

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

ALGUNAS CONSIDERACIONES
SOBRE EL INDICE DE OCTANO

TESIS

que para obtener el Título de
QUIMICO
presenta



QUIMICA

OTHON CANALES VALVERDE

MEXICO

1950

1061



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

C A P I T U L O I .

D A T O S H I S T O R I C O S .

Hace relativamente poco tiempo que el término "índice de octano" se emplea en las transacciones comerciales para la estimación de la calidad de los carburantes para motores de combustión interna, y desde el punto de vista técnico resuelve un problema propuesto desde hace muchos años: el de cómo de terminar la cualidad antidetonante de los carburantes. El -- problema fué difícil de resolver y es todavía objeto de estudios muy detenidos hechos en íntima colaboración por los técnicos de la industria de motores y de la refinación del pe -- tróleo.

Desde los primeros días del motor de explosión se notó -- que "golpea" cuando funciona en ciertas condiciones desventajosas, y entonces su potencia queda reducida considerablemente sufriendo un calentamiento exoesivo. Dados los escasos -- conocimientos que se tenían en aquella época sobre las características de los motores de explosión, no se sabía nada, por decirlo así, de las causas del "golpeo" y se le atribuyó du -- rante muchos años a la presencia de depósitos de carbón en -- los cilindros, así como al sistema de encendido, y a otras razones más, tan poco satisfactorias unas como otras. Después de la primera Guerra Mundial, un reducido número de técnicos -- se dedicaron a investigar científicamente las causas del "golpeo", y más especialmente la manera de suprimirlo en los mo -- tores de automóvil; estos trabajos trajeron como resultado --

grandes progresos en la construcción de motores, especialmente de aviación.

T. Midgley, con sus colaboradores del laboratorio de la General Motors Company, demostró que el "golpeo" vá asociado y en parte es debido al incremento de las velocidades de propagación de la flama en la mezcla aire-carburante en la cámara de explosión, entre la bujía de encendido y la cabeza del pistón. - Se demostró que a medida que aumenta la compresión relativa, es decir, la presión a que se comprime la mezcla aire-hidrocarburo, aumenta también la tendencia del carburante a golpear. En otras palabras, el incremento de la compresión relativa lleva consigo un incremento en la velocidad de propagación de la explosión en los cilindros.

En 1920, Midgley observó diferencias muy grandes en la combustión de carburantes para motores de combustión interna, no solamente entre compuestos orgánicos, isómeros, constituidos por C, H y O, sino también en la combustión o en las características de golpeo de diferentes tipos químicos de hidrocarburos. -

En 1921, Ricardo publicó los resultados de sus investigaciones sobre la mayor relación de compresión útil (highest useful compression ratio) de algunos hidrocarburos, encontrando diferencias grandes entre éstos, en este aspecto.

En 1922, Midgley y Boyd publicaron datos sobre las características detonantes o de golpeo de varias mezclas de hidrocarburos aromáticos y parafínicos.

Edgar, en 1927, sugirió el uso del heptano normal y del trimetil 2.2.4.pentano y sus mezclas en diferentes proporciones, como combustibles tipo para valorar la tendencia al golpeo de los carburantes.

El heptano normal es muy propenso al golpeo, mientras que el iso-octano está comparativamente libre del golpeo; así - pues, era aparente que los diferentes heptanos y octanos isómeros tendrían diferencias muy grandes en su tendencia al golpeo.

En 1929 Birch y Stansfield, así como Nash y Howes, publicaron datos sobre los valores de golpeo de diferentes hidrocarburos disueltos en gasolina.

En 1931, Lovell, Campbell y Boyd publicaron datos relativos a un gran número de series de hidrocarburos puros, olefinicos y parafínicos, en soluciones diluídas de éstos en gasolina, mostrando una variedad de relaciones fijas y regulares entre la configuración molecular, o sea su fórmula estructural -- convencional, y la tendencia de estos combustibles a golpear, -- medida en las mencionadas soluciones diluídas.

Posteriormente fueron publicadas las determinaciones -- de Garner, Wilkinson y Nash en mezclas de olefinas, y las de -- Garner y Evans en hidrocarburos nafténicos y aromáticos. Hoffman, Lang, Berlin y Schmidt presentaron datos sobre mezclas de un número considerable de hidrocarburos de diferentes clases. -- Más tarde, Lowell, Campbell y Boyd comentaron un gran número de mezclas de hidrocarburos nafténicos y aromáticos.

En 1934, estos mismos señores dieron a conocer una información muy extensa sobre el comportamiento de cerca de 100 -- hidrocarburos puros.

Mucho tiempo antes de haberse determinado de una manera satisfactoria las causas del golpeo, Midgley había también -- comprobado que la adición de ciertos productos químicos a un -- carburante cualquiera con tendencias a golpear, tenía la propiedad de reducir y aún eliminar completamente este fenómeno.

La anilina, el nitrobenceno y algunos otros carburan -

tes orgánicos nitrogenados, parecían tener también esta propiedad. El naftaleno la posee hasta cierto grado y se empleaba hace algunos años, mezclado con el nitrobenzeno o con otras sustancias, para fabricar productos antidetonantes, algunos de los cuales tuvieron cierta fama. Pero fué necesario convenir que estos productos eran más o menos ineficaces. La cualidad antidetonante del naftaleno es tan débil, que sería necesario agregar al carburante una cantidad muy considerable para obtener resultados apreciables, llegando a ser un peligro para los órganos del motor.

Como consecuencia de experiencias innumerables hechas con varios centenares de sustancias diferentes, se encontró que el antidetonante más eficaz es el tetraetil-plomo ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$). Una parte de $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ en varios cientos de partes de un carburante cualquiera, elimina completamente todo fenómeno de detonación o golpeo.

Los resultados de estos estudios han servido de base a la formación de la Ethyl Gasoline Corporation, a quien se debe un método de utilización del combustible que produce un carburante estrictamente antidetonante que se emplea en la actualidad en el mundo entero con el nombre de fluido etílico.

Los datos acerca de la efectividad del tetraetil plomo como supresor de golpeo en hidrocarburos conocidos son muy numerosos. En 1932, Garner, Wilkinson y Nash encontraron que la efectividad del tetraetil-plomo para aumentar el índice de octano de soluciones al veinte por ciento de varias α -olefinas, en un combustible base, aumenta con el peso molecular, partiendo del penteno hasta el noneno. Resultados similares fueron también obtenidos por Garner y Evans en veintinueve hidrocarburos, incluyendo

aromáticos, ciclohexanos y ciclopentanos, también en soluciones al veinte por ciento, y concluyeron que el orden de aumento en la efectividad era aromáticos, ciclohexanos y ciclopentanos, de acuerdo con los valores obtenidos en las citadas soluciones.

Posteriormente, Campbell, Signaigo, Lovell y Boyd -- dieron datos sobre el efecto de adiciones determinadas de tetraetil-plomo sobre las relaciones de compresión crítica de cerca de sesenta hidrocarburos puros.

El año de 1938 marca una etapa muy importante para el estudio del fenómeno que aquí nos ocupa. En efecto, en el citado año, el Instituto Americano de Petróleo inició en la Universidad del Estado de Ohio, un trabajo de investigación que llevó el nombre de "Hydrocarbon Research Project". Sus objetivos fueron la preparación de hidrocarburos de un elevado grado de pureza y las medidas de sus características de golpeo en motores sometidos a muy diversas condiciones de trabajo.

Hasta 1947, este proyecto y su sucesor, el "Research Project 45", del mismo Instituto Americano de Petróleo, habían compilado la más extensa tabla de características de golpeo de los hidrocarburos existentes, y la mayor parte de los datos precisos sobre hidrocarburos en relación con el golpeo está basada en los datos de este proyecto, que abarca más de doscientos compuestos de un alto grado de pureza.

Durante el período de esta última guerra, el Comité Nacional Asesor de Aeronáutica (National Advisory Committee for Aeronautics) realizó un gran trabajo al sintetizar más de cuarenta hidrocarburos puros, con la cooperación del National Bureau of Standards.

Dichos hidrocarburos fueron probados en motores por-

los laboratorios de la N. A. C. A. y gran parte de ellos fueron también probados por la General Motors Corporation y la Ethyl --- Corporation en motores bajo idénticas condiciones de prueba a las empleadas para los compuestos del Instituto Americano de Petró -- leo.

A la fecha se sigue trabajando intensamente sobre este asunto, pues la realidad es que aún no se conoce en toda su -- profundidad la magnitud de este problema.

C A P I T U L O I I .

TEORIAS RELATIVAS AL GOLPEO O DETONACION.

Se conoce con el nombre de detonación al fenómeno que causa el golpeo o "cascabeleo" que muchos automovilistas -- atribuyen al atraso de la chispa o al carbón depositado en los cilindros. Las investigaciones de laboratorio han demostrado -- que este sonido característico vá siempre acompañado de los siguientes fenómenos:

- 1.- Un gran aumento en la velocidad aparente de la flama, cerca del final del recorrido de la misma.
- 2.- Un aumento en la proporción en que se eleva la presión en la última parte de la carga por quemarse, acompañado por un aumento en la presión máxima de esta parte de la carga.
- 3.- Ondas de presión de alta frecuencia en los gases dentro del cilindro, originándose casi al terminar el proceso de combustión.
- 4.- Un cambio notable en la radiación de la flama, casi al final del proceso de combustión.

Las ondas de presión durante el golpeo, aún cuando éste sea moderado, son tan intensas que hacen que las paredes -- del cilindro vibren, causando el sonido característico de cascabeleo. El tono de este sonido es determinado por las frecuencias naturales de las ondas sonoras en los gases del cilindro y no por las características de las paredes de éste. La disminución rápida del tono causada por el descenso de la temperatura en el contenido del cilindro, debido a la disminución de la presión, hace que este sonido sea fácil de identificar. En los -- automóviles este ruido en sí es molesto. Una detonación fuerte

mantenida por largo tiempo puede tener un efecto destructivo, especialmente en el pistón y en las válvulas de escape. En la mayor parte de los motores de ignición por chispa, la detonación es el factor que determina la relación de compresión máxima posible para un motor dado.

El estudio experimental de la detonación ha encontrado siempre dificultades técnicas muy serias debido a la extrema rapidez con que se efectúa y por ocurrir en una cámara cerrada a alta temperatura y presión. Hasta hace poco tiempo había tan pocos datos experimentales que fueron propuestas muy diversas teorías. Sin embargo, trabajos más recientes indican que los detalles químicos del proceso son complejos pero que invariablemente la detonación es acompañada por una reacción considerablemente rápida en la última porción de la carga a quemarse.

Se ha aceptado, de un modo general, que la rapidez de la inflamación durante la detonación es demasiado grande para que dependa de la amplitud de un solo frente de flama. Al presente, la explicación física más satisfactoria es que la detonación se debe a la ignición por compresión, o "autoignición" de la última porción de la carga por quemarse. Esta explicación, que confirma la figura # 1, muestra el desarrollo de la flama - en seis explosiones en las cuales se produce detonación. En cada caso es evidente el desarrollo de un núcleo de flama delante del frente de flama, en el momento en que ésta ha atravesado de dos tercios a tres cuartos de la longitud de la cámara. Nótese que después de que aparece la flama de detonación, la siguiente fotografía muestra una inflamación completa, o casi completa, lo

Angulo de rotación del cigueñal.

-26°

-02°

+22°

+48°

+70°

+92°

EXPLOSION A



B



C



D



E



F



Fig. 1.- Seis series de fotografías de la flama en un cilindro con cabeza²² de cristal, mostrando la detonación. El punto donde primero aparece la flama de detonación está indicado con una X en cada serie.



QUIMICA

que indica la rapidez con que se quema esta porción de la carga. En las series "A", "B" y "C", el núcleo de la flama de detona -- ción parece estar bien separado del frente de flama, mientras -- que en "E" y en "F" aparece como una excrescencia del frente de -- flama. Tales vaciaciones parecen ser características del proceso, existiendo una considerable variación en la intensidad del -- sonido de un ciclo a otro.

Ricardo y Woodbury, Lewis y Canby, fueron de los primeros que sugirieron la teoría de la ignición por compresión -- para explicar la detonación, que no fué aceptada sino hasta fecha reciente en virtud de que dicha teoría no podía explicar por qué los combustibles no golpean en orden inverso de sus temperaturas de ignición por compresión. La explicación siguiente muestra que en realidad no existe contradicción. Tizard y Pye, y -- otros, demostraron que las mezclas de combustible aire no tienen temperaturas de ignición fijas pero que para cada mezcla de combustible aire hay una relación determinada entre dicha temperatura y el tiempo, como lo muestra la figura # 2. La posición y forma de la curva varían enormemente con la composición química del combustible, y en menor grado con la relación combustible -- aire, con la presión, y con el aparato y técnica usados en la -- determinación.

En todos los casos la relación está en la dirección -- mostrada en la figura # 2, esto es, el "retardo" o "demora" disminuye al aumentar la temperatura.

