

Envejecimiento de las gasolinas de Aviación

Por A. MORA AGÜÉS, Capitán de complemento

La necesidad de disponer de almacenamientos de gasolina de aviación de cierta importancia obliga a conocer las posibles variaciones de las características que aquéllas pueden sufrir en un plazo más o menos largo, marcando un primer criterio que sirva de orientación para el futuro acondicionamiento de los depósitos de gran capacidad, y aun para las posibles modificaciones en los actualmente utilizados.

En mayor o menor escala disponen la mayoría de los países de fuente de producción nacional o seguridad en el transporte y aprovisionamiento, que hace perder importancia a un almacenamiento en cantidades de cierta consideración. Las actuales circunstancias hacen prever que España habrá de ser, durante algunos años, esencialmente almacenista, lo que da un alto interés al estudio de las posibles variaciones en función del tiempo, de las características iniciales del producto y condiciones en que se realice su conservación.

En este primer estudio se han considerado, en especial, las modificaciones sufridas por la gasolina utilizada en nuestro servicio, de acuerdo con las Normas de Aviación S-14.446, S-14.447, S-14.448 y S-14.449, pero orientado desde un punto de vista de utilización. Han servido de base para el mismo los datos analíticos y trabajos efectuados por el personal de estos Laboratorios en su actividad continuada de cuatro años.

Así, y como más adelante podrá observarse, se han comparado las características de las gasolinas importadas hace dos o tres años con las que actualmente presentan, después de haber sido sometidas a las diversas operaciones de transporte, manipulación y almacenamiento, bajo condiciones normales, y estudiando las causas que motivaron las variaciones, así como también los medios de disminuirlas dentro de límites prácticos.

CUADRO I

Características de las gasolinas de aviación en el momento de ser importadas.

Número registro....	960 M	961 M	962 M	979 M	983 M
Tipo.....	Base	Base	Base	Base	Base
Densidad a 15° C....	0,7268	0,727	0,727	0,728	0,728
n _D ²⁰	1,4040	1,4040	1,4038	1,4038	1,4041
Destilación.....	>	>	>	>	>
P. I.....	38,7° C.	39,7° C.	39,7° C.	37,7° C.	35,7° C.
Hasta 75° C.....	18 0/0	18,5 0/0	18,5 0/0	17,5 0/0	18 0/0
Hasta 100° C.....	65 0/0	68,5 0/0	68 0/0	66 0/0	65 0/0
Hasta 125° C.....	93 0/0	93 0/0	93 0/0	92 0/0	94 0/0
I. O.....	70	70	70	70	70,5
I. O. con 0,7 0/00 de Pb. tetraetilo.....	87	87,5	87,5	87,5	87,5
Número de yodo....	0,9	>	>	>	0,9

Variación de las constantes físicas.

El cuadro I muestra una serie de valores de las diversas gasolinas importadas y analizadas en el año 1938, cuya

homogeneidad es una evidente prueba de su mismo origen y cuidados medios de transporte y manipulación en los puertos de carga y descarga. El cuadro II refleja las características de las mismas gasolinas en el momento actual después de haber sido sometidas a las normales operaciones de etilación, transporte, almacenamiento, etc.

CUADRO II

Características de las mismas gasolinas en el momento actual.

N.º registro..	294	355	375	404	410	414
Tipo.....	87 oct.	87 oct.	Base	87 oct.	87 oct.	87 oct.
Dad a 15° C.	0,7335	0,7334	0,732	0,733	0,7335	0,7335
n _D ²⁰	1,4065	1,4063	1,4060	1,4064	1,4065	1,4060
Destilación..	>	>	>	>	>	>
P. I.....	58,3° C.	54° C.	52,3° C.	59,5° C.	60,5° C.	54° C.
Hasta 75° C..	5 0/0	12,9 0/0	9 0/0	3,9 0/0	4 0/0	8 0/0
Hasta 100° C.	58 0/0	60 0/0	55 0/0	49,8 0/0	57 0/0	53 0/0
Hasta 125° C.	92 0/0	94 0/0	92 0/0	89 0/0	91 0/0	90 0/0
Contenido en Pb. tetraetilo 0/00.....	0,8	0,89	>	0,78	0,77	0,74
I. O.....	82,4	84,6	63	85,5	85	85
I. O. con 1 0/00 de Pb. tetraetilo....	88	86,6	85	88	87,5	87,5

Una detallada comparación de los valores expresados en ambos cuadros muestra las variaciones ocurridas, pudiendo observarse que algunos de ellos son de tal magnitud, que ejercen influencia notoria sobre las condiciones de utilización.

a) *Volatilidad.*—Como primera consecuencia lógica en un almacenamiento prolongado, las partes ligeras (destilando hasta 75° C.) han disminuído notablemente con valores comprendidos entre 30 y 70 por 100, según los diversos factores que pueden ejercer influencias, como son el número de manipulaciones, diferencias de temperatura, etc.

