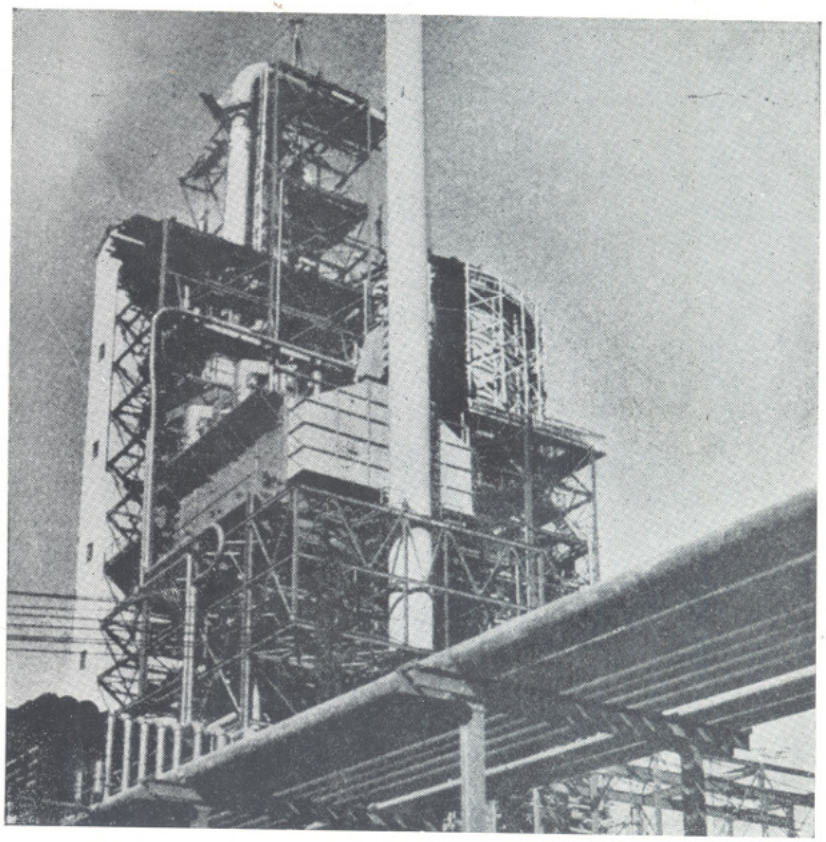
ÓRGANO Ph OFICIAL

DE LA ASOCIACIÓN DE ESTUDIANTES DE QUÍMICA



1944
MAYO - AGOSTO
N.o 3 - 4

MONTEVIDEO
URUGUAY

El uso de Inhibidores para Impedir la Oxidación de los Aceites Lubricantes

Ingeniero GERMAN E. VILLAR

Director del Instituto de Química de la Facultad de Ingeniería de Montevideo

CARACTERISTICAS GENERALES DEL PROCESO DE OXIDACION DE LOS ACEITES LUBRICANTES DURANTE EL USO

Uno de los problemas de mayor importancia que ha presentado el empleo de los aceites lubricantes, es su oxidación por el uso, fenómeno muy complejo, que todavía no se encuentra suficientemente estudiado, pero que se atribuye en gran parte a los efectos de un tratamiento térmico prolongado en condiciones oxidantes y en presencia de agentes catalizadores de carácter muy diverso.

La reacción oxidante depende fundamentalmente de numerosos factores, por lo cual es difícil la generalización de los resultados experimentales obtenidos con el empleo de determinados aceites lubricantes en determinados tipos de máquinas; es por esto que ninguno de los ensayos empíricos propuestos, permite estimar la estabilidad de un aceite lubricante en todas las circunstancias que pueden presentarse durante su utilización (1).

En primer lugar, influye en el proceso de oxidación la naturaleza del aceite, y debido a ello, la complejidad siempre creciente de la composición de los lubricantes modernos trae como consecuencia frecuentes discordancias entre los resultados obtenidos en los ensayos de laboratorio establecidos para ciertos aceites tipos y los correspondientes al empleo de los aceites lubricantes en la práctica.

