

Aerotecnia

Las pizarras de Puertollano y los carburantes de Aviación

POR

A. Mora Agües y E. Blasco Santiago

Capitanes de complemento de Ingenieros aeronáuticos

I. ESTUDIO DE LA GASOLINA "CALATRAVA"

La necesidad sentida, militar y económicamente, de disponer en nuestro propio país de carburantes obtenidos con materias primas nacionales y que puedan atender las exigencias de nuestros actuales motores de Aviación, aconseja el estudio de los que se producen en la actualidad y son destinados a otros usos, así como las transformaciones de que sean susceptibles; ello nos ha de conducir al convencimiento de su posible utilización en nuestro servicio, cuyas específicas exigencias en cantidad y calidad tanto la alejan de las otras necesidades nacionales.

En estas condiciones es lógica la realización de toda la moderna técnica sobre el único carburante de tipo similar al petróleo actualmente obtenido en España; el procedente de la destilación de las pizarras de Puertollano, la aromatización, alquilación, isomerización, etcétera, de igual forma que se han aplicado por Fisher y sus colaboradores a la Kogasin (hidrocarburos obtenidos en la síntesis Fisher-Trops) pueden hacerse sobre el nuestro citado, cuya semejanza, en lo que a su composición química respecta, así lo aconseja.

Una de las soluciones más eficaces ha de ser el empleo de la hidrogenación en fase líquida o vapor, según las fracciones que se traten, al objeto de aumentar el grado de saturación del producto, y con ello las principales características solicitadas en nuestros carburantes. Sobre un cierto tipo de aceites procedentes de la destilación de pizarras de cierto origen, muy similares a los nuestros, se ha realizado ya aquella técnica cuyas conclusiones se indican más adelante. Una comprobación de éstas o una combinación de varios sistemas ha de ser un trabajo de indudable valor científico y en su día industrial.

Y esta orientación no prejuzga en absoluto una preferencia hacia una determinada materia prima para la resolución de nuestro problema, sino es una aportación puramente experimental hacia el fin propuesto. Con independencia de aquélla se deben estudiar las posibilidades de todo orden con un criterio de adaptación de los sistemas resueltos en otros países a nuestras materias y exigencias.

Este primer trabajo tiene por objeto el conocimiento de la gasolina actualmente obtenida en la Destilería Calatrava de Puertollano, y que ha de servir de punto de partida para los siguientes estudios de transformación en carburante apto para Aviación. No se desconoce que una posible variación en la técnica de producción, en especial el uso de temperaturas más bajas en las retortas de destilación, ha de traer como

consecuencia un notable cambio en la composición química de los hidrocarburos producidos, en especial disminuyendo el contenido en hidrocarburos no saturados; sin embargo, el pequeño contenido en hidrógeno que tienen los aceites obtenidos por destilación de las pizarras, mucho menor que cualquier petróleo, hará que se obtengan importantes cantidades de aquellos hidrocarburos, sea cual fuere el sistema de destilación; a pesar de ello, y considerando la orientación que se busca, este estudio confirmará la posibilidad de aquella producción, marcando también un criterio en la eventual elección del método a seguir.

Como no sólo ha de ser la gasolina la primera materia para la transformación que se busca, a este trabajo deben seguirle otros de conocimiento de las diversas fracciones más pesadas, y que ciertos sistemas (hidrogenación, cracking catalítico, etc.) permitan su transformación en carburantes de alto índice de octano, estabilidad química elevada y con las otras características específicas que se precisan en nuestros carburantes.

a) Pizarras bituminosas.

Estos materiales, origen de la gasolina en estudio, no contienen el producto de impregnación, como es el caso de las areniscas petrolíferas, sino que tiene muy bajos contenidos en materia orgánica que pueda ser extraída por disolventes; los hidrocarburos se forman por la acción del calor, por cuyo motivo parecería más correcta la expresión "probituminosas" que la normalmente empleada de pizarras bituminosas. La gran cantidad de compuestos inorgánicos que entran en su composición es uno de sus mayores enemigos, no sólo por su falta de aplicación, de gran interés, sino también porque, según el origen de ella, puede proporcionar serias dificultades en su explotación; este es el caso de las margas disoldílicas, que al producir CO_2 por la acción de calor, dificultan la condensación de los vapores destilados.

Las pizarras bituminosas tuvieron su primera aplicación, como materia prima para la obtención de hidrocarburos, en Escocia, en donde la técnica de su explotación y aprovechamiento ha marcado la pauta durante muchos años para las industrias similares; el descubrimiento del petróleo natural dió un fuerte golpe a aquélla por la competencia que le hizo en especial en el petróleo para alumbrado. La cubicación de su cuenca se estima en 482 millones de toneladas, destilando normalmente 1.400.000 toneladas año, habiendo conseguido el máximo el año 1913 con 3.500.000 toneladas.

