

Universidad Nacional de Ingeniería

PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERÍA

DE PETRÓLEO Y PETROQUÍMICA



TITULACION PROFESIONAL EXTRAORDINARIA

—:o:—

**“ Usos de los Derivados Petroquímicos en la
Fabricación del Líquido de Frenos ”**

—:o:—

Trabajo Profesional para optar el Título de:

INGENIERO DE PETRÓLEO

HECTOR F. MAYNETTO VACCARO

LIMA • PERU • 1983

C O N T E N I D O

I	INTRODUCCION
II	FUNCIONAMIENTO GENERAL DE UN SISTEMA DE FRENOS NORMAS GENERALES
III	COMPOSICION DEL LIQUIDO DE FRENO
IV	COMPONENTES USADOS EN SU FORMULACION
V	FUNDAMENTOS DE FABRICACION DE LAS MATERIAS PRIMAS USADAS COMO COMPONENTES DEL LIQUIDO DE FRENO A.- PRODUCCION DEL ETILENO B.- PRODUCCION DEL OXIDO DE ETILENO
VI	FUNCION DE LOS COMPONENTES
VII	DESCRIPCION Y PROPIEDADES DE LOS GLICOLES
VIII	PROPIEDADES QUE DETERMINAN LA CALIDAD DEL LIQUIDO DE FRENO
IX	NORMA ITINTEC
X	PERIODO DE VIDA
XI	FORMULACIONES DEL LIQUIDO DE FRENO
XII	CONCLUSIONES
XIII	RECOMENDACIONES
XIV	BIBLIOGRAFIA

* . * . * . * . * . * . * . * . *

INTRODUCCION

=====

El Líquido de Freno, ha sido siempre un elemento muy importante para la seguridad del vehículo.

En los primeros tiempos, se usó como Líquido de Freno, materias tales como: Glicerina, Aceite de Castor, Agua, Alcoholes y Petróleo, los que más adelante se descubrió que no reúnen las condiciones óptimas para ser usados como Líquido de Frenos.

Es así que finalmente el líquido de freno, después de innumerables investigaciones ha quedado como producto obtenido de la Petroquímica, donde el etileno y el óxido de etileno son las materias primas básicas.

Este trabajo trata de resumir toda la problemática del líquido de freno como derivado del petróleo y como elemento de seguridad en todos los vehículos que se usan en la actualidad.

El sistema de Freno Hidráulico fue introducido por primera vez en 1925, por CHRYSLER CORP. y desde entonces ha sido usado invariablemente por todos los fabricantes de vehículos en el mundo hasta la actualidad por ser el que más seguridad y eficiencia otorga al sistema de frenada de un vehículo.

El Líquido de Freno, es un elemento que debe reunir una serie de requisitos que permitan su uso en todas las condiciones ambientales. Entre estas propiedades esta el punto de Ebullición, Punto de congelamiento, Viscosidad, Lubricidad, Acción corrosiva de los componentes metálicos y efectos sobre los jebes del sistema de Freno.

La composición química del líquido de freno, puede ser modificada de acuerdo a las propiedades que se deben obtener, siendo los Poliglicoles los más recomendados por sus características.

Es así que todo líquido de freno, tiene cuatro componentes básicos que se usan en todo producto y que sirven de base para cualquier líquido, estos son: Lubricante, el Solvente-Diluyente, el Modificador del hinchamiento de los jebes y el Inhibidor de corrosión y oxidación.

Cualquier formulación que se desarrolla siempre será necesario que existan estos cuatro componentes que a su vez dan excelentes propiedades de ebullición, lubricidad, congelamiento, ataques de partes metálicas y jebes etc.

En el Perú se han dado pasos importantes para salvaguardar la seguridad del conductor de un vehículo y el público en general, pues existe una nueva técnica que ha sido emitida por el ITINTEC, sobre el líquido de freno, la que contiene requisitos técnicos que deben reunir este producto.

Asimismo el ITINTEC, en su departamento de Control de Calidad se encarga de controlar cualquier líquido que sale al mercado para darle aprobación y controla periódicamente todos los líquidos que tienen autorización de producción.

Con esto se ha avanzado enormemente en nuestro país para regular el uso y seguridad de todo el público que transita en vehículos.

Finalmente con este trabajo he querido recopilar mi experiencia profesional en este producto en el que he trabajado durante varios años.

FUNCIONAMIENTO DE UN SISTEMA DE FRENO

PRINCIPIOS BASICOS.-

Un Sistema de Frenos Hidráulicos, es una aplicación directa de la Ley de Pascal; la presión ejercida sobre un fluido en un sistema cerrado, será transmitida igualmente en cada punto del fluido en cualquier dirección.

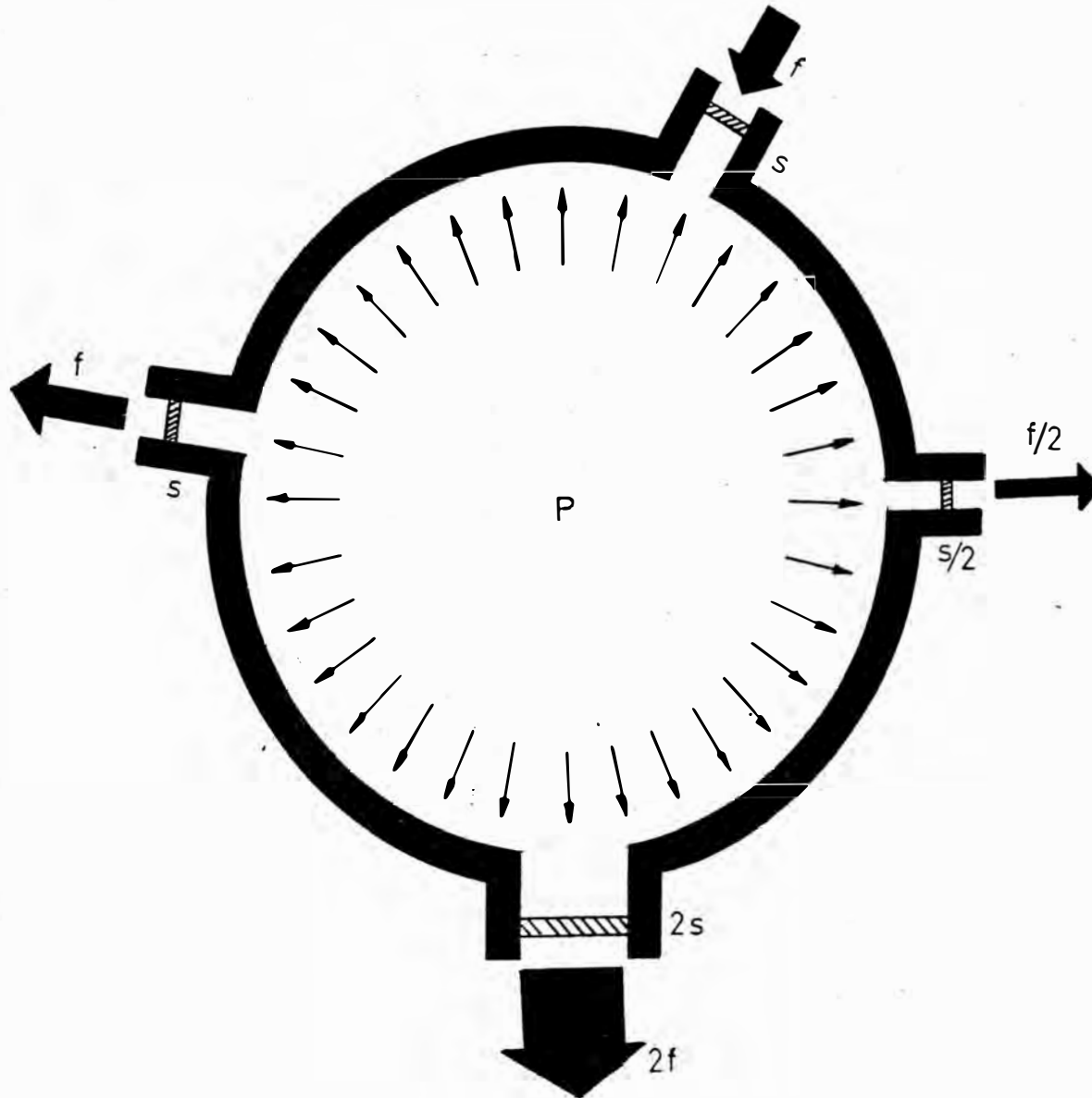
La fuerza aplicada por el pistón con una area sección, crea una presión "P" en el fluido contenido en el sistema cerrado donde $P = f/s$.

Esta presión es transmitida igualmente en todas direcciones.

Luego la fuerza transmitida por el pistón depende del area de la sección transversal del pistón receptor.

Fig. 1 (Ley de Pascal)

LEY DE PASCAL



OPERACION DE UN SISTEMA DE FRENO HIDRAULICO

El conductor aplica una relativa fuerza (f) sobre el pedal de freno (1) el cual, vía un vástago mecánico (2) hace actuar el pistón (4) del cilindro maestro.

Este movimiento del pequeño pistón, crea una presión en el sistema desde el cilindro maestro, vía las cañerías (s) conectadas a las mangueras del sistema (6) y los conectores (7) hacia las ruedas donde se encuentran los platos de freno y el caliper.

Los pistones (11) bajo la presión del líquido de freno en las ruedas, empujan las zapatas contra el tambor en el sistema de frenos de tambor y las pastillas de freno de disco, contra el disco en el sistema de frenos de disco (9) dependiendo de qué sistema se esté usando. La fuerza de fricción generada ocasiona la reducción de velocidad en el vehículo y eventualmente, la parada.