Tiene además gran importancia en el desarrollo de la reacción oxidante el intervalo de temperaturas a que será sometido el aceite durante el uso, así como la presión parcial de oxígeno existente en la atmósfra en contacto con él; factores que se encuentran intimamente relacionados con las características del órgano de la máquina a lubricar y que, por lo tanto, son muy variables en la práctica.

La reacción oxidante considerada es extremadamente sensible a la influencia de numerosos catalizadores, a la del vapor de agua, así a la presencia de ciertos productos intermedios o finales de la oxidación, lo que hace que el estudio del proceso sea todavía más complejo.

La acción catalítica de los metales es probablemente el factor de mayor importancia en la oxidación de los aceites por el uso, influyendo en el fenómeno, ya sea cuando se encuentran combinados bajo la forma de sales orgánicas o al estado libre, divididos en pequeñísimas partículas provenientes del desgaste de las piezas de la máquina o por simple contacto de la superficie metálica de aquéllas con el aceite; habiéndose observado que los metales con masas de grandes dimensiones son tan potentes catalizadores como al estado de división coloidal (1).

La variedad y complejidad de los aceites lubricantes ha ofrecido serias dificultades a la investigación de las características físico-químicas del proceso oxidante; sin embargo hay coincidencia de opiniones en lo que respecta a afirmar que muy frecuentemente se trata de una reacción catalítica en cadena.

En los trabajos realizados por Dornte sobre la oxidación de aceites "blancos" muy refinados, se encontró que en este caso se trataba de un proceso autocalítico en cadena, regulado por la siguiente ecuación empírica:

$$V^{1/2} = kt + n$$

Siendo V, el volumen en c.c. de oxígeno absorbido por 100 gramos de aceite; k, la constante característica de la velocidad de oxidación; t, el tiempo en horas y n, una función de la influencia debida a los inhibidores naturales presentes. El valor de n es negativo si se agregan al aceite sustancias tales como la fenil-α-naftilamina (2).

La oxidación de otros aceites lubricantes se caracteriza en cambio, porque la absorción de oxígeno, a temperatura y presión constantes, es una función lineal del tiempo, sin formarse peróxidos y probablemente sin constituir la reacción un proceso en cadena (3).

El empleo de inhibidores para retardar o suprimir la oxidación

El agregado de inhibidores a los aceites lubricantes con el fin de retardar o suprimir su oxidación, es similar a las adiciones que con igual objeto se hacen a los combustibles derivados del petróleo destinados a los motores de explosión. Existe, sin embargo, una diferencia esencial entre las funciones que en cada caso desempeñan los inhibidores.

A los combustibles livianos se agregan sustancias antioxidantes con el objeto de prevenir su deterioro

durante el almacenaje. En los aceites lubricantes, las reacciones de oxidación se desarrollan a una velocidad despreciable en las condiciones ordinarias de almacenaje, y la adición de inhibidores tiene por objeto impedir su deterioro durante el uso, donde las condiciones de oxidación son particularmente severas (4).

Aún cuando es perfectamente conocido el rol fundamental que deben cumplir los antioxidantes agregados a un aceite, es extremadamente difícil prever el mecanismo íntimo del proceso a que da origen su presencia; en primer lugar, existe una gran incertidumbre sobre las características físico-químicas de la reacción oxidante, la que en muchos casos es catalizada por las impurezas incorporadas al lubricante durante su utilización, pero que en otros, podría no serlo.

Por otra parte, la naturaleza de las impurezas es muy variable, y por ello es también muy variable su actividad catalítica.

La acción de los inhibidores puede fundamentalmente ser de dos tipos: 1º) retardar las reacciones catalizadas por las impurezas del aceite, y 2º) actuar como catalizadores negativos, anulando por una reacción secundaria el efecto de la reacción oxidante.

En el primer caso, la pérdida de actividad de los catalizadores de la reacción oxidante se debería a un cambio de estructura o de constitución superficial, como consecuencia de una reacción con el inhibidor, el que actuaría como un "veneno" del catalizador.