Como rendimiento industrial de aquella cuenca puede admitirse (1):

Gasolina y nafta	17	kgs. ton. pizarra.
Aceite ligero	1,8	" " "
Diesel-oil	34	" " "
Gas-oil	1,3	" " "
Fuel-oil	1,8	" " "
Parafina	5	" " "

Los importantes yacimientos de Estonia, aun cuando fueron descubiertos hace más de ciento cincuenta años, no fueron explotados hasta 1916 a consecuencia de la falta de combustibles líquidos originada por la anterior guerra. La formación de kukersita se extiende sobre una superficie de 2.500 km², con potencia de 2,2 metros; su cubicación se calcula en 5.000 millones de toneladas.

La producción ha sido aumentada hasta 1938 (últimos datos conocidos), puesto que pasa de 37.709 toneladas de aceite crudo y 4.606 toneladas de gasolina en 1933 hasta 150.000 toneladas y 18.000 toneladas, respectivamente, en la fecha primeramente citada.

En Manchuria (Funshun) destila el Gobierno japonés, por intermedio de Sociedades mixtas, estatales y privadas, alrededor de 1.800.000 toneladas al año, que producen 300.000 toneladas de aceite crudo; éste se exporta al Japón para su refinó, siendo consumido en su mayor parte por su Marina de guerra. La cubicación se estima en 540 millones de toneladas de pizarra fácilmente explotable.

Los Estados Unidos de América disponen de reservas enormes del orden de 400 billones de toneladas que no son explotadas, conservándose como reserva para el caso de posible agotamiento del petróleo.

También Francia, en la región de Autun, dispone de yacimientos de interés, cubcados en 50 millones de toneladas, con un ritmo de fabricación que les permite producir anualmente 8.000 toneladas de aceite crudo y 9.000 toneladas de gasolina.

Otras cuencas hay también en diferentes partes del mundo, algunas de las cuales se explotan actualmente (Australia, Suecia, etc.), y otras en estudio, y seguramente en estos momentos de trastorno económico mundial, en vías de hacerlo.

En lo que respecta a nuestra cuenca de Puertollano puede afirmarse, según los trabajos de A. Alvarado y L. Menéndez Puget (2), la existencia segura de 78 millones de toneladas, y con mucha probabilidad de 65 a 70 millones de toneladas más. Es rica en sustancias orgánicas y con cantidades relativamente elevadas de hidrógeno; su contenido es bajo y sus cenizas son silíceas, sin nada de carbonatos ni CaO. Responde a una formación estefaniense dentro de un encaje siluriano.

Su composición química es referida a valores medios de diversas muestras en explotación; es la siguiente:

C	29,6 %	S ₂	2,3 %
H ₂	3,6 %	Cenizas	59,4 %
O ₂	3,2 %	Humedad	1,5 %
N ₂	0,4 %		

Destilada en retorta Fisher, hasta 500° C., nos dió los siguientes valores:

Condensables 20 por 100 en peso, de los cuales 3 por 100 en peso de agua. Gases 2 por 100 (en litros), habiéndose ini-

ciado su desprendimiento a 400-420° C., y cesando a 500° C., respondiendo estos gases a la composición siguiente:

C ₂ H ₂	10,4 %	en volumen.
O ₂	3,2 %	"
CO	2,3 %	"
H ₂	18,2 %	"
C ₂ H ₆	23,2 %	"
CH ₄	22,0 %	"
N ₂	15,2 %	"

b) Destilación.

Considerando su condición de pro-bituminosas, indicada anteriormente, es de un alto interés el estudio de la forma en que se produce la destilación, puesto que en ella se realizan dos fenómenos distintos: a), formación de cuerpos volátiles por descomposición térmica de los constituyentes de las pizarras, y b), cracking de los mismos por efecto de la alta temperatura.

Mac Kee y Lyder (3) demostraron que la formación de aquellos cuerpos es anterior a su desprendimiento, puesto que, partiendo de una cierta pizarra del Colorado, observaron que prácticamente no tenía parte alguna soluble en diversos disolventes antes del calentamiento; llevada a una cierta temperatura, ligeramente inferior a la que se precisa para observar un franco desprendimiento de vapores, se obtuvo un asfalto soluble en aquellos cuerpos y producido por el cambio químico experimentado por el compuesto pro-bituminoso (Kerógeno). La temperatura no se elevó lo suficiente para conseguir el cracking de aquel cuerpo, y por tanto, para producir hidrocarburos ligeros.

