

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio del Cracking de los petróleos (entre ellos el de Comodoro Rivadavia)

Dankert, Ernesto G.

1913

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Dankert, Ernesto G.. (1913). Contribución al estudio del Cracking de los petróleos (entre ellos el de Comodoro Rivadavia). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0091_Dankert.pdf

Cita tipo Chicago:

Dankert, Ernesto G.. "Contribución al estudio del Cracking de los petróleos (entre ellos el de Comodoro Rivadavia)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1913. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0091_Dankert.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO

DEL

“CRACKING” DE LOS PETRÓLEOS

(entre ellos el de Comodoro Rivadavia)

TESIS

Presentada para revalidar el grado de Doctor en Química

POR

ERNESTO G. DANKERT

Ingeniero Químico de la Real Escuela Superior Técnica
de Berlín-Charlottenburg.



BUENOS AIRES

Imprenta "ALSINA" - Victoria, 1287

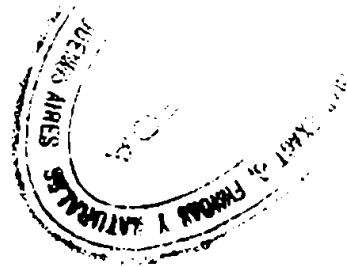
1913

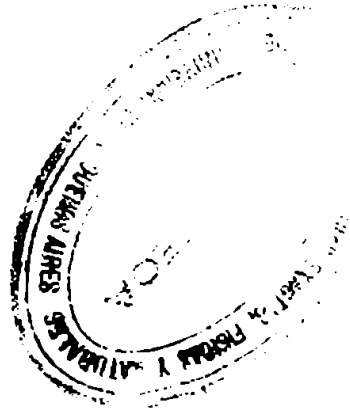


La Facultad no se hace solidaria de las opiniones vertidas en las Tesis.

PADRINO DE TESIS

Consejero Dr. Julio J. Gatti





à los míos

SEÑORES CONSEJEROS :

SEÑORES PROFESORES :

Al iniciar la presente investigación, fué nuestro intento contribuir en la medida de nuestras fuerzas al conocimiento de un fenómeno que es hoy de aplicación corriente en muchas refineries de petróleo; este fenómeno ha sido llamado del «cracking» y se practica desde hace cerca de cincuenta años. Consideramos interesante este estudio debido a la importancia real que ofrece para el país todo lo referente al petróleo, ya que esta materia prima está abundantemente representada en el mismo y está llamada probablemente a ser uno de los factores principales de nuestra industria futura.

Una parte de este trabajo ha sido dedicada al petróleo de Comodoro Rivadavia y la otra a un producto norteamericano; con respecto a este último, nos consta que hasta la fecha nada se ha publicado en las revistas científicas. En cuanto al petróleo argentino, menciono en distintos puntos los trabajos que sobre el mismo se han dado a conocer hasta hoy. Por las razones que se verán en el curso de esta investigación, hemos dedicado buena parte de la misma al estudio de la constitución de dicho producto, a fin de aclarar más sus diferencias o analogías con otros petróleos.

Al iniciar la parte experimental indicamos sumariamente en qué forma y desde qué puntos de vista se ha realizado este

trabajo, por considerar que era ese el lugar pertinente de hacerlo; si la parte general nos ha resultado algo reducida, ello se debe a que muchas consideraciones fueron incluídas en la parte experimental por razones de oportunidad, aún cuando fuesen de índole general.

Sólo me resta agradecer muy sinceramente al Dr. Julio J. Gatti el alto honor que me dispensa al acompañarme en este acto y lo mismo al señor Agustín Barbagelata, Director de la Oficina Química Nacional, por haberme permitido efectuar parte de las experiencias necesarias en dicho instituto. Al Dr. Ernesto Longobardi quedo íntimamente reconocido por haberme favorecido en todo momento con su consejo y experiencia y haberme proporcionado el material para la presente investigación. Agradezco también al ingeniero Rodolfo Reichart, Director Técnico de la Refinería de Campana, el haberme facilitado la tarea dándome todos los datos e interpretaciones de orden técnico y parte del material, como asimismo al Dr. Alfredo Sordelli su ayuda eficaz en varias experiencias.

PARTE GENERAL



CAPITULO UNICO

1. El aprovechamiento del petróleo y sus diferentes sistemas

El petróleo bruto constituye para nosotros, tal como nos lo ofrece la naturaleza, una mezcla complicada de gran cantidad de productos pertenecientes en su inmensa mayoría al grupo de los hidrocarburos.

La ciencia y la técnica no nos han proporcionado hasta la fecha el medio de aislar y extraer del petróleo los productos que lo forman, es decir, hacer una separación del conjunto en sus especies químicas. Si bien la investigación científica ha logrado aislar e identificar muchos de dichos cuerpos, la aplicación industrial de esos procedimientos continúa siendo hasta hoy un imposible.

El brillante desarrollo adquirido por la industria del alquitrán de hulla no ha dejado ciertamente de influir en los métodos petrolíferos, pero una serie de factores y causas circunstanciales dieron lugar a la manifiesta superioridad de esta industria sobre la que nos ocupa (por lo menos desde el punto de vista químico). El alquitrán, que hasta mediados del siglo pasado sólo había servido para pintar e impregnar maderas,

como disolvente (sus partes más livianas) y para algunos otros usos, se convirtió de pronto por el descubrimiento de la fucsina y otros colorantes en la materia prima de una de las industrias más colosales que se conocen. La cantidad de productos que encierra el alquitrán, la distinta composición de los mismos y su aplicabilidad a una serie de fabricaciones de importancia, han hecho adquirir a esta industria un desarrollo y una perfección sorprendentes.

La técnica del aprovechamiento del petróleo, con ser muy importante también, no ha pasado de la infancia y está lejos de haber alcanzado la perfección de la anterior. Hace ya siglos que se conoce la existencia del petróleo y ya los indios de la América del Norte parecen haberlo usado para sus ceremonias religiosas; los yacimientos de Bakú, que ocupan una extensión de seis kilómetros cuadrados, son conocidos también desde la antigüedad. Pero si bien dicha materia prima ha sido usada de un modo rudimentario con fines de iluminación, no se pensaba en destilarla ni refinarla.

El propósito actual de la industria del petróleo es, químicamente considerado, muy modesto: reparte el petróleo en cuatro o cinco fracciones que, según sus densidades y sus límites de ebullición, tienen propiedades y usos distintos; estas fracciones son refinadas por ciertos procedimientos y entregadas luego al consumo. Es decir que por ahora el producto mineral que nos ocupa no constituye como el alquitrán de hulla una materia prima que será transformada luego; las fracciones petrolíferas son aplicadas directamente. Este propósito actual no nos satisfará en lo futuro, así debemos esperar, pues una vez que los procedimientos industriales hayan llegado a perfeccionarse más, podremos extraer una serie de especies químicas bien caracterizadas, es decir, habremos separado el total en sus componentes, que a su vez servirán para obtener otros derivados para nuevas industrias, síntesis orgánicas, etc. La ciencia va

constatando la presencia de cada vez más cuerpos y especies químicas en los petróleos; pero ignoramos el modo de extraerlos en gran escala, a pesar de los muchos ensayos que se han hecho y que por ahora no han tenido ningún resultado industrialmente aplicable.

El inconveniente principal que se nos presenta al querer aislar los distintos productos del petróleo consiste en la analogía de propiedades de sus componentes, analogía de estructura y de propiedades físicas que dificulta la separación y que por el momento sólo nos permite obtener mezclas y no individuos químicos. No nos basta además el hecho de preexistir tantas especies químicas en el aceite crudo, por cuanto en el curso de los trabajos industriales se producen desdoblamientos y transformaciones que modifican la constitución primitiva.

Para responder al propósito de separar el petróleo en fracciones han sido propuestos muchos sistemas, pero sólo uno, el de la destilación, ha tenido hasta ahora una aplicación verdadera y positiva en gran escala; todos los demás, o bien no han sido suficientemente tratados o nunca ha salido su aplicación de los límites del laboratorio (como ser la precipitación fraccionada, la separación por los agentes químicos, etc.).

Antes de entrar a explicar en qué consiste la destilación del petróleo y cuáles son sus distintas formas y puntos de vista, consideramos conveniente dar una crónica sumaráisima de la época y circunstancias en que se empezó a destilar.

La primera tentativa seria para destilar el petróleo en gran escala parece haberse realizado en Rusia en 1823 por los hermanos Dubinin (1), malográndose la misma por los desastres de la guerra. Después de otros ensayos industriales, sabemos que un tal Thorman edificó en 1859 una fábrica con el objeto de destilar «kir», un aceite asfáltico que aparece mezclado con

(1) ENGLER-HÄFFER, *Das Erdöl*, Tomo III, pág. 27.

arena y tierra arcillosa; el resultado fué negativo, pues el producto era demasiado denso e inservible, fuera de que el rendimiento era escaso. En vísperas del fracaso y por consejos de un químico, se decidió el fabricante a destilar nafta, tal como se extraía, obteniendo un buen producto y un buen rendimiento: el aceite de iluminación, «kerosene», ardía muy bien, poseyendo sin embargo un color amarillo que no impidió su divulgación hasta que la competencia de los productos incoloros norteamericanos modificó la situación.

En los Estados Unidos, a pesar de sus yacimientos petrolíferos, se dedicó más atención a la destilación de esquistos bituminosos: los productos aptos para el alumbrado estaban en aquella época a la orden del día y las fábricas se multiplicaban. Esta fabricación fué la engendradora de la industria petrolífera. Recién en 1854 y basándose en inspecciones de yacimientos realizadas uno o dos años antes, se fundó la *Pennsylvania Rock Oil Co.* con un capital de medio millón de dólares. Previamente se solicitó la opinión de Silliman, quien informó favorablemente, indicando que el producto debía refinarse por destilación fraccionada y ser tratado luego con ácido sulfúrico y álcali, método que en sus grandes líneas ha sido conservado hasta hoy y que constituyó la base para el desarrollo de esta industria. Tanto la fábrica citada como una que fundó S. Kier en Pittsburg algún tiempo antes, no pudieron prosperar debido a los altos precios del aceite crudo: aquélla fué sustituida en 1857 por la *Seneca Oil Co.* Uno de los propietarios propuso extraer el material de las entrañas de la tierra por verdaderas perforaciones artesianas; ensayos efectuados en 1859 dieron un éxito completo. Comenzó luego una época de extracción en gran escala, la que, debido al consumo escaso, concluyó con una baja tan extraordinaria en los precios, que se produjo una crisis. Todas las actividades se dedicaron entonces a perforar menos y a refinar mejor el producto. En este momento entra a

actuar John Rockefeller, a cuyo nombre está ligado todo el desarrollo posterior de la industria petrolífera y que debido a su pericia y a su genial previsión fué elevada hasta el rango de una de las primeras que existen; la teoría de los anticlinales petrolíferos y las sucesivas mejoras que se introdujeron en la destilación y aprovechamiento de los distintos productos del aceite desempeñan en dicho desarrollo un papel muy importante.

Volvamos a la industria rusa. El progreso de la fabricación norteamericana indujo a los rusos a preparar un producto completamente incoloro que pudiera competir con el norteamericano; se fueron perfeccionando así las condiciones de destilación, obteniendo productos cada vez mejores. Una vez declarado libre el petróleo en 1872 y especialmente debido a los trabajos de los hermanos Nobel, quienes aplicaron por vez primera la destilación continua, comenzó la era de prosperidad para la industria petrolífera rusa.

Este rápido bosquejo nos muestra sólo la historia de la refinación del petróleo, sin distinguir los distintos modos de la misma. Como se dijo anteriormente, sólo uno de los sistemas de separación de los hidrocarburos había sido aplicado en gran escala con éxito. Conviene sin embargo tocar, siquiera sea muy levemente, algunos procedimientos que se han ideado para dicho objeto, aun cuando se hayan realizado con un fin puramente químico, sin ser aplicables todavía a la industria.

Uno de los sistemas que tal vez desempeñe algún papel en la refinación futura es la precipitación fraccionada, indicada por Butleroff. Las ventajas de este procedimiento debían consistir en la posibilidad de operar en frío y de considerar individualmente cada especie, por cuyos dos motivos se evitaba la influencia destructiva del calor y se obtendrían los productos tal como preexisten en el petróleo. Charitschkoff, tratando especialmente los aceites lubricantes por el alcohol amílico y

precipitándolos con el etílico, obtuvo una serie de hidrocarburos purificados, los que disolvía en éter y precipitaba otra vez con alcohol etílico. Los productos así obtenidos mostraban propiedades constantes; sin embargo, Engler (1) opina que se trataría más bien de mezclas complicadas, en las que los componentes estarían representados en ciertas proporciones.

Filtrando a través de ciertas sustancias, como «Fullers earth» (un silicato hidratado de aluminio), etc., se obtiene una separación de hidrocarburos. Day, (2) que ha desarrollado este método, certifica que la separación no lo es tanto según los pesos específicos o la viscosidad de los componentes; se efectúa en mayor grado una separación de hidrocarburos, según sean saturados o no. A través de los materiales nombrados los hidrocarburos no saturados filtran con más lentitud que los demás. Así por ejemplo, la parafina disuelta en hidrocarburos más livianos, difunde con más rapidez que hidrocarburos no saturados mucho más fluidos. Además observó Day al someter el petróleo liviano de Pennsylvania a una filtración como la mencionada, que las primeras partes que pasaban eran bencinas, luego obtenía fracciones de densidad mediaan y por último una vaselina semisólida; el orden de la separación corresponde, pues, exactamente al de la destilación (3).

Edeleanu aconseja el empleo del ácido sulfuroso para verificar el valor técnico de un petróleo. Dicho ácido tiene la propiedad de disolver los hidrocarburos aromáticos, cuya presencia influye mucho sobre los productos de la destilación. En el laboratorio se pueden extraer, según Edeleanu, dichos hidrocarburos agitando simplemente con el ácido sulfuroso en una bureta graduada el producto; la capa superior queda luego

(1) ENGLER-HÖFER, *Das Erdöl*, Tomo 1, pág. 42.

(2) ENGLER-HÖFER, *Das Erdöl*, Tomo 1, pág. 130.

(3) RAKUSIN, *Die Untersuchung des Erdöles*, pág. 74.

desprovista de partes aromáticas (1). El autor de este sistema lo ha desarrollado también para ser empleado en la industria.

Todos estos procedimientos son aplicables por el momento solamente en el laboratorio; en la técnica sólo la destilación ha tenido una aplicación práctica y su importancia hace que le dediquemos un capítulo especial.

2. La destilación en general

Todos los líquidos muestran la tendencia a transformarse en gases. Esta tendencia es mayor o menor para cada uno, pero fácil de constatar en todos los casos. El mayor o menor grado de la misma está regido por un coeficiente que se ha llamado la tensión del vapor. Esta tensión es una función de la temperatura y está en razón directa de la misma, de modo que a un aumento de la temperatura de un líquido corresponde un aumento de la tensión de su vapor, es decir que, en otras palabras, elevando la temperatura, los líquidos se gasifican con más facilidad.

El grado de esta tensión es particularmente interesante cuando no se trata de un sólo líquido sino de dos o más, en cuyo caso puede suceder que sean total o parcialmente solubles o totalmente insolubles uno en otro.

Es sabido que al disolverse un cuerpo no volátil, por ejemplo el cloruro de sodio, en agua, el punto de ebullición de ésta aumenta. Esto se debe a que la tensión del vapor del agua ha bajado; para que el líquido llegue a tener la tensión necesaria para provocar la ebullición, es necesario, por consiguiente, un aumento de la temperatura. Si el cuerpo disuelto es volátil, un líquido por ejemplo, se observa que uno de los líquidos

(1) *Protocolo de la reunión de la Comisión Internacional del Petróleo en Viena*, Año 1912, pág. 19.

disminuye la tensión del vapor del otro, de modo que el líquido total podrá hervir recién cuando la suma de las tensiones de ambos líquidos sea igual a la exterior (o atmosférica en la mayor parte de los casos).

En estas condiciones (las que nos interesan mayormente), es decir cuando ambos líquidos son completamente solubles entre sí, la temperatura de ebullición seguirá modificándose constantemente, puesto que en general la composición del líquido no será la misma que la de su vapor, y debido a eso, a cada caso dado de composición del resto corresponde una temperatura especial en que las sumas de las tensiones sean iguales a la presión exterior a vencer. Cuando se procede de un modo adecuado, la temperatura irá subiendo sin cesar, porque tratarán de vaporizarse primero las partes más volátiles, y se les irán agregando en cantidad cada vez mayor las partes menos volátiles. El arrastre mecánico de las partículas de líquido por el vapor influirá también en el resultado.

Si operamos ahora con una mezcla de hidrocarburos y vamos condensando los vapores a medida que se van formando, podremos recogerlos en el extremo del condensador: si hemos observado de paso la temperatura y la presión del ambiente, habremos realizado una verdadera destilación. Recogiendo el destilado en fracciones de cinco en cinco o de diez en diez grados por ejemplo, constataremos que cuanto más se elevaba la temperatura de los vapores, se recogían fracciones de tanto mayor límite de ebullición: se puede verificar además un aumento paralelo de peso específico.

Por las razones antedichas nos sería imposible separar un cuerpo compuesto de varios hidrocarburos en sus componentes, puesto que recogeremos siempre mezclas cuyo punto de ebullición y pesos molecular y específico irán aumentando gradualmente. Una circunstancia extraordinariamente desfavorable constituye para nosotros la gran cantidad de hidrocarburos que contienen los petróleos y la proximidad de sus puntos de

ebullición. Así, por ejemplo, una Lencina que en la fábrica pasó entre los 71 y 71.5°, destilada en cantidad de 100 ccn. en el laboratorio, nos daba

entre 40 y 50 grados.	gotas
» 50 y 55 »	2 en 3.
» 55 y 60 »	11 ½ »
» 60 y 65 »	19 ½ »
» 65 y 70 »	30 »
» 70 y 75 »	18 ½ »
» 75 y 80 »	8 ½ »

Al redestilar la fracción 70 á 75°, volvía a separarse en productos que pasaban en un intervalo de 30 grados. Esto se repite varias veces.

Usando rectificadores, por ejemplo el tubo de Glinsky, los resultados mejoran algo, hasta que por último se puede obtener un material más o menos homogéneo. Pero tampoco entonces debe creerse que se está en posesión de especies químicas, pues a menudo sucede como en un caso que cita Engler: una sustancia contenida en la fracción 75 a 80° y que tenía un punto de ebullición fijo, fué considerada como pura y por congelación dió luego tres productos distintos.

Como se ve, las dificultades son de consideración, a lo menos en lo que se refiere a los propósitos meramente químicos de una destilación; hay además una circunstancia agravante, cual es la posibilidad de descomposición de los hidrocarburos que se arriesga al destilar. Y debíamos decir certeza en lugar de posibilidad, porque se podrá reducir las descomposiciones a un mínimo, pero nunca evitarlas del todo. Este factor tiene en la industria una importancia más relativa. Para salvar este inconveniente disponemos de algunos métodos que serán expuestos brevemente más adelante.