Puesto que la sección transversal del cilindro de rueda es mucho mayor que la del cilindro maestro, la relativa baja fuerza aplicada por el conductor es multiplicada en relación de las áreas de la sección transversal.

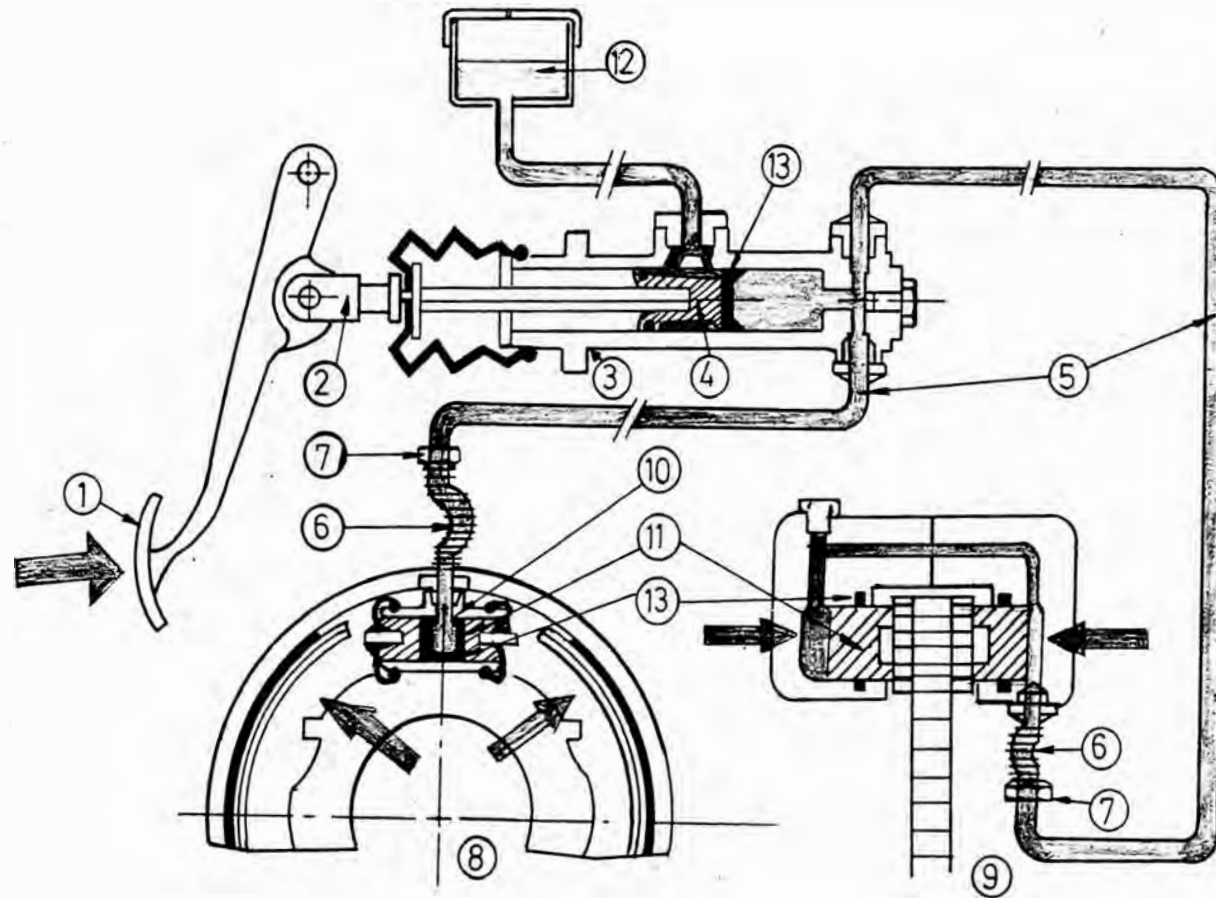
Para asegurar un funcionamiento satisfactorio, todo el sistema de frenos, debe ser completamente llenado con Líquido de Frenos.

Si hay pérdida, el recipiente debe ser llenado inmediatamente. (Fig. 2)

(Partes especiales de un sistema de frenos)

PARTES ESENCIALES DE UN SISTEMA DE FRENOS Y SUS OPERACIONES

- 1- Pedal de freno
- 2- Vástago de empuje
- 3- Cilindro maestro
- 4- Piston del cilindro maestro
- 5- Líneas metálicas
- 6- Cubierta de jébe
- 7- Conexiones de metal
- 8- Tambor de freno
- 9- Freno de disco
- 10- Cilindro de rueda
- 11- Piston de cilindro de rueda
- 12- Reservorio
- 13- Sello de jébe
- 14- Calipe del freno de disco



SISTEMA DE FRENOS Y PROPIEDADES DEL LIQUIDO DE FRENOS

La complejidad del sistema de frenos y sus condiciones de operación determinan las propiedades físicas y químicas del Líquido de Freno.

1) PARTES METALICAS

Los Cilindros, Pistones y Lineas rígidas pueden fabricarse en diferentes metales: Acero, Cobre, Latón, Aluminio, Hierro fundido etc. Cualquier metal sea usado, éste no debe ser atacado por el Líquido de Freno.

Presencia de corrosión en las partes metálicas del Sistema de Frenos conduce a pérdidas en el sistema y desgaste.

Por lo tanto, el Líquido de Freno debe ser enhibido para prevenir corrosión de dichos metales.

2) CILINDROS Y PISTONES

El Líquido de Freno debe reducir fricción entre las partes metálicas del sistema. Un líquido de freno, por lo tanto debe poseer buenas propiedades lubricantes.

3) SELLOS EN ELASTOMERO Y CUBETAS

Estos sellos son usados para sellar el ensamble Cilindro y Pistón.

La mayoría de los productos químicos tienen un efecto sobre los compuestos de jebe o jebe sintético causando el hinchamiento o contracción de éste. Si el líquido de freno contrae el elastomero el sistema tendría pérdida.

Y si por el contrario hincha las partes elásticas, tiende a pegarse e impide el libre movimiento del pistón. Sin embargo siempre es necesario un hinchamiento controlado para permitir un sellado perfecto entre el pistón y el cilindro.

4) MANGUERAS

Un controlado hinchamiento es necesario para las mangueras elásticas porque conectan cañerías metálicas y ensambles de ruedas para prevenir posibles pérdidas al final de las conexiones con partes metálicas.

5) ENSAMBLES DE RUEDA (PLATOS DE FRENO)

Estos Platos de Freno, están sujetos a muy altas temperaturas. Cuando el frenado reduce velocidad del vehículo y detiene éste, toda la energía cinética es convertida por fricción en calor; la mayoría de este calor es liberado a la atmósfera pero una parte es transmitida por conducción en el Líquido de Freno.

Si los Platos de Freno no son adecuadamente enfriados, la temperatura del líquido de freno subirá peligrosamente y aparecerán burbujas de gas.

Los líquidos son incompresibles pero los gases son fácilmente compresibles; por lo tanto la energía introducida en el Sistema a través del pedal de freno, primero comprime, redisuelve ó condensan estas burbujas de gas antes de transmitir una real presión hidráulica. Si el volumen del gas ó vapor es tal que ellos no pueden ser redisueltas ó condensados, cuando el pistón del cilindro maestro ha llegado al final de su carrera (pedal de freno en el fondo)

se sucederá una completa falla del frenado. El conductor sentirá una "Pérdida del Pedal" este fenómeno se llama "Bolsa de Vapor"

El riesgo de una "Bolsa de Vapor" puede acentuarse en los vehículos modernos, dada las altas velocidades que desarrollan y que obligan a paradas cada vez más violentas.

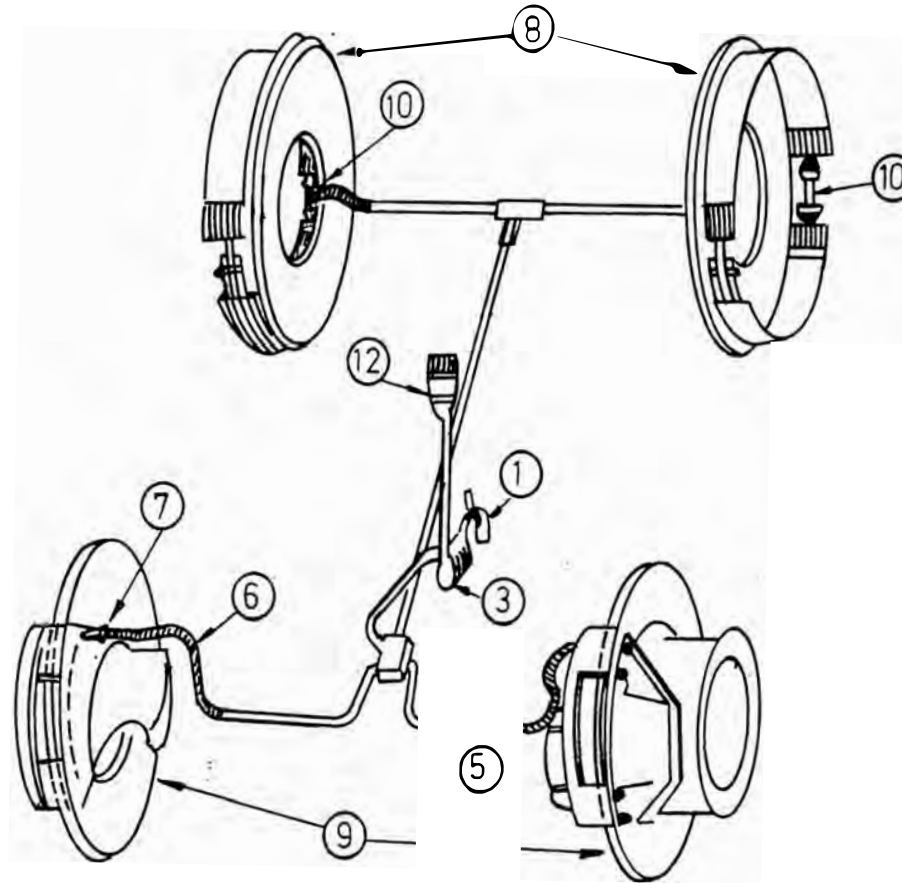
Esto se agrava actualmente por el diseño de freno de disco, donde el líquido de freno, está muy cerca a la fuente de calor, mas que en los sistemas de freno de tambor; por consiguiente el riesgo de una Bolsa de Vapor es mayor.