La descomposición térmica de este kerógeno fué estudiada por vez primera, en forma sistemática, por P. N. Kogerman (4), observando las zonas características siguientes en la pirólisis de la kukersita:

- 170 — 180° C. Oscurecimiento del color de la pizarra. Ligero aumento de la solubilidad en el sulfuro de carbono.
- 320 — 180° C. Principio del desprendimiento de gases y vapores. Despolimerización y cracking del kerógeno.
- 400 — 450° C. Rápido desprendimiento de vapores de aceite. Cracking de los productos despolimerizados. En los límites comprendidos entre 415°/420° y 440°/470° C., la reacción de descomposición es endotérmica. En otras temperaturas es exotérmica.
- Sobre 750° C. Aumento de gases. Cracking y aromatización de los productos destilados.

Los detenidos trabajos de Cunningham-Craig (5) realizados en microscopio sobre torbanitas y pizarras demostraron la existencia de una sustancia cuyo color varía entre el amarillo claro y el rojo oscuro, pero sin presentar estructura definida y que impregna completamente la parte mineral. Como resultado de muchas observaciones, parece deducirse la conclusión de que en las torbanitas este kerógeno se ha desarrollado "in situ", mientras que en las pizarras ha sido introducido de una fuente externa.

Todas las pizarras de este tipo dejan una cierta cantidad de residuo carbonoso en su destilación, lo que, unido a la que existe de nitrógeno, aconsejan la utilización de los mismos. Esto se realiza por inyección de vapor de agua solo o mezclado con aire, según que el contenido en carbono sea pequeño o elevado.

Esta adición de vapor tiene la ventaja, además de la producción de amoníaco y gas de agua, útil este úl-

timo para la propia calefacción de la retorta, de que elimina más rápidamente los vapores de los hidrocarburos formados en la zona de mayor temperatura, lo que da como consecuencia la obtención de crudos con contenidos algo más elevados en hidrocarburos saturados que sin ella, aun en las mismas condiciones térmicas de la retorta. Pero no todo son ventajas, sino que esta inyección produce mayores dificultades en la condensación de las partes más ligeras, obligando el uso de absorbedores, de precio y conservación más cara que la sencilla condensación.

También demostró posteriormente Mac Kee que la cantidad de calor precisa para la transformación de la sustancia pro-bituminosa oscila entre 420 y 480 calorías por gramo de aceite obtenido, en tres tipos distintos de pizarra. La conductividad térmica es de 0,00086 en unidades c. g. s., y su calor específico oscila alrededor de 0,256. Estos datos, prácticamente aplicables a nuestras pizarras, permiten el estudio y comprobación de las retortas.

Teniendo en cuenta las circunstancias indicadas, hay que considerar los puntos siguientes en la construcción y elección de las retortas para la destilación de estas pizarras:

a) El principio de la destilación debe realizarse a temperatura lo más baja posible (del orden de 400 a 500° C., según el material) para producir la menor cantidad posible de gases y obtener un aceite del tipo parafínico.

b) Ha de asegurarse la rapidez en la eliminación de los vapores formados y que el tiempo de contacto de ellos con las partes calentadas a temperaturas altas sea el menor posible, para evitar reacciones secundarias y el cracking de los aceites formados.

c) Es necesario asegurar el eficaz y homogéneo calentamiento de toda la masa de la pizarra, circunstancia no fácil de obtener teniendo en cuenta la mala conductividad térmica de este material.

d) Si las condiciones económicas de la instalación y las generales del mercado lo aconsejan, hay que proceder a la extracción del amoníaco, disponiendo una correcta disposición para la reacción de los contenidos nitrogenados de la pizarra con el vapor de agua.

e) Y por último, hay que considerar también los problemas comunes de las destilaciones de materias carbonosas; es decir, rendimiento térmico elevado, sencillez en la operación y en el control, marcha continua durante períodos largos y bajo precio de costo.

Las retortas utilizadas en esta industria tienden, como es natural, a seguir los principios enunciados, observándose dos tendencias interesantes y una semejanza con el cracking corriente de los petróleos. En efecto, así como el cracking tipo Dubbs lo realiza en forma intensa y lenta, de la misma forma lo hacen las retortas escocesas (Young, Pumpherston, etc.) con la pizarra y sus destilados, con recuperación del amoníaco; por el contrario, un cracking rápido y superficial efectuado en el sistema Winkler, tiene su semejanza en otros sistemas de destilación de pizarras, como la Grande Paroisse, Lurgi, etc., en donde la calefacción se hace por gases calientes.