Hablaremos ahora de los dos otros casos de mezclas citados anteriormente. Si los líquidos son totalmente insolubles entre

sí (debemos considerar primero este caso por razones que luego se verán), sucede que ninguno de ellos influye sobre la tensión del vapor del otro, y cuando la suma de ambas tensiones sea igual a la presión exterior, la destilación se verifica, poseyendo el destilado una composición constante; esto prosigue hasta que uno de los dos líquidos se acaba. Para hacer ver la gran importancia práctica de este hecho, daremos un ejemplo citado por Walker. Una mezcla de nitrobenzene y agua puede considerarse como perteneciente a este rubro, por ser ambos líquidos prácticamente insolubles uno en otro. Bajo una presión normal, el punto de ebullición de la mezcla es de 99° , a cuya temperatura la tensión del vapor de agua se eleva a 733 mm.; el resto hasta llegar a 760, es decir 27 mm., corresponde al nitrobenzene. La cantidad de este último cuerpo que pasa, constituirá, según cálculo, una quinta parte del destilado, cantidad relativamente considerable, a pesar de la escasa tensión de su vapor a la temperatura de ebullición de la mezcla. Esto se debe a que su peso molecular es mucho más elevado o, para precisar bien, a que el peso molecular del agua es tan escaso, comparado con el del nitrobenzene, como lo es también cuando se compara con el de todos los demás hidrocarburos. De modo que la *destilación con vapor de agua* constituye un factor importante en la separación, pues nos permite operar a una temperatura relativamente baja con sustancias que en una destilación ordinaria sufrirían una descomposición mayor, debido a su punto de ebullición más elevado.

Para completar diremos que en el caso de que los líquidos a destilar sean parcialmente miscibles, tendremos al principio un caso como el anterior, pues existen dos capas que no se disuelven más entre sí; pasa entonces un destilado de composición fija hasta que una de las capas haya desaparecido. Estamos en ese momento en presencia de dos líquidos solubles uno en otro, y la destilación sigue de acuerdo con lo explicado al principio.

Mencionaremos todavía otra variante de la destilación. Muchos cuerpos se descomponen al ser calentados hasta su punto de ebullición; disminuyendo la presión exterior o evacuando, dicho punto baja y la temperatura relativamente moderada permite operar en condiciones más favorables. La *destilación por medio del vacío* tiene por consiguiente también importancia y aunque hoy por hoy sólo se aplique para tratar las fracciones más altas del petróleo, su uso ha de extenderse seguramente en el futuro.

3. La destilación industrial

Una vez hechas las indicaciones que anteceden para la mejor comprensión de este trabajo, veamos ahora los diferentes puntos de vista que guían la destilación industrial.

En la mayor parte de los casos, como se trata de ir apartando por destilación porciones del petróleo que luego serán refinadas, se trata de evitar en lo posible una alteración de los productos, por lo cual se evita todo sobrecalentamiento, toda demora en el aporte del calor, etc. Desde este punto de vista a conservar los individuos o especies químicas tal como preexisten en el petróleo y por eso podemos llamar a este procedimiento «destilación conservadora» (por oposición a la siguiente).

Si tratamos en cambio de producir ciertas modificaciones en la estructura química y por consiguiente en las propiedades físicas de las especies, nuestra destilación será «destruktiva». Se aplica ésta para aprovechar ciertas fracciones de los petróleos que ya han dado su máximo rendimiento en productos livianos y medianos, aumentando de este modo dicho rendimiento; también se extraen por este sistema gases, etc.

Debe agregarse que, según el modo de trabajar, las destila-

ciones son continuas o periódicas, siendo hoy en día más empleado el primer sistema.

a) *La destilación conservadora.*—La idea que nos guía en este trabajo nos obliga a tocar, siquiera sea muy ligeramente, la técnica de este sistema, ya que han de compararse luego algunos de sus productos.

En la destilación común, el producto, previa separación del agua y de las partículas mecánicas, se destila en grandes calderas de hierro forjado, calentando a fuego directo y dividiendo los destilados según sus densidades; el modo de dividirlos es diferente según los países y circunstancias. En la caldera queda el residuo, que será usado como combustible o como punto de partida para nuevos derivados. Esto sería una destilación periódica.

En la destilación continua encontramos una serie de ventajas, siendo las más esenciales la economía extraordinaria de combustible y tiempo, así como la supresión de las oscilaciones bruscas de la temperatura, las que traen aparejada una mayor Avería del material de la caldera.

Se emplea para esta destilación una serie de calderas situadas en distintos planos y generalmente cada una 20 cm. más bajo que la otra. De este modo el propio peso del líquido lo obliga a bajar por el desnivel. El petróleo se suele precalentar aprovechando el calor de los residuos. En la caldera más alta, es decir, allí donde entra primero el petróleo, se extrae la parte más liviana; una vez desprovisto de ella, el aceite sigue su curso descendencial y en la segunda se le extrae una parte más densa; así recorre el producto la batería de 5, 7 o 9 calderas (en general); de la más baja sale el «masut», que se aplica directamente o se somete a tratamientos especiales.

A medida que van ascendiendo los puntos de ebullición y las densidades, los productos manifiestan mayor tendencia a descomponerse. Hemos hablado anteriormente de lo que represen-

ta el uso del vapor de agua, que permite destilar productos a una temperatura relativamente baja. La industria aplica el vapor sobrecalentado para extraer las fracciones más pesadas; el momento de aplicarlo depende de la mayor o menor tendencia al «cracking» que tenga la materia prima, pero en general se comienza cuando el destilado tiene de 0.810 a 0.820 de densidad.

Los productos que salen de las calderas son obligados en ciertos casos a pasar por deflegmadores. Luego pasan a los refrigerantes, como en una destilación ordinaria.

Una vez fraccionado así el material en sus principales porciones, se somete cada una de ellas a la refinación, tratándolas sucesivamente con ácido sulfúrico, agua, soda cáustica y agua. El ácido extrae de las fracciones aquellos componentes que impiden su aplicación eficaz, sea por provocar mucho hollín en las llamas, por mal olor y otros efectos. Se usa generalmente un ácido al 95 %, que debe ser absolutamente libre de nitrosa, la cual daría un color amarillento a los productos. El exceso de ácido es extraído luego con la soda.

Una vez desprovistos los destilados de sus partes nocivas, se les somete a la separación, la cual debe regirse en todo momento por la situación del mercado. De acuerdo con ella, pueden obtenerse bencinas livianas y pesadas, gasolina, kerosenes livianos y pesados, etc.

Para modificar o amplificar este curso habitual de la destilación se ha ideado un sinnúmero de sistemas que no corresponde tratar aquí mayormente; sólo mencionaremos por lo característico el método propuesto por Ragsone, que ofrece la particularidad de emplear vapores de bencina sobrecalentada en lugar de vapor de agua.

Cuando se pueda, se emplea «masut» como combustible; las circunstancias obligan muchas veces a usar el carbón en su lugar.

b) *La destilación destructiva.*—Debemos distinguir entre destilación pirogenada y «cracking», según lo han propuesto algunos autores. Objeto de la primera es ante todo la obtención de gases como producto principal; es así como se prepara el gas de aceite, cuya aplicación principal es la carburación del gas de agua. El «cracking», como elemento principal de este trabajo, merece capítulo aparte.

4. El «cracking»

«Crack», palabra inglesa, significa quebrar.

Si sometemos un petróleo común a la destilación fraccionada, se obtienen dos fracciones principales:

- 1.º Hidrocarburos livianos. . . de 0 a 150° (gasolina, bencina, etc.).
- 2.º Hidrocarburos medianos . . . de 150 a 300° (kerosenes).

quedando un residuo formado por

- 3.º Hidrocarburos pesados. . . de 300° en adelante

Si sometemos los productos N.º 3, a una nueva destilación diferente de la anterior, obtendremos otra vez productos livianos y medianos, pero que se diferencian de los indicados bajo 1 y 2, en varias propiedades físicas y químicas. Esta destilación ha sido llamada «crack-destilación».

Según refiere Aisinman, se trabajaba en 1861 en la refinería de A. N. Leet, en Newark, destilando el contenido en aceite crudo de una caldera. El destilado tenía ya una densidad de 0.815 y un color algo obscuro, por cuyo motivo se estaba por comenzar a recoger la fracción de los aceites pesados. El foguista avivó mucho el fuego para que durase largo rato y se retiró con la intención de volver pronto, cosa que le fué imposible, encontrando al regresar algunas horas después con la

consiguiente sorpresa que el destilado tenía ahora una densidad de 0.712 y color claro.

Se efectuaron ensayos que permitieron un aumento del rendimiento en un 20 %, si se calentaba el fondo de la caldera y no los lados de la misma, para lo cual hubo que modificar en parte la mampostería que rodeaba la caldera. Con esto quedó sentado el procedimiento llamado del «cracking» y pasó luego a ser de uso general.

Ahora bien, ¿en qué consiste este fenómeno? Parece ser un desdoblamiento de especies de alto peso molecular y específico y punto de ebullición elevado en productos de molécula más pequeña y peso específico y punto de ebullición menores; este proceso viene acompañado de migraciones de hidrógeno y polimerizaciones. La forma de producirse y las causas exactas no han sido explicadas satisfactoriamente hasta la fecha.

Ciertos cuerpos o ciertas series de cuerpos tienen mayor tendencia a la descomposición que otros. Así es sabido que las dobles y triples ligaduras son indicio seguro de inestabilidad y sobre ella reposan las facultades aditivas de los cuerpos que la tienen en su molécula. Las olefinas, que están en este caso, han revelado también en el «cracking» una tendencia a la descomposición mucho mayor que las parafinas. Se ha constatado además que cuanto mayor es la cadena molecular, tanto más accesible es el hidrocarburo a la descomposición por el «cracking».

Recordando la influencia que la presión exterior ejerce sobre la ebullición, se explican los hechos siguientes: Cuando se trabaja con presión exterior escasa, se puede destilar el petróleo de modo que la descomposición sea mínima; esto se debe a que los puntos de ebullición han disminuído y se destila a una temperatura relativamente baja. Aumentando gradualmente la presión, los hidrocarburos van descomponiéndose cada vez más, hasta, llegar el desdoblamiento a un grado máximo cuando aquélla es muy grande.

Se ha creído durante mucho tiempo que sólo por medio de un sobrecalentamiento excesivo se podía provocar el fenómeno del «cracking». Pero según ha demostrado Engler y se ha comprobado en la industria, dicho requisito no es necesario, pues basta calentar los aceites moderadamente para que la descomposición se verifique, regulando la temperatura de un modo adecuado. Y en general puede establecerse que a los 200 o 250° comienza ya el «cracking», que si se efectúa en el laboratorio, suele venir acompañado de oscilaciones en la temperatura (que hasta entonces habrá ascendido en general con regularidad) y de vapores blancos en el interior del balón.

No sólo se forman productos livianos por el «cracking»; también aumentan los pesados. Puede decirse entonces que aumenta el rendimiento en fracciones extremas en detrimento de las fracciones medias. En los primeros tiempos que siguieron al descubrimiento de 1861, y no habiéndose aún estudiado bien el punto, se trataba de favorecer y activar la transformación del material en los productos extremos mencionados. Investigaciones posteriores han demostrado, sin embargo, que trabajando en determinadas condiciones, puede aumentarse el rendimiento en fracciones livianas pero con moléculas aún relativamente grandes, disminuyendo las fracciones extremas. Este modo de conducir la destilación es muchas veces provechoso; cuando por ejemplo la demanda de kerosene es muy grande, estando el producto extranjero gravado por fuertes derechos, puede haber interés en operar de ese modo. En muchos otros casos puede ser conveniente la formación de productos gaseosos y coke, sea porque los aceites de iluminación sufran la competencia de otros alumbrados o por otras causas; los factores económicos influyen decisivamente sobre el modo de conducir el «cracking» y hasta pueden hacerlo superfluo en muchas circunstancias. Además, como se verá después, la calidad y composición del petróleo deciden en

última instancia, pues hay aceites que están excluidos de él.

Los productos del «cracking» son inferiores en calidad a los que proceden de la primera destilación y es bueno hacerlo notar; su refinación es más complicada y suelen tener un color amarillento que se intensifica con el tiempo. Se emplean en general para ser mezclados con las fracciones de la destilación primaria. Por lo menos los kerosenes obtenidos por destilación destructiva no pueden emplearse puros; las benzinás, todavía. Debido al gran contenido en olefinas, cuyo aumento extraordinario se comprobará en la parte experimental, la proporción de hidrógeno disminuye, por lo cual el kerosene quema peor; la mecha se recubre de coke, que hace difícil la combustión.

Según Kraemer (1) es conveniente dividir los cuerpos sometidos a la descomposición por el «cracking» en siete grupos: 1.º las parafinas C_nH_{2n+2} ; 2.º los naftenes C_nH_{2n} ; 3.º los hidrocarburos C_nH_{2n-2} y C_nH_{2n-4} ; 4.º los hidrocarburos aromáticos; 5.º los ácidos grasos y éteres correspondientes a las parafinas; 6.º los ácidos nafténicos $C_nH_{2n-4}O_2$; 7.º las olefinas.

Los grupos más accesibles al «cracking» son los que llevan los números 1 y 5, menos los 2 y 6, lo mismo 4; los del número 3 apenas se modifican.

Esto nos permite deducir qué clases de petróleo se prestan para la destilación que nos ocupa. Para eso recordaremos que se pueden clasificar los mismos de distinta manera, sea por su actividad óptica (Rakusin), su solubilidad, etc. Höfer (2), clasifica los petróleos de acuerdo con el grupo que predomina en ellos, en las clases siguientes:

1.º Petróleos metánicos, en los que el contenido en metano e isómeros pasa del 66 %.

(1) *Petroleum*, Año 1908, III, pág. 894.

(2) HANS V. HÖFER, *Das Erdöl und seine Verwandten*, 1912, pág. 107.

2.º Petróleos nafténicos cuando los naftenes representan más del 66 % del contenido.

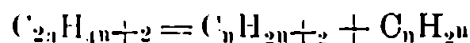
3.º Petróleos nafteno-metánicos, cuando ni uno ni otro de ambos componentes llega al 66 %.

Puede agregarse a estos tres grupos uno cuarto, que llamó Engler (1) «petróleos de composición anormal», los que contienen un alto porcentaje de derivados aromáticos, etc.

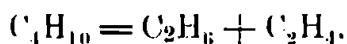
De acuerdo con lo dicho anteriormente se deduce que sólo la primera clase de petróleos, es decir, aquellos que contienen más de las dos terceras partes de metanos y derivados, se prestan para el «cracking».

Los técnicos suelen clasificar los petróleos, según se presten o no para la destilación destructiva, en parafínicos y asfálticos; sólo los primeros sirven para este fin.

Químicamente considerado, se puede producir el «cracking» en varias formas; una de ellas consiste en la división de un hidrocarburo de larga cadena molecular en dos o más productos, fenómeno acompañado de migraciones de hidrógeno; Thorpe y Young citan como ejemplo típico la descomposición del butano en etano y etileno:



o sea aquí



Puede producirse también el fenómeno de la depolimeración, en cuyo caso los productos polimerizados se separan en los componentes que se supone han contribuido a su formación: ejemplo: el dicitlopentadieno da lugar a dos moléculas de ciclopentadieno; los productos resultantes deberán ser naturalmente iguales entre sí.

(1) ENGLER-HÖFER, *Das Erdöl*. Tomo 1, pág. 229.

Pero estos casos no son tan frecuentes como la descomposición total de un hidrocarburo de larga cadena molecular en una serie de derivados y productos de constitución y moléculas distintas.

Las transformaciones especiales que suelen sufrir los petróleos en el «cracking» serán mejor estudiadas al comentar la parte experimental de este trabajo. Sólo nos resta agregar aquí algunos datos sobre el «cracking» industrial para saber de ese modo en qué condiciones han sido preparados los productos que nos servirán de materia prima para dicho trabajo.

El «cracking» industrial.—El curso de la fabricación varía según el propósito que se tenga; según los casos, se tratará de obtener buenas parafinas, de aumentar el rendimiento en esencias y kerosenes, de favorecer la producción de gases, etcétera. La tendencia actual en muchas circunstancias consiste, como ya se ha dicho, en evitar la formación de productos extremos, gas y coke, tratando de obtener productos intermedios, pero, volvemos a repetirlo, el modo de efectuar el «cracking» no puede ser establecido de una vez por todas y es una consecuencia de los factores económicos en juego.

Una serie de sistemas se ha ideado para la realización de estos propósitos. En general se trabaja con calderas verticales, cuya forma se ha ido acreando poco a poco a la de una pipa, que lleva el nombre de «black pot» o «diable»; algunas de ellas están provistas de agitador. Un sistema que durante un tiempo despertó grandes esperanzas fué el de Popelka, que construyó calderas horizontales de sección ovalada. Se efectuaba en ellas la destilación del aceite crudo y allí mismo el «cracking», una vez extraídas las partes livianas y previa disminución del fuego. Este sistema es poco usado en la actualidad, por haber mostrado defectos de consideración.

Debemos imaginarnos el proceso que se verifica durante el «cracking» de la manera siguiente: Ante todo se hace, como se comprende, una destilación primaria del petróleo, calentando las calderas a fuego directo; se destila con rapidez para evitar en lo posible un «cracking» prematuro. Cuando el destilado ha llegado a tener cierta densidad (punto que varía según la tendencia a la descomposición que muestra cada petróleo), se empieza a introducir vapor sobrecalentado. Se evita en lo posible la presión en el interior para lo cual el aporte de vapor debe verificarse con rapidez, así como también la conducción del destilado hacia afuera.

Los residuos son bombeados hacia el «black pot». Allí se calentará el interior hasta que el producto, si se le dejase, comenzaría a destilar. En este momento se intercala el deflegmador; con ésto se obtiene que todas las partes que sean relativamente pesadas o aún no se hayan desdoblado suficientemente, vuelvan a caer al interior. El fuego debe irse moderando poco a poco; empezarán a destilar partes livianas cuya densidad aumenta con cierta rapidez. A medida que va obteniéndose el destilado, se producirá un enrarecimiento en el interior de la caldera, cuya consecuencia es un sobrecalentamiento de las paredes laterales, por cuanto en aquellas partes de pared que no encierran líquido, el calor aportado se aplica en su mayor parte a elevar su temperatura; los productos que se desprenden de la superficie del líquido se encuentran con dichas paredes sobrecalentadas, y allí se produce el desdoblamiento. Así descompuestas las partes pesadas, las fracciones livianas resultantes ascienden y el deflegmador hace que las partes no suficientemente descompuestas vuelvan al interior. La densidad, que hasta entonces habrá ascendido constantemente, empieza a oscilar dentro de un límite más o menos estacionario.

Por último llega un momento en que ya no se pueden ex-

traer productos aplicables y entonces se calienta otra vez a todo fuego para que destile el resto del contenido y evitar conservar luego en la caldera un producto viscoso y difícil de extraer. Como consecuencia de la temperatura moderada y de la lentitud característica que se da al proceso, el destilado se obtiene en forma de un chorro pequeño.

Esta descripción varía, naturalmente, según el objeto que tenga en cada caso el «cracking»: aquí hemos tenido en cuenta la obtención de bencina y kerosene.

PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO UNICO

1. Propósitos

Lo que nos hemos propuesto con este trabajo es contribuir a investigar las diferencias que presentan algunos productos procedentes de la destilación primaria del petróleo y los productos análogos que proceden del «cracking» del mismo petróleo, es decir, en otras palabras, estudiar las modificaciones o transformaciones que sufre el petróleo cuando se le somete a dicho proceso. Opondremos por ejemplo las características de las bencinas obtenidas por el «cracking» a las que nos ofrece el mismo producto procedente de la destilación primaria; de las transformaciones sufridas trataremos de inferir si las teorías existentes explican suficientemente lo que se haya observado. Es una investigación de productos industriales lo que nos hemos propuesto y deseamos hacerlo constar; allí donde nos ha faltado uno de los términos de comparación nos hemos dedicado a estudiar con mayor detención el otro, a fin de que algún día pueda continuarse dicha investigación.