Esta pérdida de ligeros trae como resultado una disminución en la presión de vapor Reid (norma S-14.315), y, por tanto, una cierta dificultad en el arranque para tiempo muy frío, puesto que, según demostró Bridgeman (1), existe una definida relación entre la curva de destilación y la facilidad de evaporación para una determinada relación de aire-carburante. Sin embargo, prácticamente esta disminución es tan pequeña, que sólo en condiciones extremas de temperatura ha de ser sensible.

b) *Índice de octano.*—Sobre esta característica, tan importante para atender la demanda de los actuales motores, la pérdida de aquellos hidrocarburos ligeros ha ejercido una influencia tal, que limita el uso de estas gasolinas en su estado actual.

De los trabajos de Garner y Evans (2) y de los de Lovell, Campell y Boyd (3), se observa que los hidrocarburos nafténicos, en sus series del ciclopentano y ciclohexano, van disminuyendo en índice de octano a medida que va aumentan-

do el punto de ebullición. La misma deducción se obtiene para las olefinas (4, 5 y 6), mientras que los aromáticos dan valores que aun cuando ascienden al hacerlo también el peso molecular, pueden considerarse prácticamente constantes (7 y 8).

El comportamiento de los hidrocarburos parafínicos (9, 10 y 11), en lo que a este aspecto se refiere, es también función de la longitud de la cadena, aun cuando existen otras circunstancias muy utilizadas en la moderna técnica, tal como la introducción de grupos metilos o situación de las cadenas laterales, que hacen variar el índice de octano sin influencia práctica sobre el punto de ebullición.

Estos resultados de los diversos investigadores se dan en la figura 1, que muestra en forma clara la influencia que sobre el índice de octano ejercen los diversos hidrocarburos que pueden existir en las gasolinas.

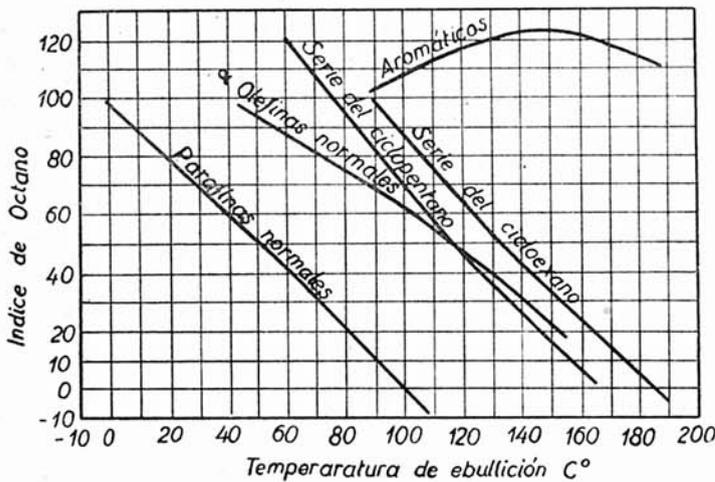


Figura 1. — Gráfico.

Considerando de interés estas conclusiones se ha procedido a efectuar una comprobación sobre producto industrial, verificando una serie de ensayos partiendo de una gasolina de aviación de destilación directa, en la que por destilaciones repetidas se ha variado el contenido en partes ligeras; estos resultados se muestran en el cuadro III.

CUADRO III

Variación del índice de octano de una gasolina base de aviación, en función de su contenido en partes ligeras.

Densidad a 15° C.....	0,7075	0,709	0,7238	0,728
n _D ²⁰	1,3961	1,3964	1,4050	1,4065
Destilación.....	>	>	>	>
P. I.....	40° C.	48° C.	58° C.	64° C.
Hasta 75° C. destilan...	28,5 0/0	19,5 0/0	11 0/0	3 0/0
Hasta 100° C. > ...	68,0 0/0	64,0 0/0	62 0/0	59,5 0/0
Hasta 125° C. > ...	95 0/0	96 0/0	95 0/0	96 0/0
I. O.....	70,8	65,2	64,4	62
I. O. con 0,4 0/0 de Pb. tetraetilo.....	82,8	79,6	78,3	75,5
I. O. con 0,7 0/0 de Pb. tetraetilo.....	85,2	82,2	80,4	78,6
I. O. con 0,9 0/0 de Pb. tetraetilo.....	87	82,6	82,2	80,8
Núm. de yodo (Hanus).	0,85 g/100	>	>	>
Tensión vapor Reid...	0,87 kg/cm ²	0,58 kg/cm ²	0,48 kg/cm ²	0,37 kg/cm ²

Esta serie de destilaciones comprueba claramente la influencia que sobre el índice de octano ejerce el contenido en

partes ligeras, y demuestra en forma práctica el valor que desde el punto de vista utilitario tiene el conservar estos hidrocarburos.

c) *Otras constantes físicas.*—Tanto el índice de refracción como la densidad han sufrido un aumento apreciable, fácil de explicar, puesto que ha aumentado el contenido en hidrocarburos pesados. La variación de la última citada es de un valor lo suficientemente bajo para que no ejerza influencia sobre las condiciones de utilización.