Desde otro punto de vista, podría también explicarse la acción anticatalítica de los inhibidores, como resultado de la absorción selectiva del oxígeno por éstos, con preferencia a la fijación de oxígeno por el aceite, previniéndose de esta manera la oxidación del último (5).

En el segundo caso, el inhibidor actuaría como un catalizador negativo, cuyo rol en los procesos antioxidantes ha sido explicado por Moreau y Dufraise en la forma que se indica a continuación.

La oxidación de un cuerpo A por el oxígeno, daría origen a la siguiente reacción primaria:

$$A + O^2 = A(O)^2$$

se obtendría así un compuesto oxigenado activado, al que Moureu y Dufraise han denominado "peróxido primario".

$$A(O)^2 + B = AO + BO$$

Los compuestos AO y BO serían peróxidos antagonistas que se destruirían mútuamente, liberándose el oxígeno y reincorporándose los cuerpos A y B al sistema (6).

Esta teoría, que ha podido aplicarse con éxito a ciertos casos particulares, exige la combinación de una molécula de inhibidor con una o dos moléculas del producto de oxidación primaria; sin embargo, para explicar la acción de los inhibidores en los procesos de oxidación "a cadena" es necesario admitir que en esos casos la presencia de una molécula de inhibidor pueda prevenir la formación de muchas moléculas de los compuestos de oxidación.

Clasificación general de los inhibidores

La incertidumbre que existe todavía respecto a la naturaleza de los procesos en que intervienen los inhibidores de oxidación de los aceites lubricantes han dado un caracter empírico a las investigaciones realizadas dentro de este campo de la Química del Petróleo, cuya orientación se ha dirigido principalmente a la búsqueda de sustancias solubles en los aceites, susceptibles de detener o retardar la oxidación de los aceites refinados, sin alterar sus propiedades lubricantes.

Entre la gran variedad de sustancias empleadas como inhibidores se encuentran los siguientes: productos de condensación de hidrocarburos aromáticos o fenoles con compuestos alifáticos; polímeros de elevada masa molecular de hidrocarburos y esteres no saturados; aceites grasos halogenados y sulfurados, y esteres de ácidos grasos; esteres de los ácidos fosforoso y fosfórico; derivados sulfurados y fosforados de compuestos aromáticos; compuestos órganometálicos; sales alcalinotérreas y similares, de los ácidos grasos y nafténicos; así como numerosos compuestos derivados de los que se acaban de enumerar (1).

Una buena parte de los compuestos orgánicos usados como inhibidores podrían agruparse en la siguiente forma, de acuerdo con sus características químicas más destacadas:

1. Hidrocarburos.
2. Compuestos fenólicos.
3. Eteres y amino-éteres
4. Compuestos halogenados.
5. Compuestos nitrogenados.
6. Compuestos sulfurados.
7. Compuestos fosforados.
8. Compuestos organometálicos.
9. Acidos sulfónicos y derivados.

En razón de la constitución química tan variada de los compuestos empleados como antioxidantes, es muy difícil establecer características generales para su comportamiento. Krein ha estudiado el efecto de numerosos inhibidores en aceites para turbinas y transformadores, observando que la acción de los antioxidantes es selectiva; los aminocompuestos y los derivados fenólicos, por ejemplo, reducen la formación de ácidos, pero en cambio aumentan la proporción de productos de condensación.

Algunos compuestos organometálicos, como el plomotetraetilo y el estañotetraetilo, así como el oleato de estaño, se caracterizan porque retardan los procesos de oxidación y de polimerización.

Krein ha verificado también que el efecto de los antioxidantes sobre los aceites de turbinas y de transformadores depende del grado de refinación de los aceites; siendo la estabilización tanto más rápida, cuanto mayor es el grado de refinación.

Haremos a continuación una rápida revista de los compuestos orgánicos cuyo empleo como anti-

oxidantes ha adquirido en los últimos años un interés cmercial más o menos importante.

Hidrocarburos

El uso de compuestos de esta categoría es relativamente reducido. Se ha patentado la adición de reteno (7—isopropil—1—metilfenantreno) en una proporción vecina al 0.1 % (7).