Entre los petróleos argentinos fué elegido el de Comodoro Rivadavia, por ser el que hoy en día más interés ofrece y por extraerse en condiciones regulares de explotación, aunque por lo mismo que se perfora hace poco tiempo, es posible que las

muestras no representen aún un verdadero tipo de la región (1). Hemos tenido la suerte de conseguir muestras de la destilación industrial que se hizo en Campana de este petróleo (2); no hemos podido obtener en cambio el producto del «cracking» industrial por la sencilla razón de que éste no se efectúa; poseyéndolo, hubiéramos podido comparar en mejores condiciones. Para suplir esta falta, hemos tratado de efectuar un pequeño «cracking» en el laboratorio, estudiando luego las características del producto, pero desde ya conviene hacer notar que no es lo mismo.

Entre los petróleos extranjeros fué elegido aquel que se destila en el país, es decir, el de Oklahoma (E.E. U.U. de A.), haciendo un estudio paralelo entre sus bencinas y sus crack-bencinas.

Son sabidas las dificultades de todo género que se oponen al análisis químico seguro de un petróleo, pudiéndose decir que un análisis completo no se ha hecho ni puede hacerse de ninguno. Dichas dificultades y la falta de material y de bibliografía nos obligaron a limitarnos por este lado a la caracterización del grupo más importante de cada uno de ellos; en algunos de estos grupos fueron comprobados algunos derivados.

2. Petróleo de Comodoro Rivadavia

a) *Productos de la destilación primaria* (3). — El material para este capítulo estaba constituido por algunas muestras de la destilación que efectuó la Refinería de Campana con el

(1) Para comprobar esta afirmación véase por ejemplo las conclusiones a que llega RAKUSIN (basándose en los resultados de SCHILLER y LONGOBARDI) en la revista «Petroleum». Año VIII, N.º 1, 1912 o en los Anales de la Sociedad Química Argentina. Año 1, N.º 2, pág. 131.

(2) Debo al Dr. ERNESTO LONGOBARDI esta valiosa adquisición.

(3) Permítasenos el uso de esta palabra, que empleamos para oponer esta destilación a la del «cracking».

petróleo de la procedencia nombrada (en 1908, según creemos). Estos productos no eran puros y algunos de ellos mostraban un color amarillo o más obscuro aún. Las densidades de los mismos eran las siguientes:

Muestra N.º 3	0,712
» » 4	0,720
» » 5	0,751
» » 6	0,786
» » 7	0,773
» » 8	0,786
» » 9	0,796
» » 10	0,811
» » 11	0,820
» » 12	0,850
» » 13	0,860

Estas densidades fueron tomadas en la fábrica con areómetro y las hemos revisado con la balanza de Mohr-Westphal, encontrándolas exactas.

Mezclamos luego partes iguales de las distintas fracciones y procedimos a una destilación con el objeto de recoger fracciones de diez en diez grados y determinar sus densidades e índices de refracción. Estos datos completarán los obtenidos por Longobardi (1). Comenzó la destilación antes de los 80 grados y la proseguimos hasta los 270 grados. Se incluye aquí una tabla que contiene las fracciones, sus índices de refracción tomados con el refractómetro de Abbe (2) y las densidades, siempre que fué permitido por las cantidades de destilado obtenidas:

(1) LONGOBARDI, *Algunas investigaciones sobre los Petróleos Argentinos*, pág. 86 y 88.

(2) Los Doctores JULIO J. GATTI y TOMÁS RUMI tuvieron la gentileza de facilitarme este aparato.

Número	Punto de ebullición en grados	Densidad	Indice de refracción en grados
1	hasta 80		1.4018
2	80 á 90		1.4089
3	90 » 100		1.4108
4 5	100 » 110	0.7192	1.4150
6	110 » 120	0.7380	1.4191
7	120 » 130	0.7345	1.4250
8	130 » 140	0.7485	1.4264
9	140 » 150	0.7684	1.4522
10	150 » 160	0.7648	1.4350
11	160 » 170	0.7742	1.4366
12	170 » 180	0.7807	1.4416
13	180 » 190	0.7868	1.4459
14	190 » 200	0.7883	1.4491
15	200 » 210	0.8049	1.4520
16	210 » 220	0.8164	1.4553
17	220 » 240	0.8254	1.4601
18	260 » 270	0.8525	1.4722

Las densidades han sido referidas todas a la temperatura de 15°, usando para ello el coeficiente de dilatación indicado por Mendelejeff para los petróleos rusos (1), el que asciende a 0,00071 para nuestro caso.

Las fracciones inferiores no alcanzaron a llenar el piezómetro. En cuanto a las dos anomalías que se observan en el aumento constante de los pesos específicos, debemos suponer que ellas se deben probablemente a la presencia de naftenes (que será constatada más adelante), los cuales en ciertos casos provocan anomalías de consideración. Así por ejemplo, Markownikoff, quien suponía que el petróleo de Balachauy estaba compuesto solamente de hidrocarburos de la serie metánica, halló la siguiente serie de pesos específicos:

(1) LONGOBARDI, *Algunas investigaciones*, etc., pág. 512.

0.629, 0.633, 0.638, 0.643, 0.646, 0.663, 0.677, 0.704, 0.718, 0.716, 0.700, 0.688, 0.677, 0.668, 0.666, 0.668, 0.673, 0.680, 0.692, 0.712, 0.731, 0.745, 0.742, 0.749, 0.755, 0.759, 0.754, 0.735, 0.729, 0.726, 0.730, 0.738, 0.741, 0.753.

Markownikoff separaba de dos en dos grados, y por eso las anomalías se extienden en cada caso a ocho o diez densidades. Estas diferencias serían acusadas en la curva respectiva por recodos. El autor nombrado admitió como probable la presencia de naftenes en dicho petróleo de Balanchy, basándose en las anomalías, comprobando luego efectivamente la presencia del ciclopentano en la fracción 49 a 51° (1). Como no insistiremos mayormente en este detalle, mencionaremos aquí la posibilidad de constatar la presencia de muchos naftenes en esa forma, basándose en las constantes físicas, entre las cuales la refracción específica es de importancia; volveremos aún sobre este punto.

CONSIDERACIONES GENERALES.—La diferencia de los puntos de ebullición de los distintos hidrocarburos no basta, como ya se ha dicho, para separar los mismos por destilación. No se puede establecer además un sistema absoluto para ir separando los grupos o aislando las especies, pues el modo de proceder será distinto para cada petróleo. En general se irán eliminando primero aquellos grupos que sean más fáciles de extraer.

Desde el punto de vista que nos ocupa aquí, debemos considerar los grupos siguientes: Hidrocarburos saturados de la serie del metano; hidrocarburos no saturados alifáticos e hidroaromáticos; hidrocarburos aromáticos; naftenes. Para constatar la presencia de estos grupos hay reacciones más o menos características que iremos describiendo a medida que vaya siendo necesario.

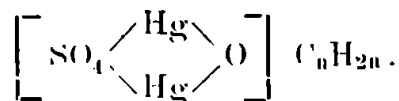
(1) ENGLER-HÖFER *Das Erdöl*. Tomo 1, pág. 287.

HIPOCARBURROS NO SATURADOS.—En este grupo no consideramos incluidos para nuestros fines los derivados del benceno, los que irán bajo un título aparte. Consideraremos las oleifinas, las dioleifinas, etc., y los hidrocarburos hidroaromáticos (terpenes, etc.). Su investigación y determinación puede hacerse basándose en los hechos que van a continuación.

Las oleifinas aparecen en los petróleos en cantidades generalmente exiguas que, aún cuando suelen ser todavía mensurables, no alcanzan a constituir una parte importante de los mismos, lo que sucede en cambio con los naftenes, cuerpos de la misma composición porcentual. Las oleifinas recién parecen abundar en las fracciones más pesadas. Como un caso particular merece citarse el del petróleo de Wietze, que contiene 65 % entre oleifinas, dioleifinas y bencenos.

Ozono.—El ozono posee la particularidad de agregarse a los hidrocarburos etilénicos, formando en general productos muy explosivos que pueden servir para separar esta serie de la de hidrocarburos saturados.

Acetato mercúrico.—Debemos a Balbiano y Paolini esta reacción, que se basa en la formación de productos insolubles cuando están en contacto hidrocarburos etilénicos y el acetato mercúrico (1): estos precipitados tienen, según Dennigès la fórmula general



El empleo del acetato fué aconsejado por Balbiano por su solubilidad en agua fría.

(1) *Chemiker Zeitung*, 1901, pág. 932.

Efectuamos esta reacción en la forma siguiente: Después de preparar una solución de acetato de mercurio saturada en frío, tratamos con la misma las distintas fracciones del petróleo de Comodoro Rivadavia en la proporción de una parte de petróleo por tres de acetato, calentando hasta la ebullición. Si se depositaba óxido de mercurio en las paredes, agregábamos unas gotas de ácido acético para disolverlo. Luego de enfriado, se dejaba reposar el líquido y a las 24 horas se habían formado cristales blancos insolubles, coloreándose en ciertos casos el líquido, según los productos que predominaban. Todas las fracciones del petróleo de Comodoro Rivadavia, sometidas a esta reacción, revelaron la presencia de olefinas; además aparecían las soluciones teñidas de rosado. La fracción hasta 80° era la más coloreada; luego la intensidad del rosado disminuía a medida que el punto de ebullición aumentaba. Este color demuestra la presencia del hexilene (1). Como ya hemos tenido ocasión de decir, si sólo se ha destilado dos o tres veces, un hidrocarburo aparece en varias fracciones y en cantidades cada vez menores, a medida que las mismas se van apartando del punto de ebullición del hidrocarburo. Esta reacción es muy exacta y tanto los naftenes como los derivados aromáticos dan con ella un resultado negativo (2).

Bromo.—El carácter no saturado de las olefinas permite utilizar esta reacción tan conocida en la química orgánica, cual es la adición del bromo. Al emplear este método, tratamos el producto con pequeñas cantidades de dicho reactivo mientras éste fuera absorbido y agitando continuamente. Dejábamos correr el bromo desde una bureta, de modo que cayera

(1) TAFSZ, *Beiträge zur Identifizierung und Kenntnis der Kohlenwasserstoffe des Erdöls*, Año 1912, pág. 21 y siguientes.

(2) BALBIANO y PAOLINI, *Gazzetta Chimica Italiana*, xxxvi, pág. 237.

gota por gota en el líquido. Disolvimos aquél previamente en éter; cuando el producto a tratar es pesado, conviene diluirlo también con éter. A medida que se iba agregando el reactivo, el líquido se ponía cada vez más oscuro, lo que dificultaba la determinación del punto final. Tomábamos la precaución de enfriar previamente y aún durante la operación tanto el producto tratado como la solución de bromo, pues aquél se calentaba fuertemente.

Una vez concluida la operación, se sometió el líquido a la destilación con vapor de agua, recogiéndose primero la parte no atacada, y más tarde los bromuros formados, los que poseían un olor acre e irritante.

El inconveniente más grave de este método consiste en la facilidad con que el bromo, además de añadirse, pasa a sustituir los átomos de hidrógeno. Una vez producido este fenómeno, toda la determinación es falsa. Para obviarla hay una modificación introducida por Parker e Ihiney, pero no hemos podido conseguir la fuente bibliográfica.

Por las causas antes nombradas y por la cantidad de productos resinosos que se forman, previos varios ensayos, dejamos a un lado este método, el cual, empero, nos demostró también la presencia de olefinas, por ser el bromo absorbido en buena parte.

Acido sulfúrico.—En la mayor parte de los casos se prefiere usar este reactivo por las comodidades que ofrece; aunque no nos atreveríamos a calificar sus resultados de absolutamente exactos, lo hemos usado aquí en vista de que verdaderas autoridades en la materia continuamente apelan a él. El inconveniente principal de este método consiste en la facilidad con que no sólo son absorbidas las olefinas, sino también los derivados aromáticos, los naftenes y aún los homólogos del metano. Estos tres últimos grupos lo son en menor grado.

Hemos operado del modo siguiente: Introducíamos una

cantidad medida del producto a ensayar en un tubo de bromo graduado, oscilando la misma entre 15 y 30 cm³. Añadimos luego una cantidad igual de ácido sulfúrico concentrado agitando fuertemente gran número de veces, coloreándose el ácido de amarillo obscuro; el ácido se extraía, volviéndose a agregar una porción nueva, efectuándose la misma operación. Esto se repetía cuatro o cinco veces, hasta que el producto no disminuyese más de volumen, haciéndose actuar entonces sobre el mismo un ácido sulfúrico adicionado de 15 % de ácido fumante con un 40 % de anhídrido. El tratamiento con esta mezcla se repetía también varias veces y por último se leía el volumen del líquido restante, lo que solíamos hacer en una bureta. La parte desaparecida era de oleifinas, etc., y se calculaba su porcentaje sobre la sustancia empleada. Con el petróleo de Comodoro Rivadavia hicimos ensayos, usando fracciones espaciadas, a saber las que tenían las siguientes densidades: 0.712, 0.773, 0.811 y 0.850, dando una disminución o sea un porcentaje de oleifinas, etc., de 6 %, 19 %, 15 % y 18,4 % respectivamente. Con las fracciones por nosotros redistiladas fué imposible hacer el ensayo indicado, por disponer de cantidades pequeñas, lo que hace aumentar proporcionalmente los errores. Este método no es muy exacto, como ya se ha dicho.

En resumen: los productos de la destilación primaria de nuestro petróleo contienen todos oleifinas; el porcentaje es escaso al principio, para ir subiendo (salvo la anomalía indicada más arriba) hasta cerca de un 20 %. La reacción de Balbiano y Paolini constata la presencia del hexileno. Debo agregar que el petróleo crudo, según Reichert, no contiene oleifinas hasta 150°.

HIROCARBUROS AROMÁTICOS.—También para el reconocimiento cualitativo de esta serie de hidrocarburos disponemos de varios métodos.

Acido sulfuroso.—Edeleanu aconseja el uso del ácido sulfuroso líquido, el cual tiene la propiedad de disolver los derivados cíclicos no saturados. El autor separa con él los productos que hacen desmerecer la calidad de los kerosenes y que son los que humean al quemar por exceso de carbono en la molécula; de acuerdo con las experiencias realizadas (1), puede deducirse que este método puede llegar a ser de importancia en la técnica futura; por el momento su aplicación se presta más para el laboratorio.

Acido sulfúrico.—Los bencenos y sus derivados son atacados por el ácido sulfúrico a alta temperatura, operación que exige cierto tiempo: se puede operar a temperaturas más reducidas apelando al ácido fumante. Zaloziecki (2) hizo una determinación de productos aromáticos en petróleos de Galitzia, tratando las distintas fracciones ya refinadas con ácido sulfúrico fumante (con 10 a 30 % de SO_3); los sulfoácidos fueron tratados con vapor de agua sobrecalentado a 220° , pasando los productos aromáticos regenerados. Este autor desechó este método en operaciones ulteriores por ser demasiado complicado.

Acido nítrico.—Ya a mediados del siglo pasado se empleó el ácido nítrico para la determinación de los derivados del benceno. Kraemer y Böttcher aconsejaban agitar la mezcla de hidrocarburos con ácido nítrico (P.E. 1,49), midiendo el volumen de la parte no atacada. Tratando la parte disuelta en el ácido por el agua, se separan los productos nitrados.

Luego hay una serie de reacciones, como ser con ácido pírico, trifenilmetano y otras que no trataremos aquí.

La reacción de Nastjukoff.—Un hallazgo valioso nos representa la llamada «reacción formolítica», aplicada por Nastju-

(1) EDELEANU, MANY, PFEIFFER y GANÉ, *Etude sur les lampants obtenus des principaux pétroles bruts roumains*, pág. 9 y siguientes.

(2) ENGLER-HÖFER, *Das Erdöl*, Tomo I, pág. 352.

koff, la que debido a su sencilla ejecución, a su limpieza y a su relativa seguridad, nos abre un ancho camino en el campo de la investigación petrolífera.

Era ya conocida desde hace años la cualidad de la aldehida fórmica de formar cuerpos característicos con los productos aromáticos. Nastjukoff fué quien aplicó esta reacción, estableciendo que ella permitía reconocer las cantidades más pequeñas de derivados benecénicos en los petróleos por los precipitados que se formaban.

Al aplicar esta reacción, hemos operado del modo siguiente: Disolvíamos 27 gramos de la bencina o kerosene a tratar en 50 cm³ de bencina normal y se añadían 30 cm³ de ácido sulfúrico concentrado, sin agitar la mezcla. El recipiente se colocaba luego en agua helada y poco a poco se echaban 15 cm³ de aldehida fórmica al 40 % (producto técnico). El contenido del recipiente se calentaba fuertemente, especialmente al agitarse; se dejaba luego una media hora, agitando de cuando en cuando. Pasado este tiempo se vertía el contenido en un cuarto litro de agua helada, agitándose, y se añadía amoníaco hasta la reacción alcalina. Obtuvimos así un cuerpo de color marrón claro, amorfo y fácil de filtrar; Nastjukoff lo llamó «formolita» y la reacción se conoce bajo el nombre de «formolítica». Se comprenderá el valor de la misma, pues nos indica la presencia de hidrocarburos aromáticos, sin producirse con ninguna otra serie importante contenida en los petróleos.

El mismo Nastjukoff ha hallado que la cantidad de formolita aumenta a medida que aumenta el punto de ebullición de las fracciones que se investigan. La cantidad de gramos de formolita que se forman partiendo de 100 cm³ de líquido, se llama «índice formolítico» del mismo. Las tres cuartas partes de este índice indican más o menos la cantidad de los hidrocarburos precipitados. Deseamos agregar de paso que Nastju-

Koff cree haber comprobado con su reacción que los aceites minerales de alta viscosidad se componen principalmente de hidrocarburos aromáticos.

En cuanto a las propiedades de la formolita, se desconoce su constitución, pareciendo ser una mezcla, y los análisis dan valores muy variables. También varía la composición según el petróleo tratado; así han hallado diferentes autores que el porcentaje en carbono varía entre 70 y 80 %. La cantidad de formolita constituye, según hemos dicho, un dato de fundamento para apreciar la mayor o menor abundancia de productos aromáticos. El único disolvente que se conoce para este cuerpo es el cloroformo.

Ensayamos también otra prescripción indicada por Herr (1), usando metilal en lugar de aldehida fórmica. Mezclamos una parte del producto a investigar con dos de metilal y se añadían cuatro partes de ácido sulfúrico concentrado. Un calentamiento, siempre que no sea excesivo, no perjudica. En ciertos casos nos pareció esta reacción más sensible que la anterior.

Nastjukoff ha obtenido también formolitas líquidas, reduciendo la cantidad de aldehida y de ácido sulfúrico empleados.

Es sensible que las grandes ventajas de esta reacción se malogren en parte por una serie de circunstancias que influyen sobre la precipitación; así por ejemplo, del modo de agitar la mezcla depende hasta cierto punto la cantidad de formolita obtenida. Esto no obsta para que este procedimiento sea de real importancia en la investigación química de los petróleos.

En resumen, el resultado positivo de la reacción formolítica nos ha constatado la presencia de hidrocarburos aromáticos en el petróleo de Comodoro Rivadavia. Se hizo además con la fracción hasta 80° el ensayo de Klaudy-Fink (2); se agitó

(1) ENGLER-HÖFER, *Das Erdöl*, Tomo I, pág. 558.

(2) ENGLER-HÖFER, *Das Erdöl*, Tomo I, pág. 573.

la misma con ácido sulfúrico al 20 % y se agregó un poco de ácido nítrico. Diluyendo ahora con agua, se formaban tres capas, siendo la mediana de nitrobenceno, como era fácil constatar. Con esto queda demostrada la presencia del benceno en particular en el petróleo tratado.