Por lo tanto el Punto de Ebullición y la temperatura que se presenta esta Bolsa de Vapor deben ser tomadas en cuenta.

Fig. 3 (Sistema Clasico de Frenos).

SISTEMA DE FRENO CLASICO

- 1-Pedal de freno
- 2
- 3-Cilindro maestro
- 4
- 5-Lineas metalicas
- 6-Cubiertas de jebe
- 7-Conexiones de metal
- 8-Tambor de freno
- 9-Freno de disco
- 10-Cilindro de rueda
- 11
- 12-Reservorios



NORMAS INTERNACIONALES Y NACIONALES DEL LIQUIDO DE FRENO

Los diversos componentes de un Líquido de Freno sintético, obviamente tienen definitiva influencia en las propiedades y comportamiento ó funcionamiento del Líquido, sin embargo una falla debe ser evitada cuando dos líquidos diferentes son mezclados y es lógico asumir que debe existir una especificaciones que establezcan las propiedades Críticas que debe reunir un líquido de freno para que dado el caso de mezcla de dos líquidos diferentes, éstos reúnan las mismas especificaciones de calidad establecidas por la Norma.

La primera norma sobre líquido de freno no apareció hasta la Segunda Guerra Mundial, cuando la fuerza armada de los EE.UU sacó una norma.

NORMAS SAE (Society of Automotive Engineers)

AND DOT (Departament of Transportation)

En 1958, el SAE desarrolló dos especificaciones SAE J70 R2 y SAE J70 R1.

Estas normas fueron aceptadas en todo el mundo y a su vez, fueron modificadas para un mejor perfeccionamiento, la última especificación SAE es la SAE J1703.

En el Perú, se estableció en el año 1969 y a través del ITINTEC, la norma peruana del líquido de frenos, estableció tres categorías:

- A) Líquido de Frenos tipo R1 (Equiv. al SAE 70-R1)
- B) Líquido de Frenos tipo R3 (" " " 70-R3)
- C) Líquido de Frenos tipo R4 (" " " J1703A)

En 1972, una especificación general salió en EE. UU. y se hizo efectiva en todo los Estados Unidos.

La especificación Federal se llamó la Federal Motor Vehicle Safety Standard 116, (FMVSS116), que permite el uso en solo dos grados de líquido de Freno el DOT3 y DOT4.

La especificación incluye requerimientos por el DOT5 y por el fluido hidráulico mineral.

Ambas especificaciones SAE y DOT, contienen requerimientos en las siguientes propiedades:

- 1) - Punto de Ebullición
- 2) - Viscosidad cinemática
- 3) - Ph.
- 4) - Estabilidad a alta temperatura
- 5) - Estabilidad química
- 6) - Corrosión
- 7) - Fluidez y Apariencia a baja temperatura
- 8) - Evaporación
- 9) - Tolerancia al agua.
- 10) - Compatibilidad con el Líquido de Freno Standard
- 11) - Resistencia a la Oxidación
- 12) - Efectos sobre los Jebes (Elastomero)
- 13) - Prueba del Servicio Simulado.

CÓMPOSICION DEL LIQUIDO PARA FRENO

La composición del Líquido para Freno de un automóvil con sistema de freno hidráulico, puede formularse y manejarse químicamente para obtener óptimo comportamiento y proveer una máxima seguridad.

La selección del tipo y la cantidad de cada ingrediente depende de las propiedades deseadas.

Los componentes del líquido para freno se pueden clasificar por la función que realizan y pueden ser como: Lubricantes, solventes-diluyentes, modificadores y como inhibidores.

LUBRICANTES

Los lubricantes que se emplean en la formulación de líquido para freno, son compuestos de alto peso molecular y de baja volatilidad.

Como lubricantes se usan poliglicoles y derivados ó aceite de castor y derivados.

El aceite de castor es básicamente un buen lubricante, tiene alta viscosidad a baja temperatura; es por eso que se usa en algunas formulaciones de líquido para freno, pero tiene tendencia a oxidarse y formar gomas viscosas que no son deseables en el sistema de freno.

Los aceites de petróleo tampoco cumplen satisfactoriamente por su incompatibilidad con las partes de jebe en el sistema de freno.

Hoy en día, los poliglicoles sintéticos son ampliamente aceptados, entre los cuales se pueden mencionar al polietilenoglicol y propilenoglicol, que son

usados como lubricantes base para líquidos de Freno; por cumplir con unas excelentes características de viscosidad-temperatura, bajo punto de fusión estabilidad, buena lubricidad y ser inerte al jebe.

SOLVENTE-DILUYENTE

Para que la formulación del líquido para freno pueda funcionar sobre un amplio rango de temperatura (-30°C a 190°C) es necesario diluir el lubricante con uno ó mas materiales de baja viscosidad. Cuando un sistema de freno contiene sólo un lubricante no opera a baja temperatura debido a su excesiva viscosidad, por consiguiente se requiere diluirle.

El solvente-diluyente tiene por función dar al líquido una viscosidad manuable, solubilizando todos los ingredientes y dando a la formulación una sola fase en todas las temperaturas posibles.

En la formulación del líquido para freno, el solvente-diluyente se usa en gran porcentaje y las propiedades de la formulación final son determinadas por la cantidad del solvente-diluyente empleado.

Además el líquido debe poseer propiedades disolventes para que pueda ser soluble completamente con otros líquidos para frenos.

Las características deseables en el solvente-diluyente son: alto punto de ebullición, bajo punto de fluidez, baja viscosidad, mínimo cambio de la viscosidad con la temperatura y bajo poder de corrosión.

Los éteres glicoles son muy convenientes para este propósito y son usados ampliamente como solventes-diluyentes de líquidos para frenos.

MODIFICADOR

Para asegurar la retención del líquido para freno y prevenir su filtración y escape cuando es aplicada la presión en el sistema de freno; es necesario que el líquido para freno, produzca un cierto grado de hinchamiento de los componentes de jebe que tiene el sistema. Este hinchamiento es producido por la acción de algunos solventes-diluyentes.

Cuando se produce un excesivo hinchamiento, puede dar lugar al deterioro y ablandamiento de las cubetas de jebe y conducir a una operación defectuosa del freno.

Para evitar estos problemas de la acción de los solventes-diluyentes, se adiciona al líquido para freno los llamados Modificadores, que sirven para controlar el hinchamiento de las partes de jebe.

Como Modificadores, se usan los glicoles, siendo los más usados: Dietilenoglicol, Dipropilenoglicol. Propilenoglicol y Hexilenoglicol!

La efectividad de los glicoles como modificadores del hinchamiento del jebe, generalmente decrece con el incremento del peso molecular.

La adición de los glicoles, facilita la solución de ciertos inhibidores inorgánicos, actúan como un solvente mutuo para el lubricante y el diluyente, mejorando la tolerancia al agua de la formulación del líquido para freno.

INHIBIDORES

Los inhibidores son empleados en el líquido para frenos para prevenir la oxidación y corrosión.

Estos inhibidores dan estabilidad y cumplimiento satisfactorio al líquido para freno, durante periodos largos en el sistema de freno hidráulico.

Los inhibidores de corrosión son adicionados para evitar que la corrosión de las partes de metal en un sistema de freno pueda tener consecuencias serias.

Diferentes compuestos químicos son adicionados como inhibidores para obtener una mezcla óptima que proteja todos los metales.

Los inhibidores de oxidación reducen al mínimo la cantidad de oxidación en el líquido para freno y evitan la formación de polímeros de alta viscosidad.

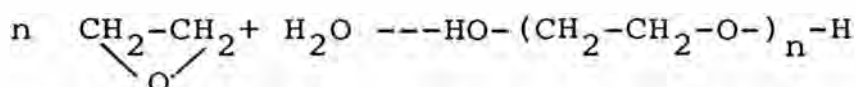
El desenvolvimiento satisfactorio del inhibidor en el sistema de freno, es el factor más difícil en la producción del líquido para freno.