Los registros de presión de los experimentos de -- Tizard y Pye, (Fig. 3), muestran que durante el período de retardo hay disminución de presión en la cámara, indicando que ocurre un cierto enfriamiento. El hecho de que la mezcla se quema después de este enfriamiento lo atribuyen a la presencia de un gra-

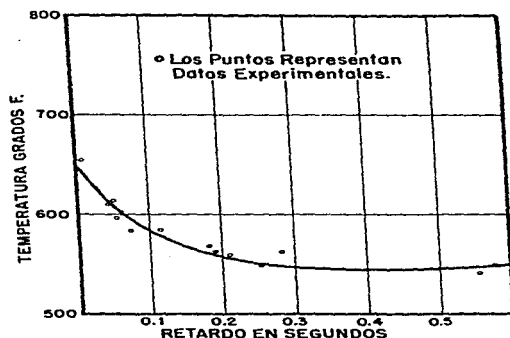


Fig. 2-Retardo de la Ignición vs. Temperatura de Compresión para una Mezcla de Heptano y Aire.

Fig. 3-Curva Presión-Tiempo Según la Máquina de Compresión de Ricardo.



QUIMICA

diente de temperatura del centro de la cámara a la pared de la misma, y se ha asentado que la temperatura de la porción central de la carga debe aumentar progresivamente antes de que ocurra la ignición. Esta conclusión es innecesaria pues la presencia de un retardo en el tiempo indica razonablemente que la ignición no tendrá lugar a menos que la temperatura sea elevada arriba de cierto punto y mantenida ahí durante un tiempo definido. La ignición se efectuaría a una temperatura aparentemente más baja si no existiera el factor enfriamiento. En una mezcla inmóvil se han registrado retardos de tiempo hasta de tres cuartos de segundo. Compárese este retardo con el tiempo de combustión en un motor a mil revoluciones por minuto, donde normalmente es menor de .01 de segundo. Este retardo de tiempo puede explicarse por la teoría de las reacciones en cadena, además de estar demostrado experimentalmente.

La detonación en un motor se vuelve más severa a medida que la velocidad es reducida aunque la eficiencia volumétrica se mantenga constante y el avance de la chispa sea ajustado para obtener la mayor potencia (con un combustible no detonante) en cada caso. Se ha visto que bajo estas condiciones la relación de la trayectoria de la flama es casi proporcional a las R. p. m. y que el único cambio considerable en el ciclo es en el tiempo de quemado. Se sabe perfectamente que un motor equipado con dos bujías diametralmente opuestas detonará más cuando solamente trabaje una de las bujías, aunque la presión y temperatura máximas tardan más en obtenerse, siendo en consecuencia más bajas. La turbulencia acelera el recorrido de la flama y aparentemente tiende a suprimir la detonación. Estos hechos nos llevan a la conclusión de que en el proceso de deto-

nación debe haber un efecto de tiempo. Como confirmación posterior de esta conclusión, debemos recordar que algunos combustibles con temperaturas de ignición bajas pueden trabajar en motores de alta velocidad sin detonar. Por ejemplo: un motor puede ser operado con heptano normal sin detonación a una relación de compresión de 3.75 . Un cálculo simple, haciendo la debida deducción de los productos de combustión en el ciclo anterior, revelarán el hecho sorprendente de que la temperatura de compresión excede a la temperatura de autoignición encontrada por Tizard y Pye para el heptano normal (550°F). Aun aceptando la presencia de un retardo de tiempo muy corto, la explicación es simple: aunque la compresión y la combustión subsecuente de la primera parte de la carga aumenten la temperatura de la última porción de la carga por quemarse, mucho más arriba de la temperatura más baja para autoignición, no hay tiempo suficiente para que la última parte de la carga complete los preliminares físicos y químicos necesarios para la autoignición; antes de que pase el frente de flama a través de ella, y entonces es quemada del modo normal.

Nótese que la temperatura importante para determinar si una mezcla dada detonará o nó, es la más alta temperatura alcanzada por la última parte de la carga antes de su combustión. Si ésta es más alta que la temperatura mínima para autoignición, y si la flama normal no pasa a través de ella demasiado pronto, la mezcla detonará. Como se sabe que la temperatura de ignición de una mezcla dada depende de muchos factores además de la composición del combustible, es evidente que las temperaturas de ignición determinadas en una bomba experimental pueden indicar que un combustible "a" tiene una tempera-

tura de autoignición mayor que un combustible "b", mientras que bajo diferentes condiciones de presión, temperatura o tiempo en un motor, puede ocurrir lo contrario y el combustible "a" detonará más fácilmente. Esta parece ser una explicación completa y adecuada de la aparente contradicción entre las "temperaturas de autoignición" que aparecen en lo que hay escrito sobre este asunto y las tendencias a golpear de determinados combustibles.

La combustión de la última parte de la carga durante la detonación es extremadamente rápida. Por razón de la inercia del gas mismo no hay tiempo suficiente para la completa nivelación de la presión y en estas circunstancias la combustión se aproxima a la condición de volumen constante. Esta tendencia da como resultado una alta presión local en la última parte de la carga por quemarse, y excita vibraciones resonantes dentro del cilindro, a las cuales ya se ha hecho mención.

EFECTOS DE LAS CONDICIONES DE OPERACION SOBRE LA DETONACION.

De acuerdo con la figura 2, es evidente que cualquier cambio en las condiciones de operación que tienda a disminuir la temperatura de la última porción de la carga por quemarse, reducirá la tendencia a detonar. De la discusión del factor tiempo se deduce que un aumento en la rapidez del recorrido de la flama reducirá la tendencia a detonar.

Se ha encontrado que existe una serie de cambios en las condiciones de operación que reducen la tendencia a detonar, y la explicación de este hecho se basa principalmente en que estos cambios tienden a reducir la temperatura en la última parte de la carga por quemarse. Dichos cambios son los siguientes:

- 1.- Disminución de la temperatura de la chaqueta -

de enfriamiento.

2.- Disminución de la temperatura de admisión de la mezcla carburante.

3.- Reducción de la temperatura de la flama, por medio del uso de mezclas anormalmente pobres o anormalmente ricas (Fig. 4) o por dilución con gases del escape enfriados. Un cambio en la relación combustible-aire puede tener también efecto en la temperatura de autoignición.

Debe notarse que los conceptos 2 y 3 también aumentan el tiempo requerido para la combustión normal y pueden asimismo alterar las características de temperatura de ignición de la mezcla. Pruebas efectuadas en motores muestran, sin embargo, --- que el factor predominante es el efecto sobre la temperatura de la última parte de la carga.

Los siguientes factores reducen la tendencia a detonar, disminuyendo tanto la temperatura como la presión en la última parte de la carga por quemarse.

4.- Reducción en la relación de compresión (Fig.5).

5.- Cambio del tiempo de avance de la chispa de modo que la última parte de la carga es quemada lejos del punto --- muerto superior del pistón (Fig. 6).

La aceleración de un motor siempre reduce la tendencia a detonar a pesar de la disminución de la velocidad de la flama. El aumento de la altitud tiene un efecto similar. En ambos casos la reducción en la detonación parece ser debida principalmente a la presión reducida de la última parte de la carga por quemarse.

Otro factor en ambos casos es que la reducida cantidad de calor transferida a las paredes del cilindro y a las válv



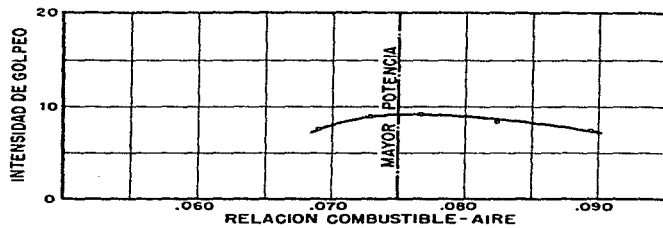
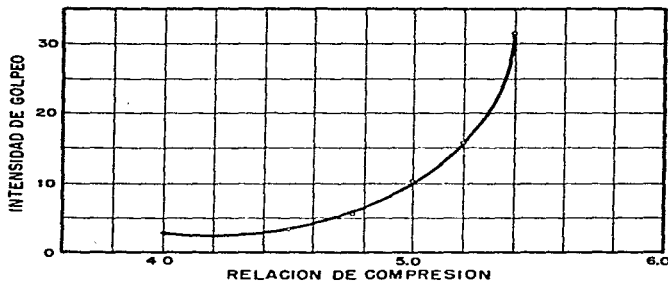


Fig.4-Efecto de la Relación Combustible-Aire Sobre la Detonación.



QUIMICA

Fig.5-Efecto de la Relación de Compresión Sobre la Detonación



vulas, reduce la temperatura de las superficies interiores de la cámara de combustión, lo cual ayuda a disminuir la detonación.

Los siguientes cambios en las condiciones de operación, que se ha descubierto disminuyen la tendencia a detonar, probablemente actúan disminuyendo el tiempo requerido para la combustión normal.

6.- Aumento en las r. p. m. (Fig. 7.)

7.- Aumento en la turbulencia.

8.- Acortamiento del recorrido de la flama (ignición múltiple).

El diseño de la cámara de combustión puede ser controlado para alterar la temperatura de la carga y el tiempo de combustión y, por lo tanto, la tendencia a detonar. La distancia entre el punto de ignición y la parte más lejana de la cámara de combustión parece ser un factor muy importante. Mientras más larga sea esta distancia, más largo será el tiempo requerido para quemar normalmente una fracción dada de la carga, y mayor será el tiempo disponible para la ignición por compresión de la última parte de la carga. Así, los motores grandes tienen una mayor tendencia a detonar que los motores pequeños de diseños similares.

Se ha descubierto recientemente que una "bolsa" en la cabeza del cilindro en el punto donde generalmente ocurre la detonación puede reducir grandemente la tendencia a detonar. Si siguiendo esta indicación puede ser posible diseñar cámaras de combustión de grandes cualidades antidetonantes.

INFLUENCIA DE LA CONSTITUCION QUIMICA DEL COMBUSTIBLE EN LA DETONACION.

Los estudios comparativos que se han hecho con un -

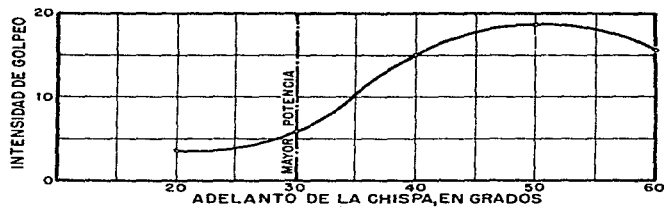
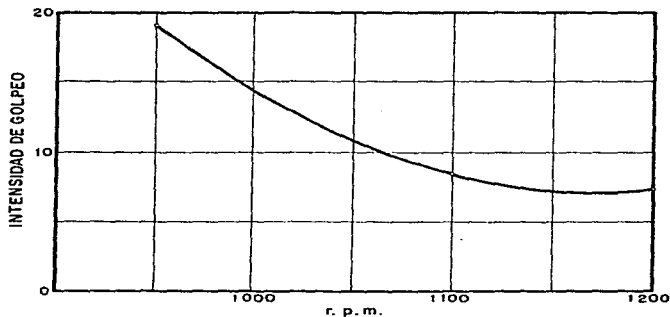


Fig. 6 - Efecto del Tiempo de la Chispa Sobre la Detonacion.



Fig. 7 - Efecto de las r.p.m. Sobre la Detonación. - Eficiencia Volumetrica Constante.



número muy grande de hidrocarburos para determinar su tendencia a detonar, han dado los resultados siguientes:

1.- Las parafinas normales muestran una tendencia mucho más fuerte a golpear que las iso-parafinas; y la tendencia a golpear de las iso-parafinas es menor mientras más condensada es su estructura.

2.- La tendencia al golpeo aumenta al aumentar la longitud de la cadena molecular.

3.- Lo mismo ocurre con las olefinas. Estas usualmente tienen menos tendencia a golpear que las parafinas correspondientes, con excepción del acetileno, el etileno y el propileno. Con respecto a la posición de la doble ligadura, mientras -- más cerca se halle ésta del centro de la molécula, será menor la tendencia del compuesto a golpear.

4.- Los aromáticos generalmente tienen pequeña tendencia a golpear, distinguiéndose el benceno particularmente. La adición de cadenas laterales aumenta la tendencia al golpeo con -- forme aumenta la longitud de la cadena y mientras menos condensado sea el grupo sustituyente.

5.- Los hidroaromáticos muestran tendencias al golpeo similares a las de las parafinas normales.

El interés en la estructura y síntesis de los hidrocarburos parafínicos recibió un gran impulso a partir del descubrimiento de que las características de golpeo de la gasolina son función de la estructura de los hidrocarburos contenidos en ella. Esto condujo a la síntesis y examen de muchos hidrocarburos individuales, gran parte de los cuales no habían sido preparados antes y en caso de serlo, sólo en estado impuro.