Debo agregar que la bencina normal de que se habla más arriba, es una bencina de tipo especial que se ha establecido ante todo para evitar que en el dosaje de los asfaltos resultaran precipitadas mayores o menores cantidades del mismo, según las cualidades de la bencina. Solamente una fábrica, la de Kaldbaum, puede preparar en Alemania dicha bencina normal, la que debe tener las características siguientes (1): Peso específico a los 15°: 0.695 a 0.705; límites extremos de ebullición 65 a 95°, determinados en una destilación continua efectuada en un baloncillo con defleguador de Le Bel-Heminger; dicha bencina debe estar completamente libre de impurezas y debe contener a lo sumo un 2 % soluble en una mezcla de 80 partes de ácido sulfúrico concentrado y 20 de fumante.

Los NAFTENES.—Entramos en la investigación de una serie que constituye una base especial de ciertos petróleos y que reviste el mayor interés, tanto químico como técnico. La presencia de los naftenes en algunos petróleos fué constatada en épocas relativamente recientes, cuando su contenido en hidrocarburos de otras series era ya conocida desde hace mucho tiempo. Sus propiedades particulares y el desconocimiento de su estructura química dieron lugar a una serie de trabajos que recapitularemos sucintamente y que recién después de mucho aclararon en parte la composición de estos hidrocarburos.

En 1874 y por vez primera, Hell y Melinger (2) hallaron

(1) LUNGE-BERL, *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, Tomo 3, pág. 502.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, Año 1874, pág. 1216.

en un petróleo de Valaquia productos que contenían oxígeno, a los que dieron el nombre genérico de «ácidos del petróleo» o «petrólicos». Más tarde se extrañó Lissenko (1) de observar que dos fracciones del mismo límite de ebullición y provenientes, una de petróleo caucásico y la otra de petróleo americano, ofrecían densidades distintas, lo que le indujo a suponer que los cuerpos constituyentes de ambos petróleos no eran los mismos. Si recordamos ahora la extraordinaria indiferencia que se demostraba entonces en las investigaciones químicas por el petróleo por el hecho de componerse éste casi exclusivamente de parafinas, se comprenderá que constituyó un nuevo jalón en el descubrimiento de Beilstein y Kurbatoff (2), quienes hallaron que el petróleo caucásico, o mejor dicho, el de la península de Apsheron, se componía en su mayor parte, no de homólogos del metano, sino de hidrocarburos de la fórmula general C_nH_{2n} , los que no debían confundirse con las olefinas, por ser aquéllos completamente saturados. Los investigadores nombrados admitieron la identidad de dichos hidrocarburos con una serie de cuerpos obtenidos por Wreden, que llevan el nombre de «derivados hexahidrogenados del benceno». Esta identidad parecía comprobada por el carácter saturado de los productos aislados, por algunas otras cualidades y muy especialmente porque, tratándolos con ácido nítrico-sulfúrico, se obtienen nitroderivados aromáticos, tal cual como sucedía con los derivados de Wreden, aún cuando la cantidad resultase bastante escasa, del 1 al 2 %. Este resultado fué comprobado por Schützenberger y Jonin (3), quedando sentada para esta clase de cuerpos la fórmula general $C_nC_{2n-4}H_6$.

En este estado estaban las cosas cuando empezó Markowni-

(1) *Berichte*, Año 1878, pág. 341.

(2) Wischitz, *Die Naphtene*, pág. 8.

(3) *Berichte*, Año 1880 pág. 2428.

koff una serie de investigaciones sobre el petróleo de la península Apsheron; los primeros trabajos fueron realizados con Oglobin (1), y de acuerdo con ellos establecieron que los hidrocarburos descritos por Beilstein y Kurbatoff no eran idénticos a los de Wreden, sino que representaban un tipo completamente nuevo, que llamaron de los «naftenes», para indicar su origen. Se basaron estos autores especialmente en que, después de tratar por la mezcla nitrante el octo- y el nononafte-
ne durante varios días, las cantidades obtenidas de trinitroxilene y trinitromesitilene eran sumamente escasas, por lo que podía admitirse una impurificación de los hidrocarburos por productos aromáticos; esto estaba en contradicción con una observación que hizo Baeyer, demostrando que al calentarse el hexahidromesitilene con ácido nítrico fumante, tomando todas las precauciones debidas, se transformaba casi totalmente en trinitromesitilene.

Este resultado de Baeyer parecía confirmar la diferencia absoluta que establecieron Markownikoff y Oglobin entre los hidrocarburos del petróleo por ellos analizado y los derivados hexahidrogenados del benceno hallados por Wreden. Pero una investigación de Konowaloff (2) cambió el aspecto de las cosas, pues halló que procediendo según lo indicado por Baeyer, ni el hexahidropseudocumene ni el hexahidromesitilene daban productos trinitrados, como había sido indicado por este autor.

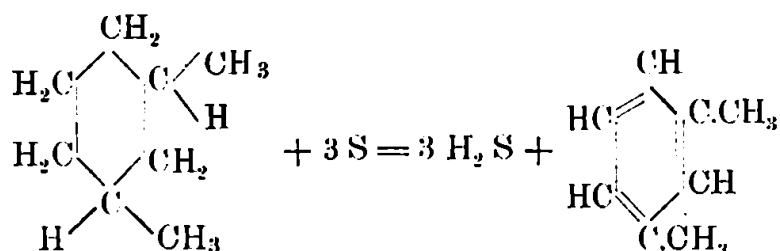
El argumento que se había opuesto a la identidad de los dos tipos de hidrocarburos quedaba por consiguiente destruído, y esto decidió a Markownikoff a repetir sus experiencias, esta vez con Spady (3), modificando en el curso de las mismas su opinión y manifestando que por lo menos era posible consi-

(1) Wischux, *Die Naphtene*, pág. 11.

(2) *Berichte*, Tomo 20, pág. 571.

(3) *Berichte*, Tomo 20, pág. 1850 y siguientes.

derar los derivados de Wreden como análogos a los naftenes. Partieron del octonaftene, con punto de ebullición 118 a 120°; una de las experiencias que decidieron a Markownikoff a admitir este nuevo punto de vista, consistía en calentar una fracción de octonaftene en tubo cerrado con azufre a 200 a 230°; se constaba luego la formación de hidrógeno sulfurado, lo cual era un indicio de dehidrogenización del naftene, pudiendo admitirse la siguiente reacción:



por consiguiente, el octonaftene era idéntico al hexahidrometaxilene.

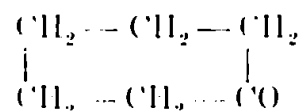
Veremos ahora que no sólo de hexahidrobencenos están constituidos los naftenes. En 1891 al 92 revisó Kishner (1) los trabajos de Wreden, hallando que aquél había tenido entre manos un material impuro y que además la reacción fundamental aplicada por Wreden y que consistía en reducir los productos aromáticos con ácido iodhídrico, no podía formularse tan sencillamente como él mismo suponía, pareciéndole a Kishner muy probables algunos desplazamientos moleculares. Casi al mismo tiempo emitía Markownikoff la opinión de que los naftenes podían interpretarse no sólo como derivados del hexahidrobenceno, sino también como polimetilenes. Los trabajos de Ossian Aschan (2) sobre los ácidos nafténicos, apoyaron esta

(1) *Berichte*. Año 1892, pág. 450.

(2) *Berichte*. Año 1891, pág. 1864 y 2617. Año 1892, pág. 886.

opinión. Ante todo demostró Ascham que estos ácidos son derivados carboxílicos de los naftenes, y por hidrogenización del ácido benzoico quiso llegar hasta el ácido nafténico. El cuerpo que obtuvo tenía efectivamente la fórmula $C_{10}H_{12}O_2$, pero éste no era el ácido que esperaba, del cual se diferenciaba por sus cualidades físicas, como punto de ebullición, densidad, etc. Habiendo sido efectuada esta reacción de modo que se excluyeran en lo posible los desplazamientos moleculares, quedaba demostrado que el ácido hexanafténico no contenía el núcleo hexaatómico, por lo cual opinó Ascham que los naftenes no debían ser considerados como hexahidrobencenos, sino como polimetilenes.

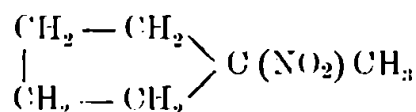
Finalmente el problema se resolvió del modo siguiente: Baeyer obtuvo el ciclohexano puro, cuyo punto de ebullición era mucho más alto de lo que se había supuesto hasta entonces; el cuerpo que usó Baeyer para esta preparación fué el pimelato de calcio, que se transforma por medio de la destilación seca en la cetona



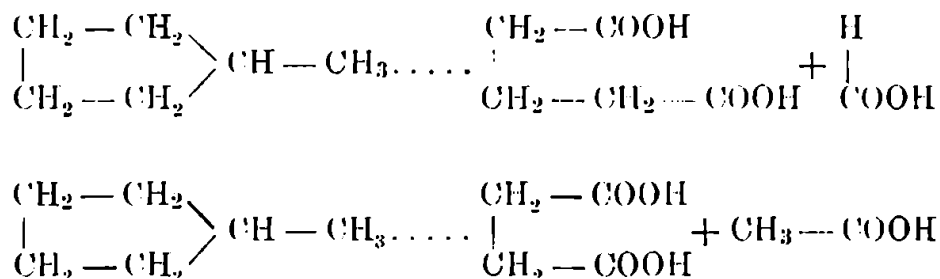
según una reacción muy conocida. Esta cetona fué transformada en el hidrocarburo a través del alcohol correspondiente.

Kishner comparó el ciclohexano así obtenido con el hexahidrobenceno de Wreden, llegando a la conclusión de que este último no tenía ningún núcleo hexaatómico, sino que era metilpentametileno. Markownikoff y Konowaloff confirmaron este resultado con sus trabajos, estableciéndose por consiguiente que bajo la influencia del ácido iodhídrico, el núcleo benzenico puede transformarse a altas temperaturas en uno pentaatómico, y hay que suponer que en la dehidrogenización del benceno,

se forma primeramente, por medio del ácido indicado, el ioduro de hexametilene, y de éste resulta por transformación intermolecular el metilpentametilene. Kishner demostró (1) que en el hexahidrobenceno sintético existía el núcleo pentaatómico, para lo cual constató la presencia del grupo >CH— del siguiente modo: Nitrando con ácido nítrico (1.075) se obtuvo un producto idéntico a uno que consiguieron preparar Markownikoff, Konowaloff y Miller, y cuya fórmula era



La oxidación con ácido nítrico fumante produce además ácido fórmico, acético, succínico y glutárico, pudiéndose interpretar esta reacción en la forma siguiente, partiendo del núcleo pentaatómico

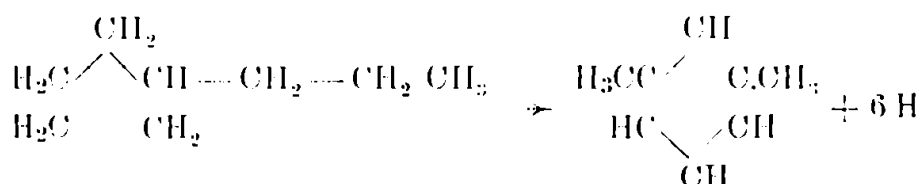


Queda comprobada así la presencia de la serie pentametilénica. A raíz de dicha prueba planteó Bruhn (2) una hipótesis, según la cual los naftenes se componían exclusivamente de hidrocarburos pentametilénicos y sus homólogos. La posibilidad de transformarlos a menudo en derivados aromáticos se debe-

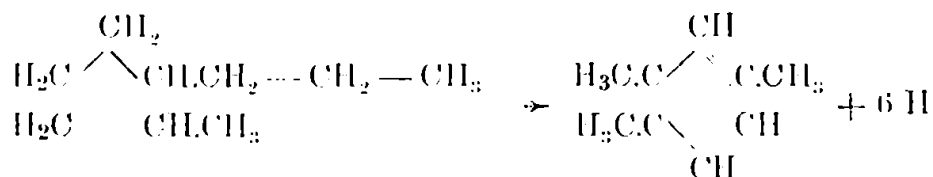
(1) *Berichte*, Tomo 28, pág. 1234.

(2) *Berichte*, Tomo 31, pág. 1803.

ría, según dicho autor, a transformaciones intermoleculares a altas temperaturas, las cuales son favorecidas cuando el hidrocarburo contiene una larga cadena lateral. Así por ejemplo, la reacción producida en una experiencia de Markownikoff, quien calentó octonaftene con azufre en un tubo cerrado, constatando luego la presencia del metaxilene, se explicaría, según Bruhn, en la forma siguiente: El núcleo pentaatómico se abre en una de sus partes; el azufre se encarga de acaparar el hidrógeno disponible y la transformación en el núcleo benecénico se verifica según la fórmula



partiendo del nononaftene, se formaría pseudocumene:

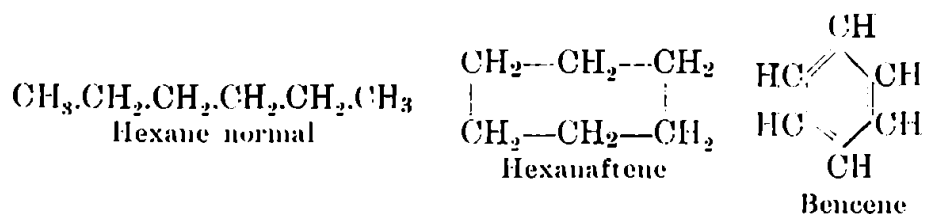


Las ideas de Bruhn han sido aplicadas también para explicar el origen de los petróleos de acuerdo con la teoría orgánica de Engler-Höfer.

La hipótesis indicada no nos basta ya, por lo menos en cuanto pretende la unidad de composición de los naftenes (los cuales se compondrían exclusivamente del pentametilene y sus homólogos), pues hoy en día ha sido constatada con absoluta certeza la presencia del núcleo hexaatómico. En efecto, Markownikoff supuso y Aschan comprobó que de la fracción de

nafta de Apscheron que hierve a los 80° se puede obtener ácido adípico en buena proporción (1); el procedimiento consistía en calentar el naftene con una cantidad diez veces mayor de ácido nítrico (1.42) en una retorta con refrigerante ascendente. Después de cincuenta o sesenta horas, los gases que se desprenden se han clarificado y se procede a la destilación; el residuo se evaporaba, obteniéndose cristales que, una vez purificados por precipitación y cristalización, resultaban ser de ácido adípico. Esta reacción y las que anteceden nos dicen, pues, que hoy podemos considerar que en los naftenes tenemos por lo menos representantes de las series del pentametilene y del hexametilene.

Por lo que se refiere a las propiedades de los naftenes, debemos recordar que su estructura los sitúa entre las parafinas y los bencenos. Si efectivamente consideramos el orden lógico de las tres especies de hidrocarburos, a saber por ejemplo:



observaremos que el hexanaftene tiene propiedades de estructura que lo acercan en parte al hexane y en parte al bencene; estos dos últimos hidrocarburos son extremos diametralmente opuestos. Así también sucede con las propiedades químicas de los naftenes, las cuales oscilan entre aquellos dos tipos, acercándose sin embargo un tanto más a las parafinas. En este sentido parece ser necesario distinguir entre los derivados de:

(1) *Berichte*. Tomo 32, pág. 1769.

pentametilene y del hexametilene, acercándose algunos de estos últimos a los productos aromáticos. El orden mencionado puede hacerse también extensivo a las propiedades físicas, pues tanto el punto de ebullición como el peso específico e índice de refracción se acomodan a él, según puede verse por la tabla que va al pie de esta página, la que ha sido construída con datos de Engler (1) y Wischin (2). Agregamos también las curvas construídas de acuerdo con dichos datos para los hidrocarburos puros desde C_6 hasta C_9 (Cuadro gráfico N.º 1 a, b y c).

Estudiaremos ahora la acción de algunos agentes sobre los naftenos. El ácido sulfúrico actúa en forma diversa sobre los mismos; en frío sólo ataca a los hidrocarburos de las series más bajas; otros sólo pueden ser atacados por el ácido fumante en exceso, obteniéndose además de los productos sulfonados

CONSTANTES FÍSICAS PARA LOS HIDROCARBUROS Puros DEL C_6
HASTA EL C_9 .

Hidrocarburos metánicos	Densidad	P. de ebullición en grados	Ind. de refracción
C_6 Hexane.....	0,6845	68	1,3780
C_7 Heptane.....	0,70855	92-94	1,40362
C_8 Octane.....	0,70743	125,5	1,4007
C_9 Nonane.....	0,7409	136-138	1,42073

(1) ENGLER-HÖFER, *Das Erdöl*, Tomo 1, pág. 113 y 114.

(2) WISCHIN, *Die Naphtene*, pág. 47 y siguientes.

Hidrocarburos nafténicos	Densidad	P. de ebullición en grados	Ind. de refracción
C ₆ Hexanaftene.....	0.7788	80,8 80,9	1.4266
C ₇ Heptanaftene.....	0.7778	100 101	1.4243
C ₈ Etilciclohexane.....	0.7989	130	1.4325
C ₉ 3-Metil, 1, 2, 3-hexametilene.	0.7807	142/144	—

Hidrocarburos bencénicos	Densidad	P. de ebullición en grados	Ind. de refracción
C ₆ Bencene.....	0.85041	80,4	1.50165
C ₇ Toluene.....	0.87066	110,3	1.4992
C ₈ Etilbencene.....	0.8746	134	1.4994
C ₉ n-Propilbencene.....	0.86585	158,5	1.4942

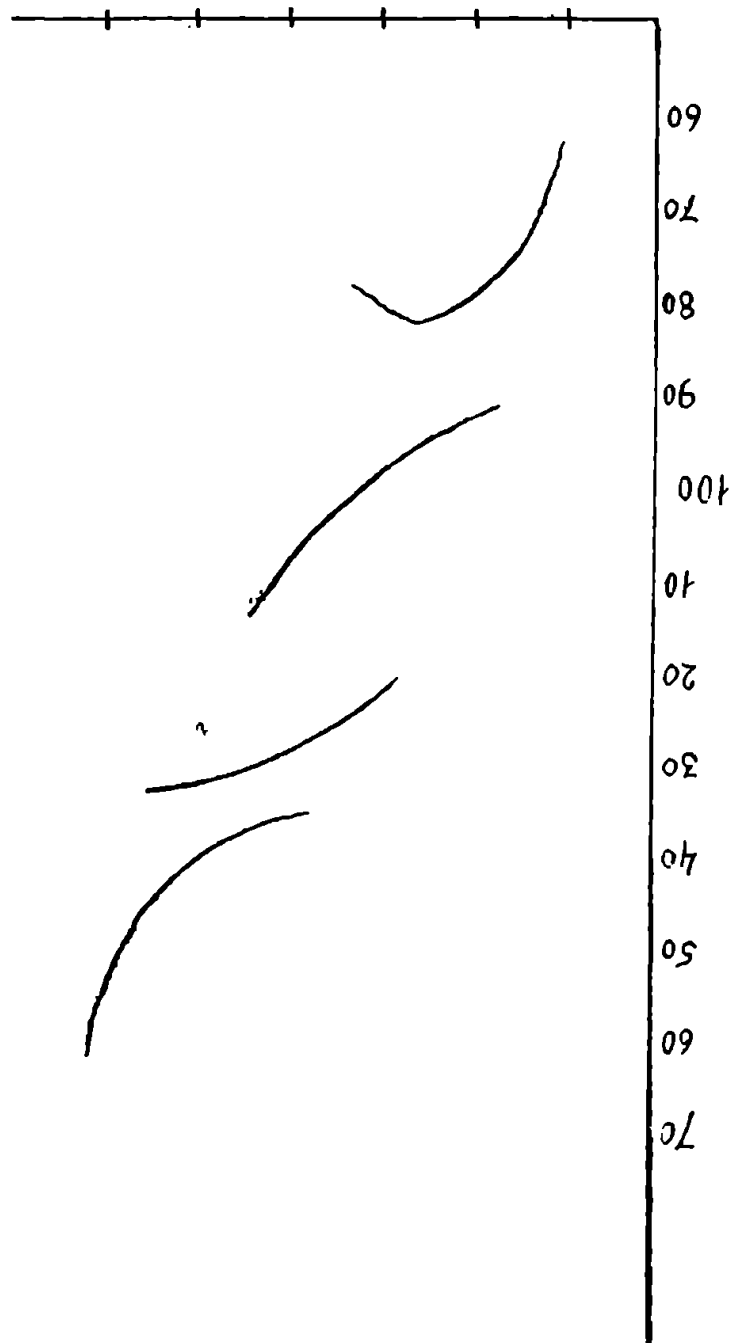
varios otros de oxidación, etc.; en ciertos casos se consiguen derivados sulfónicos del bencene. Como se ve, estas dificultades confirman lo anteriormente dicho con respecto al lugar que ocupan los naftenes entre parafinas y bencenes.