COMPONENTES USADOS EN SU FORMULACION

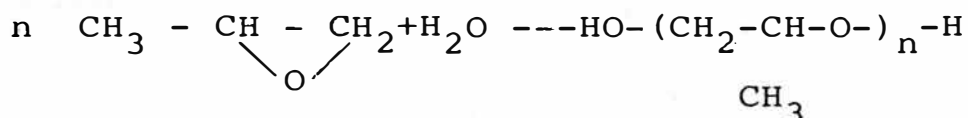
=====

Los componentes mas usados en la formulación de Líquidos para freno de acuerdo al desarrollo de los últimos tiempos son los siguientes:

1) .- LUBRICANTE.-

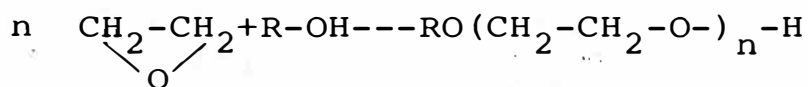


Oxido de Etileno + Agua --- Polietileno Glicol



Oxido de Propileno + Agua --- Polipropileno Glicol

2) .- SOLVENTE-DILUYENTE



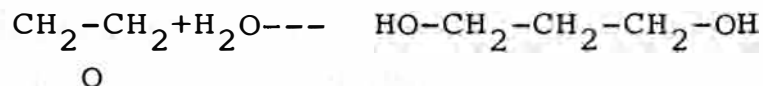
Oxido de Etileno + Alcohol --- Glicol Eter

R= CH₃- Metil

= CH₃-CH₂- Etil

= CH₃-CH₂-CH₂-CH₂- Butil

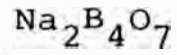
3) .- MODIFICADOR.-



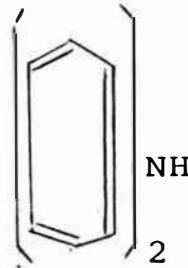
Oxido de Etileno + Agua --- Etileno Glicol

4) .- INHIBIDORES

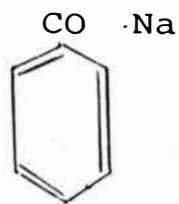
-Tetraborato de Sodio



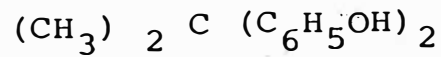
-Difenilamina



-Benzoato de Sodio



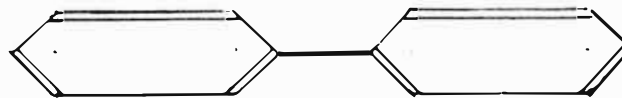
-Bisfenol A



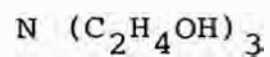
-Nitrato de Sodio



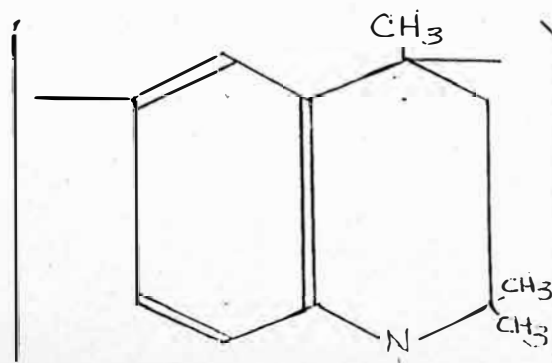
-Difenil



-Trietanolamina



-Polímero de 2,2,4-trimetil-1,2 dihidroquinolina



FUNDAMENTOS DE FABRICACION DE LAS MATERIAS
PRIMAS USADAS COMO COMPONENTES DEL LIQUIDO
DE FRENO

A.- PRODUCCION DEL ETILENO

B.- PRODUCCION DEL OXIDO DE ETILENO

Como hemos visto en el Capitulo anterior en los Componentes del Líquido de Freno, las materias primas, primeras son el Etileno y el Oxido de Etileno.

En este Capítulo daremos una visión a la fabricación de estas Materias Primas.

PRODUCCION DE ETILENO.-

Una gran parte muy importante de la fabricación de productos químicos, se hace a partir de las olefinas ligeras como el Etileno.

La producción de Etileno, ha sido efectuada diferentemente en Europa, Japón y los Estados Unidos.

En Estados Unidos, la producción de Etileno se ha hecho a partir de Gas de Refinería, de gases liquefactados y del Etano obtenido por fraccionamiento del gas natural.

En Europa por haber excedentes de nafta y facilidades de transportes, la producción de Etileno se hace principalmente de nafta. Se calcula que la producción de Etileno en Europa y Japón se hace en un 80% a partir de nafta.

En las primeras épocas de la Petroquímica, las materias primas para la producción de Olefinas eran obtenidas como sub-productos de la Industria de la Refinación; sin embargo, las necesidades aumentaron y se debió recurrir a otras materias primas que son las siguientes:

- Hidrocarburos gaseosos, como el Metano y el gas natural (Etano, Propano)
- Los gases Liquefactables de refinación, como: Propano, Propileno, Butenes y Butano.
- La gasolina ligera de destilación (Nafta) donde el valor para la producción de carburante es débil.
- Fracciones más pesadas como el Fuel-Oil
- El Petróleo mismo.

PROCEDIMIENTOS DE FABRICACION

1) CRAKING TERMICO

Las reacciones de Craking y de deshidrogenización pueden ser activadas térmicamente ó por catalizadores.

En lo que se refiere a los procesos térmicos, el aporte de calor puede efectuarse directamente a través de una pared ó por intermedio de sólidos, líquidos ó gases. Se puede utilizar simultáneamente, varios de estos métodos; es el caso del Steam Craking, donde el aporte de calor se realiza a la vez por los tubos de hornos ó por intermedio de vapor.

1-A PROCESO A CALENTAMIENTO DIRECTO

Proceso puesto en operación en algunos casos pero que está actualmente en desuso para fabricación de Olefinas.

La razón reside en que la presión necesaria para compensar las pérdidas de carga en los tubos de reacción desfavorece el craking y favorecen las reacciones de condensación y de formación de Coke.

1-B APORTE DE CALOR POR SOLIDOS

La carga precalentada es puesta en contacto con una masa sólida y llevada a una temperatura elevada. El Craking producido ocasiona una baja de temperatura, al mismo tiempo que el Coke se deposita sobre el sólido; por lo tanto, es necesario recalentar el sólido para deshacerlo del Coke producido.

Existen varios procesos conocidos y desarrollados por los siguientes investigadores tales como:

PROCESO PHILLIPS.- En este proceso la masa está formada por Billas de Corimdon que descienden dentro del reactor en contra corriente de la carga, son luego recalentadas por los gases de combustión y remontadas gracias a un dispositivo neumático.

PROCESO HOESCHT .- La masa está formada por gránulos de Coke. El proceso está concebido para tratar particularmente por cargas pesadas.

PROCESO LURGI .- La masa sólida esta formada de Arena

PROCESO ONIA .- Este es el tipo de proceso regenerativo de masa de contacto fijo. Dos reactores en paralelo, permiten la marcha en continuo del tren de procesamiento y de operaciones auxiliares.

PROCESO BASF .- La masa de contacto esta constituida de Coke regenerado en sitio al oxígeno; mas recientemente se utiliza una masa inerte, puesta en circulación por una cama móvil y regenerada con aire.