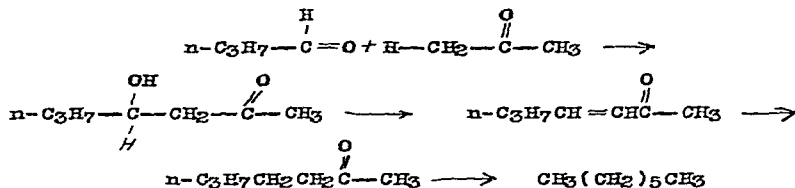
Como primer resultado de este trabajo se obtuvo el-

descubrimiento de que el heptano normal, hidrocarburo parafínico de cadena lineal, tiene una gran tendencia a golpear, mientras -- que un hidrocarburo de cadena arborescente, como el trimetil -- 2.2.4.pentano (llamado "iso-octano") no golpea sino bajo condicio- nes muy severas en un motor. La diferencia tan grande que pre- sentan estos dos hidrocarburos en su modo de comportarse en la - combustión fué utilizada como patrón para medir el comportamien- to de las gasolinias, tal como lo veremos en el capítulo siguien- te.

En 1929, Edgar, Calingaert y Marker hicieron un es- tudio detenido de la relación entre la estructura y las caracte- rísticas de los combustibles. Estos señores obtuvieron, en esta- do puro, todos los heptanos isómeros posibles, que son nueve:

Heptano normal; metil 2. hexano; metil 3. hexano; - etil 3.pentano; dimetil 2.2.pentano; dimetil 3.3.pentano; dime- til 2.3.pentano; dimetil 2.4.pentano, y trimetil 2.2.3.butano.

El más accesible de estos hidrocarburos es el hep- tano normal que puede ser obtenido por purificación del aceite - extraído de la resina del pino Jeffrey, o bien sintéticamente - condensando el n-butiraldehido con acetona.



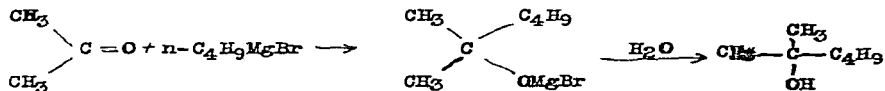
Seis de estos heptanos isómeros fueron preparados según los pasos siguientes:

1o.- Compuesto con el grupo carbonilo + R Mg X → alcohol terciario.

22.- Deshidratación del alcohol \longrightarrow mezcla de olefinas.

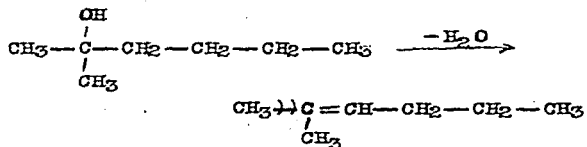
30.- Reducción de las olefinas \longrightarrow heptano.

El metil 2.hexano, por ejemplo, puede ser preparado por el procedimiento detallado arriba con algunas variaciones. La reacción de la acetona con el bromuro de n-butil magnesio produce n-butildimetilcarbinol.

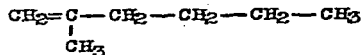


El carbinol obtenido puede formarse también por la acción de un exceso de bromuro de metilmagnesio sobre el valerato de etilo, o bien haciendo reaccionar el cloruro de metilmagnesio con el metil n-butiloetona.

La deshidratación del carbinol por medio del yodo, a reflujo, dá principalmente el metil 2.hexano 2. junto una pequeña cantidad de metil 2.hexano 1.



y



La reducción catalítica de esta mezcla de hidrocarburos olefínicos conduce al metil 2.hexano solamente.

Por variaciones adecuadas del procedimiento general han podido prepararse el resto de los heptanos isómeros.

El examen de las características de los heptanos isómeros, desde el punto de vista de su comportamiento como combusti -

bles, muestra que el heptano normal es el más pobre. En general, en un grupo de isómeros las moléculas con cadenas rectas más largas mostrarán la mayor tendencia a golpear, y las moléculas más compactas, con mayor número de arborescencias, tendrán la menor tendencia.

Los datos de la tabla número 1 ilustran esta conclusión tan importante.

T A B L A # 1

Indice de octano de los heptanos isómeros.

Estructura.	Nombre.	Indice de octano.
C-C-C-C-C-C-C	Heptano normal	0
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	Metil 2.hexano	50
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	Metil 3.hexano	65
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	Etil 3.pentano	65
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	Dimetil 2.2.pentano	85
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	Dimetil 3.3.pentano	90
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	Dimetil 2.3.pentano	90
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	Dimetil 2.4.pentano	80

La demostración del hecho de que las moléculas compactas fuertemente ramificadas constituyen los mejores combustibles he ejercido una poderosa influencia en el desarrollo de nuevas gasolinas en la industria del petróleo. Antiguamente la industria se ocupaba principalmente de la producción de mezclas de --

de hidrocarburos que tuvieran una volatilidad apropiada. Dos -- procesos formaban el núcleo de esta producción: la destilación -- del petróleo crudo para producir gasolinas de destilación prima- ria y la desintegración (cracking) de kerosina y gasóleos para -- obtener productos de mayor volatilidad. Hoy la destilación del- petróleo incluye no solamente estos procesos sino también otros- nuevos cuyo objetivo es el producir hidrocarburos de estructuras fuertemente ramificadas. La producción comercial de gasolinas -- con índices de octano de 90-110, ha sido lograda. Estos super -- combustibles han permitido el desarrollo de motores de automó -- vil y de aviación más poderosos.

La producción comercial de supergasolinas fué prece- dida por la síntesis, de laboratorio, de los hidrocarburos para- fínicos individuales, tal como se mencionó anteriormente al ha - blar de los heptanos.

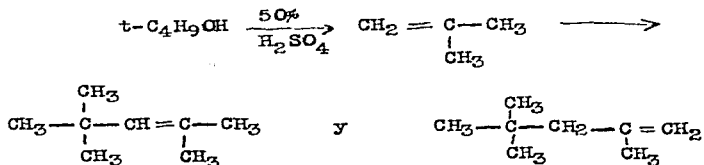
Los dieciocho octanos isómeros son todos conocidos,- habiendo sido preparados muchos de ellos por el método común que comprende el alcohol intermedio, la deshidratación de éste para -- obtener el hidrocarburo olefínico, con la reducción subsecuente -- de éste. Los índices de octano de algunos de estos octanos se -- muestran en la tabla # 2.

T A B L A # 2.

INDICES DE OCTANOS DE ALGUNOS OCTANOS.

Estructura.	Nombre	Índice de octano.
C-C-C-C-C-C-C	Octano normal	-17
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	Dimetil 2.2.hexano	75
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	Trimetil 2.2.4.pentano	100(standard)

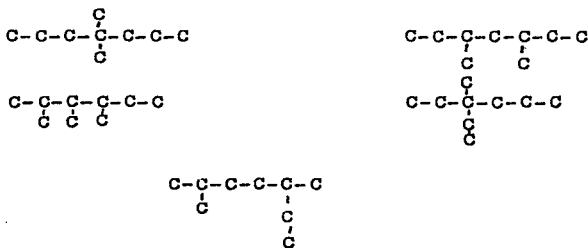
El Trimetil 2.2.4.pentano ha sido preparado por la deshidratación del alcohol butílico terciario a isobutileno, y dimerización de la olefina.



La mezcla de octenos es hidrogenada catalíticamente.

El rápido progreso que se ha hecho en la síntesis de los treinta y cinco nonanos isómeros se muestra por el hecho de que mientras en 1939 se conocían solamente 17 isómeros, en 1942 se conocían 30.

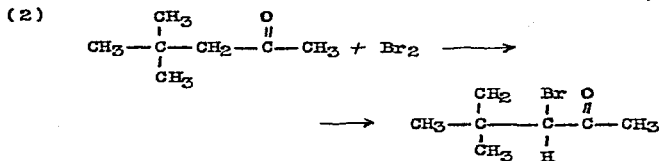
Los esqueletos de los que todavía no han sido preparados son todos fuertemente ramificados y ofrecen la mayor dificultad para su síntesis. Son los siguientes:



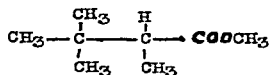
Es posible darse cuenta de la dificultad que existe para sintetizar algunos de los nonanos observando los siguientes pasos que conducen a pequeños rendimientos de tetrametil 2.2.3.4. pentano. El trimetil 2.4.4.pentano 1. aislado del di-isobutileno es cuidadosamente oxidado a la cetona correspondiente.



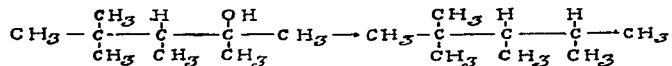
La bromación controlada de esta cetona permite - introducir un átomo de bromo en el carbón α alquilado.



El tratamiento de la bromocetona con metilato de sodio y el subsecuente reacomodo del éster metílico del ácido - metil ter-butil acético.



La metilación de este éster con bromuro de metil- magnesio nos da el tetrametil 2.3.4.4. pentanol 2., el cual, por- deshidratación e hidrogenación, produce el tetrametil 2.2.3.4. - pentano:

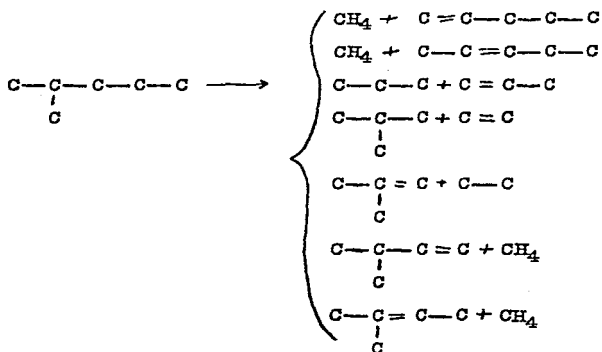


Los métodos que ha reseñado anteriormente son- de laboratorio. El estudio de las cualidades antidetonantes de- dichos compuestos condujo al desarrollo de procesos comerciales- económicos para su fabricación. Como estos procesos difieren -- necesariamente de los métodos de laboratorio haré un bosquejo -- de ellos.

1.- DESINTEGRACION.

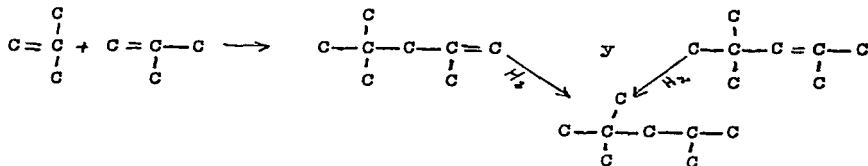
La desintegración de aceites para obtener produco -

tos de alta volatilidad suministra mezclas muy complejas de hidrocarburos parafínicos, cicloparafínicos, olefínicos, diolefinos, acetilénicos y aromáticos. Aún en la desintegración de un hidrocarburo parafínico sencillo como el metil 2.pentano, se forma un considerable número de productos, aún considerando solamente los hidrocarburos parafínicos y olefínicos posibles.

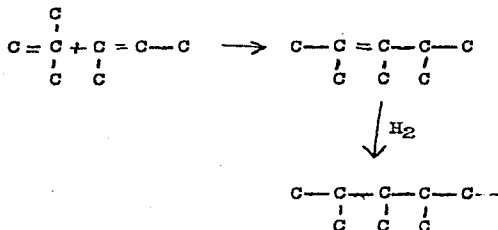


2.- POLIMERIZACION.

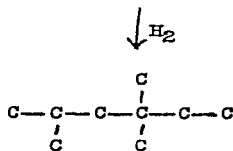
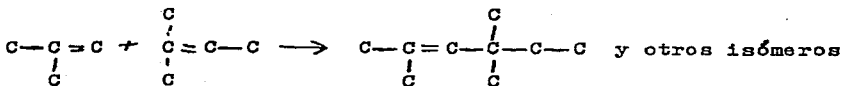
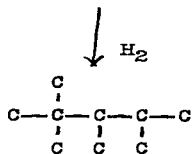
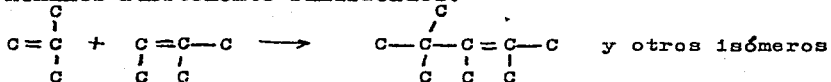
El proceso de desintegración produce olefinas de gran valor que pueden ser polimerizadas catalítica o térmicamente para obtener una variedad de productos altamente ramificados. Por ejemplo: la dimerización del iso-butileno produce octenos isómeros, los cuales al ser reducidos forman el trimetil 2.2.4.pentano, el combustible de 100 de índice de octano.



La polimerización del butileno y del iso-butileno también produce un combustible de alto valor.



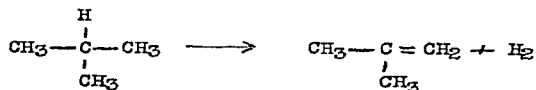
La polimerización del iso-butileno con un amileno produce nonanos fuertemente ramificados.