El ácido nítrico es un agente mejor para determinar los naftenes. Describiremos el procedimiento indicado por Korowaloff (1), basándose el mismo en calentar el hidrocarburo bajo presión en tubo cerrado a 125 a 130°. Debe emplearse solamente 5 cm³ del naftene, los que se tratarán en el tubo con 25 cm³ de ácido nítrico (P. E. 1.025 a 1.075; estas cifras son de importancia). Se calienta durante doce horas, lavándose el producto con hidrato sódico y agua. La acción del ácido nítrico

(1) BERICHTE. Tomo 26. Ref. Pág., 878 y tomo 28, pág. 1863.

Fig. 1^a.

Puntos de ebullición de los hidrocarburos puros.



Nonane Nono- Propilbenzene
naftene
Octane Octonaftene Bifenylene
Heptane Heptanaftene Tolylene
Hexane Hexanaftene Benzene

Fig. 1 b.

Pesos específicos de los hidrocarburos paros.

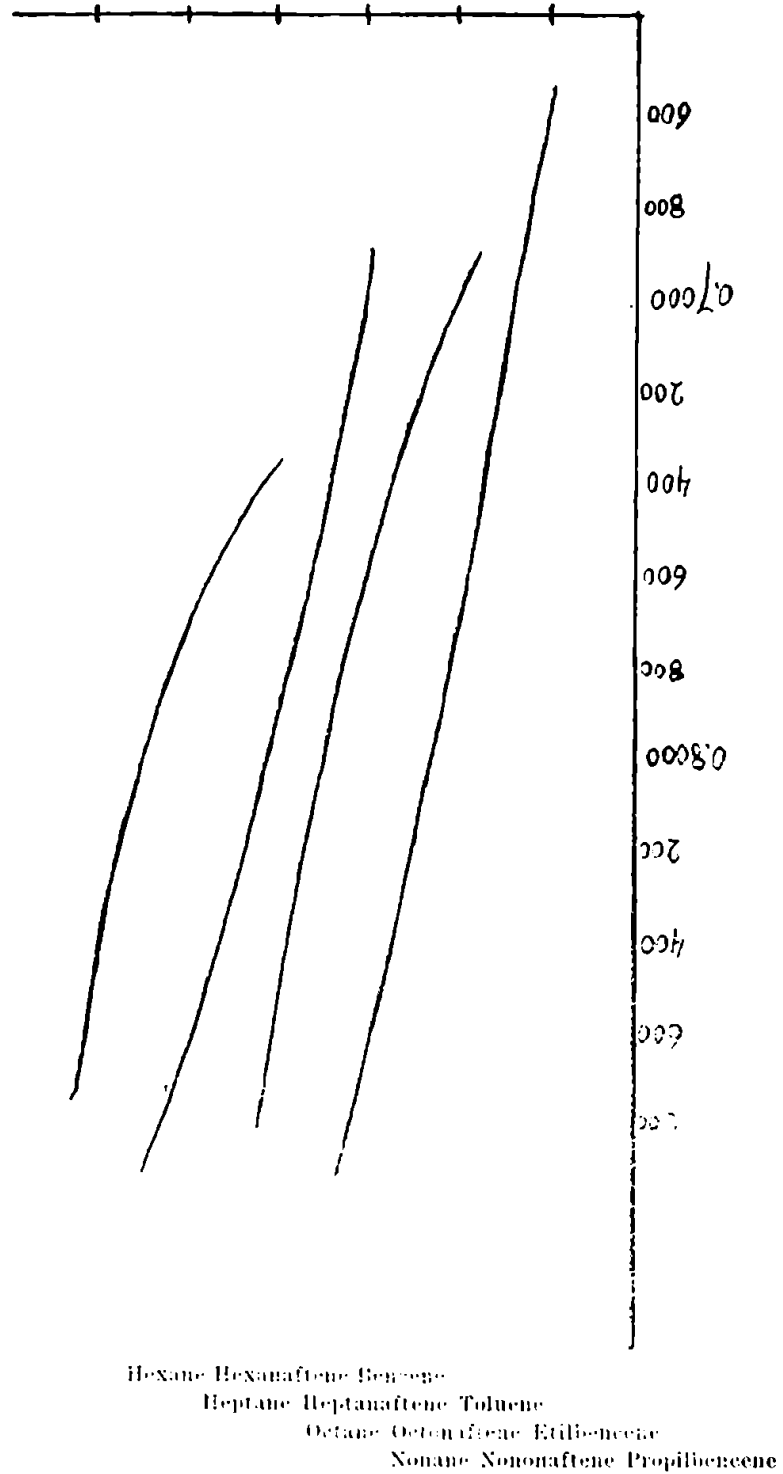
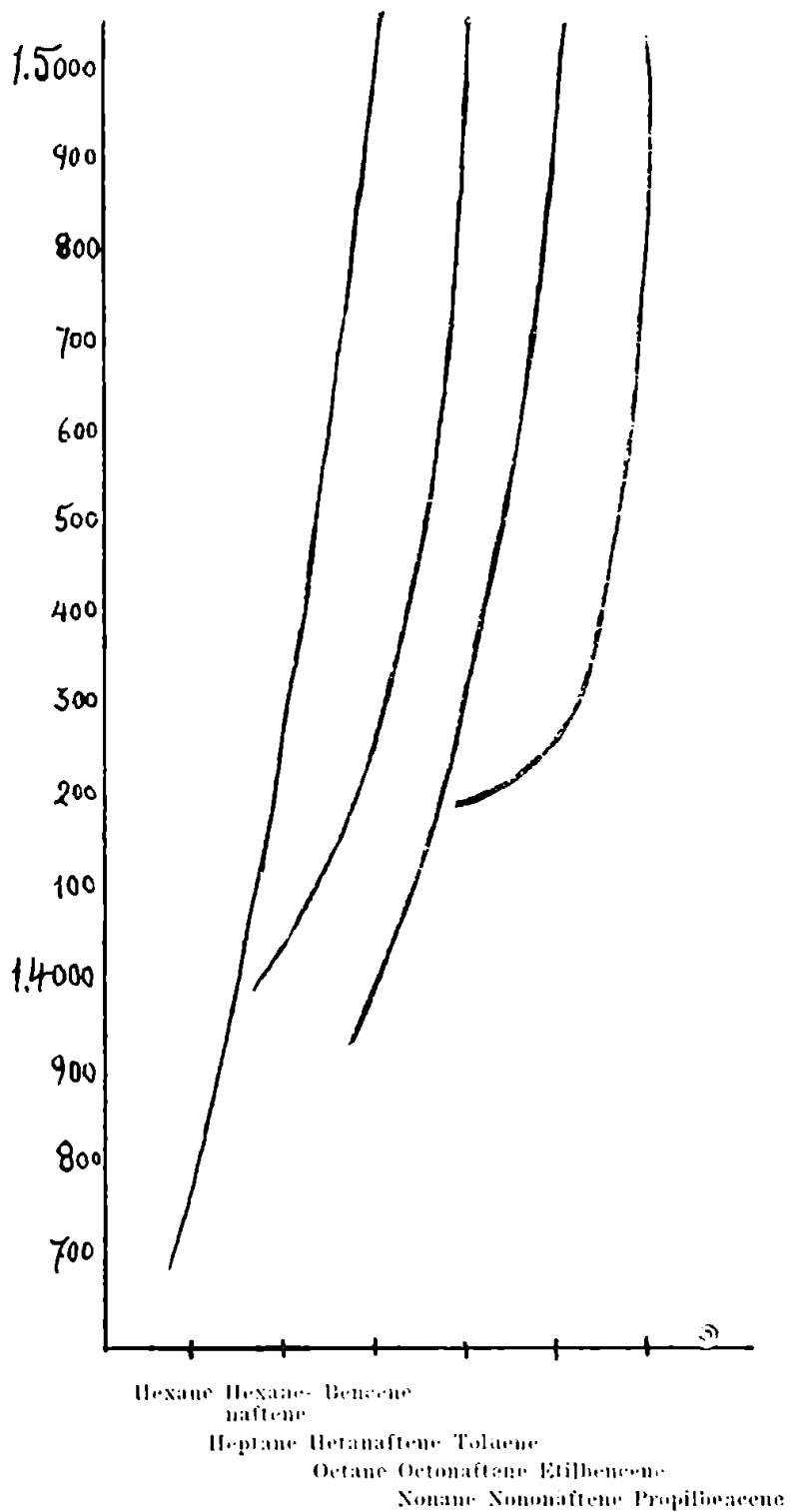


Fig. 1 c.

Indices de refracción de los hidrocarburos puros.



estriba en reemplazar un grupo CH_3 , formando derivados $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{NO}_2$. El producto, una vez tratado como se indicó y después de alejar el ácido, se seca con cloruro de calcio y se destila hasta algunos grados más arriba del punto de ebullición del hidrocarburo tratado. (Engler (1) aconseja destilar ya al principio en el vacío, a lo menos cuando se trata de naftenes de elevado punto de ebullición). Se tiene entonces una mezcla de derivados secundarios y terciarios, producto no atacado, etc. Esta mezcla se destila en el vacío, pasando primero el último producto de los mencionados; para separar luego los nitroderivados secundarios y terciarios, se trata la mezcla con alcoholato de sodio a baja temperatura y se diluye con agua, separándose el producto terciario en forma oleaginosa. Se extrae dicho cuerpo y se destila en el vacío. De la solución acuosa puede extraerse aun algo más del producto con éter de petróleo. Los rendimientos son escasos y es por esto que para usar este método en la investigación de los naftenes en los petróleos, es necesario que existan en proporciones no pequeñas.

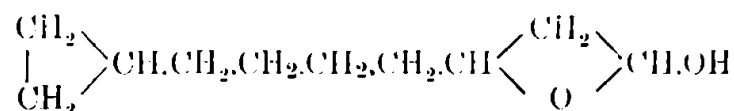
Oxidación.—El método que hemos empleado para investigar el petróleo de Comodoro Rivadavia es fundamentalmente distinto, y se basa en la formación de ácidos derivados del naftenes, cuyas sales suelen ofrecer algunas características en su color y otras cualidades. Los ácidos nafténicos o «petrólicos» como fueron llamados por sus descubridores Hell y Medinger, debían, según los mismos, su carácter ácido al grupo OH ; esta hipótesis no fué fundada mayormente y muy luego no fué tomada ya en cuenta. Markownikoff y Oglobin, que aislaron algunos de estos ácidos, les atribuyeron un grupo carboxílico y propusieron el nombre actual de ácidos nafténicos. Aschan (2) fué quien constató definitivamente la presencia de grupos car-

(1) ENGLER-HÖFER, *Das Erdöl*, Tomo 1, pág. 282.

(2) WISCHN, *Die Naphtene*, pág. 29.

boxílicos en estos ácidos, reduciendo los mismos con ácido iodhídrico a los hidrocarburos correspondientes; así, por ejemplo, obtuvo del ácido octonafténico el octonaftene. Además obtuvo del ácido octonafténico el amido, el nitrilo y la amina, caracterizando al mismo como ácido heptanafténico.

Zaloziecki (1) atribuye a los ácidos nafténicos una constitución especial; admite que se trate en este caso de lacto-alcoholes, sobre todo por constatar la presencia del grupo oxhidrilo al tratar con fósforo rojo. Al ácido $C_{10}H_{18}O_2$ por ejemplo, atribuye Zaloziecki la fórmula



Las diferencias entre la explicación de este autor y las de Aschan han sido comentadas por Bruhn, basándose en la presencia exclusiva del núcleo pentaatómico en los naftenes, hipótesis que, según sabemos hoy, ya no responde a los conocimientos actuales. Por el momento nos vemos reducidos a considerar los ácidos nafténicos como derivados carboxílicos del pentametilene y hexametilene.

Para comprobar la presencia a ausencia de naftenes en nuestro petróleo, hemos empleado el siguiente método que se funda en su oxidación, haciendo pasar aire a temperatura elevada por los mismos, según ha sido indicado por Schaal. Rectificamos la fracción 150 a 200° procedente de la destilación industrial. Luego fueron extraídos los productos no saturados no aromáticos (oleifinas, acetilenos, etc.) por medio del ácido sulfúrico puro al principio y adicionado de ácido fumante luego; los productos aromáticos se separaron por la reacción de Nast-

(1) *Berichte*, Tomo 24, pág. 1808, Tomo 27, pág. 2081.

jukoff en la forma anteriormente descrita. Teníamos entonces, una vez separada por filtración la formolita, dos capas, de las cuales la inferior era una solución de sulfato de amonio, amoníaco, etc. y la superior una disolución de los hidrocarburos restantes del petróleo en bencina normal. Separada esta capa, la secamos con cloruro de calcio y evaporamos la bencina.

El producto así obtenido fué tratado según la prescripción de Charitschkoff (1), que es quien propuso este método. A 100 gramos del producto agregamos un gramo de hidrato potásico pulverizado; en un baloncito provisto de termómetro y refrigerante ascendente, calentamos casi diez horas la mezcla a 140 a 150°. La parte superior del refrigerante estaba en comunicación con una trompa de agua; el corcho del balón tenía una tercera perforación y el aire que entraba por la misma tenía que pasar previamente por un tubo con cloruro de calcio, penetrando luego por un tubo de vidrio hasta el fondo del balón. La trompa de agua se regulaba de modo que pasasen tres o cuatro burbujas de aire por segundo. Mejor que emplear el vacío es introducir una corriente de aire en el aparato, pero no teníamos lo necesario para producirla. Después de un par de horas se forman dos capas en el balón, de las cuales la inferior es de color marrón. Una vez terminada la operación se separan las dos capas; la superior se trata con una solución de hidrato potásico al 2 % en caliente; se separa la parte acuosa, que se neutraliza con ácido clorhídrico; se agrega luego 1 cm³ de sulfato de cobre y un poco de bencina y se agita. En cuanto a la capa inferior del balón, la disolvimos en alcohol y fué filtrada. Una vez evaporado el alcohol, se disolvió el residuo, de color marrón, en agua y neutralizamos con ácido clorhídrico, tratando luego como más arriba con sulfato de cobre y bencina.

(1) *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1908, Tomo 4, Serie 4, pág. 1592.

Se obtuvo de este modo un producto que se disolvía en la bencina coloreándola de verde obscuro muy característico. Sólo los ácidos nafténicos dan con las sales de cobre esta coloración, y esos ácidos sólo pueden haberse formado por la oxidación de los naftenes. Quedó comprobado, pues, químicamente que el petróleo de Comodoro Rivadavia tiene naftenes.

Hemos mencionado antes, al tratar de los índices de refracción, que en más de un caso es posible admitir la presencia de los naftenes, basándose en las propiedades físicas de las fracciones petrolíferas, y en especial en dichos índices o en la refracción específica resultante, habiendo indicado Engler en qué forma podrían interpretarse las anomalías que aparecían en las curvas correspondientes y en lo que a naftenes se refiere. Tomando en cuenta que el petróleo de Comodoro Rivadavia contiene efectivamente naftenes, según hemos visto en párrafos anteriores, hagamos ahora una pequeña consideración *a posteriori*, según la cual no partiremos de ciertas propiedades físicas para inferir de ellas la presencia de los hidrocarburos nombrados, sino que nos basaremos en la existencia químicamente comprobada de ellos para explicar aquellas características.

Compararemos para ello los índices de refracción de nuestro petróleo con los de la bencina de Oklahoma, ya que ésta se compone en su mayor parte de hidrocarburos de la serie parafínica. Esto sólo nos será posible con dos o tres fracciones, pues el límite extremo de ebullición de dicha bencina es de unos 100 grados, y hasta esa temperatura disponíamos de dos fracciones de Comodoro Rivadavia. Los cuatro últimos destilados procedentes de la bencina norteamericana rectificada, ofrecían los valores de n que van a continuación, agregando a la derecha los valores correspondientes para nuestro petróleo:

Oklahoma		Comodoro Rivadavia	
Lím. de ebullición	Valores de n	Límite de ebullición	Valores de n
80 a 85°	1.3982	80 a 90°	1.4089
80 a 90°	1.4009		
80 a 95°	1.4025	90 a 100°	1.4108
95 a 100°	1.4046		

Como se ve, los índices de refracción son en el segundo caso manifiestamente mayores; esta diferencia es más notable si por cada par de fracciones de Oklahoma se busca un índice que represente el término medio, es decir: Fracción 80 a 90° : 1.3996; Fracción 90 a 100° : 1.4036 respectivamente. Si ahora recordamos que de la combinación que se estableció para los hidrocarburos en el Cuadro gráfico N.º 1 resulta que siempre los valores de n para los naftenos son superiores a los de los hidrocarburos parafínicos del mismo punto de ebullición, se deduce y observamos con las curvas de los petróleos rusos, y admitió la analogía del petróleo de Comodoro

Reichert (1) admitió la analogía de Comodoro inversamente por las constantes físicas. manera en el índice de refracción, pudiéndose explicar aquella que la composición especial de nuestro petróleo influye de esa manera en su mayor modo que los componentes debían ser los mismos en su mayor

(1) *Revista de Centro de Estudiantes de Agronomía y Veterinaria*, 1908, N.º 2, pág. 17.

(2) LONGOBARDI, *Algunas Investigaciones*, etc., pág. 91 y 111.

parte (naftenes). Estas hipótesis de Longobardi y Reichert quedan, pues, comprobadas por las experiencias descriptas.

b) «CRACKING» DE ESTE PETRÓLEO.—Para hacer un estudio comparativo de la destilación industrial primaria y de las variantes e influencias que se efectúan sometiendo al «cracking» dicho petróleo, y partiendo del propósito indicado en páginas anteriores de estudiar ante y sobre todo los productos industriales del mismo, nos era necesario oponer a los datos hasta aquí consignados aquellos que determinasen cualidades características del producto procedente del «cracking» industrial. Creemos que sólo con ese criterio debe encararse una investigación paralela que nos dé un resultado fehaciente y provechoso. No nos ha sido posible satisfacer este deseo, por cuanto, si fué difícil conseguir muestras de la destilación en gran escala que se hizo de dicho petróleo en Campana, no dispusimos de muestras del «cracking» industrial, que aún no se ha llevado a cabo en el país.