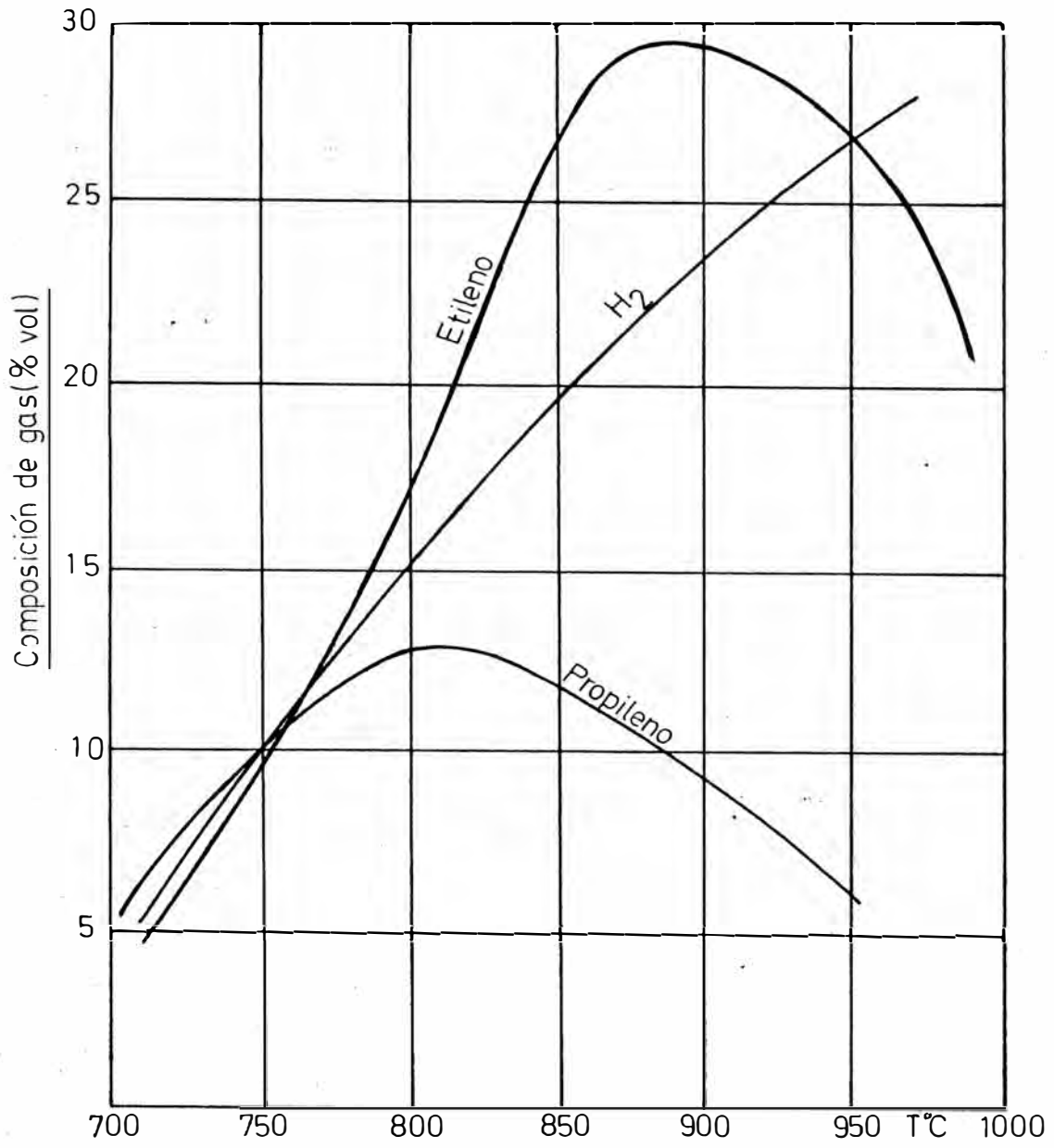
2) CRAKING AL VAPOR

Siendo conocidos los inconvenientes tecnológicos ligados a la presencia ó manipulación de masas sólidas el craking de los hidrocarburos dentro de los hornos tubulares, en presencia de vapor de agua, se han convertido en el medio más conveniente de producción de materias primas de la Petroquímica. Diversos progresos, tanto en la sección de Craking, como en la sección de procesamiento de los productos, han permitido bajar los precios de obtención del Etileno por esta técnica.

El gran número de productos obtenidos por Craking de gasolina hacen del horno de Craking el punto de partida a una larga secuencia de operaciones de fraccionamiento y de purificación que describiremos más adelante.

Una instalación de Craking al vapor, comprende generalmente las siguientes secciones:

- 1) .- Los Hornos
- 2) - La Trampa del Efluente, que produciendo el vapor, baja la temperatura del gas a un nivel donde las reacciones parasitarias no se producen.
- 3) - La sección de eliminación de fracciones pesadas
- 4) - La sección de compresión
- 5) Un lavado a la soda para eliminar H_2S y CO_2
- 6) - Secado de gases, precedido de una nueva etapa de compresión.
- 7) - La sección de separación y eliminación de Acetilénicos.



El proceso más frecuente para esta sección es la siguiente:

Demetanisador

Detanisador que separa la fracción C_2

Hidrogenización del Acetileno

Demetanisador secundario

El fraccionamiento Etileno-Etano

El Depropanisador

La Hidrogenización de Acetilénicos de la fracción C_3

El Debutanisador

La Hidrogenización de los acetilénicos de la fracción C_4

La Estabilización de la gasolina

LOS PRODUCTOS DE LA REACCION

La reacción de Craking, deshidrogenización de Polimerización, conducen a una gama de productos extensos, conforme la carga sea más pesada.

El Cuadro a continuación nos dá la composición del Efluente del horno para diversos tipos de carga.

RENDIMIENTO DEL HORNO

CARGA	ETANO	PROPANO	GASOLINA	GAS OIL (d=08)
Temp. °C	825	800	760	745 °
H ₂ O/HC (en peso)	0,33	0,40	0,50	0,70
% Producto (en peso)				
H ₂	3,0	0,9	0,9	0,8
CH ₄	7,4	26,4	12,7	11,7
C ₂ =	0,6	0,2	0,2	0,2
C ₂ =	42,9	32,2	24,0	22,4
C ₂	37,3	6,8	5,0	2,1
C ₃ =	2,3	11,9	19,7	11,7
C ₃	0,9	10,8	0,5	0,6
C ₄	1,1		9,8	10,1
		10,8		
C ₅	5,5		27,2	40,4

CRAKING DE ETANO

El caso del Etano es particularmente interesante, de una parte porque él esta disponible en los países donde existen yacimientos de gas natural y de otra parte, porque el Etano formado por el Craking de Nafta es reciclada y craqueada en hornos particulares!

La deshidrogenización es muy endotérmica

$$DH^{\circ}_{298^{\circ}C} = 32.575 \text{ Resl/Mol}$$

Lo que impone temperaturas muy elevadas.

La selectividad en Etileno disminuye cuando la conversión aumenta.

En la práctica uno se limita a una conversión del 60%, lo que permite por reciclaje del Etano no convertido obtener hasta 90% de Etileno.

CRAKING DE PROPANO

La producción de Etileno por Craking de Propano se acompaña de una deshidrogenización en Propileno.

El Cuadro a continuación presenta el efecto de la temperatura, a presión atmosférica sobre este sistema de reacciones. En efecto, reacciones secundarias intervienen y por una conversión de 80%, se obtienen los siguientes productos:

PRODUCTO	PESO
CO + CO ₂	0.8
H ₂	2.1
CH ₄	21.7
C ₂ H ₂	0.3
C ₂ H ₄	36.1
C ₂ H ₆	7.8
C ₃ H ₆	19.7
C ₄ H ₈ C ₄ ⁺	11.5

CRAKING DE NAFTA

Los rendimientos en Etileno y Propileno son función:

- De la Temperatura
- De la Presión parcial
- Del Tiempo de Contacto
- Del Punto de Ebullición, medio de la carga, de la densidad y composición.

A partir de Nafta, se puede obtener hasta un 33% de Etileno, reciclando el Etano.

C O N S U M O S

A título de ejemplo, el consumo de una instalación de Steam Craking, comprendiendo la sección Craking, las separaciones y las hidrogenizaciones selectoras para la producción de una tonelada de Etileno.

-- Electricidad (kwh)	31.5
-- Agua de Refrigeración (M3)	310
-- Agua de Calderería (M3)	0.45
-- Vapor T	0
-- Combustible (10^6 kcal)	0

Con esto hemos querido dar una mirada retrospectiva a la fabricación de Etileno, principal producto para la fabricación del Oxido de Etileno, producto a su vez, el más importante para la fabricación de los componentes básicos del Líquido para Frenos.

OXIDO DE ETILENO

Después de ver la fabricación de Etileno, vamos a dar también una descripción de la fabricación de Oxido de Etileno, principal producto base para la fabricación de los componentes del Líquido para Frenos.

El Oxido de Etileno ($d = 0.887$ $E_{760} = 10.7^{\circ}\text{C}$) fué sintetizado por primera vez, por Wurtz, en 1859 y producido industrialmente en 1925 por Union Carbide.

La producción inicial de 7000 t/año en 1930 se incrementó a 750.000 t/año en 1964.

Hay dos métodos para su obtención, sea la acción del cloro sobre el etileno en presencia de agua y la deshidrocloración de la clorhidrina de etileno formada, sea la oxidación del etileno por el aire ó oxígeno.

La primera llamada proceso a la Clorhidrina tiene un rendimiento global superior a la oxidación directa pero consume cantidades importantes de Cloro. (1.8 T/de cloro por 1 t/de oxido de Etileno)

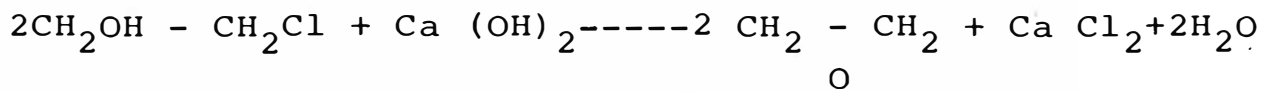
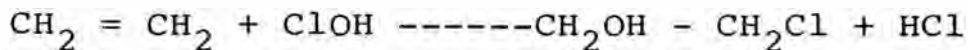
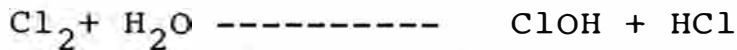
El mejoramiento de las técnicas de oxidación, el abaratamiento del precio del etileno puro (necesario para los procedimientos de oxidación) el precio elevado del cloro hacen actualmente preferir los procedimientos por oxidación directa.

Las unidades existentes de cloro están siendo convertidas poco a poco en la producción de Oxido de Propileno. De esta manera el procedimiento a la clorhidrina que en 1960 intervenía en un 50 ó 60% en la producción de oxido de Etileno en EE.UU. rápidamente en 1964 no era sino el 15%.

PROCEDIMIENTO A LA CLORHIDRINA

CONSIDERACIONES TEORICAS:

Las reacciones que entran en juego son las siguientes: (reacciones principales)



La transformación es completa y exotérmica

Hay una reacción secundaria que produce dicloreto.



La transformación es exotérmica y completa a baja temperatura. La reacción se efectúa en fase líquida, bajo presión. El rendimiento en clorhidrina es máxima cerca a los 35°C; a más baja temperatura, el dicloreto formado constituye una fase separada en la cual el etileno y el cloro reaccionarán directamente. La concentración óptima en clorhidrina de etileno es de 5 a 6% y conviene mantener un exceso de etileno en la carga (relación: $\text{C}_2\text{H}_4 / \text{Cl}_2 = 1.5$)

La pureza del etileno no es un parametro primordial; es ordinariamente de 70 a 75%; la presencia de Olefinas en C_3 traen consigo un consumo excesivo de cloro y complica la separación. La acción benéfica de Catalizadores como el Cu Cl_2 y Ni Cl_2 favorecen en transformación.

REALIZACION INDUSTRIAL

Unión Carbide en 1925, constituyó la primera unidad Industrial de Producción de Oxido de Etileno por el proceso de la Clorhidrina.