La destilería existente en Puertollano inició sus trabajos en el año 1919, inspirándose en los sistemas escoceses. Las retortas actualmente existentes reciben

la pizarra triturada hasta un cierto tamaño y separada del polvo producido en esta operación. La parte superior, revestida de hierro fundido, está superpuesta sobre la inferior, construída en material refractario; en la primera se verifica la destilación propiamente dicha y está calentada al rojo oscuro, pasando los vapores a los colectores, situados bajo las tolvas. En la inferior se somete la pizarra a una más elevada temperatura en presencia de vapor de agua para la recuperación del CO₂ y del amoníaco, del que se obtiene un 60 por 100 del nitrógeno contenido en la pizarra. El vapor inyectado, además de esta misión puramente química, obra también como elemento de arrastre de los vapores formados; A. J. Franks (6) estudia detenidamente la acción de aquel cuerpo.

Los gases y vapores así obtenidos, después de la separación del alquitrán se someten a diversas operaciones de condensación y lavado, que da origen a unas fracciones ligeras y un crudo que permiten obtener toda una gama completa de productos. La gasolina, producida de esta forma, es estudiada aquí como primera parte para su eventual transformación en carburante para Aviación.

c) Estudio analítico de la gasolina Calatrava.

1) Parte bibliográfica.

El estudio analítico de las gasolinas ofrece unas ciertas dificultades si se desean obtener resultados de absoluta garantía, demostradas por el hecho de existir abundante bibliografía acerca de aquél.

En general, todos los métodos de análisis pueden clasificarse en tres grupos, bien definidos en su realización:

a) Los fundados en el empleo de disolventes selectivos de los distintos grupos de hidrocarburos contenidos en la gasolina.

b) Los de tipo físico que utilizan las constantes de este orden, tales como temperatura crítica de disolución, densidad, índice de refracción, etc.; y

c) Aquellos medios que se basan en medios puramente químicos.

Es evidente que los métodos incluidos en el apartado a) son, teóricamente, los más sencillos y de más fácil aplicación; desgraciadamente, y a pesar de la realización industrial que algunos de ellos han conseguido en la técnica de lubricantes (de los cuales el Eldeleanu tiene muchos años de existencia), no se conoce ningún reactivo que cuantitativamente disuelva a un grupo de hidrocarburos sin que lo haga parcialmente con otro.

Para ello, los métodos que utilizan las constantes físicas han tenido un notable desarrollo, tales como los fundados en la disminución que experimenta la temperatura crítica de disolución de una gasolina sin aromáticos en ciertos disolventes, como anilina, nitrobenzeno, alcohol, etc., por los hidrocarburos bencénicos; determinado el punto de enturbiamiento antes y después de la separación de los aromáticos, se calcula el contenido en éstos con ayuda de un factor. Sin embargo, H. T. Tizard y A. G. Marshall (7) demostraron, entre otros investigadores, que la disminución experimentada por el punto de enturbiamiento no sólo depende de la concentración en aromáticos, sino que la naturaleza de los otros compuestos allí presentes hace sentir su influencia.

Dentro de este mismo grupo existen otros métodos que utilizan la diferencia sufrida en el peso específico o índice de refracción antes y después de la sulfuración de la gasolina; entre éstos cabe citar los trabajos de F. B. Thole (8) y el de H. G. Colman y E. W. Yeoman (9). Todos estos métodos dan únicamente valores aproximados.

M. Marder (10) aplica ciertas constantes físicas (densidad, índice de refracción paracor y punto de anilina) para el análisis de las mezclas de hidrocarburos, habiendo publicado los resultados, juntamente con Gómez Aranda (11).

Evidentemente, todos estos métodos, basados en las constantes físicas, precisan el auxilio de los métodos químicos para la separación de los distintos grupos de hidrocarburos, radicando la dificultad en ello, puesto que la deficiencia de los últimos, debida a la complejidad de los fenómenos que tienen lugar al hacer actuar los diferentes reactivos, hace que no se obtengan resultados comparables al cambiar el tipo y composición de gasolina.

En efecto, los métodos químicos más utilizados emplean el ácido sulfúrico de diferentes concentraciones para la separación de las olefinas y aromáticos. Estos se sulfonan dando ácidos arilsulfónicos, aun cuando no todos lo hacen con la misma intensidad, como ocurre con el 1,4 dimetil y 1,2-4-5 tetrametilbenceno, que precisan condiciones más enérgicas para ser sulfonados, contrariamente al comportamiento experimentado por los otros hidrocarburos de esta serie.