Compuestos fenólicos.

Para inhibir la oxidación de aceites lubricantes o aislantes, se ha patentado la mezcla del aceite con una proporción variable entre 0.001 y 1 % de aceite de ballena sulfurado y alrededor de 0.25 % de un polifenol, alkilpolifenol, naftol o alkilnaftol (8).

Stevens y Gruse han preparado numerosos compuestos ciclofenólicos susceptibles de ser empleados como antioxidantes de gasolinas de cracking o de aceites lubricantes.

Dichos compuestos han sido obtenidos por alkilación directa de determinados productos de sustitución cíclicos de un fenol monohídrico o por condensación de un dialkifenol con un compuesto cíclico, empleando la reacción de Friedel y Crafts (9).

Entre los inhibidores obtenidos por Stevens y Gruse se encuentran los siguientes:

4,6—di—t—butil—2—ciclohexilfenol
4,6—di—t—amil—2—ciclohexilfenol
2,6—di—t—butil—4—ciclohexilfenol
2,6—di—t—amil—4—ciclohexilfenol
2,6—dimetil—4—ciclohexilfenol
2,6—di—t—butil—4—fenilfenol
2,4—di—t—butil—6—fenilfenol

Eteres y amino-éteres

Cantrell y Turner han obtenido varios éteres derivados del m—dinitrobenceno, que pueden emplearse como antioxidantes de los aceites lubricantes o como inhibidores de la formación de gomas.

Estos compuestos responden a la fórmula general:

$$2,4 - (O^2N)^2\ C^6\ H^3 - O - R$$

en que R representa a un grupo fenilo alkilado, conteniendo por lo menos un grupo alkilo con cadena ramificada (10).

Con el objeto de retardar la oxidación de los aceites lubricantes y del caucho, se ha patentado el empleo de amino-éteres obtenidos por la acción de aminas aromáticas primarias o secundarias sobre éteres halogenados.

Las aminas aromáticas empleadas son del tipo:

$$\begin{array}{c} R' \\ | \\ Y - N - H \end{array}$$

en que Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo arilo o alkilo y R' es un radical arilo.

Los éteres halogenados responden a las fórmulas:

R. O. A. O. AX

R. O. A. O. A. O. AX

en las que R, corresponde a un radical arilo perteneciente preferentemente a las series $C^6 H^6$ o $C^{10} H^8$; A, es un radical alkileno conteniendo por lo menos 2 átomos de carbono y X representa el átomo de un halógeno.

Entre los inhibidores preparados por este procedimiento se encuentran los productos de las siguientes reacciones: acción del éter β—fenoxi— β'—clorodietílico con la fenilamina o con la α—naftilamina; acción de los éteres β—p—t—octilfenoxi—clorodietílico o β—p—ciclohexil—fenoxi—clorodietílico con la fenilamina; acción del éter β—naftoxi— β'—clorodietílico con la o—toluidina; acción del éter β—p—t—butilfenoxi—β'—cloridietílico con la metilanilina; y la acción del éter β—p—t—butilfenoxi— β'—clorodiisopropílico con la fenilamina (11).

De características similares a estos compuestos son los inhibidores patentados recientemente por Fuller, obtenidos a partir de un éter dicloroalkílico y de la etilanilina o de otra amina aromática del tipo correspondiente a la fórmula general anteriormente citada (12).

Compuestos halogenados.

Es bastante frecuente el empleo de productos halogenados para prevenir la oxidación de los aceites lubricantes.

Además de los compuestos de este tipo mencionados en el parágrafo anterior, debe citarse el empleo de la cloralida, hexaclorodioxano y clorosafrol, los que agregados a los aceites refinados en una proporción del orden del 0.001 % reducirían notablemente su oxidación durante el uso (13).

También se ha indicado el empleo de inhibidores a base de o—diclorobenceno y de compuestos similares (14).

Hull ha preparado compuestos que agregados a los aceites lubricantes actúan como antioxidantes y dispersores de los sedimentos, tratando por el cloro u otro halógeno a polímeros del isobutileno de masas moleculares comprendidas entre 100 y 1500 (15).