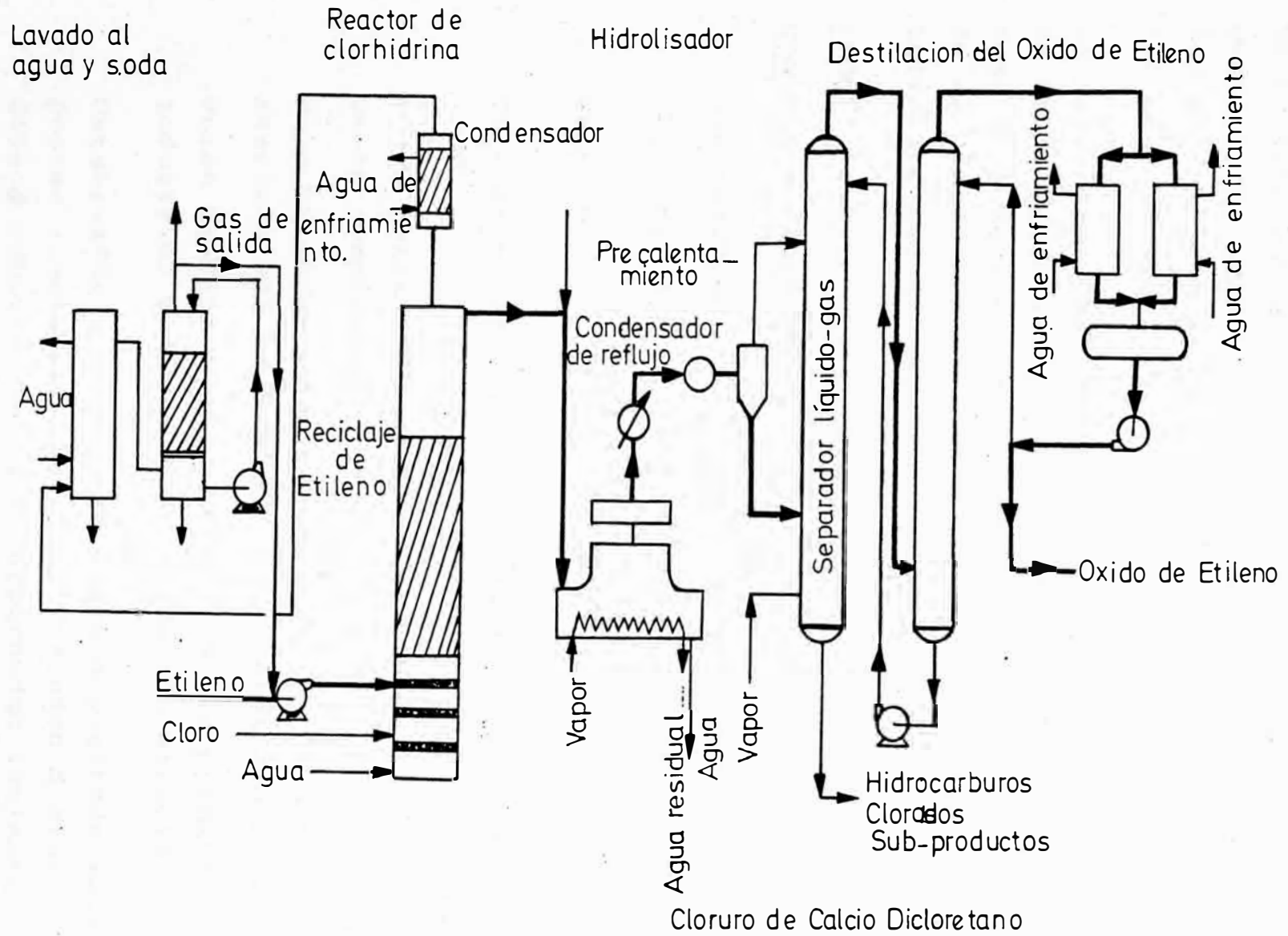
El proceso comprende 3 fases:

- 1) La conversión del Etileno en Clorhidrina de Etileno.
- 2) La deshidrocloración de la Clorhidrina en Oxido de Etileno.
- 3) La Purificación del Oxido de Etileno.

Dos métodos son utilizados industrialmente para realizar la formación de la Clorhidrina. Una consiste en dispersar el cloro en el agua a 15°C - 25°C bajo 2.5 bars. y enviar el etileno a través de esta solución, el Acido hipocloroso que él contiene reacciona y se obtiene una solución de clorhidrina de etileno al 4-6%.

A fin de resistir a la corrosión de los diversos productos clorados formados, las paredes del reactor serán de acero vitrificado ó recubiertas de un revestimiento plástico ó sino de ladrillos. El reactor es una torre donde la parte inferior esta provista de platos porosos para permitir la dispersión del cloro en el agua y la inyección de etileno en la solución; la parte intermedia provista de anillos Raschig, que aseguran una buena reacción; en la sección superior la clorhidrina es separada del gas, los cuales son enviados a un condensador y en una serie de lavados a la soda y al agua, donde el cloro en exceso y el ácido clorhídrico son eliminados; el etileno no reaccionado es reciclado.

PRODUCCION DE OXIDO DE ETILENO - PROCESO
A LA CLORHIDRINA



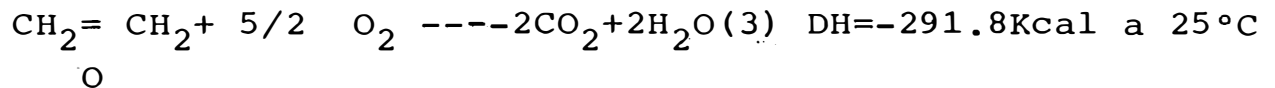
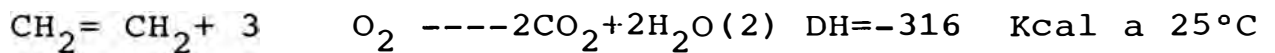
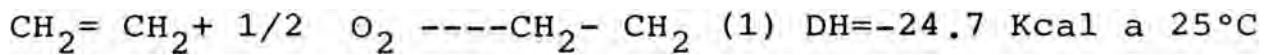
La transformación de la Clorhidrina de Etileno en Oxido de Etileno se realiza por tratamiento de una leche de CHAUX, utilizada en exceso (10 a 20%) dentro de un hidrolizador horizontal ó vertical.

La sección de purificación comprende dos columnas de destilación bajo presión, la primera de 37 platos, separan los componentes clorados y la segunda de 45 platos purifica el óxido de etileno del Acetaldehida que él contiene (0.5%)

PROCEDIMIENTOS POR OXIDACION DIRECTA

CONSIDERACIONES TEORICAS

Las reacciones principales que entran en juego:



Todas estas reacciones son exotérmicas y practicamente completas.

Para orientar la transformación en el sentido de la reacción (1) se debe utilizar catalizadores.

Unión Carbide construyó en 1938, la primera unidad industrial utilizando la oxidación directa.

Catalizador es a base de plata depositada sobre soportes ligeramente porosos; Corindon ó aluminio fundido ó tubular (Shell); Carburundum (Scientific Design y Montecatini) 1 Ferrosilicio (Dynamit-Nobec).

El rendimiento en óxido de etileno pasa por un máximo cuando la temperatura se eleva; el tiempo de contacto tiene un efecto análogo pero menos pronunciado.

Industrialmente la temperatura esta comprendida entre 240 y 290°C; los tiempos de contacto varían de 1 a 4s. La presión no tiene un efecto sensible pero uno trata de operar bajo 10 a 15 Bars. para facilitar la separación de productos.

A temperatura ambiente, la mezcla aire-etileno es explosiva entre 3 y 28.6% de Etileno; el límite inferior es de 2.5 a 3% de óxido, el límite superior cerca a 100%.

A fin de situarse bajo de 3% es necesario diluir con productos inertes; la presencia de gas carbónico reduce la zona de explosividad. Las cargas usadas contienen de 3 a 5% de etileno, 5 a 7% de Oxígeno y 8 a 10% de gas carbónico, el resto es azote.

Las impurezas a evitar son de una parte el azufre, la diolefinas, el acetileno (10 ppm) que envenenan el catalizador, además, el hidrógeno, el metano, etano que pueden provocar explosiones, asimismo, la existencia de vapor de agua debe ser lo más pequeña posible para evitar la formación de glicoles.

REALIZACIONES INDUSTRIALES

A) TECNOLOGIA GENERAL.-

La preparación del Catalizador y la evacuación de calorías son dos puntos principales por lo cual difieren los procesos. En general las Unidades Industriales comprenden dos secciones: Oxidación del Etileno separación del oxido formado. Se utiliza un catalizador a base de plata y como agente oxidante, aire, (Scientific Design) ó el Oxigeno (Shell)

Una tecnología apropiada (reciclaje de los productos fríos, circulación de aceites) asegura una eliminación rápida de calorías, así como, una regulación perfecta de la temperatura a fin de mantener una selectividad constante.

La mezcla de alimentación (etileno, oxigeno e inertes) entran dentro de un reactor tubular despues de haber sido precalentados con los gases de salida.

El kerosene ó la tetralina circula entre los tubos y avacúa las calorías obtenidas por la reacción; la condensación en una caldera de vapor de este fluido portador de calor permite la producción de vapor de agua.

El afluente gaseoso del reactor es enfríado dentro de un intercambiador y envíado a una columna de absorción donde el oxido es tratado con una corriente de agua.

El gas obtenido de la cabeza de la columna conteniendo etileno no convertido, es en gran parte reciclado al reactor.

Una purga en continuo, permite evitar la acumulación de inertes.