Como fué indicado anteriormente, nos tuvimos que concretar a imitar en pequeño dicho «cracking» en el laboratorio y establecer luego algunas características del petróleo de Comodoro Rivadavia sometido a dicha operación. Estos datos obtenidos no podrán, naturalmente, pretender aclarar qué es lo que sucedería en los «black pots» si en ellos se trabajase con dicho petróleo, pero pueden contribuir a que observemos la influencia que sobre el mismo ejerce el calor en ciertas condiciones.

El petróleo que usé para estas investigaciones (1) ofrecía en general las características indicadas por Longobardi (2) y Reichert (3) o se acercaba a ellas: así por ejemplo, aenía una

(1) Este petróleo nos ha sido facilitado con toda gentileza por los señores ingenieros ENRIQUE HERMITTE y LUIS A. HUERGO, a quienes agradezco en este lugar.

(2) LONGOBARDI, *Algunas Investigaciones*, etc., pág. 66.

(3) *Anales del Ministerio de Agricultura*, Tomo IV, N.º 1, pág. 23 y siguientes.

densidad de 0.9437 a 15° (Longobardi: 0.9570; Reichert: 0.9212 con 10 % de agua; Engler y Bobrzynski: 0.929); la determinación del agua fué efectuada por el procedimiento de Hoffmann-Marcusson (1), según el cual se destilan 100 gramos de petróleo bruto mezclados con 100 cm³ de xilene saturado de agua; la destilación se prosigue hasta que hayan pasado de 80 a 90 cm³ que se recogen en tubo graduado; la parte inferior es alargada y en ella se deposita la capa de agua; cuyo volumen puede leerse directamente. El petróleo de Comodoro Rivadavia que tuvimos entre manos no contenía agua, según se comprobó por este procedimiento.

Efectuamos la destilación usual según Engler; la primera gota en el extremo inferior del refrigerante apareció a los 210/215° (Longobardi: 215°) las cantidades de destilado por nosotros obtenidas son las que figuran en la siguiente tabla bajo el N.º 4, agregándose también los resultados obtenidos por Reichert (N.º 1.), Longobardi (N.º 2.) y Engler y Bobrzynski (N.º 3.) (2):

Núm. 1	Núm. 2	Núm. 3	Núm. 4
0 a 150° 3 %	0 a 270°	0 a 250° 2.5 cm ³	210 a 250°
	270 a 290° 4 %	250 a 275° 3	250 a 275° 3.3 %
150 a 300° 9.6 %	290 a 300° 5 %	275 a 300° 4.8	275 a 300° 6.7 %
Totales hasta 300° 12.6 %	9 %	10.3 cm ³	10.0 %

Estos porcentajes son referidos al volumen total de petróleo. Con este petróleo fué ensayado el «cracking» moderado, ca-

(1) LUNGE-BERL. *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, Tomo 3, pág. 476.

(2) ENGLER-HÖFER. *Das Erdöl*, Tomo 1, Tablas.

lentando cierta cantidad del mismo en un balón provisto de refrigerante ascendente. Primeramente había sido desprovisto dicho producto de todas las partes que pasaban hasta los 300°. La operación duró varias horas y el líquido no estuvo lejano del punto de ebullición.

El agua que se forma indiscutiblemente provoca pequeñas explosiones dentro del petróleo cada vez que una gota de la misma se condensaba en el refrigerante y caía en el interior. El resultado obtenido fué nulo, pues el peso específico no había variado sensiblemente y al destilar el producto resultante, se observaba que antes de los 300° no pasaba nada.

Un segundo ensayo se efectuó en la misma forma durante un tiempo más largo, a saber más de setenta horas; esta vez se calentó indirectamente, sumergiendo el balón en un baño de aceite, cuya temperatura se mantuvo durante la operación a unos 260 a 270°. También esta vez el peso específico del producto se mantuvo casi igual, es decir, a 0.9432 a 15°; la escasa diferencia puede imputarse a errores de experimentación, considerando que la viscosidad de este petróleo es grande.

La destilación del mismo según Engler nos dió: hasta 250°: 1.95 %; 250/275°: 3.9 %; 275-300°: 6.5 %; en total 12.4 %, lo cual representa un 2.4 % de aumento en volumen referido al total, según puede verse en la tabla comparativa que va más arriba. Este aumento es demasiado escaso.

Se ha explicado anteriormente que el «cracking» se produce por un sobrecalentamiento efectuado en ciertas condiciones; la temperatura no necesita ser muy alta para que el «cracking» se manifieste. Basándonos en estas consideraciones, efectuamos un nuevo ensayo: destilamos primero el petróleo hasta los 300°; luego lo tratamos en la forma antes indicada, cuidando, empero de que el material ocupase a lo sumo un quinto del balón; de este modo la mayor parte de las paredes quedaban libres y

los vapores se recondensaban continuamente dentro del mismo balón. También en este caso el resultado fué poco favorable; el peso específico había disminuido otra vez algo, pero la destilación no ofreció mayor novedad. Sólo se manifestó muy claramente esta vez el olor especial del destilado, olor acre e imposible de confundir con el del destilado primario.

En nuestro concepto, el resultado poco favorable obtenido por estos ensayos consiste en que no se puede remedar exactamente lo que sucede en las grandes calderas que se usan en la industria. Habría que tener deflegmadores adecuados que permitiesen ir recogiendo continuamente las fracciones, regular la temperatura en la misma forma que se hace en la fabricación y considerar una serie de factores secundarios.

Apelamos a otro método. Introdujimos en una retorta algo grande petróleo suficiente como para llenar la mitad o algo más; la parte esférica fué colocada en una cápsula de hierro reposando sobre algunas fibras de amianto; además se puso un poco de cartón de amianto en la parte exterior entre la esfera y el cuello de la retorta, a fin de que este último quedase más frío. A continuación se adaptó un tubo de vidrio largo para actuar como refrigerante. Calentamos luego la retorta fuertemente con dos mecheros Teclu grandes. Empezó a destilar un producto de olor característico y color amarillo claro, que poco a poco se fué obscureciendo y mostraba una fluorescencia azulada. Se destiló la cantidad que se consideró prudente, sin ir hasta el fin, por no exponerse demasiado a malograr la operación; la formación de coke y el calor excesivo que había recibido el vidrio de la retorta, nos aconsejaron poner un límite. Ya Reichert había destilado en esta forma, calentando hasta el coke, a fin de constatar qué porcentaje se podía obtener del petróleo en esa forma; el propósito nuestro consistía más bien en investigar qué características tenían los productos obtenidos.

El producto así obtenido tenía un peso específico de 0.8576. La destilación fraccionada según Engler, dió: hasta 150°: 14.5 cm³; de 150 hasta 300°: 86 cm³, para unos 175 cm³ de sustancia empleada, es decir, un 8 % y 49 % respectivamente. Total hasta 300°: 57 %, calculado sobre el producto ya destilado. Insertamos aquí las densidades de dichos productos, así como sus índices de refracción, comparándolos con los datos obtenidos de los productos de la destilación primaria y consignados en los capítulos anteriores:

Límites de ebullición en grados	Densidades		Índices de refracción	
	Dest. prim.	Dest. retorta	Dest. prim.	Dest. retorta
hasta 80		----	1.4018	
80 » 90	—	----	1.4089	
90 » 100	—	----	1.4108	
100 » 110	0.7192	----	1.4150	
110 » 120	0.7380	----	1.4191	1.4097
120 » 130	0.7345	----	1.4230	} 1.4266
130 » 140	0.7485	----	1.4264	
140 » 150	0.7684	} 0.7524	1.4322	1.4280
150 » 160	0.7648		1.4350	1.4285
160 » 170	0.7742	----	1.4366	1.4326
170 » 180	0.7807	----	1.4416	1.4390
180 » 190	0.7868	} 0.7885	1.4459	1.4428
190 » 200	0.7983		1.4491	1.4450
200 » 210	0.8049	----	1.4520	1.4499
210 » 220	0.8164	----	1.4553	
220 » 240	0.8254	0.8201	1.4601	1.4580
240 » 260	----	----		1.4676
260 » 270	0.8525	} 0.8485	1.4722	} 1.4723
270 » 280	----			
280 » 300	----	0.8560	—	1.4776

De estas tablas se desprende con evidencia que, si consideramos las fracciones de iguales límites de ebullición, la densidad tanto como los valores de n para los productos de la destilación

en la retorta son menores que para los productos primarios. Se verá luego, al tratar de la influencia de un «cracking» industrial verdadero sobre el petróleo de Oklahoma, que allí acontece lo contrario (en las partes inferiores al menos, tratándose de las densidades, y en todo momento con respecto a los índices de refracción). Pero el petróleo de Oklahoma es un petróleo metánico; tratándose del petróleo de Comodoro Rivadavia, que tiene otra composición, el proceso ha de ser otro y sus componentes podrían explicar tal vez dicha anomalía, siquiera en parte. En efecto, si recordamos lo anteriormente dicho con respecto a los hidrocarburos puros en general y lo indicado en los cuadros gráficos, que nos demostraban que los naftenes tenían en todo momento punto de ebullición, densidades e índices de refracción superiores a los hidrocarburos parafínicos y olefinas, podríamos explicar dicha disminución por una descomposición de los naftenes. Porque por medio del «cracking» en general aumenta la proporción de olefinas; éstas no pudieron ser determinadas en este caso por no disponer de cantidades suficientes. Este aumento podría provocar una disminución paralela de densidad, ebullición y refracción, puesto que las constantes físicas son siempre menores para las olefinas que para los naftenes (elemento importante en el petróleo nuestro, como se ha visto). El producto de Oklahoma también acrecienta su porcentaje de olefinas por el «cracking», pero como éstas proceden en gran parte de hidrocarburos parafínicos, sus constantes habrán aumentado, de acuerdo con los cuadros gráficos mencionados.

No se nos oculta la fuerza de convicción escasa de este razonamiento en lo que al petróleo de Comodoro Rivadavia se refiere; efectivamente, los naftenes son productos que no se descomponen con mucha facilidad según fué establecido por Kraemer (véase páginas anteriores); por lo menos no son accesibles al «cracking» como las parafinas; es posible que el calor extra-

ordinario que tuvo que soportar el líquido haya influido mucho en esto; también podría admitirse que el contenido en derivados aromáticos pueda influir algo. Es bueno hacer notar también que las curvas mencionadas se refieren a los hidrocarburos de punto de ebullición bajo; llegando a regiones superiores, es posible que se modifique la situación respectiva de los mismos, siendo imposible construirlas por la gran cantidad de isómeros que hay a esas temperaturas; tampoco conviene olvidar que sólo uno de los términos de comparación era de procedencia industrial.

3. **Petróleo de Oklahoma (EE. UU. de A.)**

La Compañía Nacional de Petróleos recibe materia prima de Oklahoma, ciudad norteamericana que en los últimos tiempos ha adquirido una gran importancia por sus yacimientos. Este petróleo, cuya densidad es de 0.842 a 15°, rinde en la destilación Engler un 6 % de productos livianos (hasta 150°) y alrededor de 50 % hasta los 300°; comienzo de la destilación: 84°. Como se ve, es un material de primera calidad para la destilación. La fábrica mencionada hace una destilación completa de dicho petróleo y somete los residuos al «cracking» en la forma indicada en la parte general. Obtiene así una segunda serie de productos, cuya calidad es indudablemente inferior a la de la primera, por cuya razón se suelen usar mezclándolos con los productos primarios. Nos proponemos aquí tratar de investigar las diferencias que ofrece una serie de bencinas obtenidas por ambos procedimientos.

a) **BENCINA PRIMARIA DE OKLAHOMA.**—Partimos de cuarenta muestras de bencina que habían pasado entre 27 y 83°; eran productos completamente incoloros que poseían olor aromático y agradable.

PROPIEDADES FÍSICAS. DENSIDAD: Las cuarenta fracciones, cuyo límite de ebullición se indica acompañando a los números correspondientes, tenían las densidades siguientes:

Muestra	N.º	?	desde 27	hasta 39°	
»	»	2	» 39	» 42°	0.6400
»	»	3	» 42	» 44°	0.6430
»	»	4	» 44	» 46°	0.6445
»	»	5	» 46	» 47 ½°	0.6460
»	»	6	» 47 ½	» 49°	0.6480
»	»	7	» 49	» 50°	0.6500
»	»	8	» 50	» 51°	0.6515
»	»	9	» 51	» 52°	0.6530
»	»	10	» 52	» 53°	0.6560
»	»	11	» 53	» 56°	0.6585
»	»	12	» 56	» 57°	0.6615
»	»	13	» 57	» 58°	0.6645
»	»	14	» 58	» 60°	0.6665
»	»	15	» 60	» 61°	0.6680
»	»	16	» 61	» 62°	0.6695
»	»	17	» 62 ½	» 64°	0.6715
»	»	18	» 64	» 65°	0.6735
»	»	19	» 65	» 66°	0.6750
»	»	20	» 66	» 67°	0.6770
»	»	21	» 67	» 68 ½°	0.6790
»	»	22	» 68 ½	» 69 ½°	0.6840
»	»	23	» 69 ½	» 70°	0.6850
»	»	24	» 70	» 71°	0.6865
»	»	25	» 71	» 71 ½°	0.6875
»	»	26	» 71 ½	» 72°	0.6885
»	»	27	» 72	» 72 ½°	0.6895
»	»	28	» 72 ½	» 73 ½°	0.6905
»	»	29	» 73 ½	» 74 ½°	0.6920
»	»	30	» 74 ½	» 75°	0.6935
»	»	31	» 75	» 77°	0.6945
»	»	32	» 77	» 78°	0.6770
»	»	33	» 78	» 79°	0.6990
»	»	34	» 79	» 80°	0.7005
»	»	35	» 80	» 80 ½°	0.7015
»	»	36	» 80 ½	» 81°	0.7025
»	»	37	» 81	» 81 ½°	0.7035
»	»	38	» 81 ½	» 82°	0.7040
»	»	39	» 82	» 82 ½°	0.7055
»	»	40	» 82 ½	» 83°	0.7075
					0.7090

Como se ve, las densidades nos permiten construir una curva ascendente bastante uniforme, según puede verse en el cuadro gráfico que se inserta más adelante entre los datos de la crack-bencina.

Índice de refracción: El refractómetro de Abbe nos dió las siguientes cifras:

Muestra	Valores de n .	Muestra	Valores de n .
N.º 1	1.3678	N.º 21	1.3869
» 5	1.3849	» 23	1.3857
» 6	1.3798	» 24	1.3879
» 7	1.3868	» 26	1.3888
» 9	1.3849	» 29	1.3926
» 11	1.3778	» 30	1.4012
» 12	1.3816	» 34	1.3930
» 13	1.3832	» 35	1.3942
» 16	1.3895	» 36	1.3952
» 17	1.3822	» 37	1.3947
» 18	1.3872	» 38	1.3960
» 19	1.3861	» 39	1.3966
» 20	1.3891	» 40	1.3960

entre las cuales faltan algunas por haber sido determinados dichos valores con posterioridad a otros ensayos, cuando algunas muestras ya se habían terminado.

Como se verá más adelante, el fraccionamiento industrial de la bencina es muy incompleto. Creemos por consiguiente adecuado agregar aquí los índices de las fracciones obtenidas por una redestilación más completa:

Límite de ebullición	Valores de n .	Límite de ebullición	Valores de n .
hasta 30°	1.4072	70 a 75°	1.3885
30 a 35°	1.3631	76 a 78°	1.3989
35 a 40°	1.3627	78 a 80°	1.3986
40 a 45°	1.3805	80 a 85°	1.3982
50 a 55°	1.3741	90 a 95°	1.4009
55 a 60°	1.3776	90 a 95°	1.4025
60 a 65°	1.3821	95 a 100°	1.4046
65 a 70°	1.3850	arriba de 100°	1.4085

Estos índices acusan una progresión más constante que los de las fracciones industriales; los saltos bruscos se hacen más escasos y la curva más uniforme, sobre todo en su última fase, siendo de lamentar que no hayamos poseído algunas fracciones más para poder proseguir estas observaciones. Volveremos con mayores detalles sobre este punto al tratar las crack-bencinas y los valores de n de las muestras industriales y de las fracciones redestiladas; las curvas que allí se insertan comprueban lo que aquí se afirma.

Fraccionamiento: El objeto primero que nos habíamos propuesto consistía en aislar por destilación los distintos componentes de la bencina, basándonos en los distintos puntos de ebullición de sus posibles componentes. Si en el comienzo de este trabajo hacemos notar la dificultad extraordinaria que hay en la separación por dicho método, debe verse en ese criterio la experiencia adquirida en el curso de esta investigación. En efecto, pretender homogenizar las muestras que naturalmente proceden de una destilación relativamente grosera, es tarea demasiado larga que exige demasiado material, de que no disponíamos. Ese modo de proceder no toma en cuenta la circunstancia de estar formados los petróleos por varias series de hidrocarburos, pudiendo predominar algunas series y figurando las demás como acompañantes. Estos últimos deben ser alejados antes de ocuparse de los principales y es por eso que una homogenización resulta en parte superflua.

Como aparato hemos empleado el indicado por Engler, provisto además del deflegmador de Glinsky; las fracciones fueron recogidas de 5 en 5 grados y se llamaba comienzo de la destilación a la temperatura que indicaba el termómetro cuando aparecía la primera gota en el extremo del refrigerante. Como se trataba de bencinas con límites de ebullición bajos, la pérdida por evaporación era de importancia y no podía ser evitada, a pesar de los largos refrigerantes y la rápida circulación

del agua en el mismo; en general esta pérdida importaba alrededor de un 10 %. El resultado negativo (muy instructivo, por cierto) de este procedimiento podrá evidenciarse en toda su extensión por un ejemplo que entresacamos de las muchas destilaciones realizadas.

Examinemos el curso seguido para tratar de aislar el hexano normal, cuyo punto de ebullición oscila alrededor de 71°. La muestra N.º 25, cuyo límite de ebullición (1) (de 71 a 71 ½°) comprende al hexano, parece la más indicada para extraer de ella este hidrocarburo, por ser en teoría la que debería contenerlo en mayor cantidad. Pero ya la densidad de esta fracción, 0.6885, según la tabla incluida más arriba, es bastante superior a la del hidrocarburo puro (0.6630 a 17°). Efectuamos, pues, la destilación de esta muestra y nos resultó:

Comienzo de la destilación 49° (!)

de 45 a 50°	gotas	de 65 a 70°	30	cm ³
de 50 a 55°	2	de 75 a 80°	8 ½	»
de 55 a 60°	11 ½	de 70 a 75°	18 ½	»
de 60 a 65°	19 ½	de 80 a 85°	—	

Cantidad empleada: 100 cm³; total del destilado: 90 cm³. Límite debido a la evaporación considerable, como ya se ha dicho, y a la imposibilidad de destilar hasta la sequedad. Vemos además que ni un 10 % corresponde a la porción que se busca y que el límite de ebullición de ½ grado se transforma aquí en 30 y más.

Recogimos todas estas fracciones separadamente; luego destilamos en la misma forma las demás muestras, agregando cada fracción a las anteriormente reunidas que tuviesen los mismos límites de ebullición. En esta forma se fué aglomerando el ma-

(1) Se habrá notado que llamamos «límite de ebullición» a lo que en estos casos se suele designar bajo «punto de ebullición»; procedemos intencionalmente así, siguiendo una indicación razonable de Engler.

terial y para cada límite de 5 grados teníamos 100 o más centímetros cúbicos de bencina rectificada.