Variación de las constantes químicas.

En el cuadro IV se dan los contenidos en resinas de unas gasolinas de aviación después de tres años de almacenamiento. La formación de estos cuerpos ha sido de pequeña importancia, circunstancia perfectamente lógica, puesto que aquéllas están formadas por hidrocarburos químicamente muy estables y con un contenido muy bajo en no saturados, demostrado por su pequeño número de yodo, inferior a 1 en general.

Las dificultades que puede ocasionar un contenido en gomas actuales superior al máximo admitido por las Normas de Aviación—5 mgrs.—(Normas S-14446, S-14447, S-14448, S-14449 y S-14314) en el normal funcionamiento de un motor, ha obligado a estudiar un procedimiento eficaz y sencillo para su eliminación, o cuando menos a conseguir que los límites máximos entren dentro de los exigidos por las Normas citadas.

Es evidente que si se somete la gasolina así envejecida a una destilación sencilla, la gran diferencia de las tensiones de vapor entre los hidrocarburos que la integran y los cuerpos oxidados, de alto peso molecular que hay que eliminar, se podrá obtener un producto prácticamente exento de estos cuerpos; pero este sistema, aun siendo de gran eficacia, no es aplicable con facilidad en las normales instalaciones de almacenamiento.

Los trabajos de Yule y Wilson (12) abrieron un horizonte interesante al realizar un trabajo sistemático encaminado a observar el efecto de diversos reactivos y cuerpos varios sobre una gasolina determinada con un alto contenido en gomas. De aquél se deduce que la gel de sílice tenía unas interesantes características adsorbentes al ser agitadas con el problema, puesto que disminuía dicho contenido.

En estas circunstancias, y ante las dificultades prácticas de obtención industrial del citado cuerpo, se han realizado experiencias utilizando la tierra adsorbente activada Gador, de producción nacional, cuyo poder en lo que a este aspecto atañe es muy elevado. La operación se realizó por sencilla agitación con un 3 por 100 de la tierra mencionada sobre diversas gasolinas envejecidas naturalmente, y que contenían cantidades de resinas superiores a las admitidas en nuestras Normas, observándose en el cuadro IV los eficaces resultados obtenidos:

CUADRO IV

Efecto del tratamiento por tierra activada sobre gasolinas envejecidas naturalmente.

Número registro.....	404	407	288	438	375	303	307
Tipo.....	87 oct.	87 oct.	87 oct.	87 oct.	Base	Cracking auto	Cracking auto
Contenido en gomas mgr./100 c. c.....	9,5	8,7	5,0	13,4	9,2	36	40
Contenido en gomas después del tratamiento por tierras activadas..	0,1	0,1	0,6	0,19	0,0	17,8	24,4

Esta consecuencia práctica de la ley de Freundlich confirma la selectividad de la adsorción en función del peso molecular de la sustancia disuelta.

Disminución del envejecimiento.

De todo lo anteriormente expuesto se deduce que las dos principales circunstancias que definen el envejecimiento de una gasolina de aviación son la disminución del índice de octano y el aumento del contenido en resinas. La primera es consecuencia, como se ha visto, de la evaporación de los hidrocarburos más ligeros, producida durante las operaciones de transporte, movimiento y almacenamiento; una adecuada instalación de los tanques, en lo que a variación de temperatura se refiere, disminuirá grandemente las pérdidas en la última circunstancia, lo que, salvo en instalaciones enterradas, es difícil de conseguir.

Por ello, y ante la imposibilidad de evitar aquella causa de evaporación, que también tiene lugar en el movimiento de productos dentro del tanque, es lógico fijar de alguna forma los hidrocarburos que se desprendan. No hay duda que el procedimiento más eficaz ha de ser el hacer circular el aire mezclado con vapores que la temperatura o el llenado del tanque desplace fuera del mismo a través de un adsorbente de carbón activo, para que fije éste a los vapores. La recuperación de los mismos por inyección de vapor de agua permitiría disponer de los hidrocarburos más ligeros, que serían añadidos nuevamente al tanque, conservándose de esta forma un producto de composición prácticamente constante.

A su vez, las resinas o gomas mencionadas, cuya formación es posible, pueden eliminarse por tratamiento con tierras activadas; en la práctica, y en lugar de acudir a una agitación y mezcla, es preferible realizarlo por filtración a través de filtros que contengan dicha tierra en forma granulada, que si bien disminuye la superficie de contacto, lo hace también con la pérdida de carga.