Estas reacciones ilustran los procesos de polimerización típicos que se llevan a cabo en las unidades comerciales. La llamada gasolina polimerizada es en la actualidad producida en gran escala por diferentes métodos todos los cuales se basan en las reacciones mencionadas arriba.

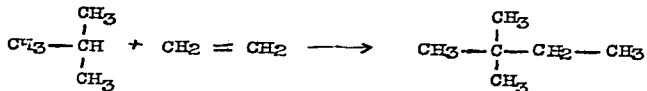
3.- DESHIDROGENACION.

La producción en gran escala de gasolinas polimerizadas ha creado tal necesidad de iso-butileno que ha sido necesario estudiar métodos que, así como la desintegración de aceites ^{pesados,} produzcan esta olefina de tanto valor. La deshidrogenación catalítica del iso-butano es un proceso desarrollado recientemente.



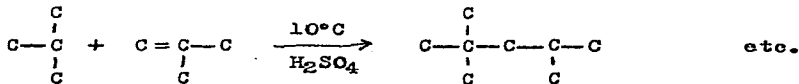
4.- ALQUILACION.

La alquilación de hidrocarburos aromáticos con una olefina como el etileno, es una reacción bien conocida. Recientemente esta reacción ha sido extendida hasta incluir la alquilación, por medio de una olefina, de hidrocarburos cicloparafínicos y parafínicos. Por ejemplo: la etilación del iso-butano con etileno a 500°C y 4000 libras de presión produce dimetil 2.2. butano (llamado neohexano) que tiene un índice de octano de 94:



También la butilación del iso-butano con iso-butileno en presencia de ácido sulfúrico como catalizador, dá una mezcla -

de octanos en la cual predomina el trimetil 2.2.4.pentano.

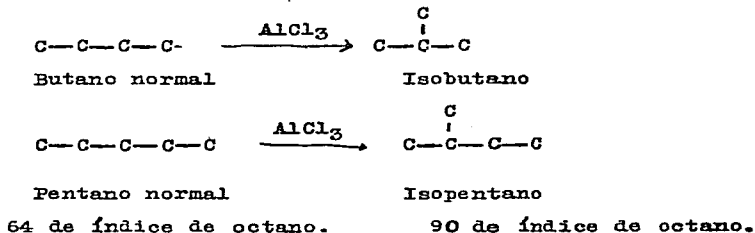


91 -95 de índice de octano.

El proceso de alquilación comparado con los de polimerización posee la importante ventaja de obtener un hidrocarburo saturado directamente en lugar de una olefina que debe ser hidrogenada en un paso adicional.

5.- ISOMERIZACION.

El estudio de la acción del cloruro de aluminio y -- otros catalizadores del tipo Friedel-Crafts sobre los hidrocarburos parafínicos ha demostrado que los hidrocarburos normales pueden ser transformados en los isómeros de cadena ramificada.

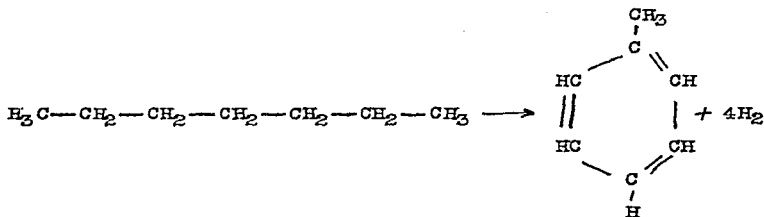


En realidad estas reacciones son reversibles y se forma una mezcla de equilibrio entre los cuerpos reaccionantes y el producto, a menos que el producto sea continuamente removido. La mezcla de equilibrio butano normal-isobutano contiene 33.5% -

del hidrocarburo normal y 66.5% del isómero de cadena arborescente, a 150°C.

6.- HYDROFORMING (El nombre de este proceso no tiene traducción al español).

Este proceso produce hidrocarburos aromáticos.- Bajo condiciones adecuadas de catalizador, temperatura y presión, los hidrocarburos parafínicos sufren una deshidrogenación y ciclización para formar hidrocarburos aromáticos. Por ejemplo: -- el heptano normal es transformado en tolueno.



Si una mezcla de hidrocarburos es sometida a -- este proceso se obtiene una mezcla de hidrocarburos aromáticos.- Desgraciadamente estos cambios van acompañados de una desintegración y coquización del catalizador y los rendimientos de hidrocarburos aromáticos son bajos. Esta profunda desintegración, que es el resultado en parte de la deshidrogenación completa, puede evitarse mezclando hidrógeno con los hidrocarburos reaccionantes. Como se desprende hidrógeno en la reacción, el efecto producido al añadir más hidrógeno es retardar hasta cierto grado las reacciones de deshidrogenación. Regulando la cantidad y presión del hidrógeno añadido puede controlarse la desintegración sin evitar el progreso de la reacción para producir aromáticos.

ESTUDIOS SOBRE LA COMBUSTIÓN DE HIDROCARBUROS.

Desde hace varios años, diferentes investigadores se han dedicado a estudiar la cinética de la combustión de hidrocarburos. No se ha llegado a conclusiones definitivas sobre este asunto. Sin embargo, existen muchos puntos de interés que han podido comprobarse experimentalmente y que están íntimamente ligados con el comportamiento de los combustibles en los motores, por lo cual haré mención de los hechos observados al presente.

Los puntos más importantes de la cinética de la combustión de los hidrocarburos que deben subrayarse aquí son:

1.- Que el principio de la autoignición de los hidrocarburos parafínicos es precedido por la acumulación de aldehído hasta cierta concentración crítica que requiere tiempo para lograrse, y es necesario aumentar la velocidad de producción de portadores de cadena OH más allá de su velocidad de destrucción.

2.- Que la tendencia a reaccionar a temperatura baja es debida a la aparición de una reacción arborescente intensa que implica la producción de aldehído; y,

3.- Que la explosión a temperatura alta es debida a la aparición de muchas cadenas largas (que implican aldehído en parte) con posible superposición de una reacción arborescente.

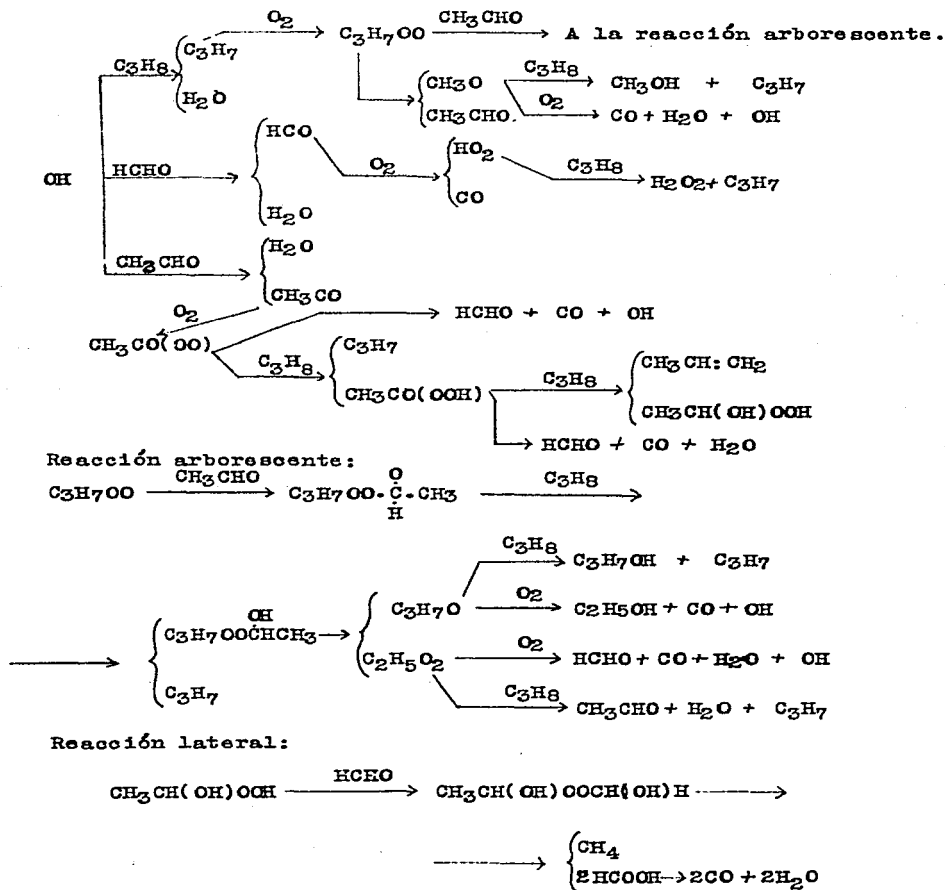
Algunos productos han sido aislados en estudios de oxidación lenta de los hidrocarburos parafínicos superiores, los cuales, aunque interesantes desde el punto de vista química, no participan según todas las probabilidades en el mecanismo de las reacciones de cadena sino que deben su origen a reacciones secundarias o laterales en las cuales se forman peróxidos de dioxidialquilo; estos compuestos han sido encontrados en investigación

nes que se extienden desde el pentano hasta el decano. Pueden encontrarse también presentes entre los productos de oxidación del propano, no habiendo pruebas de lo contrario, y dan diferentes productos por descomposición posterior. Ubbelohde, investigando la constitución de las parafinas normales del pentano en adelante, encontró varios compuestos cíclicos oxigenados.

Los resultados de Harris y Egerton, y Pease y Munro, en experimentos de carácter estacionario y de flujo con propano, pueden describirse por medio del siguiente esquema que muestra otros hechos no restringidos al propano. Por supuesto que este esquema no significa que las reacciones que en él aparecen se hallen definitivamente establecidas, pero vá de acuerdo con la teoría de formación de peróxidos que hasta el presente es la más aceptada como explicación del mecanismo de las reacciones que se producen en los fenómenos de combustión.

En el esquema citado se muestran los productos de las reacciones identificadas (no radicales) con excepción del bióxido de carbono y del hidrógeno que aparecen en pequeñas cantidades y que posiblemente deben su origen a algún tipo de descomposición del peróxido.

ESQUEMA TENTATIVO DE LAS REACCIONES ENCADENADAS ENTRE PROPANO Y OXIGENO.



INVESTIGACIONES ESPECTROSCOPICAS DE LA COMBUSTION EN EL MOTOR.

La observación de los espectros de absorción y emisión durante la combustión en el motor muestra una completa armonía de aquéllos con la descripción de la oxidación de hidrocarburos delineada anteriormente. En las investigaciones de Rassweiler y Withrow se obtuvieron espectros de absorción pasando luz de un manantial continuo a través de dos ventanas de cuarzo colocadas en lados opuestos de la cámara de combustión y al final de ésta, donde se observa el golpeo. Por las fotografías fué posible identificar las bandas de absorción de formaldehído. Este siempre es hallado en la carga no inflamada que está a punto de golpear. (Han sido encontrados aldehídos, y principalmente formaldehído, en muestras tomadas del gas final).

Al aumentar el golpeo aumenta la intensidad de las bandas de absorción de formaldehído, no importando si el golpeo es producido por un cambio de composición de la mezcla (especialmente empobreciendo una mezcla sobre enriquecida), adelantando la chispa, o por precalentamiento de la mezcla. Los estudios cinéticos ya indican que el formaldehído en sí no determina el golpeo pero que es un intermediario importante en la reacción arborescente. En vista de los intervalos tan cortos que existen en las condiciones de operación del motor, no es de esperarse que la aparición del formaldehído en cantidades determinables en el gas final coincida con la terminación del retardo de la ignición. En consecuencia, es claro que el formaldehído es hallado frecuentemente bajo

condiciones de no golpeo. Aún la adición de aldehído no produce necesariamente el golpeo ya que éste depende del tiempo apropiable para desarrollar las reacciones arborescentes o para acumular portadores de cadena OH. Sin embargo, según lo previsto, el golpeo nunca ocurre si no se halla el formaldehído presente. Si la velocidad de la flama se reduce lo suficiente, reduciendo apropiadamente la velocidad del motor, permitiendo así mayor tiempo para la formación del aldehído y acumulación de portadores de cadena, debe esperarse invariablemente que el golpeo siga al hallazgo de formaldehído en la absorción; en realidad, ésto es lo que sucede.

Existen otros hechos de interés. Si el golpeo es causado por la adición de un compuesto que lo produzca, como el isopropilnitrilo, se encuentra una fuerte absorción de formaldehído; si el golpeo es disminuído por la adición de anilina, la concentración de formaldehído disminuye; y si el golpeo es reducido por la adición de plomo tetraetil siempre se puede encontrar formaldehído.