Al volver a destilar ahora la suma de las fracciones 70 a 75°, que podrían suponerse formadas ya en su mayor parte de hexanes, el resultado fué: para 120 cm³: 65 a 70°: 49 cm³; 70 a 75°: 38 cm³; 75 a 80°: 13 cm³; las fracciones anteriores y posteriores fueron muy escasas. El límite de ebullición se redujo y en la fracción 70 a 75° había aumentado el rendimiento, es cierto, pero estaba aún lejos de constituir la mayor parte del destilado.

Operando así varias veces, reunimos otra vez mayor cantidad de fracción 70 a 75° dos veces destilada; hecho esto, volvimos a destilar 130 cm³ de la misma, obteniendo ahora: 68 a 68°: 16 cm³; 68 a 70°: 54 cm³; 72 a 74°: 11 cm³; 74 a 76°: 66 cm³. Rectificando la parte 70 a 72°, es decir, la que más de cerca debía circunscribir el hexane, el resultado fué (para 100 cm³): 66 a 70°: 39 cm³; 70 a 72°: 29 cm³; 72 a 74°: 11 cm³; 74 a 76: 6 cm³. La quinta rectificación de la parte 70 a 72° dió otra vez un 28 a 29 %, correspondiente al mismo límite, mostrando esta cantidad un índice de refracción bien lejano aún, por cierto, del que teóricamente debería tener si se tratara de hexane puro.

Vemos por consiguiente que a este paso no se llega a un resultado preciso. La analogía de los puntos de ebullición de los distintos hidrocarburos hacen tal fraccionamiento ilusorio. Solamente pudiendo disponer de grandes cantidades de material podría llegarse de este modo a la meta. La presencia de otras series constituye también uno de los más serios inconvenientes para dicha separación. Los resultados obtenidos después de efectuar más de 130 destilaciones con el mismo aparato y en identidad de condiciones nos llevaron, pues, a abandonar este camino; el principio de ir eliminando las series secundarias (en

este caso las oleifinas y los productos aromáticos) para dejar ya aislada la serie principal (aquí la metánica), debía sernos de más utilidad, como se verá luego. Pensábamos primero intercalar aquí una tabla conteniendo dichas destilaciones, pero desistimos luego de esa idea, por no ofrecer una utilidad directa.

Explicaremos ahora en qué forma se constataron y eliminaron dichas series, empleando para ello algunos de los métodos anteriormente descritos y agregando algunos nuevos.

HIROCARBUROS NO SATURADOS: Como se ha indicado más atrás, no consideraremos aquí incluídos los derivados bencénicos. Apellamos a la reacción del ácido sulfúrico para indagar la existencia de oleifinas y en caso afirmativo determinar su cantidad aproximada. La disminución del volumen inicial nos daba aquí el porcentaje correspondiente a las oleifinas con bastante exactitud. Ensayamos en esa forma las fracciones: 50 a 55°; 66 a 68°; 85 a 90° y residuos superiores a 100°. El porcentaje respectivo era de 13,2; 6,2; 5,0 y 7,0 %. Se ve por esta tabla que el contenido en oleifinas (salvo en la última fracción que ya tenía color amarillento y que posiblemente era la que más había sufrido con el calor), va disminuyendo desde las fracciones más bajas hasta las fracciones más altas. La cantidad de hidrocarburos no saturados parece volver a aumentar a medida que la temperatura sigue elevándose, pero el último dato no nos basta para establecer ese hecho con seguridad. Las cifras indicadas encierran además parte de los derivados bencénicos, pero estos son muy escasos en esta bencina, como se verá después, de modo que influyen poco en el resultado. De cualquier modo el contenido de la bencina de Oklahoma en oleifinas es escaso.

Separación de estos hidrocarburos.—En una mezcla de las distintas fracciones de esta bencina (35 a 100°) se alejaron estas oleifinas con el propósito indicado anteriormente de ir eliminando las series que impurificaban los derivados metáni-

cos. Se aplicó para ello la reacción de Balbiano y Paolini anteriormente mencionada, empleando el acetato mercurico. Para ello se agitó dicha mezcla con una solución casi saturada de acetato mercurico en agua; una parte de la mezcla fué absorbida por dicha solución, separándose luego las dos capas en un tubo de bromo. La capa superior, que contenía la bencina menos una parte de sus olefinas, fué hervida con una nueva porción de acetato mercurico en un baloncito con refrigerante ascendente; en esta forma se alejaba el resto de las olefinas, que también pasaba a la capa inferior, formando productos de oxidación; volviéndose a separar ahora las dos capas, se obtenía en la superior la bencina completamente desprovista de esta serie. Este procedimiento es muy recomendable para bencinas, cuyo límite de ebullición no pase de 100° (1).

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS. — Hemos descrito en capítulos anteriores la reacción de Nastjukoff, la que también fué aplicada en este caso. El agregado de bencina normal fué suprimido por cuanto la bencina a analizar hubiera pasado junto con la normal en la destilación que es necesario efectuar luego, para separar esta última. La reacción dió un resultado positivo, obteniéndose formolita de color amarillo; la cantidad fué bastante exigua. Por consiguiente, la bencina de Oklahoma tiene productos aromáticos, pero en muy pequeña cantidad. Esta reacción nos permitió no sólo hacerlos visibles, sino también alejarlos, separando la formolita por filtración y extrayendo la capa más liviana, con la cual se ensayó de nuevo la reacción, para cerciorarse de la precipitación completa.

Con la cantidad restante, ya desprovista de las partes accesorias, se volvió a hacer una separación; las fracciones obtenidas

(1) Para la descripción detallada de este procedimiento, véase el «*Protocolo de la reunión de la Comisión Internacional del Petróleo en Viena*», Año 1912, pág. 17.

destilando en el aparato Engler, fueron rectificadas una serie de veces, con lo cual disminuyó mucho el volumen ya de por sí escaso de las mismas. La fracción 92 a 95°, reducida a 1 cm³, mostró en el refractómetro un índice de refracción = 1.4038. Según puede verse en la tabla publicada más atrás, el heptano normal, con punto de ebullición 92 a 94°, tiene un índice de 1.40362. La pequeña cantidad obtenida no permitió, por desgracia, determinar otras características del producto, ni siquiera su densidad, pero creemos que puede admitirse la presencia del heptano en nuestra bencina por la siguiente circunstancia: los cuerpos que podrían acercarse al mismo en el valor de n y cuya presencia en este caso sería posible, se reducen a los siguientes: Hexano, punto de ebullición 68°: $n = 1.3780$; octano, p. de ebullición 125.5°: $n = 1.4007$; de los valores de los demás isómeros no he podido disponer. Como se ve, las diferencias son demasiado grandes y aumentan si se consideran los homólogos superiores de la serie. Fuera de los hidrocarburos parafínicos, podría admitirse la presencia de naftenos, pero los que podrían ser tomados en consideración, ofrecen las características siguientes: Dimetilpentametileno: p. de ebullición 94 a 96°: $n = 1.4139$; metilhexametileno, p. de ebullición 101°: $n = 1.4243$; datos que también están muy distantes de los nuestros.

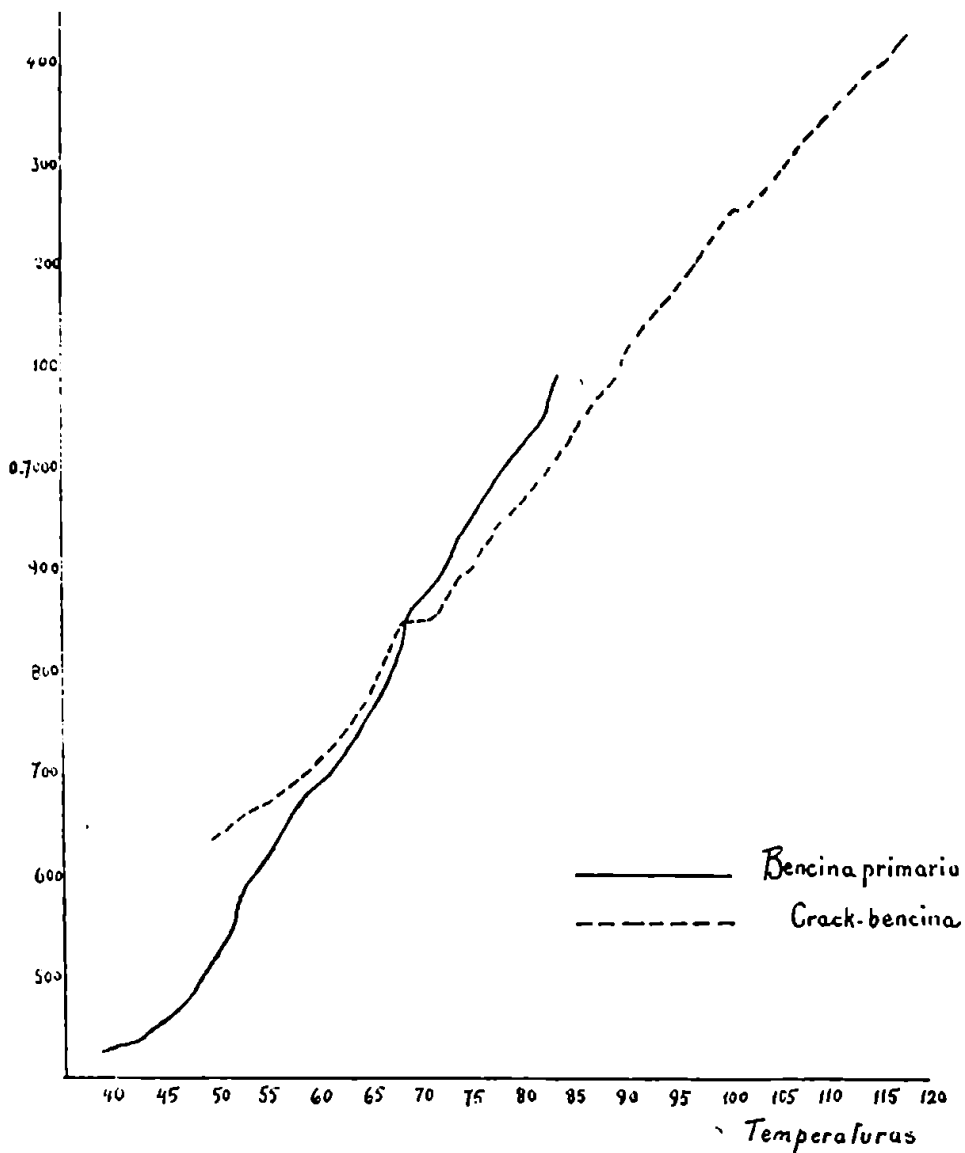
b) CRACK-BENCINA DE OKLAHOMA.—También para esta serie hemos dispuesto de cuarenta muestras procedentes de Campana. Ya todas las cualidades exteriores manifiestan, sin dejar lugar a dudas, la diferencia entre las bencinas obtenidas por el procedimiento destructivo y las que hemos descrito más atrás. Su color en las últimas fracciones es débil pero decididamente amarillo; es imposible confundir su olor con el de las bencinas primarias, pues el de la crack-bencina es muy desagradable. Comienzan a destilar a temperaturas algo más elevadas, lo cual

se comprueba en las curvas del Cuadro gráfico N.º 2. En cuanto a su densidad, la tabla siguiente y las dos curvas comparativas que aquí se insertan, demuestran su diferencia:

Muestra	N.º	1	desde	30	hasta	48°	0.6630
»	»	2	»	48	»	53°	0.6645
»	»	3	»	53	»	56°	0.6670
»	»	4	»	56	»	58°	0.6685
»	»	5	»	58	»	60°	0.6700
»	»	6	»	60	»	62°	0.6725
»	»	7	»	62	»	64°	0.6745
»	»	8	»	64	»	66°	0.6780
»	»	9	»	66	»	68°	0.6820
»	»	10	»	68	»	70°	0.6850
»	»	11	»	70	»	72°	0.6850
»	»	12	»	72	»	74°	0.6880
»	»	13	»	74	»	76	0.6905
»	»	14	»	76	»	77°	0.6940
»	»	15	»	77	»	80°	0.6955
»	»	16	»	80	»	82°	0.6975
»	»	17	»	82	»	84°	0.7005
»	»	18	»	84	»	85°	0.7020
»	»	19	»	85	»	86 ½°	0.7040
»	»	20	»	86 ½	»	88°	0.7065
»	»	21	»	88	»	89°	0.7075
»	»	22	»	89	»	90°	0.7100
»	»	23	»	90	»	91 ½°	0.7120
»	»	24	»	91 ½	»	93°	0.7140
»	»	25	»	93	»	94°	0.7155
»	»	26	»	94	»	95 ½°	0.7175
»	»	27	»	95 ½	»	97°	0.7195
»	»	28	»	97	»	98 ½°	0.7210
»	»	29	»	98 ½	»	100°	0.7230
»	»	30	»	100	»	101 ½°	0.7250
»	»	31	»	101 ½	»	103°	0.7250
»	»	32	»	103	»	104°	0.7265
»	»	33	»	104	»	105 ½°	0.7275
»	»	34	»	105 ½	»	107°	0.7295
»	»	35	»	107	»	108 ½°	0.7315
»	»	36	»	108 ½	»	110°	0.7330
»	»	37	»	110	»	112°	0.7350
»	»	38	»	112	»	114°	0.7370
»	»	39	»	114	»	116°	0.7385
»	»	40	»	116	»	117 ½°	0.7400

Las dos curvas son características y revelan la diferencia que existe en todo momento entre las densidades de ambas series. Según ellas, las crack-bencinas tienen una densidad su-

Fig. 2.



Densidades

perior a las bencinas primarias; si bien hay luego un cruzamiento y parece invertirse lo dicho, consideramos que esto no

es un hecho decisivo. No debe olvidarse que las bencinas primarias son productos contenidos ya en su mayor parte en el petróleo y que sólo necesitan ser extraídos; la destilación industrial no hace más que separarlos, y por consiguiente representan un material no alterado. Las bencinas obtenidas por el «cracking» son en cambio productos que proceden de una alteración profunda de los hidrocarburos superiores; en qué medida se va realizando dicha transformación, escapa a todo control y no sabemos exactamente cuáles son las causas de la misma. Es por consiguiente muy posible que dentro de un intervalo dado, la descomposición esté en una fase especial o máxima tal vez, cuyos resultados se acusarían probablemente con mucho mayor intensidad en las fracciones algo más elevadas, cosa que no hemos podido investigar aquí, pues sólo disponíamos de bencinas cuyo límite de ebullición extremo era de $117 \frac{1}{2}^{\circ}$.

Estas curvas no son muy uniformes por razones demasiado evidentes, pues las fracciones no han sido recogidas en intervalos iguales de tiempo, ni sujetándose a algún otro criterio especial. Poni (1) hizo una serie de experiencias que probaron la influencia de la rectificación sobre el petróleo. Destiló uno de ellos de 5 en 5 grados, y obtuvo una curva de densidades ascendente relativamente uniforme, pero que ofrecía algunas pequeñas discrepancias; cada fracción fué redestilada luego cinco veces y la curva que trazó ahora coincidía en general con la anterior, salvo en dichas anomalías, que eran mucho mayores; al repetir nueve veces la redestilación, obtuvo por fin una curva en que las desviaciones del trazado uniforme eran máximas, con lo cual probaba que las diferencias entre los distintos hidrocarburos no se manifestaban sino después de una serie de rectificaciones. Estas curvas de Poni nos permiten suponer

(1) ENGLER-HÖFER, *Das Erdöl*, Tomo I, pág. 93.

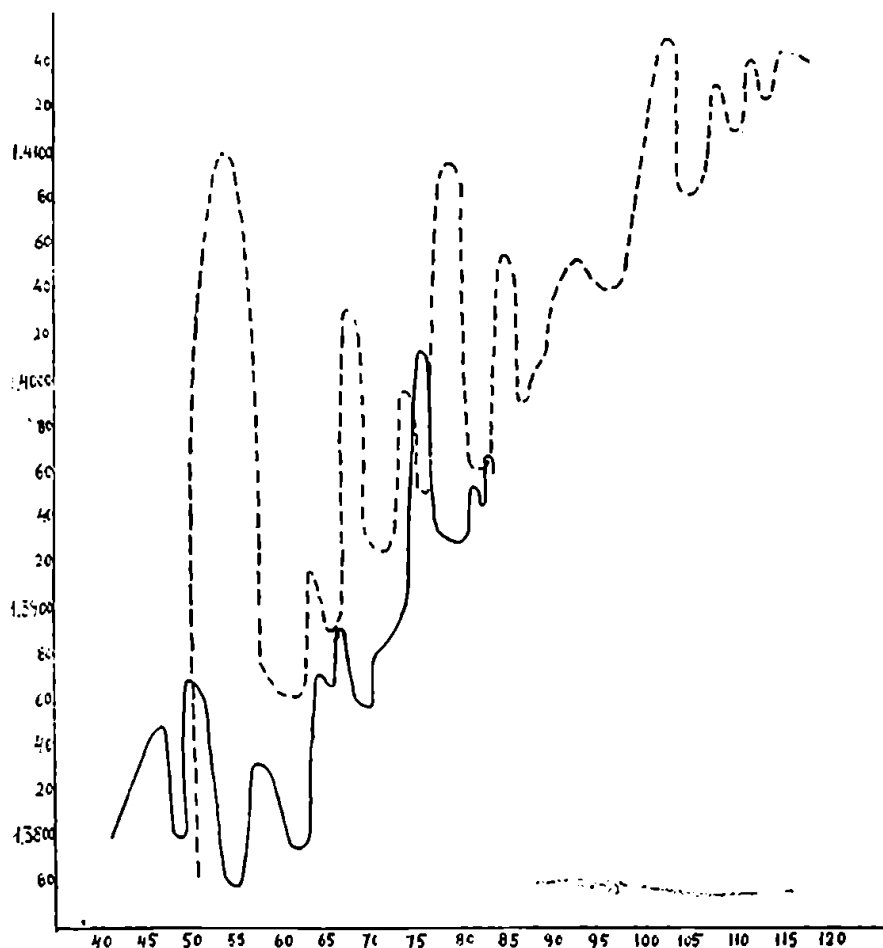
que en las sucesivas rectificaciones de nuestra bencina también aumentarían las máximas y mínimas proporcionalmente hasta llegar a un límite. Para establecer tal cosa sería necesaria una serie de ensayos que no se efectuaron, porque no era nuestro objeto estudiar la influencia de la rectificación sobre las densidades.

Índices de refracción: Insertamos aquí los valores de n determinados como antes:

Número	Valores de n .	Número	Valores de n .
1	1,3871	19	1,3990
2	1,3831	20	1,3995
3	1,4095	21	1,4008
4	1,3890	22	1,4013
5	1,3869	23	1,4042
6	1,3852	25	1,4050
7	1,3916	26	1,4043
8	1,3889	27	1,4041
9	1,4030	31	1,4140
10	1,3940	32	1,4087
11	1,3924	33	1,4080
12	1,3993	34	1,4090
13	1,3953	35	1,4128
14	1,3950	36	1,4107
15	1,4094	37	1,4137
16	1,3960	38	1,4124
17	1,3971	39	1,4143
18	1,4053	40	1,4142

Con estos datos construimos una curva de índices de refracción referidos a los límites de ebullición, agregándole comparativamente la curva correspondiente a las bencinas primarias. Se verá por dicho cuadro gráfico (N.º 3) que las crack-bencinas tienen por lo general mayores valores de n , lo cual y admitiendo que la misma no contenga tantos hidrocarburos parafínicos y en cambio una mayor cantidad de olefinas (como se probará después), resulta lógico, si consideramos las curvas

Fig. 3.



Indíces de refracción.

del cuadro gráfico N.º 1, que insertamos al principio de esta parte y que se refiere a los hidrocarburos puros.