Dentro del grupo de los compuestos halogenados que se emplean como antioxidantes, ocupan un importante lugar los productos obtenidos por reacción del tricloruro de fósforo con el ciclohexanol y sus homólogos o con mezclas de estos homólogos; dichos productos se agregan a los lubricantes en proporciones del 0.001 % o mayores (16).

Compuestos nitrogenados.

Los compuestos orgánicos nitrogenados tienen un empleo bastante difundido en la preparación de inhibidores, pudiendo comprenderse dentro de este grupo a los amino-éteres anteriormente citados.

Ultimamente se ha señalado el uso de compuestos del tipo p—nitrosodialkilanilina, como la nitrosodimetilanilina, los que se agregan en una proporción vecina al 0.01 % a los aceites para turbina o para motor (17).

También se ha patentado recientemente el empleo de inhibidores obtenidos, tratando por la α-naftilamina o por una naftilamina sustituída como la fenil-α-

naftilamina, a derivados trinitrados del benceno, tolueno, cresol, resorcinol o anisol. Estos inhibidorees se agregan a los aceites en proporciones del orden de 0.05 al 0.1 % (18).

Se ha indicado además el uso de inhibidores preparados disolviendo la fenilhidrazina en α-metil-β'-etilpiridina, así como las soluciones de elevados homólogos de la quinolina en terpenos de elevada masa molecular (19).

Downing y Pedersen han patentado la preparación y el uso de varios compuestos amino-cetónicos del tipo de las bases de Schiff, que actúan como inhibidores de la oxidación de las gasolinas, aceites y grasas cuyo empleo exige el contacto con el cobre metálico.

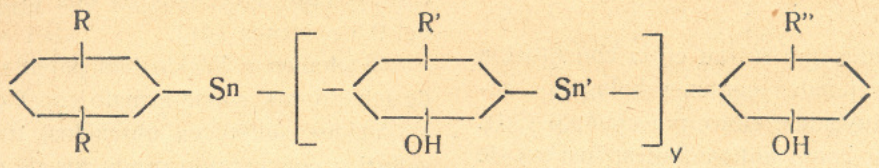
Entre estos compuestos se encuentran la bis(2—hidroxiacetofenona)—1,2—propilenediamina, bis(2—hidroxi—5—metilacetofenona)etilenediamina, bis(2—hidroxi—4—metilacetofenona) etilenediamina(20)

Compuestos sulfurados.

Los compuestos sulfurados forman uno de los grupos más importantes de productos utilizados para inhibir la oxidación de los aceites, variando la complejidad de su composición química dentro de límites muy amplios.

Así, por ejemplo, Sloane ha indicado el empleo de compuestos relativamente simples como el disulfuro de difenilo u otros disulfuros de compuestos aromáticos conteniendo solamente en su molécula los elementos C,H y S, o un metilmercaptán, los que se agregan al aceite lubricante en proporciones vecinas al 0.01 % (21).

Mientras que Mikeska y Lieber han patentado el empleo de inhibidores obtenidos por polimerización y condensación de sulfuros alkilo-fenólicos, cuya constitución química responde a la fórmula:



en la que R, representa un grupo alkilo de 4 átomos de carbono por lo menos; R' y R'', corresponden a átomos de hidrógeno o grupos alkilo, y n y n', son números enteros de 1 a 4; siendo y, un número entero de 1 a 6 (22).

Pier y Christmann también han patentado el uso de antioxidantes sintéticos de elevada masa molecular, obtenidos condensando por reacción catalítica de Friedel-Crafts, un compuesto no saturado o halogenado de cadena larga, con azufre elemental o con un compuesto orgánico sulfurado (23).

Entre los componentes sulfurados cuyo uso como inhibidores se ha patentado últimamente, se encuentra el 2,5—dimetil—2,5—bis—(fenil—mercapto)—hexano y otros compuestos de fórmula general:

R x R' x R

en que R representa un grupo arilo o alkilo—arilo; R', corresponde a un grupo alkilo y x, representa un átomo de azufre o de teluro (24).