Estas ideas han sido fijadas en el esquema de la figura 2, que muestra el tanque de almacenamiento de tipo normal, al que se le ha hecho estanco, permitiendo únicamente su respiración a través de la válvula R, que permite la entrada de aire cuando existe depresión y la salida de la mezcla aire-vapores hacia los dos adsorbentes; hay que tener en cuenta que esta válvula abrirá cuando exista un aumento de presión del orden de 150/200 gr. por cm², para evitar que las diferencias de presiones parciales entre el tanque y el carbón activo realice éste una constante adsorción.

Este sistema es similar al utilizado en la recuperación de gasolina procedente del gas natural húmedo y en la de los disolventes volátiles, los que, para evitar el aumento de temperatura producido por la adsorción y que disminuiría la eficacia del proceso, se disponen de serpentines en el interior de los adsorbentes por los que puede circular agua. La operación completa se realiza en cuatro fases:

a) *Adsorción*.—Cuando la presión interior del tanque es superior a la de la válvula R, ésta se abre, permitiendo la salida de vapores-aire del interior del tanque al sistema, circulando por el interior de uno de los dos adsorbentes. En esta fase se hace circular agua por los serpentines, para evitar que la temperatura no sea superior a 50° C.

b) *Recuperación*.—El carbón se calienta indirectamente al hacer pasar vapor de agua a 2 ó 3 atmósferas por el serpentín, elevándose así la temperatura interior a 125° C., aproximadamente. Después de un cierto tiempo se inyecta vapor directo en la masa del propio carbón.

c) *Secado*.—Se suprime la inyección directa de vapor, aun cuando continúa el paso del mismo a través del serpentín; en estas circunstancias se hace una inyección de aire seco por medio del ventilador V.

d) *Enfriamiento*.—Cuando el carbón está prácticamente exento de humedad se suprime el paso de vapor por el serpentín, continuando el de aire hasta enfriamiento, lo que se ayuda por circulación de agua fría a través del mismo serpentín.

Se prevén dos adsorbentes, al objeto de que mientras uno de ellos se encuentra en el ciclo de adsorción, otro lo está en el de recuperación, condensándose en C y separando el agua y los hidrocarburos en S.

En la parte de filtración se han previsto tres filtros llenos de tierra activada granulada, y la disposición de las válvulas es tal, que el líquido contenido en el tanque se puede hacer circular a través de dos de ellos en el orden que se desee, para hacerlo primero con el que contenga la tierra más usada, terminando la operación con el que la tenga más reciente; el tercero se encuentra en cada momento dispuesto para el cambio del material adsorbente.

Resumen.

De este trabajo se deduce la posibilidad de disminuir el envejecimiento de las gasolinas de aviación, dentro de límites prácticos y para tiempos de almacenamiento suficientes, al recuperar por medio del carbón activo los hidrocarburos ligeros que más fácilmente se evaporan y al adsorber las posibles gomas formadas, utilizando tierra activada.

No obstante, estos medios se refieren exclusivamente a las variaciones sufridas durante el almacenamiento, pero no a las pérdidas originadas en las operaciones de transporte y manipulación, siendo, por tanto, aconsejable que se realicen éstas el menor número posible de veces.

Bibliografía.

- (1) O. C. BRIDGEMAN: J. Of. the Soc. Aut. Eng.: 22, 1928, p. 437.
- (2) F. H. GARNER Y E. B. EVANS: J. Inst. Petr. Techn. 1932, 18, p. 751.
- (3) W. E. LOVELL, J. M. CAMPBELL Y T. A. BOYD: Petroleum Division, American Chemical Society Washington, 1933.
- (4) A. W. NASH Y D. A. HOWES: Nature, Feb. 1929.
- (5) W. G. LOVELL, J. M. CAMPBELL Y T. A. BOYD: Ind. Eng. Chem., 1931, 23, 55.
- (6) F. HOFFMAN, K. F. LANG, K. BERLIN Y A. W. SCHMIDT: Brenn. Chem. 1932, 13, p. 161, e idem. 1933, 14, 103.
- (7) D. A. HOWES Y A. W. NASH: J. S. C. I. 1930, 49, 16 T.
- (8) D. P. WELD: Oil and Gas J., 1931, 29 (42), 98.
- (9) W. G. LOVELL, J. M. CAMPBELL Y T. A. BOYD: Ind. Eng. Chem., 1931, 23, 26.
- (10) O. THORNEYEROFY Y A. FERGUSON: J. Inst. Petr. Techn., 1932, 18, p. 329.
- (11) G. G. OBERFELL: Oil and Gas J., 1931, julio, página 16.

(Laboratorios de Química y Combustibles.
Estudios y Experiencias.)