La solución acuosa, rica en Oxido de Etileno es enviada a purificarse y pasa por un stripper en alto del cual sale el oxido de etileno.

El afluente líquido conteniendo el glicol, es concentrado, el absorbente es reciclado, el glicol es tratado en otra unidad. La corriente gaseosa es admitida en una sección de destilación, asegurando la producción de oxido de etileno de alta pureza con poca presencia de Acetaldehida.

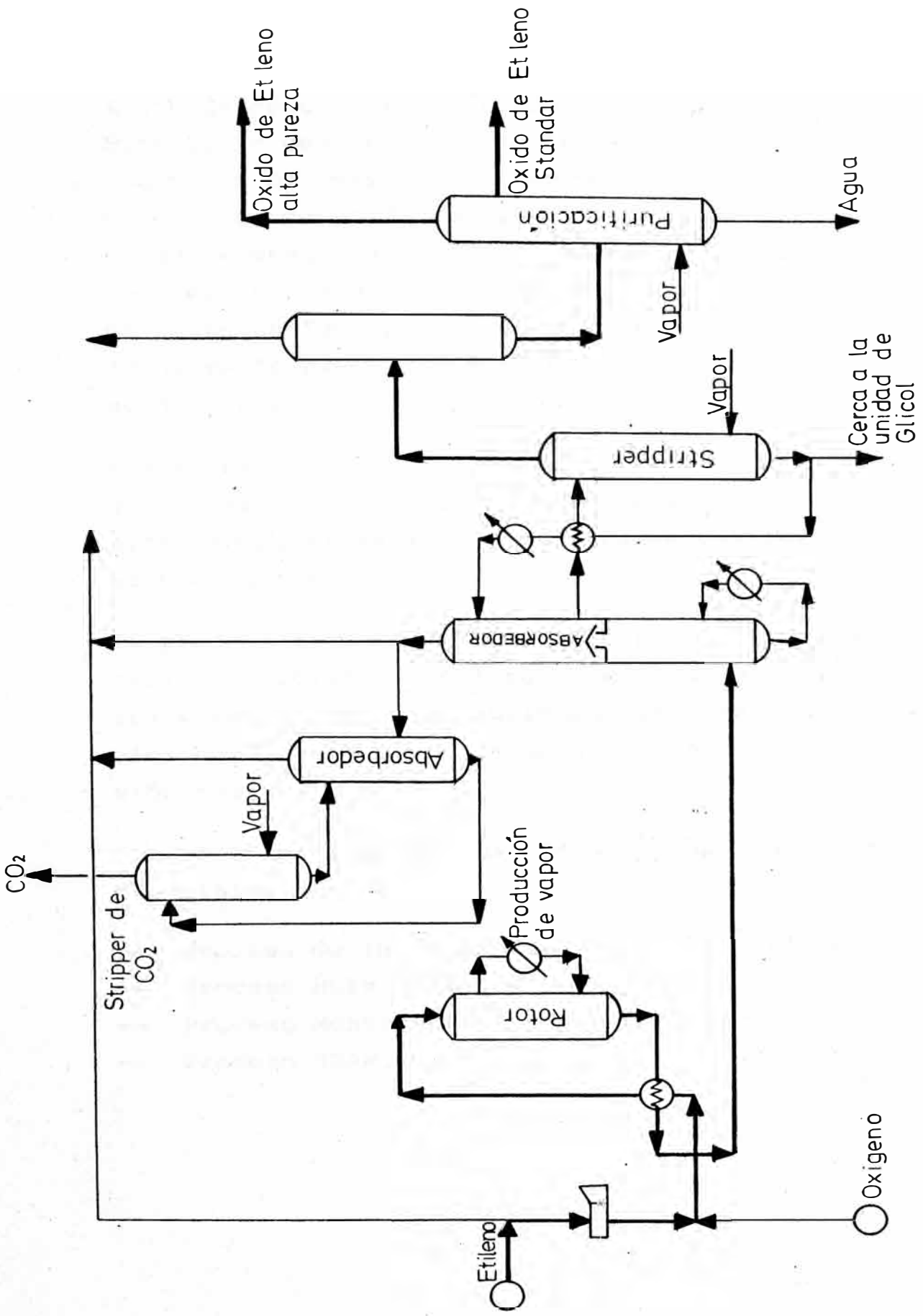
Al almacenamiento se efectúa en forma líquida en reservorios, bajo presión de Azote.

B) TECNOLOGIAS PARTICULARES.-

Unión Carbide, primera compañía que utilizó industrialmente la oxidación de etileno en 1938, ha ido con el tiempo mejorando su propia técnica. Los dos principales procesos modernos son el Scientific Design (Aire) y de Shell (oxígeno).

La necesidad de operar en presencia de diluentes inertes, sugiere el empleo del aire, pero por este método utilizado por Scientific Design, uno está obligado después de la reacción de eliminar la totalidad de inertes introducidos en una purga, lo que ocasiona una pérdida importante del etileno no concentrado (4 a 4.5%)

Por el contrario, en el proceso Shell, al oxígeno, el cual tiene una circulación cerrada de inertes, la pérdida de etileno (0.5% de la cantidad introducida) son mínimas.



A fin de reducir las pérdidas de materia prima, Scientific Design,, realiza la oxidación en dos reactores en serie: el primero funciona a una conversión reducida (30-40%) y luego a selectividad elevada (70%); 60% del afluente gaseoso, despues del pasaje en un absorvedor es reciclado el resto enviado a un segundo reactor de purga, (conversión elevada 75% selectividad 55%) y un segundo pase por un absorvedor.

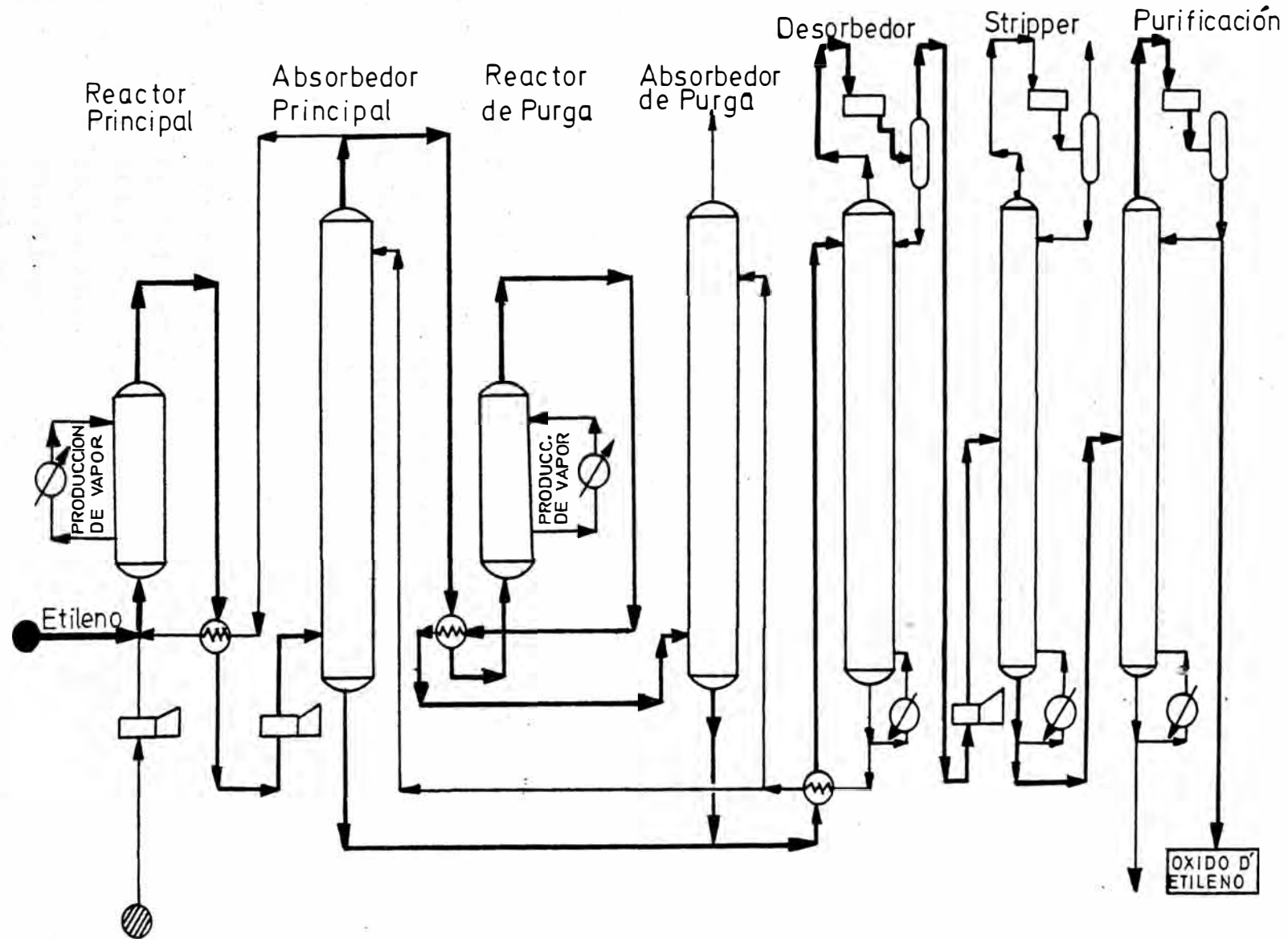
Los rendimientos globales, en relación a la carga en etileno para las dos técnicas estan comprendidas entre el 60 al 65%, ligeramente inferior en el caso del aire.