Dentro de los compuestos sulfurados que se emplean como antioxidantes de los aceites, ocupan los éteres un lugar importante.

El éter dimercaptildietílico se agrega a los lubricantes en proporciones de 0.01 a 1 %, con el fin de estabilizarlos contra la oxidación (25).

También se emplea con el mismo fin en proporciones de 0.1 a 0.25 % el éter dixantiletílico y otros compuestos de fórmula general:

$$RO—\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}—SC^2H^4 . O . H^4C^2S—\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}—OR$$

en la que R representa a un radical alkilo o alkilo-arilo (26).

Muchos polisulfuros orgánicos, así como poliseleniuros y politelururos, que contienen por lo menos tres átomos de azufre, selenio o teluro, se adicionan a los lubricantes para aumentar su resistencia a la oxidación (27).

Entre los sulfuros orgánicos empleados como antioxidantes, se encuentran el sulfuro de etilenofenilo y el sulfuro de dimetilaminofenilo (28).

Se ha patentado además el uso del trisulfuro de amilo para prevenir la oxidación de los aceites lubricantes, a los cuales se agrega en proporciones de 0.01 % o mayores (29).

Se consigue también la estabilización de los lubricantes contra la oxidación, agregándoles mezclas de sulfuros orgánicos como el trisulfuro de diamilo, con compuestos organometálicos del tipo del yoduro de trifenilestaño.

Estas mezclas pueden efectuarse empleando inhibidores orgánicos solubles en el aceite, cuya composición corresponde a la fórmula general:

R - Xn - R'

en la que R y R' son radicales alkilo o arilo y X, es un elemento del Grupo VI del Cuadro Periódico; n, representa un número entero de 1 a 4.

Los compuestos organometálicos que se emplean en la mezcla son compuestos de bismuto, antimonio o estaño, solubles en el aceite y en cuya estructura existe una ligadura carbono-metal, como en el ejemplo citado (30).

La estabilización a la oxidación de lubricantes muy refinados puede conseguirse por adiciones del orden del 0.25 % de tritiodietilenglicol o de otros compuestos de fórmula general:

$$R' \; [SCR^2 \; (CR^2)n]x \; S \; [(CR^2)m \; CR^2S] \; y \; R'$$

en la que R representa un átomo de hidrógeno o un

radical alkilo; R' un átomo de hidrógeno o un radical alkilo, arilo o alkilo-arilo; siendo m, n, x e y números enteros (31).

Compuestos fosforados.

Los compuestos orgánicos fosforados tienen un empleo bastante extenso en la preparación de antioxidantes para aceites.

Entre los derivados de este grupo se encuentran fosfitos orgánicos que contienen además en su molécula átomos de azufre, selenio o teuro y cuya constitución responde a la fórmula:

$$P(TR)^3$$

siendo R un radical alkilo, arilo o alkilo-arilo y representando T a un átomo de azufre, selenio o teluro (32).

Entre estos compuestos, sabe señalar a los tiofosfitos de alkilo de fórmula general:

$$P(SR)^3$$

como los tiofosfitos de triamilo, trihexilo o tributilo, empleados como inhibidores en una proporción de 0.2 a 5 %.

Los radicales alkilo que entran en la constitución de estos compuestos pueden contener halógenos como elementos constituyentes; cloro, por ejemplo (33).

Se usan también como antioxidantes, fosfitos de tiarilo, en los que por lo menos uno de los radicales arilo contiene una larga cadena alkilo sustituyente, cuyo número de carbones correspondería a los de una parafínica (34).

Los fosfitos de tiarilo se utilizan también como productos reaccionantes en la preparación de inhibidores. Así, por ejemplo, para evitar la oxidación de aceites para motores se emplea en la proporción de 0.05 a 2 %, el producto resultante de la reacción del fosfito de triolilo con el octilfenoxietanol (35).

Pueden prepararse además antioxidantes para aceites mediante la reacción del tricloruro de fósforo con el ácido láctico o con una sal o un ester de dicho ácido, como por ejemplo el lactato de metilo (36).