Rassweiler y Withrow encontraron también que cuando el golpeo se elimina por la adición de tetraetil-plomo, pueden observarse espectros de absorción de Pb, no de PbO, en el gas no quemado. Es muy posible que la química de la supresión del golpeo comprenda la reducción del PbO a Pb, en armonía con la teoría propuesta de oxidación-reducción del plomo para explicar la acción antidetonante del tetraetil plomo. Es bien sabido que este compuesto no es efectivo en sí sino hasta que se ha descompuesto. El mecanismo químico real del tetraetil plomo es todavía oscuro. Se sustentó desde un principio la teoría de que los agentes antidetonantes destruían los peróxidos.-

Esta explicación es plausible ya que el plomo podría reducir -- los peróxidos formando Pb, haciendo así a la acción del tetraetil-plomo responsable de la inhibición de la ramificación de -- cadenas. Estos explicaría la eficacia del tetraetil-plomo en -- pequeñas cantidades.

También se encuentra una diferencia característi -- ca entre el espectro de emisión de la carga inflamada, que produce golpeo y el de la carga inflamada en forma normal. En las flamas normales de hidrocarburos aparecen las bandas de radicales C - C, CH y OH. Cuando ocurre el golpeo, el espectro de la parte de la carga que golpea muestra las bandas de C - C, -- y CH, pero débilmente. Si el golpeo es eliminado por la adi -- ción de tetraetil-plomo estas bandas son emitidas de nuevo con intensidad normal. Evidentemente en la combustión normal ocurren reacciones de desintegración (cracking) en el frente de -- flama, que originan radicales excitados C-C y CH, mientras que en la combustión con golpeo las reacciones que se efectúan antes de la llegada de la flama, ~~que~~ han progresado considerablemente y terminan en auto-ignición, no dan origen a las dichas reacciones de desintegración.

PROMOTORES DE GOLPEO Y SU ACCION.

Los experimentos que Ubbelohde y Egerton han hecho con compuestos promotores de golpeo son muy interesantes -- pues arrojan luz sobre la función de estas sustancias apoyando -- así una fase del mecanismo de oxidación de los hidrocarburos. -- Se encontró que pequeñas cantidades de peróxido de dietilo --- $C_2H_5OOC_2H_5$, o de peróxido de hidrógeno y etilo C_2H_5OOH produ --

cen un golpeo violento, que es prácticamente eliminado al añadir tetraetil-plomo. El acetaldehído por sí solo es inefectivo pero con hidropéroxido de acetilo CH_3COOOH o con este compuesto solo, el golpeo es pronunciado. El péroxido del aldehído butírico $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOOH}$ no tiene una acción notable como promotor de golpeo.

Se encontraron en el gas final del motor, justamente antes del golpeo, péroxidos orgánicos que se comportan -- como el péroxido de hidrógeno y etilo, en cantidades similares a las que se requieren de este último compuesto para producir -- golpeo. Estos resultados pueden interpretarse en el sentido de que el péroxido inductor de golpeo es el responsable de la formación de radicales y, en consecuencia, de portadores de cadena por ruptura de la débil ligadura peroxídica. No se ha establecido de un modo definitivo si la formación de péroxido de oxidialquilo, que sufre posteriormente la ruptura, se debe a una reacción de condensación de un radical de péroxido de alquilo con aldehído (ya sea añadido o formado en la reacción de cadena). La diferencia de comportamiento entre el péroxido de acetilo y el péroxido de butiraldehído consiste en que mientras el primero puede dividirse en los radicales CH_3COO y CH , el segundo cambia su arreglo molecular y no forma radicales sino aldehído propiónico, CO , y H_2O . La inefectividad de un aldehído se debe probablemente a su incapacidad para proporcionar radicales en esta forma.

Es sabido que ni las moléculas de aldehído ni las de hidrocarburos reaccionan directamente con moléculas de oxígeno, aún a temperaturas altas, sino que son sus radicales los que entran en reacción. La adición de cantidades excesivas de

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ bajo ciertas condiciones acrecienta el golpeo debido a que al descomponerse se forman grandes concentraciones de radicales etílicos en la carga.

C A P I T U L O I I I .

M E T O D O S P A R A M E D I R L A D E T O N A C I O N .

Con el objeto de poder especificar el valor antide-tonante de un combustible, es necesario medirlo de un modo cuantitativo. Como no existen standards absolutos de medida, se usa un método de comparación con combustibles tipo arbitrariamente escogidos. Después de varios años de investigaciones bajo los auspicios del Cooperative Fuel Research Committee, se adoptaron dos compuestos como combustibles de referencia. Estos son el iso-octano --- (trimetil 2.2.4.pentano), que tiene un valor antidetonante considerablemente mayor que cualquier gasolina, y el heptano normal C_7H_{16} el cual comparado con las gasolinas comerciales es de un valor antidetonante mucho menor. Estos dos combustibles se mezclan en las proporciones deseadas para obtener un valor antidetonante que iguale al del combustible que vá a ser valorado. El porcentaje de --- iso-octano en la mezcla equivalente al combustible a prueba es el índice de octano del combustible.

En esta escala de índices de octano basada en el comportamiento de combustibles en un motor de prueba operado bajo condiciones específicas, al heptano normal se le ha dado un valor arbitrario de 0 y al iso-octano, de 100. Cualquier valor de índice de octano intermedio, por ejemplo 75, significa que el combustible se comporta en el motor de prueba tal como lo haría una mezcla de 25% de heptano normal y 75% de iso-octano. El índice de octano -- es, en otras palabras, el porcentaje de iso-octano en heptano normal que dá un combustible de referencia con la misma tendencia a golpear, en el motor antes mencionado, que el combustible comercial que se valora.

Evidentemente, nunca hubo razón para suponer que no podían encontrarse combustibles con menor tendencia al golpeo que el iso-octano. En la actualidad han sido preparados muchos de éstos y se necesitan algunos medios para extender la escala más allá de 100. Al presente, esta extensión se hace diciendo que el combustible desconocido es equivalente al iso-octano más un volumen experimentalmente determinado de tetraetilplomo por galón. Estas es en realidad una solución ineficaz y quizás pasajera. Sin embargo, hasta que se encuentre otro método de valoración mejor no tiene significado el hablar de índices de octano de 110, 120, etc.

La A. S. T. M. (American Society for Testing Materials) ha publicado los métodos standard para determinar los índices de octano de los combustibles de automóvil y de aviación, así como una descripción completa de los motores que se usan para cada método.

Existen cuatro métodos: dos para gasolinas de automóvil y dos para gasolinas de aviación. Los métodos para gasolinas de automóvil son:

El método MOTOR, con la designación A.S.T.M.D-357, - que establece que el índice de octano de un combustible se determina comparando su tendencia al golpeo con mezclas de combustibles de referencia de índice de octano conocido, a 900 r. p. m., - bajo condiciones standard de operación. Esto se hace variando la relación de compresión al probar la muestra, con el objeto de obtener la intensidad de golpeo standard de acuerdo con una curva - que sirve de guía. Dicha intensidad se mide por medio de un vástago transmisor y un golpímetro (knockmeter). Cuando la lectura del golpímetro obtenida en la muestra está colocada entre dos --- mezclas de referencia que difieren entre sí no más de dos unida -

des de octano, la valoración de la mezcla se calcula por interpolación.

La máquina de prueba consta de un motor de un cilindro de compresión variable, con todos los instrumentos y equipo -- necesarios, montado en una base estacionaria.

Sería demasiado prolijo dar todos los detalles de este aparato ya que se encuentran en cualquier manual de la A. S. T. M. sobre este asunto, pero sí es necesario mencionar que la característica más importante de este método es la velocidad de 900 r.p.m. y el avance de la chispa, que es automáticamente controlado de modo que vá disminuyendo a medida que aumenta la relación de compresión.

El método RESEARCH, con la designación A.S.T. M. -- D-908, que difiere del anterior en que la velocidad del motor es de 600 r. p. m. y en que el avance de la chispa es constante para cualquier relación de compresión y tiene un valor de 13°.

Los métodos para las gasolinas de aviación son:

El método AVIATION, con la designación A.S.T.M.D-614 que determina el índice de octano de un combustible comparando la temperatura media que se obtiene, al probar el combustible problema, de un elemento térmico insertado en la cámara de combustión, -- con las temperaturas medias obtenidas para las mezclas de combustibles de referencia de índices de octano conocidos, a 1200 r.p.m. bajo condiciones standard de operación. Esta comparación se hace variando la relación de compresión al probar la muestra, con el objeto de obtener la temperatura standard del elemento térmico, -- de acuerdo con una línea de temperaturas iguales que sirve de --- guía, y medida por un termopar (en el elemento térmico) y un potenciómetro. Cuando la temperatura del elemento térmico, obteni-

da al probar la muestra, está colocada entre las temperaturas de dos mezclas de referencia que difieren no más de dos unidades de octano bajo el índice de octano 100, y no más que las cantidades prescritas arriba de 100 de octano, la valoración de la muestra se calcula por interpolación.

Las diferencias permitidas para índices de octano-arriba de 100 son las siguientes:

Cantidades en ml. de tetraetilplomo por galón en iso-octano.	Diferencias permitidas, ml.
Hasta 0.6	0.2
De 0.6 a 1.0	0.4
De 1.0 a 2.0	0.5
De 2.0 a 4.0	1.0
De 4.0 a 6.0	2.0

Este método, como ya se dijo, determina las propiedades de golpeo de combustibles para aviación, bajo una relación pobre de combustible-aire, para motores de aviación de ignición por chispa. Por este método se pueden probar combustibles que tengan un índice de octano A. S. T. M. Aviation de 70 como mínimo.

Las características principales del motor usado en este método son las siguientes: velocidad: 1200-r.p.m. Avance de la chispa: constante a 35°.

El método SUPERCHARGE, que tiene la designación A. S. T. M.D-909, determina el índice de octano de un combustible comparando la potencia que desarrolla, limitada por el golpeo, con la de mezclas de combustibles de referencia de índice de octano conocido, a 1800 R.p.m., bajo condiciones standard de operación. Esto se efectúa a una relación de compresión constante, variando la presión del aire de admisión y la velocidad del flujo del combustible, que son las variables independientes de la prueba, y mi-

diendo la presión media efectiva indicada en los puntos necesarios para establecer las curvas de respuesta de la mezcla combustible-aire, para la muestra y los combustibles de referencia.

Cuando la potencia de la muestra queda colocada entre las de dos combustibles de referencia adyacentes, convenientemente elegidos, la valoración de la muestra se calcula por interpolación, en el punto donde el combustible de referencia más bajo da su máxima potencia.

Las características principales del motor para este método, son: velocidad, 1800 rp.m. Relación de compresión: 7.0 a 1. Avance de la chispa: constante a 45°.

Este método que sirve para probar combustibles para ser usados en motores de aviación de ignición por chispa, bajo condiciones de mezcla rica y supercargador, establece la condición de que el índice de octano mínimo para probar sea de 85.

C A P I T U L O I V .

A G E N T E S A N T I D E T O N A N T E S .

De los miles de compuestos que han sido investigados en sus propiedades antidetonantes, el tetraetil-plomo, -- descubierto por Midgley y Boyd en 1922, es el más efectivo. -- El carbonilo de hierro tiene una efectividad de menos de 50% -- comparado con aquél, en proporciones moleculares. Para evitar el depósito de plomo o de óxido de plomo en el motor se añade bromuro de etileno al tetraetil-plomo (lo que constituye el -- llamado "fluido etílico"), siendo expulsado el bromuro de plomo volátil por el escape. Ya ha sido mencionado que el com -- puesto responsable de la supresión del golpeo no es el tetraetil-plomo en sí sino su producto de descomposición, el plomo, -- el cual, junto con su óxido, puede sufrir oxidación y reduc --- ción y así continuamente tomar parte en las reacciones inhibidoras.

El potasio y el talio son capaces de sufrir diferentes etapas de oxidación y serían buenos antidetonantes. Se ha encontrado que el talio tiene cerca de once veces, y el potasio cerca de cuatro veces, el valor antidetonante del tetraetil-plomo, calculados por peso. Todos los compuestos que inhiben la oxidación lenta de los hidrocarburos son más o menos -- efectivos como antidetonantes. En la tabla # 3 se dan los valores antidetonantes de algunos compuestos, dándole un valor -- de 1 a la anilina.

Los compuestos antidetonantes que contienen nitro

geno pertenecen a una clase especial. Su valor antidetonante-varía de diferentes maneras según el tipo de compuesto. (Nótese la metaxilidina=1.4 y la trifenilamina = 0.09). Los más -- efectivos ejercen un efecto apreciable en concentraciones tan bajas como 0.1% y pueden ser considerados como verdaderos compuestos antidetonantes. Su efectividad no es debida a la presencia de nitrógeno, ya que es bien sabido que algunos compuestos de nitrógeno son promotores de golpeo (nitritos, etc.) sino a un tipo especial de unión entre el nitrógeno y el radical orgánico. Los que no tienen radicales aromáticos unidos al nitrógeno son los ~~menos~~ efectivos, mientras que los más efectivos contienen cuando menos una unión de tal tipo y una unión N-H, indicando una relación de la acción antidetonante a la oxidación y reducción del nitrógeno, a lo que estos compuestos son particularmente susceptibles.