Las olefinas reaccionan con el ácido sulfúrico formando polímeros, alcoholes secundarios y terciarios, así como mono y dialquiloésteres, dependiendo esta formación no sólo de la cantidad y concentración del ácido empleado, sino también del peso molecular y estructura de las olefinas reaccionantes, puesto que con más facilidad se polimerizan a medida que aumenta el peso molecular; Houghton y Bowman (12) afirman que con ácido de 91 por 100 se alcanza el rendimiento máximo en productos de polimerización, los que, en su mayor parte, se acumulan en la capa ácida.

La formación de alcoholes es también función de la concentración del ácido; el hexileno forma con sulfúrico de 85 por 100 más alcohol que él en tratamiento con sulfúrico de 94 por 100, no obteniéndose cantidad apreciable alguna si se utiliza la concentración 100 por 100; su acumulación se observa también en la capa ácida, y la formación de los mismos disminuye a medida que aumenta el peso molecular de la olefina.

Los monoalquilésteres también se concentran en la capa ácida, mientras que los dialquilésteres se disuelven en la gasolina, descomponiéndose a 14° C., comunicando color oscuro a los polímeros. De un modo semejante se comportan las olefinas cíclicas, puesto que el 1-metil-ciclo-exano forma, con ácido sulfúrico, un producto dímero $C_{14}H_{24}$, y el alcohol terciario, 1-metil-1-ciclo-exanol.

J. F. Norris y J. M. Joubert (13) han investigado el comportamiento de los cinco amilenos isómeros con el ácido sulfúrico, encontrando que los polímeros se forman por deshidratación de los alcoholes, producidos, según se ha indicado anteriormente, a partir de las olefinas. Los alcoholes secundarios necesitan para su polimerización una mayor concentración del ácido que los terciarios.

Por último, es también interesante citar que si en

la mezcla que se estudia existen hidrocarburos aromáticos, se forman también productos de condensación entre aquéllos y las olefinas. Estas reacciones han sido investigadas por V. N. Ipatieff, B. B. Corson y H. Pines (14), así como por H. L. Wunderly, F. J. Sowa y J. A. Niewland (15).

2) Parte experimental.

Al tratar de determinar los distintos grupos de hidrocarburos que constituyen una gasolina por cualquiera de los métodos conocidos por la literatura, aparece la dificultad de saber cuándo los valores hallados por uno de estos procedimientos son reales o no. Para esto nos hemos servido de los resultados obtenidos por V. G. Aranda en sus trabajos (ya citados) sobre la densidad y peso molecular de los componentes olefinicos y aromáticos de las gasolinas.

Nosotros tomamos como garantía de que el método que hemos de emplear para la separación de los hidrocarburos olefinicos y aromáticos arroja valores reales cuando la densidad y peso molecular medio de los hidrocarburos aromáticos y olefinicos, calculada a partir de la densidad de la gasolina desolefinada y también de la misma desaromatizada y desolefinada, caen dentro de las curvas teóricas de las densidades de los citados grupos de hidrocarburos.

Diversos ensayos analíticos realizados sobre esta gasolina nos demostraron que los valores obtenidos no eran aceptables, debido, seguramente, a su elevado contenido, no saturados, en especial al estar en presencia de hidrocarburos de las otras series, circunstancia bien conocida por la bibliografía.

El método seguido y cuyos resultados eran concordantes, así como reales, por la comprobación realizada simultáneamente, ha sido el preconizado por J. C. Morrel e I. M. Levine (16), con una pequeña modificación, consistente en tratar únicamente 20 c. c. de la gasolina destilada después de separar las olefinas con 60 c. c. de 50, H_2 de 98 por 100 en tubo Eckert, leyendo por diferencia, pues hemos comprobado que en nuestro caso no hay formación de polímeros en este tratamiento. La técnica operatoria es la siguiente:

100 c. c. de la gasolina se agitan durante media hora con 300 c. c. de ácido sulfúrico de 91 por 100, dejando reposar durante treinta minutos, decantando la capa ácida y separando con cuidado los restos de ácido y asfaltos después de un nuevo reposo de otra media hora. Se pasa la gasolina a un matracito de cuello corto y fondo redondo, provisto de una pequeña columna Hempel llena de anillos de vidrio y unida a un refrigerante enfriado con hielo. La destilación se verifica hasta 5° C. por encima del punto final de destilación de la gasolina original. En 60 c. c. de esta gasolina se determinan los aromáticos con 60 c. c. de 50, H_2 de 98 por 100 en tubo Eckert, según la técnica conocida, observándose la absorción realizada.

