de su tratamiento químico previo, tales como agua, hidrato de sodio, metales, etc.

### RELACIÓN ENTRE LA CONSTITUCIÓN QUÍMICA Y LA ACCIÓN INHIBIDORA

La función fenólica tiene una acción moderada que se intensifica por la introducción en la molécula de radicales alquílicos sobre todo en posición orto y para. En general dos grupos alquílicos son más efectivos que uno solo.



La introducción de nuevos grupos hidroxilos aumentan su poder antioxidante.

La función amina no es tan efectiva como la fenólica, así la fenilamina, nitroanilina y toluidina son inefectivas.

Las diaminas son más efectivas que las monoaminas.

Los aminofenoles son los compuestos más efectivos. La introducción en la molécula que tenga un grupo hidroxilo, de una función amina en cualquier posición aumenta notablemente su poder inhibidor.

Los grupos nitro son desventajosos desde el punto de vista de la acción antioxidante y los alcoholes no tienen poder inhibidor.

Los ésteres, cetonas, quinonas, compuestos de nitrógeno y azufre, ácidos y derivados son ineficaces.

De modo pues que la investigación de substancias inhibidoras de oxidación queda circunscrita a las que posean función fenólica o amina o a las que posean ambas.

Los inhibidores comerciales que se encuentran en el mercado están constituídos por butil p-aminofenol y n,n'-di-n-butyl p.-fenilendiamina en un solvente alcohólico, otros nada más que por el producto citado en último término puro.

Hay aún otra serie de inhibidores comerciales constituídos por soluciones de n-butyl-p-aminofenol e insobutyl p-aminofenol en isopropanol y metanol anhidros, adicionados a veces de xilol.

#### DETERMINACIÓN DE LA OXIDABILIDAD DE LAS NAFTAS

La facilidad de oxidación de las naftas puede medirse mediante numerosos ensayos de laboratorio. Esos ensayos permiten valorar la eficacia de los inhibidores usados y el grado de alteración que experimenta la nafta por la oxidación.

Se definen como gomas actuales, existentes o disueltas, la cantidad de gomas presentes en el momento del ensayo.

Todos los métodos para su determinación están basados en la evaporación rápida de la nafta.

El más usado es el método A.S.T.M. D-381.

En este método se evaporan 50 ml. de nafta colocados en un vaso de vidrio de 100 ml., a una temperatura de 152° a 160°C, mediante un baño de dietilenoglicol, evaporación que se acelera por una corriente de aire a una velocidad de 1 litro por segundo y a la misma temperatura que el baño. El tiempo de evaporación se limita así de 8 a 14 minutos.

El límite máximo tolerado en las naftas es de 7 mg. por 100 ml., para esta clase de gomas.

Se definen como gomas potenciales la cantidad de goma forma-



das o susceptibles de ser formadas durante el almacenamiento, pre-determinando así la estabilidad de las naftas.

El método más usado para esta determinación es el método U.O.P. H-11.

En este método se evaporan 100 ml. de nafta en una cápsula semi-esférica de cobre rigurosamente limpia y pulida. La cápsula y su contenido se colocan en un baño a la temperatura de 100°C. El baño cerrado, tiene en su parte superior un aspirador que provoca una corriente de aire que penetra por la parte inferior y sale tangencialmente sobre cada una de las cápsulas colocadas en el baño.

Se regula la aspiración de modo que la evaporación se produzca en tres horas.

La cápsula es luego llevada a la estufa y secada durante una hora a 105-110°C.

Como se apreciará en este método intervienen en la oxidación de la nafta, el catalizador cobre de la cápsula, el aire, la temperatura y el tiempo. El límite máximo tolerado es de 20 mg. por 100 ml. de nafta.

Otro ensayo que permite predecir el tiempo que puede almacenarse una nafta sin que experimente alteraciones por oxidación es el período de inducción.

Puede usarse el método A.S.T.M. D-525 o el método U.O.P. H-6.

Ambos métodos son similares y difieren en la cantidad de nafta usada en el ensayo y en la manera de computar el resultado.

El método U.O.P. H-6 usado en este trabajo consiste en someter a la nafta a una oxidación con oxígeno a presión y a una temperatura de 100°C.

Se determina gráficamente por medio de un manómetro registrador, el tiempo que media entre la iniciación del ensayo y el momento en que la absorción del oxígeno es de 1 ml. por minuto. Ese tiempo se expresa en minutos.