Entre los compuestos fosfatados que se usan para evitar la oxidación catalítica de los aceites por limos conteniendo partículas de cobre, hierro, cromo, plomo o sus compuestos, cabe señalar a la lecitina que se agrega en proporciones de 0.01 a 3 %, conjuntamente con pequeñas adiciones de productos obtenidos por reacción de una amina primaria con un compuesto β-carbonilo como la disalicilaletilenodiamina (37).

Compuestos organometálicos

Los compuestos organometálicos tienen importante aplicación en la preparación de inhibidores; pueden emplearse solos, como en el caso de la trifenilboroetilamina, que se agrega a los aceites lubricantes en la proporción de 0.01 a 0.5 % (38); sin embargo es más general su utilización en mezclas con otros compuestos orgánicos antioxidantes.

Entre las mezclas de esta clase, cabe citar el agregado a los aceites en la proporción de 0.01 a 0.1 %, de compuestos organometálicos de bismuto, de estaño o de antimonio solubles, tales como el bismutotrifenilo, yoduro de trifenilestaño, tetraisobutilestaño y trifenilestibina, conjuntamente con la adición en cantidades análogas de inhibidores como el 4—butoxi—2—aminonaftaleno, bis(4—t—butil—6—hidroxifenil) tioéter y el 4—t—butil—6—6hidroxifenildisulfuro (39).

También se ha patentado la adición de bismutotrifenilo, estañotriisobutilo, trifenilestibina y yodotrifenilato de estaño, en proporciones de 0.01 a 1 %, conjuntamente con el agregado de antioxidantes orgánicos conteniendo en su composición oxígeno, azufre, selenio o teluro (40).

Acidos sulfónicos y derivados.

Bulkey, Hamilton y Kalichevsky han empleado como inhibidores de la oxidación de aceites refinados para turbinas y transformadores, ácidos sulfónicos provenientes del tratamiento de las fracciones de aceites lubricantes con ácido sulfúrico relativamente concentrado, agregados en una proporción del orden del 0.5 o menos (41).

Sachanen y Waldo han patentado la preparación de inhibidores, saponificando con álcalis concentrados los ácidos sulfónicos obtenidos, tratando con ácido sulfúrico concentrado productos de cracking de punto de ebullición comprendido entre 200 y 400° (42).

Consideraciones finales acerca del uso de inhibidores.

Las numerosas investigacione realizadas en los últimos años han puesto en evidencia que el agregado de inhibidores permite reducir notablemente la oxidación de los aceites lubricantes cuando éstos se mantienen en servicio durante prolongados períodos de tiempo.

Sin embargo, el empleo de los inhibidores, exige fundamentalmente una selección cuidadosa del producto a usar, la que sólo puede conseguirse mediante minuciosos estudios individuales; por este motivo y debido al estado actual de la preparación de los productos comerciales que se destinan a aquel fin, es arriesgado generalizar los resultados particulares obtenidos al agregar determinado antioxidante a determinado aceite.

A pesar del cuidado y precauciones exigidas por el empleo de los inhibidores, su uso se extiende cada vez más, en razón de los interesantes resultados alcanzados, los que hasta ahora no han podido conseguirse sin su adición. La experiencia ha demostrado que cuanto más severas son las condiciones de servicio de un aceite, tanto más ventajoso es el agregado de antioxidantes.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

(1) M. R. Fenske, C. E. Stevenson, N. D. Lawson, G. Herbolsheimer y E. F. Koch. — Industrial and Engineering Chemistry. 83, 516 (1941).
(2) C. Ellis. — The Chemistry of Petroleum Derivatives. — Reinhold Pub. Co. N. York (1937)
(3) L. F. Marek. — Catalytic Oxidation. — National Research Council. — Twelfth report of the Com-