Con la aplicación de ciertas fórmulas empíricas en función de algunos factores y de la densidad de la gasolina después del primer tratamiento ácido, así como las pérdidas por los diversos tratamientos, se obtienen unos valores que en el caso de gasolinas de composición similar a la estudiada por nosotros, da valores de una exactitud y realidad superiores a cualquier otro procedimiento.

El contenido en hidrocarburos parafínicos y nafténicos se ha calculado a partir de la densidad y refracción específica de la gasolina desolefinada y desaromatizada por los tratamientos anteriores.

Todas las características se han determinado de acuerdo con las normas establecidas en nuestro Servicio. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Densidad a 20° C. 0,742 (Norma S-14440-A)
 Número 20 1,4202 (" S-14317-A)
 Destilación A. S. T. M. (" S-14414-A)

P. I.	68° C.		
5 c. c.	84,5° C.		
10 " "	89° C.		
20 " "	97,5° C.		
30 " "	105° C.	Destilado. 98,0 c. c.	
40 " "	112° C.	Residuo.... 1,2 " "	
50 " "	121° C.	Pérdida.... 0,8 " "	
60 " "	129° C.		
70 " "	138° C.		
80 " "	149° C.		
90 " "	165° C.		
95 " "	180° C.		
P. F.	191° C.		

Tensión de vapor (Reid). 0,25 kg/cm² (Norma S-14315-A)
 Número de iodo (Hanus). 130 gr/100 gr. (" S-14313-A)
 Resinas actuales 80 mgr/100 c.c. (" S-14314-A)
 Prueba de corrosión Negativa (" S-14349-A)
 Índice de octano (C. F. R. Método Motor). 53
 Idem + 0,1 % de Pb Et. 67
 Susceptibilidad al Pb Et. 6,3
 Hidrocarburos aromáticos + olefínicos.... 52,6 % en volumen.
 Hidrocarburos olefínicos 44,8 % "
 Hidrocarburos aromáticos 7,8 % "
 Densidad a 20° C. de las parafinas + naftenos 0,716
 n_D²⁰ de las parafinas + naftenos 0,14025
 R_s " " " 0,346
 Hidrocarburos parafínicos 41,0 % en volumen.
 Hidrocarburos nafténicos 6,4 % "

Los números de octano los hemos determinado en nuestro motor C. F. R., según el método Motor. La gasolina de Puertollano, por nosotros estudiada, tiene un I. O. 53 muy bajo, como era de esperar, dada su composición. Hemos estudiado también su comportamiento al añadirle plomo tetraetilo como antidetonante; para esto hemos etilado tres muestras de la misma gasolina con 0,4, 0,6 y 1,0 c. c. de plomo tetraetilo por litro y determinado a continuación el I. O.

La curva de etilación obtenida puede verse representada en la figura 1, para cuya representación se han adoptado los gráficos propugnados por la Technische Prüfstand, en los cuales se toman como ordenadas las I. O., y como abscisas, los valores de plomo tetraetilo añadidos en escalá logarítmica; el valor que expresa esta susceptibilidad al plomo tetraetilo (6,3) ha sido también calculado según E. Singer (17).

Continuando nuestro estudio, hemos hecho una destilación fraccionada de la gasolina citada, empleando una columna Koeppel (18) construída por nosotros, rectificando 6 litros de gasolina y recogiendo las siguientes fracciones:

Fracción I	hasta 95° C	21 %	en volumen.
" II	de 95-120° C	20,5 %	"
" III	" 120-135° C	16 %	"
" IV	" 135-150° C	15 %	"
" V	" 150-175° C	17,3 %	"
Residuo		7 %	"
Pérdidas		3,2 %	"

En cada una de estas fracciones hemos determinado los distintos grupos de hidrocarburos por el procedimiento señalado anteriormente. Los resultados obtenidos pueden verse en el cuadro I:

CUADRO I

Composición de las diversas fracciones.

	AROMÁTICOS		OLEFINAS		PARAFINAS + NAFTENOS		PARAFINAS		NAFTENOS	
	% en vol.	% en peso	% en vol.	% en peso	% en vol.	% en peso	% en vol.	% en peso	% en vol.	% en peso
Fracción I	0,34	»	59,5	»	40,16	38,46	35,9	34,38	4,26	4,08
» II	2,04	2,28	50,39	54,24	47,57	45,7	43,6	41,9	3,97	3,8
» III	2,0	2,22	45,53	47,06	52,47	50,5	42,0	40,4	10,5	10,1
» IV	1,82	1,95	46,83	48,42	51,35	49,6	38,1	36,85	13,2	12,75
» V	2,74	2,9	43,66	45,3	53,6	51,69	35,1	33,79	18,5	17,9

Las restantes características determinadas para cada fracción se encuentran reunidas en el cuadro II, junto con los valores de susceptibilidad al plomo tetraetilo calculados, como se ha dicho anteriormente. Las curvas de etilación se han representado en la figura junto a la de la gasolina original.