T A B L A # 3.

COMPUESTOS ANTIDETONANTES Y PRO-DETONANTES.

Compuesto	Fórmula	(a) Peso <u>pa</u> ra un efec- to dado.	(b)Efectivi- dad molar <u>re</u> lativa.
Anilina.....	$C_6H_5NH_2$	1	1
Benceno.....	C_6H_6	9.8	0.085
Iso-octano (trimetil 2.2.4.pentano).....	C_8H_{18}	9.8	0.085
Tolueno.....	$C_6H_5CH_3$	8.8	0.112
Xileno.....	$C_6H_4(CH_3)_2$	8.0	0.142
Alcohol etílico.....	C_2H_5OH	4.75	0.104
Yoduro de etilo.....	C_2H_5I	1.55	1.09
Seleniuro de dietilo....	$(C_2H_5)_2Se$	0.214	6.9
Seleniuro de difenilo....	$(C_6H_5)_2Se$	0.49	5.2
Telururo de dietilo....	$(C_2H_5)_2Te$	0.075	26.6
Telururo de difenilo....	$(C_6H_5)_2Te$	0.139	22.0
Trifenilfosfina.....	$(C_6H_5)_3P$	3.08	0.91
Trifenilarsina.....	$(C_6H_5)_3As$	2.44	1.35
Trifenilestibina.....	$(C_6H_5)_3Sb$	1.56	2.42
Tetraetil-estaño.....	$(C_2H_5)_4Sn$	0.66	3.8
Tetraetil-plomo.....	$(C_2H_5)_4Pb$	0.0295	118
Tetrafenil-plomo.....	$(C_6H_5)_4Pb$	0.080	69.5
Difenil dietil-plomo....	$(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2Pb$	0.041	110.5
Trifenilbismutina.....	$(C_6H_5)_3Bi$	0.22	21.5
Trietilbismutina.....	$(C_2H_5)_3Bi$	0.135	23.9
Carbonilo de níquel....	$Ni(CO)_4$	0.053	35
Dimetil-cadmio.....	$(CH_3)_2Cd$	1.23	1.25
Tetracloruro de titanio	$TiCl_4$	0.64	3.2
Cumidina.....	$(CH_3)_3C_6H_2NH_2$	0.96	1.51
Difenilamina.....	$(C_6H_5)_2NH$	1.21	1.5
meta-Xilidina.....	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$	0.92	1.4
Monometilanilina.....	$C_6H_5NHCH_3$	0.82	1.4
Toluidina.....	$CH_3C_6H_4NH_2$	0.94	1.22
Amilaminobenceno.....	$C_5H_{11}C_6H_4NH_2$	1.53	1.15
Etilaminobenceno.....	$C_2H_5C_6H_4NH_2$	1.14	1.14
Aminodifenilo.....	$C_6H_5C_6H_4NH_2$	1.6	1.14
Metil-o-toluidina.....	$CH_3C_6H_4NHCH_3$	1.15	1.13
Butilaminobenceno normal	$C_4H_9C_6H_4NH_2$	1.44	1.11
Propilaminobenceno normal	$C_3H_7C_6H_4NH_2$	1.32	1.10
Monocetilanilina.....	$C_6H_5NH C_2H_5$	1.27	1.02
Monopropil-anilina normal	$C_6H_5NHC_3H_7$	1.95	0.75
Etildifenilamina.....	$C_2H_5N(C_6H_5)_2$	3.65	0.58
Monobutilanilina normal	$C_6H_5NHC_4H_9$	3.1	0.52
Dietilamina.....	$(C_2H_5)_2NH$	1.59	0.495
Dipropil-anilina normal.	$C_6H_5N(C_3H_7)_2$	7.15	0.27

T A B L A # 3.
(continuación)

COMPUESTOS ANTIDETONANTES Y PRO-DETONANTES.

Compuesto	Fórmula	(a) Peso pa- ra un efec- to dado.	(b)Efectivi- dad molar re- lativa.
Mono-isoamilanilina.....	$C_6H_5NHC_5H_{11}$	7.1	0.248
Diétilanilina.....	$C_6H_5N(C_2H_5)_2$	6.7	0.24
Dimétilanilina.....	$C_6H_5N(CH_3)_2$	6.2	0.21
Etilamina.....	$C_2H_5NH_2$	2.4	0.20
Triétilamina.....	$(C_2H_5)_3N$	7.95	0.14
Trifenilamina.....	$(C_6H_5)_3N$	30.0	0.09
* Amoniaco.....	NH_3	-2.0	0.09
* Nitrito de isopropilo...	$C_3H_7NO_2$	-0.085	11.5
* Nitratos orgánicos y nitritos en general.			

* Compuestos pro-detonantes.

Como standard de efecto fué tomada la anilina en concentraciones hasta de 3% en volumen en relación al combustible. Todas las medidas se hicieron en un motor standard, con vástago trasmisor, - usando kerosina como combustible. Los valores dados arriba son: (a) Cantidad en gramos requerida para dar un efecto antidetonante equivalente a un gramo de anilina; y, (b) Recíproca del número de moles requeridas para dar un efecto antidetonante equivalente a una mol de anilina.

(Nota: La efectividad relativa de estos compuestos varía con la concentración y las condiciones de operación).

S U S C E P T I B I L I D A D A L P L O M O .

Se sabe por la química orgánica que las moléculas-parafínicas son menos activas que las olefínicas, aunque su --tendencia a golpear en los motores es mayor. Esta contradic--ción aparente puede ser explicada en la siguiente forma: bajo las condiciones de temperatura y presión que existen en el gas final en el motor, las cadenas se multiplican sin control. En las parafinas son iniciadas relativamente pocas cadenas por --reacciones en que tome parte el hidrocarburo original, como --ocurre en las reacciones de desintegración, pero los productos peroxídicos de la reacción encadenada pueden disociarse en radicales capaces de iniciar nuevas cadenas, es decir, se multi--plican principalmente por un proceso de arborescencia de cade--na. En las olefinas las cadenas individuales son poco o nada--ramificadas y relativamente cortas porque las moléculas olefí--nicas destruyen las cadenas, y su número aumenta principalmen--te por la facilidad con que las moléculas olefínicas origina--les se rompen formando portadores de cadena a la temperatura --existente. En otras palabras, las parafinas inician relativa--mente pocas cadenas, pero fuertemente ramificadas (cadenas lar--gas); las olefinas, por el contrario, dan origen a muchas ca--denas cortas. Si la acción de un compuesto antidetonante como el tetraetil-plomo consiste en la destrucción de peróxidos, es obvio que combatirá el golpeo poderosamente cuando el combusti--ble sea una parafina o un nafteno saturado, pero lo hará débil--mente o no lo hará, si el combustible es un compuesto no satu--rado. Este punto de vista está basado en los datos sobre la --susceptibilidad al plomo de los hidrocarburos, éste es, el --

aumento de la relación de compresión crítica (R. C. C.) por la adición de 1 c.c. de tetraetil-plomo por galón. Para las olefinas se encontró que el promedio de aumento relativo de R. C. C. es de 6%; para el acetileno, 4%; y para las parafinas, 11%. Para los naftenos no saturados es de -0.4% (siendo la mayor -- parte de ellos negativos), mientras que para los naftenos saturados es de 6%. El comportamiento de los aromáticos depende de la naturaleza de la cadena lateral unida al anillo bencénico, según lo previsto, ya que afecta el carácter del compuesto. Cuando la cadena lateral es alifática la susceptibilidad al plomo es relativamente grande; mientras que con cadena lateral no saturada la susceptibilidad es pequeña y aún negativa.

Las gráficas A, B, C, D, E y F, muestran los resultados del trabajo experimental efectuado por el suscrito -- en el laboratorio de la Refinería "18 de Marzo". El objeto de este trabajo fué el de conocer las características de susceptibilidad al Pb de los dos tipos de gasolina que se usan en la manufactura de la mexolina de 70 de índice de octano. Estos dos tipos de gasolina son: gasolina de destilación primaria y gasolina obtenida por desintegración. El plan de trabajo desarrollado fué el siguiente:

Se prepararon seis muestras principales:

Muestra A.- Nafta desisopentanzada.
" B.- Gasolina cracking estabilizada.
" C.- 75% A (volumen líquido).
" 25% B " "
" D.- 61% A " "
" 39% B " "

Muestra	E.-	50%	A	(volumen líquido).
		50%	B	" "
"	F.-	25%	A	" "
		75%	B	" "

A las muestras anteriores se les hicieron las siguientes pruebas: índice de octano, método A.S.T.M. D-357; presión de vapor Reid; peso específico a 20/4°C; destilación Engler, y reacción.

Una vez determinadas estas características, se represionaron las muestras con el objeto de elevar su presión de vapor a un valor cercano al de 9 lbs/plg², que fijan como máximo las especificaciones para gasolina de automóviles. Para represionar se usaron cuatro diferentes hidrocarburos que son de los que se dispone en la Refinería para componer la presión de las gasolinas terminadas. Dichos hidrocarburos son: iso-butano, butano normal, iso-pentano y pentano normal, para los que, por comodidad, se usan las abreviaturas iC₄, nC₄, iC₅ y nC₅.

Se ajustó la presión de vapor de las mezclas a 8 lbs/plg² aproximadamente, repitiéndose en las mezclas represionadas las determinaciones efectuadas en las muestras originales, cuyos resultados se consignan en las tablas A, B, C, D, E y F; y se procedió a etilizar cada muestra represionada con tetraetil-plomo (TEL) en concentraciones que varían de 0 a 3.5 c.c. TEL/galón. Posteriormente, se determinó el índice de octano en todas y cada una de las muestras resultantes.

Las gráficas citadas muestran los resultados de las determinaciones efectuadas. Asimismo, muestran los porcentajes necesarios de iC₄, nC₄, iC₅ y nC₅ en volumen líquido para

repressionar a 8 lbs/plg²; y el índice de octano y la presión de vapor de la muestra original sin repressionar.

Las tablas correspondientes a las gráficas muestran los datos de las pruebas de peso específico, presión de vapor, destilación y acidez en las muestras originales y las repressionadas.

La muestra D tiene una composición que equivale a las proporciones que guarda la producción de gasolina de destilación primaria y la de desintegración en la Refinería "18 de Marzo".

Por la inspección de las gráficas A y B inmediatamente se puede observar la diferencia de susceptibilidades al Pb entre la nafta desisopentanizada y la gasolina de desintegración. Por ejemplo: En la gráfica A tenemos:

Nafta desisopentanizada.				
cc.TEL/galón.	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅
0	46	47.3	55.1	50.4
3.5	68.5	69.7	75.8	65.4
Diferencia	22.5	22.4	20.7	15.0

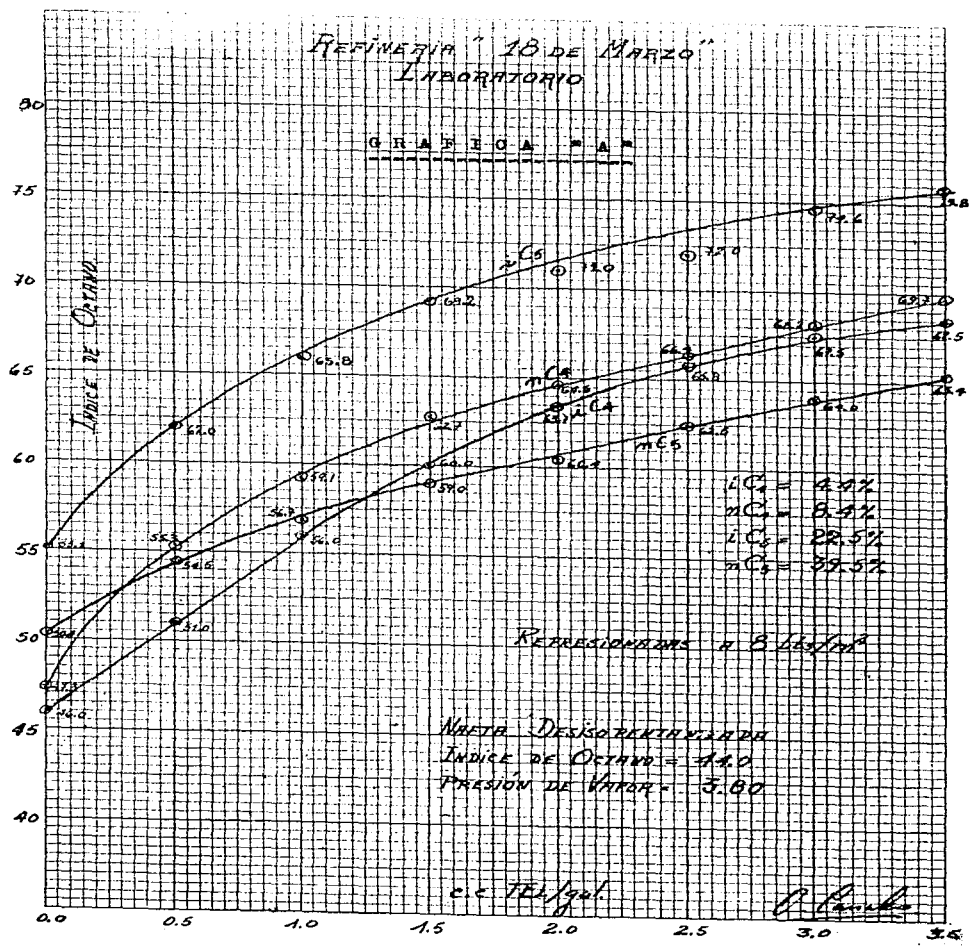
En la gráfica B tenemos:

Gasolina cracking estabilizada.				
cc.TEL/galón	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅
0	63.9	63.7	67.7	62.3
3.5	74.9	74.4	78.5	73.0
Diferencia	11.0	10.7	10.8	10.7

Vemos pues que los valores obtenidos concuerdan con todo lo que anteriormente se ha dicho respecto a la susceptibi

REFINERIA "18 DE MARZO"
LABORATORIO

GRAFICA "A"

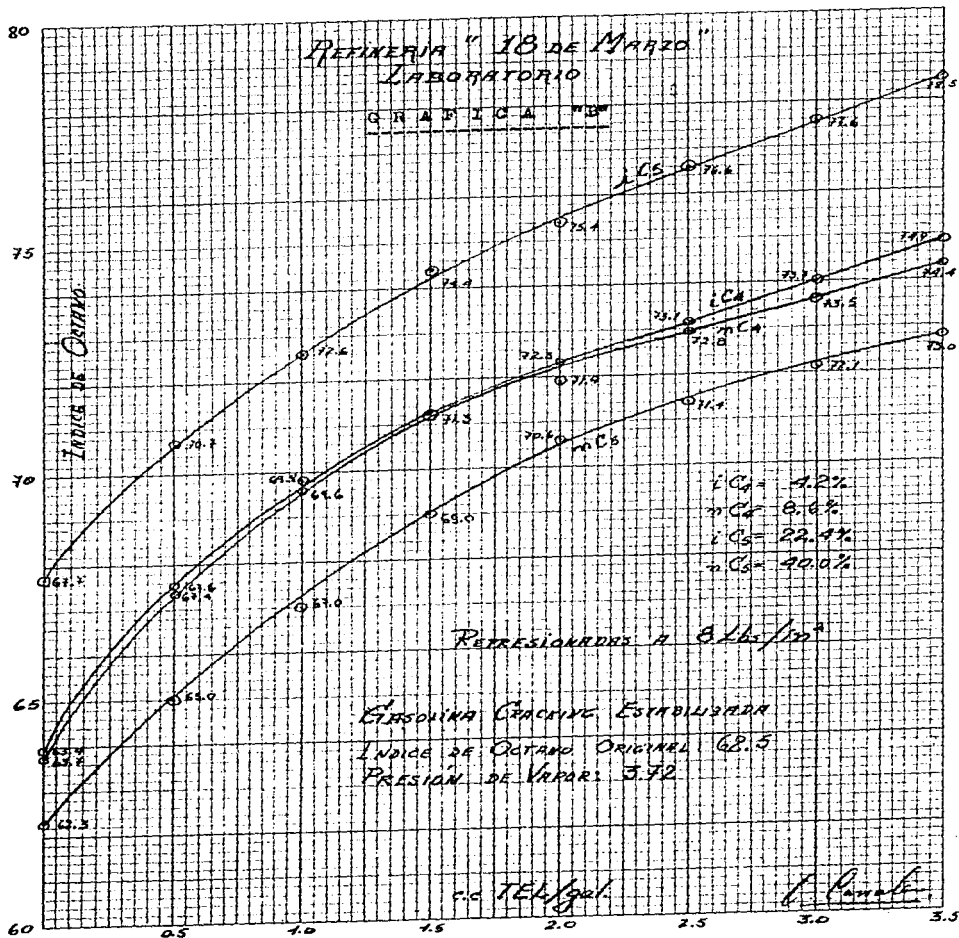




F A B L A "A"

	LACTA DESISOPENTANIZADA				SIN
	REPRESSIONADA CON %				REPRESSIONADA
	0.711	0.715	0.680	0.700	
Peso Específico	0.711	0.715	0.680	0.700	0.716
E.V.R.	0.28	0.285	0.32	0.30	0.284
DESTILACION					
T.I. DE EBULLICIÓN	31.0	33.5	32.5	31.0	41.0
T.F. "	191.0	189.0	185.0	188.0	189.0
10%	33.5	37.5	41.5	33.5	60.0
20%	67.0	72.5	79.0	67.0	116.5
30%	99.0	107.0	118.0	99.0	174.0
40%	130.5	140.0	153.5	130.5	232.5
50%	162.0	173.5	189.0	162.0	291.0
60%	193.5	207.0	225.0	193.5	349.5
70%	225.0	241.5	264.0	225.0	408.0
80%	256.5	270.0	297.5	256.5	466.5
90%	288.0	303.0	331.0	288.0	525.0
% RECUPERADO	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0
% RESIDUA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
% PERDIDA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
REACCIÓN	NEUTRA	NEUTRA	NEUTRA	NEUTRA	NEUTRA

G. Landa



QUINTA



QUIMICA

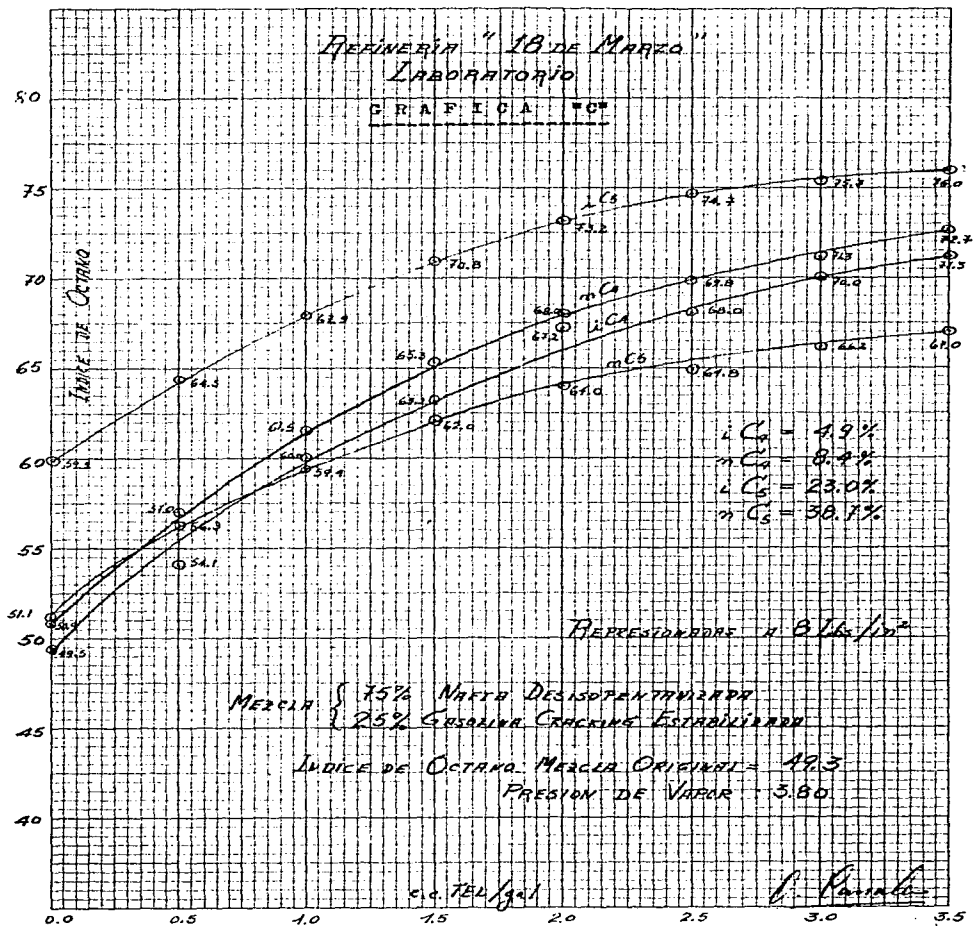
T A B L A N O

	GASOLINA CRACKING ESTABILIZADA				SIN REPRESIONAR
	REPRESIONADA CON: %				
	86°C	82°C	80°C	82.5°C	
Peso Especifico	0.734	0.736	0.702	0.719	0.745
P.V.P	8.09	8.07	8.18	8.00	8.72
DESTILACION					
LT de Ebullición	30	33.5	34.0	30.0	42
LT " "	120	122.0	125.0	126.0	202
10%	52.5	62.0	42.0	42.5	65.0
20%	68.0	75.5	45.0	48.5	75.0
30%	82.0	88.0	48.5	58.0	88.0
40%	96.0	100.0	55.0	72.0	102.5
50%	110.0	114.0	66.5	92.0	117.0
60%	123.5	127.0	86.0	111.0	131.0
70%	137.0	141.0	114.5	129.0	145.0
80%	150.0	155.0	137.0	146.0	161.0
90%	162.0	171.0	159.0	167.0	179.0
% RECUPERADO	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0
% RESIDUO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
% PERDIDA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
REACCION	NEUTRA	NEUTRA	NEUTRA	NEUTRA	NEUTRA

C. Morales

REFINERIA "18 DE MARZO"
LABORATORIO

GRAFICA N° 6*



QUIMICA



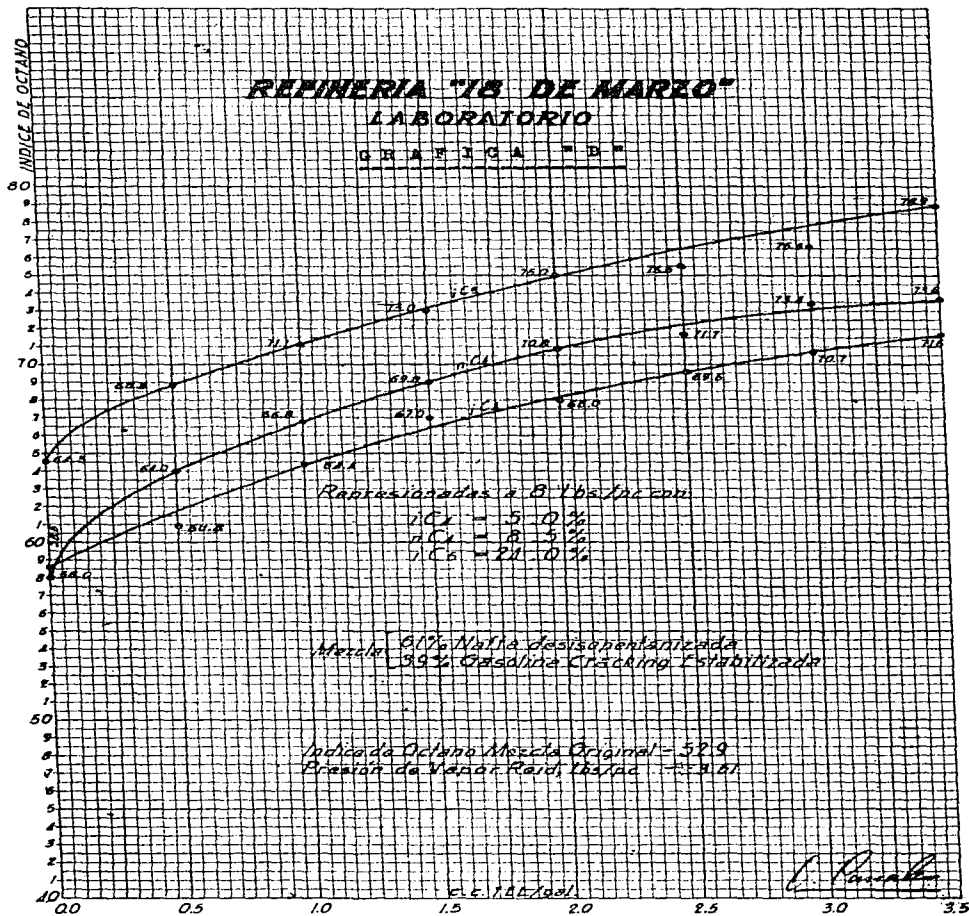
		MEZCLA { 75% NAFTA DESISOPENTANIZADA 25% GASOLINA CARCINO ESTABILIZADA REPRESSIONADA CON: %			
		8.4% C ₄	4.9% C ₄	3.8% C ₅	2.0% C ₅
	PESO ESPECIFICO	0.717	0.722	0.693	0.704
	P.V.R.	8.24	8.28	8.12	8.16
DESTILACION					
	T. DE EBULLICION	31.0	35.0	51.0	52.5
	T. F. " "	190.5	190.0	164.0	180.0
F. A. B. I. A. "C"	10%	53.0	62.0	42.5	44.5
	20%	68.5	75.0	45.5	50.5
	30%	81.0	81.0	43.0	53.0
	40%	93.0	98.5	55.0	71.0
	50%	107.0	110.5	66.5	88.5
	60%	120.0	123.0	83.5	104.5
	70%	134.0	136.0	108.5	124.0
	80%	146.5	143.0	130.0	140.0
	90%	166.5	167.0	140.5	161.0
		% RECUPERADO	98	92	98
	% RESIDUO	1.0	1.0	1.0	1.0
	% PERDIDA	1.0	1.0	1.0	1.0
	REACCION	NEUTRA	NEUTRA	NEUTRA	NEUTRA