El período de inducción mínimo será de 300 minutos, estableciéndose que el inhibidor deberá agregar por lo menos 180 minutos al período original. Una nafta en esas condiciones no acumula más de 7 mg. de gomas actuales por año en contacto con el aire.

Las naftas deben inhibirse inmediatamente después de producidas, para obtener un rendimiento máximo en la eficacia del inhibidor. La nafta de inmediato comienza a formar peróxidos que destruyen el inhibidor.

Los peróxidos pueden determinarse químicamente, mediante una solución de sulfocianuro ferroso que es oxidada por los peróxidos, valorándose por retorno con tricloruro de titanio.

Se expresa en "número de peróxido" el que no debe ser superior a 0.5 y que se define como un equivalente-gramo de oxígeno activo en 1000 litros de nafta.



## OBTENCIÓN DE UN INHIBIDOR CON MATERIAS PRIMAS NACIONALES

Durante el año 1943 y como consecuencia de las dificultades derivadas de la guerra, se pensó que podía hacerse crítico el suministro de inhibidores importados a nuestro país.

Con el fin de poder dominar una situación de futuro que podía producirse, pensamos en la fabricación de inhibidores en el país.

De acuerdo con lo que hemos dicho al tratar de la relación entre la estructura química y la acción inhibidora, dirigimos nuestra atención hacia la función fenólica y supusimos que el alquitrán de madera podría proveernos de la materia prima que necesitábamos.

Por otra parte, en aquellos momentos estaba en auge la producción de carbón de madera para ser usado en gasógenos, de modo que el alquitrán como sub-producto de destilación era un producto de obtención fácil y económica.

(Actualmente, cesadas las condiciones que señalamos, no sucede lo mismo).

Nuestro objetivo no era competir con los inhibidores importados. Generalmente esos inhibidores están constituidos por productos químicos definidos, de gran actividad antioxidante. El que podíamos obtener sería una mezcla de numerosos productos, algunos de los cuales con propiedades antioxidantes, pero que tiene también muchos productos inertes desde el punto de vista de la acción antioxidante.

De los productos de la destilación seca de la madera se han caracterizado alrededor de 105 (1).

Entre los productos fenólicos están: fenol, o-m y p-cresol, o-etilfenol, 2-4 dimetilfenol, 3-5 dimetilfenol, catecol, guayacol, 2-metoxi-4-metilfenol, 2-metoxi-4-vinilfenol, 2-metoxi-4-etilfenol, 2-metoxi-4-propilfenol, 1-2-dimetoxi-4-metilbenceno, 2-6-dimetoxifenol, 2-6-dimetoxi-4-metilfenol, 2-6-dimetoxi-4-propilfenol, propilpirogalolmonometiléter.

Por otra parte, otros autores (2), (3), (4), habían obtenido resultados satisfactorios en el empleo de determinados cortes en la destilación del alquitrán de madera.

De la destilación seca de la madera se habían obtenido diferentes cortes que se usaron con inhibidores de oxidación en naftas en EE.UU. y que fueron patentados (5) y (6).

Las temperaturas de destilación variaban de 240°C a 300°C utilizando maderas duras tales como nogal americano, haya, arce y roble.

En otra patente (7) se reivindica el uso del alquitrán de madera, mezclado con una amina alifática, p. ej., la triamilamina.

En posesión de estos datos se fundamentaba nuestra aspiración e iniciamos los ensayos.



Comenzamos por destilar un alquitrán adquirido a una firma de plaza.

La destilación fué efectuada a un vacío de 70 mm. de Hg recogiendo un corte de 150° a 215°C.

Se efectuaron ensayos comparativos con dos inhibidores importados que llamaremos A y B.

La concentración usada del corte 150-215 fué de 0.5 ml. por litro de nafta y para los inhibidores A y B fué de 0.1 ml. por litro de nafta.

La nafta era de cracking, tratada por soda y plumbito de sodio y obtenida por el procesamiento Dubbs.

Los resultados se detallan en el cuadro N.º 1.

C U A D R O N.º 1

Inhibidor	Gomas mgs/100ml.	Período de inducción minutos.
	311 (Inicial)	75 (Inicial)
Corte 150-215°C	46	205
A	20	204
B	9.0	315

La efectividad del corte estudiado, es inferior al inhibidor B, ya sea en el descenso de las gomas o en el aumento del período de inducción. Comparado con el inhibidor A, se observa que si bien hace descender las gomas, no lo hace en la misma magnitud.