CUADRO II

Características de las diversas fracciones.

	D _{20° C}	N _D ²⁰	N. O.	S.
Fracción I	0,7078	1,4028	54	10,15
» II	0,7338	1,4158	53,4	7,1
» III	0,7477	1,4229	48,0	7,9
» IV	0,7563	1,4272	45,5	5,4
» V	0,768	1,4330	41	4,1

d) Hidrogenación de los aceites medios y ligeros.

M. Pier (19) ha realizado un interesante estudio acerca de la hidrogenación de las pizarras estonianas y escocesas, no sólo sobre ellas mismas, sino también sobre los aceites ligeros, medios y pesados obtenidos en la destilación de aquéllas. Los resultados obtenidos son de interés, puesto que demuestran la posibilidad de mejorar la calidad de los carburantes producidos y permiten su uso en Aviación. La hidrogenación sobre las propias pizarras y en fase líquida de los aceites pesados, se sale del objeto del presente trabajo, mientras que la operación en fase vapor y presencia de catalizadores fijos toma especial interés en nuestro caso, puesto que, según las condiciones en que se realice, se verifica un sencillo refinado, con reducción de los fenoles, saturación de los hidrocarburos no saturados y eliminación de los compuestos nitrogenados y sulfurados, o bien hay cracking simultáneo, cuya intensidad puede regularse según el producto final que desee obtenerse.

Las pérdidas en peso después de hidrogenación en fase vapor se deben, en el caso de un cracking ligero, a la formación de agua, sulfhídrico y amoníaco, mientras que si aquella descomposición pirogenada es más energética, hay formación también de gases; para evitar esta producción es conveniente realizar la opera-

ción en dos fases con separación de la gasolina formada, mientras que la parte pesada se recicla nuevamente sobre catalizador nuevo.

Las características de las gasolinas obtenidas desde el punto de vista de utilización, dependen, en gran manera, del origen de la primera materia; pero un detenido estudio de los catalizadores más convenientes, así como de las condiciones de reacción, permite obtener resultados de acuerdo con las necesidades específicas.

Una hidrogenación destructiva de los aceites medios obtenidos en la destilación de pizarras de Estonia y Escocia, cuyas características de composición son extremas en lo que a estos materiales respecta, produce una gasolina cuyas condiciones se indican:

Gasolinas obtenidas por hidrogenación de los aceites ligeros de pizarras.

CARACTERISTICAS DE LAS GASOLINAS	Pizarras de Estonia	Pizarras de Escocia
Peso específico.....	0,732	0,712
Destilación:		
Hasta 70° C.....	18 0/0	18 0/0
» 100° C.....	42 0/0	42,5 0/0
» 150° C.....	81 0/0	81,5 0/0
Ultimo punto.....	185° C	187° C
Parafinas 0/0.....	58,5	75,5
Naftenos 0/0.....	31,5	18,5
Aromáticos 0/0.....	9	5
No saturados 0/0.....	1	1
Indice de octano (CFR. M. M.).....	66	65
Idem + 0,09 0/0 vol. de Pb Et ₄	83	84

Los aceites escoceses, de base parafínica, producen un compuesto en el que predominan notablemente los hidrocarburos saturados en forma de iso-parafinas, mientras que el obtenido partiendo del aceite asfáltico, tiene más hidrocarburos de las series nafténica y aromática. Su susceptibilidad al plomo tetraetilo es buena en ambas, características bien conocidas de las gasolinas hidrogenadas.