Este cuadro gráfico nos muestra además la escasa uniformidad de los índices, presentando las curvas una serie de saltos bruscos que, indudablemente, manifiestan una tendencia general ascendente. En este sentido la refracción está en una relación mucho más independiente de los puntos de ebullición que otras características, la densidad por ejemplo. Recordemos ahora las experiencias de Poni, mencionadas más arriba. Las consecuencias que aquel sacaba, se referían únicamente a las

densidades; ahora bien, aunque los autores están de acuerdo en afirmar que los índices de refracción aumentan con la densidad, y debiendo esperarse una curva más o menos uniforme para el caso al trasladar dichas constantes al papel, no hemos encontrado en ninguna parte datos gráficos más o menos completos sobre el punto. Nos parece interesante por este motivo la contradicción que parece existir entre la densidad y la refracción en lo tocante a la influencia que sufren por la rectificación. Así en efecto, en nuestro caso parece provocar la misma un acercamiento del trazado gráfico a la curva uniforme; puede observarse que las desviaciones son mucho menores y hasta que las últimas fracciones manifiestan cierta tendencia a seguir una línea casi recta (ver la tabla que va a continuación y el Cuadro gráfico N.º 4):

Índices de refracción de las fracciones rectificadas.

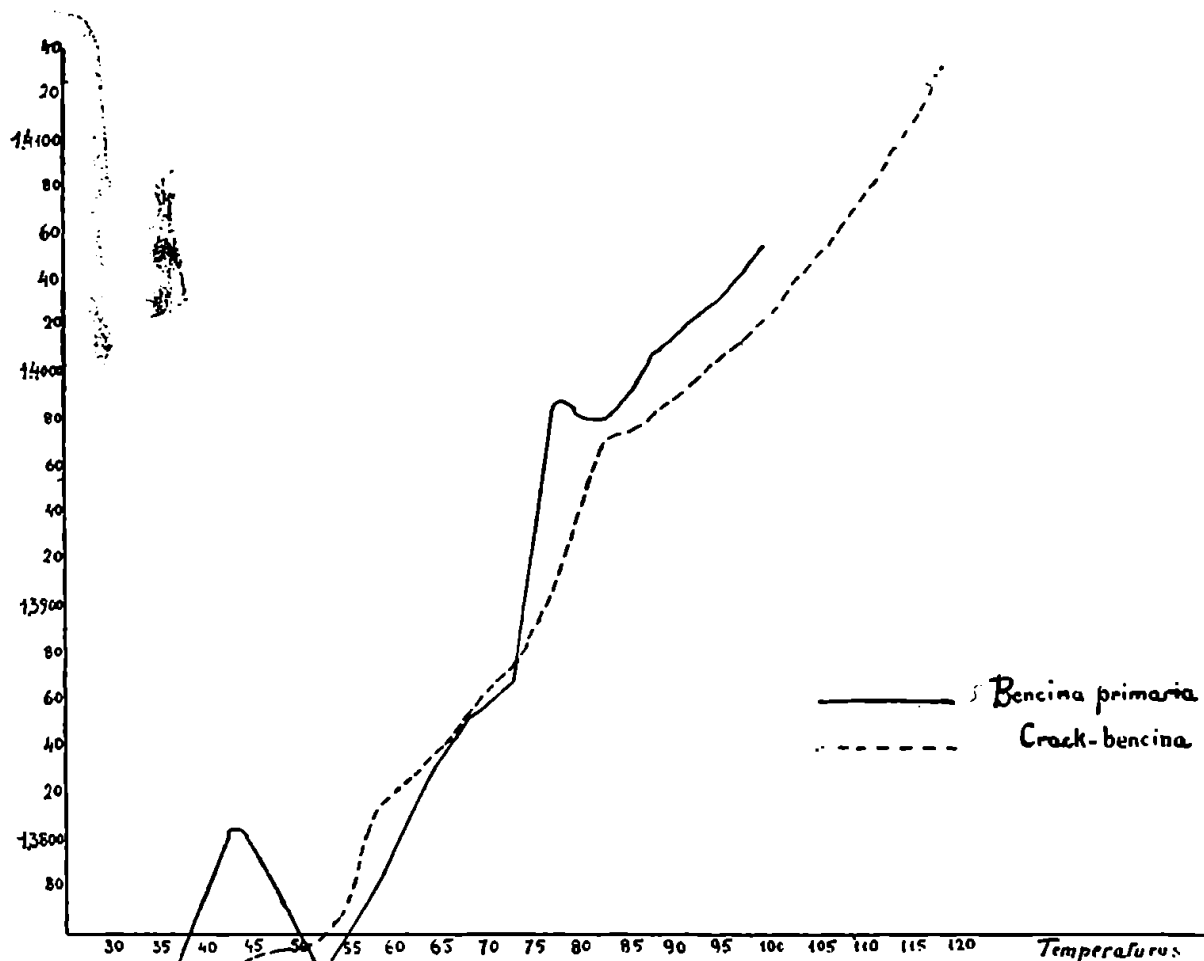
Límite de ebullición	Valores de n .	Límite de ebullición	Valores de n .
35 a 40°	1.3695	90 a 95°	1.4000
40 a 45°	1.3725	95 a 100°	1.4017
50 a 55°	1.3760	100 a 105°	1.4040
55 a 60°	1.3810	105 a 110°	1.4065
60 a 65°	1.3832	110 a 115°	1.4039
65 a 70°	1.3849	115 a 120°	1.4129
70 a 75°	1.3885	120 a 125°	1.4149
80 a 85°	1.3970	125 a 130°	1.4180
85 a 90°	1.3968		

Debemos suponer entonces que si determináramos fracciones rectificadas cuatro o cinco veces, mucho mayor sería el acercamiento.

Con la densidad sucedía, según las curvas de Poni, todo lo contrario. Como nos fué imposible conseguir la fuente bibliográfica, ignoro los detalles que revelen en qué forma trabajaba dicho autor; pero probablemente esa contradicción podría explicarse del siguiente modo: Poni determinaba el valor de n

para una fracción, consignándolo en su cuadro gráfico. Luego redestilaba la fracción una serie de veces (suponemos que las partes que pasaban antes y después de los límites de ebullición no las tomaba más en cuenta); obtenía así una diferenciación cada vez mayor, según ya se ha visto. (No nos consta

Fig. 4.



Indices de refracción de las refracciones redestiladas.

que Poní haya trabajado de este modo, pero lo suponemos). En el caso nuestro, en cambio, destilábamos una fracción, de 80 a 85°. por ejemplo; todas las fracciones de 5 en 5 grados se recogían en nuevos frascos y a medida que destilábamos otras

fracciones, íbamos agregando cada parte al frasco correspondiente; de modo que nuestra rectificación tenía por objeto homogenizar y no ir quitándole poco a poco a cada fracción lo que era extraño a ella.

Esta diferencia en el modo de operar podría explicarnos tal vez en gran parte los resultados opuestos obtenidos en los dos casos. De lo contrario habría que admitir que la rectificación provoca un alejamiento de las densidades y un acreamiento de los índices de refracción a la curva uniforme, lo que nos parece poco probable, en virtud de la dependencia que hay entre ambos valores.

HIROCARBUROS NO SATURADOS.—El tratamiento de esta fracción con bromo se manifestó inadecuado (fué con la crack-bencina de Oklahoma que comenzamos a ensayar el método del bromo y en vista de los resultados negativos, lo aplicamos luego al petróleo de Comodoro Rivadavia, que tiene menos oleifinas). Aún diluyendo tanto la crack-bencina como el bromo en cantidades grandes de éter y enfriando ambos con agua helada, el líquido se calentaba fuertemente al caer las gotas del reactivo y se ponía tan obscuro que no se podía constatar si la operación había terminado o no. Los inconvenientes de este método con fracciones demasiado ricas en oleifinas son grandes.

Ensayamos luego la determinación de las oleifinas con ácido sulfúrico en la forma anteriormente descrita; si mencionamos ya anteriormente la exactitud relativa de este método, no se nos tomará a mal que volvamos a insistir sobre la misma un poco más adelante. He aquí las fracciones ensayadas y los porcentajes obtenidos: 40 a 50° : 44,8 %; 70 a 75° : 40,2 %; 100 a 105° : 47,2 %; 120 a 125° : 46,3 %. El contenido en oleifinas es, pues, crecido, como se ve. Ahora bien, si ya al aplicar este método al petróleo de Comodoro Rivadavia, se indicó que su exactitud no era muy grande, debe insistirse aquí sobre el punto

debido a que la crack-bencina contiene también derivados aromáticos en cantidades de consideración y a que el contenido en oleifinas es demasiado elevado. Tausz (1), al investigar un bitumen, hizo primero un ensayo crítico de los diferentes sistemas de que disponemos para la determinación de las distintas series. Se desprende de su compilación, complementada por una serie de experiencias, que el ácido sulfúrico no absorbe todas las oleifinas y que, en cambio, ataca los derivados de otras series. El anilene, por ejemplo, resulta polimerizado por el ácido sulfúrico, aún a la temperatura de 0°, en diamilene y triamilene, los cuales no son solubles en el ácido, no siendo por consiguiente acusada su presencia en el dosaje. Por otra parte, dicho ácido disuelve directamente el toluene, lo mismo los trimetilbencenos; en cuanto al metaxilene, se disuelve en ácido al 80 %. Amiltolune y amilxilene se disuelven con toda facilidad en ácido ligeramente fumante. Pueden tener lugar, además una serie de condensaciones; así por ejemplo: el stirol y el xilene en stiroxilene. Como se ve, el método está lejos de dar resultados absolutos, no habiendo indicado aquí más que algunos ejemplos de los muchos que disminuyen su eficacia; los datos obtenidos pueden servir, sin embargo, para comparaciones. En ese sentido, lo hemos aplicado al estudiar la crack-bencina, de la cual, aún considerando lo anteriormente dicho, puede afirmarse que es sumamente rica en oleifinas, mucho más que la bencina primaria.

La influencia del «cracking» en la cantidad de oleifinas es interesante y se ha prestado a controversias. Así por ejemplo, ha destilado Zaloziecki un petróleo crudo hasta los 300°, observando que el ácido sulfúrico absorbía los siguientes porcentajes en volumen antes y después de la destilación: 28,80—23,99;

(1) TAUSZ: *Beiträge zur Identifizierung*, etc., pág. 11 y siguientes.

24,20—23,20; 11,80—12,40; 26,20—21,60. etc., lo que nos dice que una fracción de petróleo que haya sufrido la destilación tiene menos productos no saturados que la fracción análoga de aceite crudo. Este resultado parece envolver una contradicción aparente con los datos de otros autores. Esta circunstancia podría explicarse, recordando que sólo se destiló hasta los 300°, debido a lo cual, como establece Engler (1), puede haberse enriquecido la fracción pesada en hidrocarburos no saturados; en parte resulta esto probado por el hecho de ser las fracciones de límite de ebullición elevado en general más pobres en hidrógeno, como lo ha demostrado, entre otros, el autor nombrado.

Llamamos la atención aquí sobre el ensayo correspondiente que efectuamos con los productos de Comodoro Rivadavia (ver páginas anteriores), los cuales en sus fracciones más bajas tenían 6 % de parte absorbida por ácido sulfúrico; este porcentaje pequeño subía hasta cerca del 20 % en las fracciones Nos. 7 y 12 (pesos específicos 0,773 y 0,850 respectivamente); el petróleo crudo debe considerarse, según Reichert, como libre de olefinas hasta los 150°, para subir hasta 19,20 % a los 200°.

En parte por las razones nombradas y en parte por la acción del calor, obrando en ciertas condiciones, sucede que al volver a destilar una fracción pesada, se produce en general un aumento de olefinas. Aquí cabe mencionar un ensayo hecho por Thorpe y Young (1); dichos autores calentaron parafina obtenida de un petróleo metánico durante 12 horas bajo presión en un tubo hasta 200°; el producto parece no haber variado en lo más mínimo. Repitieron luego la experiencia en un tubo acodado, de modo que, calentando uno de los lados del mismo, los productos de destilación se depositaban en el otro, lo cual

(1) ENGLER-HÖFER, *Das Erdöl*, Tomo 1, pág. 569.

(1) ENGLER-HÖFER, *Das Erdöl*, Tomo 1, pág. 563.

fué repetido varias veces. Al terminar la operación, el producto era líquido, el desarrollo gaseoso escaso, y se constató la presencia de pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane, nonane, decane, amilene, hexilene, heptilene, octilene, nonilene, decilene, y otros hidrocarburos superiores.

Muchos autores han constatado a su vez dicho aumento en derivados no saturados debido al «cracking» y Engler formula el resultado así: Para productos saturados $C_{2n}H_{4n+2} = C_nH_{2n+2} + C_nH_{2n}$ (aumento de las partes no saturadas); para productos no saturados $C_{2n}H_{4n} = C_nH_{2n+2} + C_nH_{2n-2}$ (es decir aumento de los hidrocarburos saturados). Según esto, al someter los productos ricos en metanes al «cracking», se obtiene un aumento considerable de hidrocarburos no saturados; si se trata en cambio de oleifinas, etc., aumentan las partes saturadas; cuando un petróleo es mixto, los resultados también son proporcionados.

Nuestros ensayos con la bencina de Oklahoma están de acuerdo con esta hipótesis: pues el porcentaje de parte absorbida es muy superior en la «crack-bencina», comparando siempre fracciones correspondientes. He aquí las diferencias:

Bencina primaria			Crack-bencina	
de 50	a 55°	13,2 %	de 45	a 50° 44,8 %
de 66	a 68°	6,2 %	de 70	a 75° 40,2 %
de 85	a 90°	5,0 %	de 100	a 105° 47,2 %
de 100°	en adelante	7,0 %	de 120	a 125° 46,3 %

Como el petróleo de Oklahoma puede clasificarse entre los metánicos, para usar la clasificación de Höfer, debe provocarse un aumento de parte no saturada (también de los derivados bencénicos, lo cual comprobaremos en seguida), lo cual queda evidenciado.

De las oleifinas existentes en esta crack-bencina, constatamos la presencia del amilene. Para ello nos basamos en la reacción

de Dennigè aplicada por Balbiano y Paolini y desarrollada por Tausz; agitamos la fracción correspondiente con una solución de acetato mercúrico; después de algunas horas, se habían separado láminas blancas y el líquido se coloreaba de amarillo. Esta reacción prueba la presencia del amilene y es admitida como fehaciente por los autores antes nombrados.

HIIDROCARBUROS AROMÁTICOS.—Sometimos una mezcla de las distintas fracciones de la crack-bencina (partes iguales) a la reacción formolítica; usamos la fórmula de Herr (mencionada anteriormente), empleando metilal en lugar de aldehida fórmica. El resultado fué positivo y la cantidad de formolita obtenida realmente considerable. Por consiguiente, la crack-bencina contiene derivados aromáticos y en cantidad mucho mayor que la bencina primaria. También esta circunstancia está de acuerdo con el giro que debe dar el «cracking» a la reacción, según la fórmula de Engler mencionada más arriba.

Conviene mencionar de paso que en el proceso del «cracking» pueden formarse derivados nafténicos; hubiera sido interesante, en el caso de disponer de kerosenes obtenidos en esa forma, investigar en ellos la presencia de dichos derivados, oxidándolos y transformándolos en ácidos nafténicos.

CONCLUSIONES

De los trabajos y consideraciones que anteceden, podemos deducir las conclusiones siguientes:

1.º Las fracciones obtenidas por la destilación industrial del petróleo de Comodoro Rivadavia demuestran todas la presencia de olefinas en cantidades que van aumentando desde 6 % hasta cerca de un 20 %; entre dichos hidrocarburos se encuentra el hexilene.

2.º Las fracciones mencionadas contienen derivados bencénicos en cantidades de cierta consideración; entre ellos se ha constatado la presencia del benceno en particular.

3.º El petróleo de Comodoro Rivadavia contiene derivados nafténicos; esta circunstancia y ciertas particularidades físicas comprueban la analogía de este petróleo con los rusos, ya establecida por Longobardi, Reichert y otros.

4.º La destilación del petróleo de Comodoro Rivadavia en la retorta ha provocado un aumento de partes livianas e intermedias: la parte destilada dió un 57 % de productos hasta 300 grados, al ser fraccionada. La disminución que ha experimentado la densidad y los índices de refracción se han tratado de explicar en la parte correspondiente.

5.º La crack-bencina de Oklahoma tiene en general mayor densidad y mayores índices de refracción que la bencina primaria de la misma procedencia; los casos aparentemente con-

tradicitorios que se han presentado, no importan, en nuestra opinión, una excepción de fundamento, según se ha explicado anteriormente.

6.º Entre los hidrocarburos metánicos que constituyen la parte principal de la bencina de Oklahoma, se encuentra el heptane.

7.º La constitución de la bencina de Oklahoma acerca el petróleo de esta procedencia a los de Pennsylvania.

8.º La bencina de Oklahoma tiene derivados bencénicos en muy escasa cantidad; la crack-bencina los posee en cantidades considerables.

9.º La bencina primaria contiene pocas olefinas; en la crack-bencina el porcentaje de éstas ha subido hasta cerca del 50 %; entre los hidrocarburos de esta serie se ha comprobado la presencia del anilene.

10.º Se deduce, por consiguiente, que el «cracking» provoca un aumento de la densidad y de los índices de refracción; químicamente considerado el proceso, éste provoca una disminución de hidrocarburos metánicos para dar lugar a la formación de derivados oleifínicos y bencénicos en gran cantidad, debido a lo cual aumentan las constantes físicas recién mencionadas.

11.º Las teorías que se han ideado hasta el momento para tratar de explicar el «cracking» pueden ser aplicadas en su mayor parte a los resultados de este trabajo.

Buenos Aires, Agosto 12 de 1913.

ERNESTO G. DANKERT.

Buenos Aires, Agosto 12 de 1913.

Presentada en la fecha con 89 páginas.

Pedro J. Coni,

Secretario.

Buenos Aires, Agosto 12 de 1913.

Pase a la Comisión Examinadora N.º 22 para que se sirva estudiar la presente tesis.

SABIDY.

Decano

Pedro J. Coni,

Secretario.

Buenos Aires, Agosto 14 de 1913.

La mesa examinadora N.º 22 ha estudiado la tesis presentada por el revalidante Ernesto G. Dankert y resuelve aprobarla.

Julio J. Gatti.—Manuel B. Bahía.—E. Hermitte.—Atilio N. Bado.—Jorge Magnín.—M. Leguizamón Pondal.—E. L. Holmberg.—M. Puiggari.—M. M. Gutiérrez.—F. N. Gándara.

ÍNDICE

PARTE GENERAL

1. Aprovechamiento del petróleo y sus diferentes sistemas. . . .	9
2. La destilación en general.	15
3. La destilación industrial.	19
a) La destilación conservadora.	20
b) La destilación destructiva.	22
4. El «cracking».	22
El «cracking» industrial.	27

PARTE EXPERIMENTAL

1. Propósitos.	31
2. Petróleo de Comodoro Rivadavia.	32
a) Productos de la destilación primaria.	32
Consideraciones generales.	35
Hidrocarburos no saturados.	36
Hidrocarburos aromáticos.	39
Los naftenes.	43
b) «Cracking» de este petróleo.	61
3. Petróleo de Oklahoma (E. U. de A.).	67
a) Bencina primaria de Oklahoma.	67
Propiedades físicas.	68
Hidrocarburos no saturados.	73
Hidrocarburos aromáticos.	74
b) Crack-bencina de Oklahoma.	75
Hidrocarburos no saturados.	83
Hidrocarburos aromáticos.	87
CONCLUSIONES.	89