C. Canabé

REFINERIA "18 DE MARZO"

LABORATORIO

GRAFICA "B"



QUIMICA

T A B L A " D W "

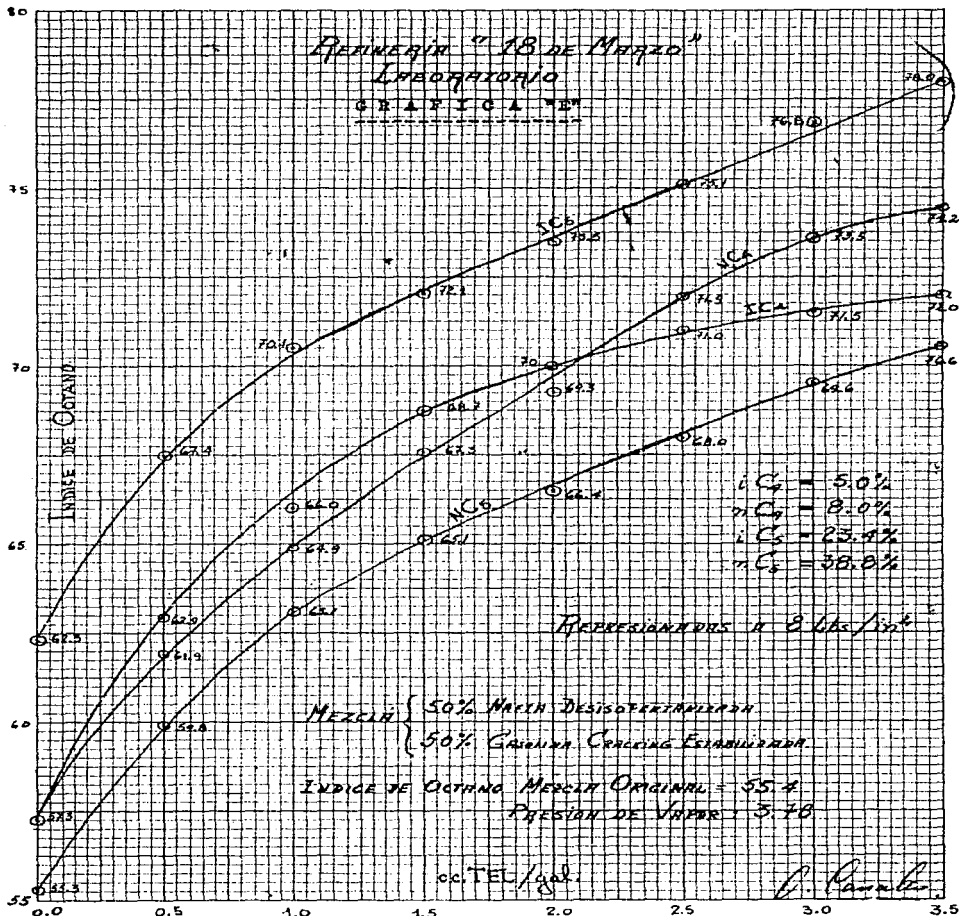
MEZCLA: 61% NAFTA DESAOPENTANIZADA,
39% GASOLINA CRACKING ESTABILIZADA

REPRESENTADAS CON:

RESQ. ESPECIFICO	8.5% AICs	5.0% AICs	2.0% AICs
P. V. R. Lbs./pc.	0.715	0.723	0.708
	8.21	7.82	7.93
DESTILACION			
T. DE EBULLICION *C	27.5	23.0	31.5
T. DE EBULLICION *C	195.0	195.0	195.5
10% *C	28.0	39.5	23.0
20% *C	63.0	72.0	67.0
30% *C	78.0	83.5	81.0
40% *C	91.0	97.5	94.5
50% *C	103.5	105.5	107.5
60% *C	116.0	117.5	125.5
70% *C	129.5	129.5	139.0
80% *C	144.0	143.5	152.5
90% *C	168.0	162.5	162.5
% RECUPERADO	98.0	98.0	98.0
% RESIDUO	1.0	1.0	1.0
% PERDIDA	1.0	1.0	1.0
REACCION	NEUTRA	NEUTRA	NEUTRA



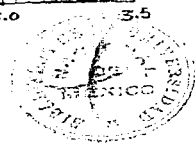
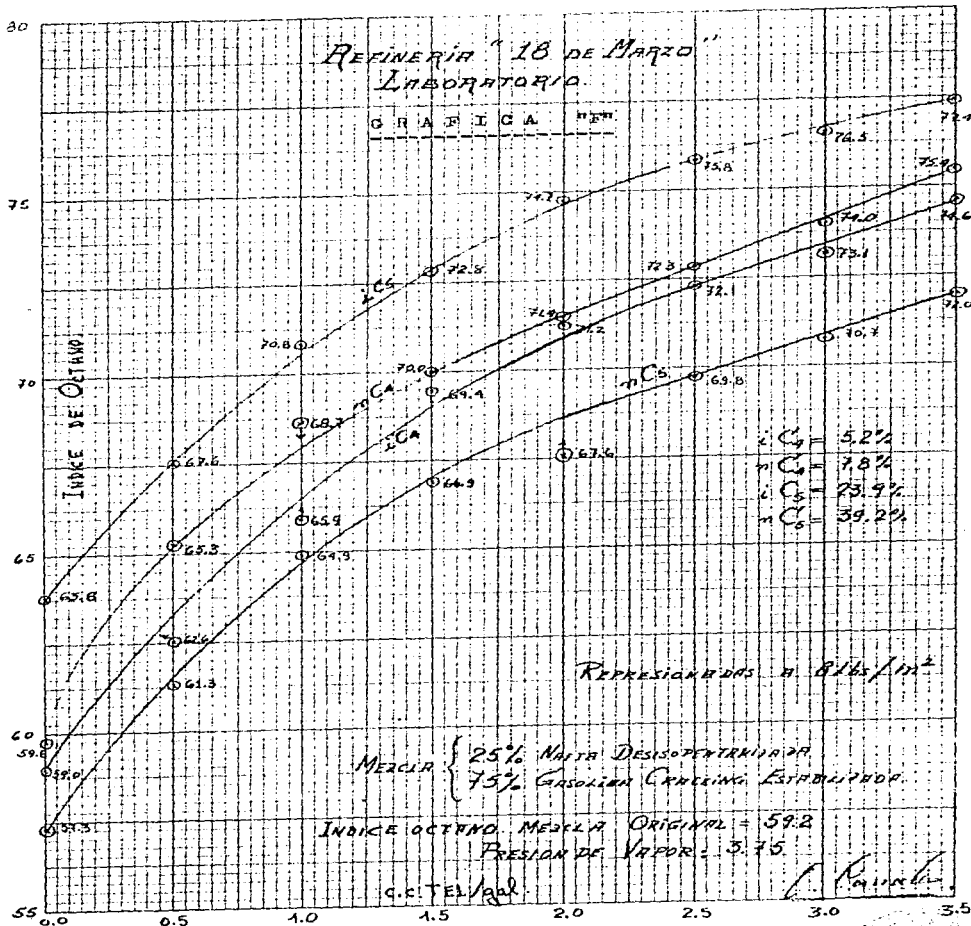
TECNOLOGIA





MERCURIO { 50% MATERIA DESIDRATADA 50% GASOLINA CARBURANTE ESPañOLA				
REPRESENTACION CON: %				
	80% C ₄	50% C ₄	50% C ₆	25% C ₃
Peso Especifico	0.722	0.727	0.697	0.706
P.V.R.	8.06	7.98	8.25	8.05
DISTILACION				
T.I. de Ebullición	32.0	38.0	35.0	32.0
T.F. "	183.0	188.0	185.0	187.0
10%	54.0	68.0	41.0	53.5
20%	68.0	75.0	46.5	58.0
30%	82.0	81.0	50.0	58.0
40%	94.0	93.0	55.5	70.5
50%	107.0	111.0	63.5	88.5
60%	120.0	123.0	73.5	107.0
70%	132.0	136.0	110.5	126.0
80%	144.0	149.0	133.5	141.5
90%	165.0	162.0	158.5	165.0
% Recuperado	98.0	98.0	98.0	98.0
% Residuo	1.0	1.0	1.0	1.0
% Perdida	1.0	1.0	1.0	1.0
Reacción	Neutra	Neutra	Neutra	Neutra

D. González



QUINTO



QUIMICA

MEZCLA 75% HFTA DISOLVENTADA
 75% GASOLINA CARBONE ESTABILIZADA
 REPROSTADACION: %

	70nCa	52nCa	30nCa	25nCa
Peso Especifico	0.712	0.711	0.700	0.714
P.V.R	8.11	8.16	7.98	8.14
DESTILACION				
T.T. de Emulsion	31.0	33.0	35.5	33.5
T.T. "	190.0	190.0	184.5	189.0
10%	54.0	61.0	40.5	44.5
20%	63.0	75.0	45.0	51.0
30%	85.5	81.0	48.5	54.5
40%	97.0	99.0	55.0	72.5
50%	110.5	111.0	65.0	91.0
60%	124.5	125.0	84.5	110.0
70%	139.0	139.0	112.5	126.5
80%	152.0	155.0	133.5	143.0
90%	162.0	170.0	158.0	165.0
% Recuperado	98.0	98.0	98.0	98.0
% Residuo	1.0	1.0	1.0	1.0
% Perdida	1.0	1.0	1.0	1.0
Reaccion	NEUTRA	NEUTRA	NEUTRA	NEUTRA

A. Landa

lidad de las parafinas y de las olefinas, ya que debemos recordar que la gasolina de destilación primaria (nafta desisopentanzada) contiene principalmente hidrocarburos parafínicos, y la gasolina de desintegración (cracking) hidrocarburos olefínicos.

Por supuesto que en la comparación anterior no se ha medida la susceptibilidad al Pb en función de la R. C. C. sino que simplemente se aprecia por la diferencia tan notable en el aumento de índice de octano por la adición de TEL en los dos tipos de gasolina, en igualdad de condiciones, pues en la rutina del trabajo diario la magnitud que se valora es el índice de octano.

Como el principal objetivo del trabajo de experimentación efectuado fué lograr una economía de TEL al obtener un combustible bien balanceado y de acuerdo con la producción de gasolinas en la Refinería, se prepararon las muestras C, D, E y F, cuyo estudio demostró que la muestra D, represionada con 8.5% de nC_4 y con 2 cc.TEL/galón, dá un combustible cuyo índice de octano de 70.8, así como sus otras características, quedan dentro de especificación.

Para terminar, podemos mencionar otras características y relaciones generales:

1.- En los compuestos no saturados la susceptibilidad es más grande mientras más arborescente es la molécula (estructuras complejas), y cuando la doble ligadura está en el centro de la molécula.

2.- Con los compuestos del tipo del acetileno, la susceptibilidad se vuelve más pequeña mientras más al centro de la molécula se halla la triple ligadura.

Si la efectividad del tetraetilplomo se debe a que disminuye la concentración de las moléculas peroxídicas es -- obvio que después de la primera adición las adiciones subsecuentes producirán efectos menores y que este comportamiento será más pronunciado en los compuestos más susceptibles a la acción del tetraetil-plomo.

De un modo general se puede decir que los hidrocarburos no saturados son más resistentes al golpeo que los correspondientes saturados porque sus dobles y triples ligaduras actúan como destructoras de cadenas; ésto es, tienen cadenas cortas y actúan en la misma forma que los compuestos -- antidetonantes. En otras palabras, los compuestos no saturados se comportan como compuestos saturados a los que se ha -- añadido tetraetil-plomo.

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

The Principles of Motor Fuel Preparation and Application. -
A. W. Nash and D. A. Howes. - Chapman and Hall, Ltd. 1934.

Tratado de Química Física. - John Eggert. - Editorial Labor.
1930.

The Science of Petroleum. - A. E. Dunstan. - A. W. Nash. -
B. P. Brooks. - H. Tizard. - Oxford University Press. 1938

The Chemical Background for Engine Research. - R. E. Burk
and Oliver Grummit. - Interscience Publishers, Inc. - 1943.

A. S. T. M. Manual of Engine Test Methods for Rating Fuels.
1948.

The Internal Combustion Engine. - C. Fayette Taylor and -
E. S. Taylor. - International Textbook Co. - 1943.

MEMORIAL CENTRAL
U. S. N. A. M.