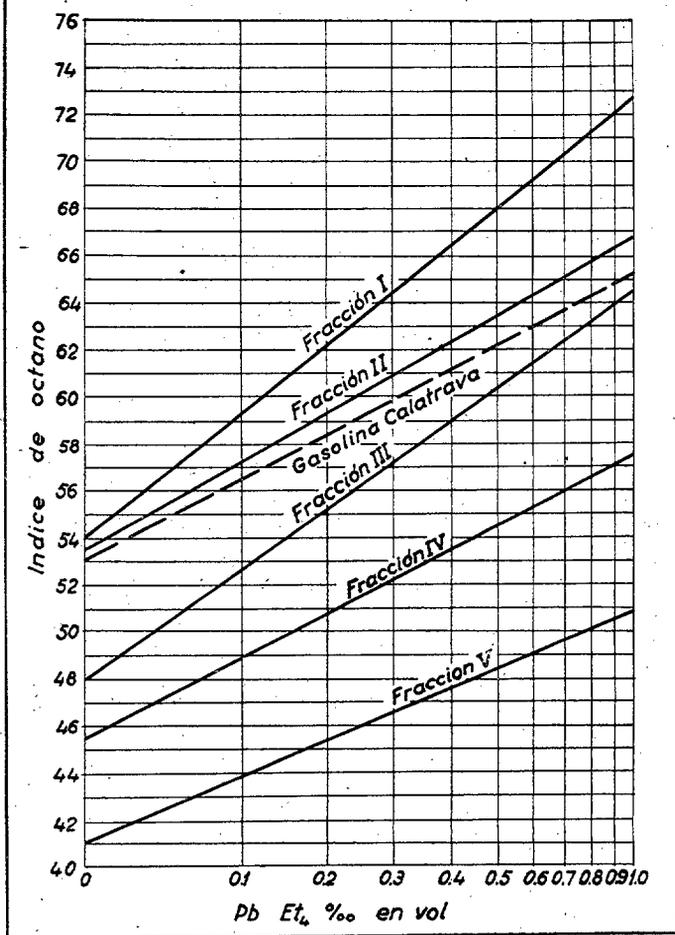
Pero la resistencia a la detonación puede todavía aumentarse realizando una hidrogenación más intensa, lo que da lugar a una gasolina que, con punto a la destilación final de 150° C. y destilando el 58 por 100 a 100° C., tenga un índice de octano de 70 con una presión Reid de vapor de 0,49 a 37,8° C. y con gran susceptibilidad al Pb Et₄, puesto que la adición de 0,09 por 100 en volumen eleva su índice de octano hasta 88,5.

Estos estudios demuestran en forma evidente la posibilidad de obtener gasolinas de Aviación partiendo de aceites similares a los obtenidos con nuestras pizarras de Puertollano.

Ahora bien: considerando que la composición de los aceites ligeros procedentes de la destilación de las pizarras escocesas es la siguiente:

Hidrocarburos parafínicos	42,5 %
» nafténicos	9,5 %
» no saturados	48,0 %

de todo punto similar a los nuestros, como se observa al compararla con los resultados obtenidos por nosotros e indicados en c), puede afirmarse la posibilidad



de producción de carburante de Aviación, hidrogenando aquella primera materia nacional en las condiciones experimentadas por Pier en su trabajo original y comprobadas convenientemente en estudios posteriores, en especial en lo que respecta a rendimientos técnicos y económicos.

Los trabajos actualmente en curso en estos laboratorios demostrarán si se puede llegar al mismo resultado utilizando otras orientaciones, realizándolas, como en un principio se ha dicho, sobre gasolinas y aceites ligeros destilados de aquellas pizarras.

Bibliografía.

- (1) Informe Falmouth. 1938.
- (2) A. Alvarado y L. Menéndez Puget.—"Bol. Inst. Geol. y Minero de España", LII-1930.
- (3) Mc Kee y Lyder.—I. Ind. Eng. Chem. 1921. 613, 678.
- (4) P. N. Kogerman.—"On the Chemistry of the Estonian Oil Shale". Archiv für die Naturkunde Estlands. I. Ser. X Bd.
- (5) Cunningham-Craig.—J. L. P. T., vol. 2., p. 238.
- (6) Franks.—Chem. and Met. Eng. 1920, p. 1.149.
- (7) H. T. Tizard y A. G. Marshall.—J. Soc. Chem. Ind. 40, 20 T. 1921.
- (8) F. B. Thole.—J. Soc. Chem. Ind. 38, 39 T. (1919).
- (9) H. G. Colman y E. W. Yeoman.—J. Soc. Chem. Ind. 38, 82 T. 1919.
- (10) M. Marder.—Oel und Kohle. 1935, 241, 182, 222.
- (11) M. Marder y Gómez Aranda.—An. Soc. Esp. Fís. y Quím. 1936. XXXIV, 513; íd. XXXIV 1936, 694; íd. 1936, XXXIV, 721; íd. 1937, XXXV, 186.
- (12) Houghton y Bowman.—J. Inst. Petr. Tech. 11, 583 (1925).
- (13) J. F. Norris y J. M. Joubert.—J. Am. Soc. 49, 873 (1927).
- (14) V. N. Ipatieff, B. B. Corson y H. Pines.—J. Am. Soc. 58, 919 (1936).
- (15) F. J. Sowa y J. A. Niewland.—J. Am. Soc. 58, 1.007 (1936).
- (16) J. C. Morrell e I. M. Levine.—Ind. Eng. Chem. Julio (1932).
- (17) E. Singer.—Oel und Kohle. 37, 804 (1941).