En cuanto a la efectividad frente al aumento del período de inducción son comparables.

Efectuamos una nueva destilación a un vacío menor de 30 mm. Hg con el fin de disminuir la temperatura de ebullición y por lo tanto los riesgos de la rotura de las moléculas, al mismo tiempo que eliminábamos parte de la oxidación durante el proceso.

Utilizando un recolector de Bruhl se obtuvieron diversos cortes. Cada uno de los cortes se disolvió en la proporción de 5% en bencol y se procedió a adicionar esta solución en la cantidad de 10 ml. por litro de nafta de cracking tratada por soda y plumbito de sodio. Es decir que la concentración de cada corte era de 0.5 ml. por litro de nafta. La nafta provenía de crudo Jusepin y procesada en un cracking térmico Dubbs.

En el cuadro N.º 2 pueden verse los resultados obtenidos.



CUADRO N.º 2

Fracción	P. Ebullición a 30 mm. Hg.	Gomas mgs/100ml.	Período de Inducción minutos.
		331 (Inicial)	89 (Inicial)
1	135 - 140°C	301	128
2	140 - 150°C	277	160
3	150 - 160°C	38	184
4	160 - 170°C	10	265
5	170 - 180°C	9	322

De los resultados que se consignan en el cuadro 2, se deduce que a partir del corte N.º 3 los datos de gomas y períodos de inducción de la nafta inhibida empiezan a ser interesantes. En el corte N.º 4, los resultados son totalmente satisfactorios, puesto que las gomas han descendido por debajo del límite máximo permitido de 20 mg. y el período de inducción ha aumentado 176 minutos muy cerca del aumento deseable de 180 minutos del que hablamos más arriba.

El corte N.º 5 como se podrá apreciar tiene valores excepcionales.

Con el fin de simplificar el proceso ensayamos la destilación atmosférica del alquitrán.

Se efectuaron dos cortes uno hasta 208°C y otro de 208°C hasta 250°C. Se inhibió nafta de cracking sin tratar, en la proporción de 0.3 ml. y 0.6 ml. por litro de nafta.

Los resultados obtenidos pueden verse en el Cuadro N.º 3.

CUADRO N.º 3

Inhibidor	Gomas mgs/100ml.	Período de Inducción minutos.
	406 (Inicial)	77 (Inicial)
Hasta 208°C (0.3 ml/litro)	355	122
	419 (Inicial)	68 (Inicial)
208°C - 250°C (0.3 ml/litro)	61	191
208°C - 250°C (0.6 ml/litro)	9.0	245

Los resultados obtenidos en las experiencias del cuadro N.º 3 demuestran claramente que la efectividad de las fracciones del alquitrán aumentan con el punto de ebullición. El corte de 208°



250°C, usado en la concentración de 0.6 ml. por litro es totalmente eficaz, aumentando el período de inducción en 177 minutos y descendiendo las gomas muy por debajo del límite máximo aconsejado.

En vista de los resultados alentadores que se habían obtenido y teniendo en cuenta que el alquitrán del cual habíamos partido era un producto muy exprimido, puesto que resultaba de una pirogenación de la madera orientada en el sentido de obtener mejores rendimientos en otros sub-productos; decidimos producir nosotros mismos el alquitrán necesario partiendo de maderas conocidas y de las cuales existía stock.

La destilación seca de la madera se realizó en una retorta de hierro con cierre a presión, de unos 4,600 litros de capacidad con un tubo de desprendimiento que oficiaba como condensador de aire, dado que no nos interesaba recoger los productos livianos. Se colocó un termómetro en la retorta con el fin de controlar la temperatura.

La retorta se cargó con trozos de coronilla, iniciándose la destilación lentamente. Se obtuvo un rendimiento muy bajo de alquitrán, probablemente debido a la simplicidad del equipo. El porcentaje de alquitrán fué de 1.9% sobre la carga y su densidad a 25°C de 1.15.

El rendimiento en carbón fué de 32.9% y tenía las siguientes características:

Cenizas . . . . .	6,7%
Materias volátiles . . . . .	14.4%
Carbón fijo . . . . .	78.9%

El alquitrán obtenido fué destilado a la presión atmosférica en seis cortes según puede verse en el cuadro N.º 4.