mittee on Catalysis. John Wiley y Sons, Inc., New York (1940).
(4) D. A. Howes. — The use of anti-oxidants in lubricating oils. The Science of Petroleum. Vol. IV. Oxford University Press. — London (1938)
(5) A. L. Foster. — The Petroleum Engineer. — XII 1, 143 (1940)
(6) E. C. Williams y M. W. Tamele. — Retardation of Chemical Reactions. — National Research Council. — Twelfth report of the Commietee on Catalysis (1940).
(7) E. J. Barth. — Patente US 2.191.089. — Febrero 20 de 1940.
(8) W. H. Bahlke. — Patente US 2.264.896. — Diciembre 2 de 1941.
(9) D. R. Stevens y W. A. Gruse. — Patente US 2.248.827. — Julio 8 de 1941.
(10) T. L. Cantrell y J. O. Turner. — Patente US 2.134.434. — Octubre 25 de 1938.
(11) Röhm y Haas Co. — Patente Brit. 498.328. — Enero 6 de 1939.
(12) E. W. Fuller. — Patente US 2.298.557. — Octubre 13 de 1942.
(13) B. H. Lincoln y G. D. Byrkit. — Patente US 2.262.019. — Noviembre 11 de 1941.
(14) G. F. Prutton. — Patente US 2.822.343. — Mayo 12 de 1942.
(15) G. H. Hull. — Patente US 2.259.695. — Octubre 21 de 1941.
(16) D. R. Frey. — Patente US 2.290.872. — Julio 28 de 1942.
(17) E. W. Fuller. — Patente US 2.281.520. — Abril 28 de 1942.
(18) Wm. H. James y E. W. Fuller. — Patente US 2.271.940. — Febrero 3 de 1942.
(19) K. Thomas M. Landau. — Patente Ger. 704.618 Marzo 6 de 1941.
(20) F. D. Downing y Ch. J. Pederson. — Patente US 2.301.861. — Noviembre 10 de 1942.
(21) R. G. Sloane. — Patente US 2.257.899. — Octubre 7 de 1941.
(22) L. A. Mikeska y E. Kieber. — Patente US 2.239.539. — Abril 22 de 1941.
(23) M. Pier y F. Christmann. — Patente US 2.258.806. — Octube 14 de 1941.
(24) Ph. Subkow. — Patente US 2.278.224. — Mayo 31 de 1942.
(25) R. C. Moran. — Patente US 2.220.723. — Noviembre 5 de 1940.
(26) R. C. Moran y E. W. Fuller. — Patente US 2.161.585. — Junio 5 de 1939.
(27) Standard Oil Development Co. — Patente Ger 709.657. — Julio 10 de 1941.
(28) Standard Oil Development Co. — Patente Fr. 49.194. — Noviembre 28 de 1938.
(29) R. Rosen y R. M. Thomas. — Patente US 2.295.053. — Setiembre 8 de 1942.
(30) R. Rosen. — Patente US 2.158.668. — Mayo 16 de 1939.
(31) E. E. Reid y L. A. Hamilton. — Patente US 2.230.966. — Febrero 4 de 1941.
(32) Standard Oil Development Co. — Patente Fr. 837.203. — Febrero 6 de 1939.
(33) Standard Oil Development Co. — Patente Brit. 509.071. — Julio 11 de 1939.
(34) R. C. Moran, Wm. L. Evers y E. W. Fuller. — Patente US 2.246.059. — Junio 17 de 1941.
(35) R. Reuter. — Patente US 2.280.450. — Abril 21 de 1942.
(36) C. F. Prutton, A. K. Smith y D. R. Frey. — Patente US 2.251.953. — Agosto 12 de 1941.
(37) F. A. Armfeld. — Patente US 2.316.852. — Abril 20 de 1943.
(38) R. Rosen. — Patente US 2.234.581. — Marzo 11 de 1941.
(39) Standard Oil Development Co. — Patente Brit. 495.869. — Noviembre 18 de 1938.
(40) R. Rosen. — Patente Ger. 703.240. — Junio 30 de 1941.
(41) B. Bulkey, L. A. Hamilton y V. A. Kalichevsky. Patente US 2.248.848. — Julio 8 de 1941.
(42) A. N. Sachanen y Ph. G. Waldo. — Patente US 2.161.317. — Junio 6 de 1939.

NOTA — Las informaciones bibliográficas referentes a las patentes han ido obtenidas de "Chemical Abstracts".

DONACION