CUADRO N.º 4

*Fraccionamiento del alquitrán de coronilla*

Corte	Temperaturas °C	Rendimientos por ciento
1	Hasta 200	22.7
2	200 -- 220	14.6
3	220 -- 240	8.7
4	240 -- 260	9.8
5	260 -- 280	9.2
6	280 -- 355	5.0
Coke	—————	30.0



Estos cortes fueron conservados fuera del contacto del aire, sustituyendo el aire del recipiente por gas de refinería, previamente purificado. En todos los casos se hizo una solución madre del corte en benzol para ser agregada a la nafta.

Todos los cortes fueron usados en la proporción de 0.5 ml. por litro de nafta de cracking tratada.

En algunos casos la nafta de cracking tratada e inhibida con 0.5 ml. del corte fué diluída al medio con nafta obtenida por destilación directa y comparada con la misma mezc'a sin adición del corte de alquitrán.

Los resultados obtenidos se detallan en el cuadro N.º 5.

CUADRO N.º 5

Nafta de	0.5ml/litro del corte	Datos iniciales		Datos a los 9 meses	
		Período de Inducción Minutos	Gomas poten- ciales mgs/100 ml.	Gomas poten- ciales mgs/100 ml.	Gomas actuales mgs/100 ml.
Cracking	————	201	424	330	13
Cracking +) Topping )	50% ————	262	167	96	3
Cracking +) Topping )	50% N.º 5	595	11	18	3
Cracking +) Topping )	50% N.º 3-4-5	557	15	18	3
Cracking	N.º 3	336	116	80	8
Cracking	N.º 4	383	33	38	7
Cracking	N.º 5	400	32	38	7

De los resultados expuestos, se deduce, que:

1) El corte N.º 3 es poco efectivo tanto del punto de vista del aumento del período de inducción, 135 minutos, como de la disminución del contenido en gomas potenciales.

2) El corte N.º 4 es efectivo en el aumento del período de inducción, 182 minutos, menos efectivo en la disminución de las gomas potenciales, 33 miligramos al comienzo. Sin embargo, este corte podría ser usado, si se observan los datos obtenidos a los nueve me-



ses para el valor de gomas actuales que recién están en el límite máximo permitido.

Las gomas potenciales prácticamente no han variado pues ambos valores están dentro de la tolerancia del método.

3) El corte N.º 5 es mucho más efectivo en el aumento del período de inducción, 199 minutos. Para los valores en las gomas potenciales y actuales los valores son similares a los obtenidos en el corte N.º 4.

4) Cuando la nafta de cracking inhibida siempre en la misma proporción de 0.5 ml. por litro es diluída al medio con nafta de destilación directa, se obtienen resultados muy satisfactorios. Esas condiciones de mezcla son las usadas en la práctica.

5) El corte N.º 5, en la mezcla citada hace aumentar el período de inducción en 333 minutos y las gomas disminuyen a 11 miligramos, lo cual nos permite, predecir una gran estabilidad de la mezcla, que está confirmada por los datos obtenidos a los nueve meses para las gomas potenciales y actuales, ambos muy por debajo de los límites máximos especificados.

6) La mezcla de los cortes Nos. 3-4-5, es también muy satisfactoria. Vemos que el período de inducción aumenta 295 minutos, algo menos que el corte N.º 5, pero no obstante le da la misma estabilidad puesto que el valor inicial en gomas potenciales y los obtenidos a los nueve meses para las actuales y potenciales están también muy por debajo de los límites máximos especificados.

Se han efectuado también ensayos con otras maderas, tales como molle de costa y quebracho colorado, que no se describen por ser similares a los efectuados con la madera de coronilla.

#### BIBLIOGRAFIA

(1) — Wood Chemistry — Louis E. Wise — A. C. S. Monograph N.º 97 - 1944 - p. 684.

(2) M. D. Tilicheev — Lesokhim Prom 3 — N.º 3 — 46 - 54 (1910).

(3) P. A. Sentsov — V. V. Rudenko — Trudy Groznenskoyo Nauch. Issledovatel Neftyanogo Inst. 1939 — N.º 3 — 130 - 54.

(4) M. Vol'f — Vasil'eva — Novosti Teknniki 1936 — N.º 26 - 18. Novosti Neftepererabolki 3 — N.º 14 — 6 — 1936.

(5) U. S. P. 1.889.835.

(6) U. S. P. 1.889.836.

(7) U. S. P. 2.014.924.