El proceso I, G Farben parecido a los procesos anteriores, utilizan un largo exceso de aire y dos reactores en serie, trabajando bajo las mismas condiciones; carga conteniendo 3% de etileno, conversión 50%.

Cuatro otros procesos han recibido aplicaciones industriales:

Proceso de la Japan Catalytre Chemical Co. Ltd.
Proceso Huls Chemical Werke Huls
Proceso Montecatini - Monte Shell
Proceso SNAM.

PRODUCCION DE OXIDO DE ETILENO-PROCESO SCIENTIFIC DESIGN



C O N S U M O

Por el proceso Shell, los consumos por una tonelada de Óxido de etileno son dados por el Cuadro a continuación:

ETILENO	(t)	1.10
OXIGENO	(t)	1.81
ELECTRICIDAD	(kwh)	155
COMBUSTIBLE	(10^6 Kcal)	1.6
VAPOR	(t) (25 Bars)	38
VAPOR	(t) (5 Bars)	13
AGUA REFRIGERADA	(M3)	480
AGUA DE PROCESO	(M3)	12
VAPOR	(15 Bars)	43

U S O S

Los principales usos del óxido de etileno son los siguientes en porcentaje:

	USA	EUROPA
ETILENO GLICOL	53	48.5
POLIETILENO GLICOLES	11.5	10
ACRILONITRILO	4	--
DETERGENTES	10	19
ETANOLAMINOS	7.5	7
ETER DE GLICOL	9	12
OTROS USOS	5	3.5

FUNCION DE LOS COMPONENTES

=====

Los componentes del líquido para freno, tienen un comportamiento específico en la formulación del líquido y tienen la función de actuar como: lubricante. solvente-diluyente, modificador y como inhibidor.

LUBRICANTES

La lubricación contraresta el rozamiento y contribuye a disipar el calor. Convierte el rozamiento sólido de dos cuerpos secos en contacto; en rozamiento fluido de una película de lubricante líquido ó semilíquido.

El lubricante tiene por función:

- a) .- Formar un revestimiento resbaloso en las superficies en contacto para que puedan deslizarse libremente una sobre otra.
- b) Tiene que ejercer suficiente presión para mantener las superficies separadas.

Para el cumplimiento de estas funciones se requieren tres condiciones:

- 1) .- El espesor de la película lubricante debe ser suficiente para evitar que los puntos ásperos de las superficies penetren por la película y hagan contacto entre sí.
- 2) - El lubricante tiene que tener suficiente lubricidad para que cada molécula pase libremente sobre la otra.

3) - El aceite debe tener suficiente viscosidad (resistencia al flujo) para producir presión suficiente para mantener las superficies separadas.

Los glicoles, poliglicoles y sus derivados por tener grupos hidroxilos en su molécula, forman un gran número de puentes de hidrógeno y un mayor grado de asociación intermolecular.

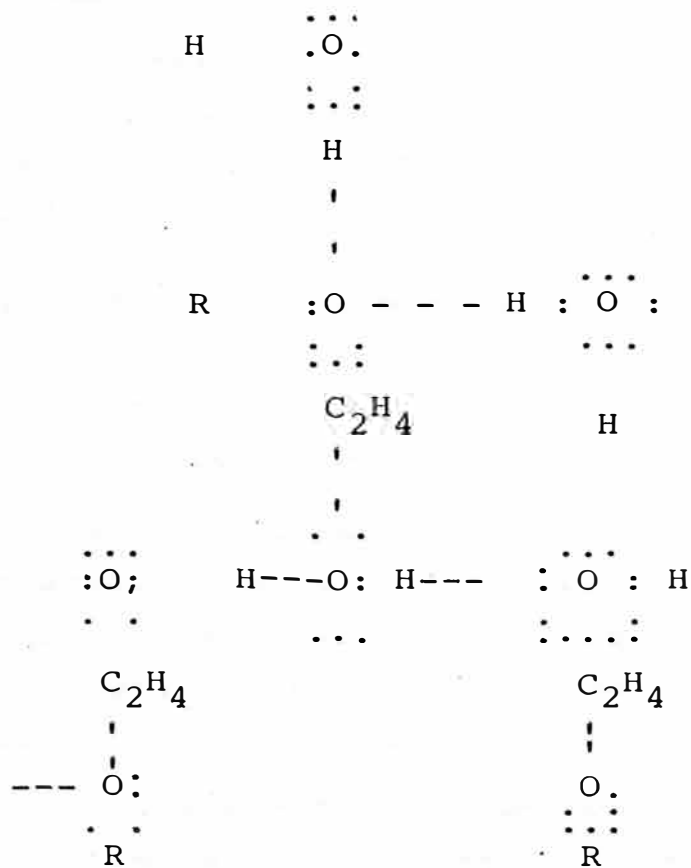
Los glicoles propilénicos exhiben una excelente propiedad lubricante, que puede ser mejorado por la incorporación de un antidesgaste y de aditivos.

SOLVENTE-DILUYENTE

Los poliglicoles por tener los grupos hidroxilo con su capacidad de enlace de hidrógeno y su polaridad permiten que los compuestos se disuelvan en agua y en otros disolventes polares, propiedad ajena a la porción hidrocarburo de la molécula que no puede formar puentes de hidrógeno.

A las propiedades del glicol se une el poder disolvente adicional comunicado por el grupo éter de sus derivados.

La adición de mas grupos con contenido de oxígeno tiende a hacer el compuesto mas soluble.



MODIFICADORES

La función del modificador es propiamente el control de la característica de hinchamiento de las cubetas de jebe del sistema de freno, en el líquido para freno.

Los componentes polihidroxilados poseen esta propiedad.

Ejemplos típicos son: etilenoglicol, propilenoglicol, dietilenoglicol y dipropilenoglicol.

INHIBIDORES

Un carácter importante de los antioxidantes es su gran eficacia en concentraciones muy bajas, del orden de unas cuantas centésimas o milésimas de uno por ciento.

La elección de un antioxidante para una finalidad determinada se rige por los requerimientos del sistema y las propiedades características de los antioxidantes disponibles.

Los caracteres deseables en un antioxidante son: que tenga actividad a baja concentración, que no comunique propiedades inconvenientes al sistema en que se ha de usar, que se pueda manejar con comodidad y sin peligro y que su costo sea reducido.

Los glicoles son normalmente estables al aire, bajo las usuales condiciones de almacenaje. A altas temperaturas tienden a oxidarse en el aire dando una variedad de productos de oxidación tales como aldehídos y ácidos; esta oxidación puede ser eliminada mediante el uso de estabilizadores.

A elevada temperatura los propilenoglicoles son estables a la oxidación, solamente si el inhibidor a la oxidación es usado apropiadamente.

La degradación de la oxidación principalmente se refleja en la pérdida de peso debido a la volatilización de los productos de oxidación.

También generalmente decrece la viscosidad durante la oxidación, dependiendo de las condiciones específicas.

En general, los antioxidantes empleados en el líquido para freno son compuestos aromáticos de carácter fenólico ó amínico.

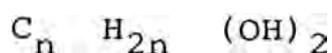
Los antioxidantes fenólicos y de tipo amina como el Agerite Resin D, bisphenol A, phenylocnaphthylamina y phenothiazine son efectivos en la familia de los glicoles.

El tipo de antioxidante más conveniente usualmente depende de las complejas condiciones ambientales.

También algunos inhibidores no son necesariamente efectivos en todos los grados de viscosidad de los poliglicoles.

DESCRIPCION Y PROPIEDADES DE LOS GLICOLES

Los Glicoles son compuestos orgánicos alifáticos que tienen dos grupos hidroxilos por molécula. Tienen como fórmula general:



Los derivados poliméricos del stilenoglicol y propilenoglicol se denominan Poliglicoles.

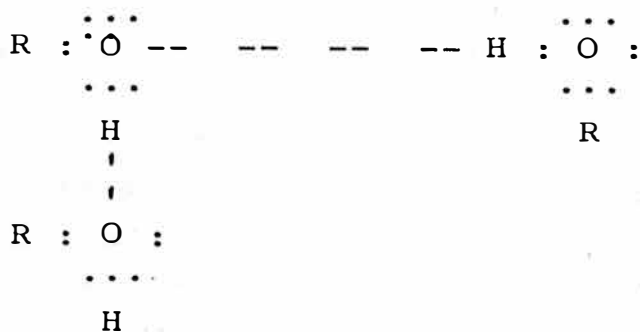
PROPIEDADES

Los glicoles son líquidos incoloros, prácticamente inodoros, poco volátiles y más viscosos que el agua, algunos de estos glicoles tienen puntos de ebullición elevados!

Muchos de los usos de los glicoles se debe a que estos son completamente solubles en agua y además tienen un gran poder disolvente para muchos compuestos orgánicos.

Los glicoles ocupan un lugar intermedio entre los alcoholes monovalentes y el glicerol que tiene 3 grupos hidroxilo. Sus reacciones tienen como centro los 2 grupos hidroxilos y en general son paralelos a las de los alcoholes monovalentes.

Por tener 2 grupos hidroxilo en su molécula los glicoles forman puentes de hidrógeno.



Debido a que pueden formar un mayor número de puentes de hidrógeno que los alcoholes monohidroxilados, los glicoles presentan un mayor grado de asociación intermolecular, lo cual se refleja en su viscosidad y punto de ebullición elevados.

La elevada solubilidad de los glicoles en agua también está relacionada con su capacidad para formar un gran número de puentes de hidrógeno.

La conversión de los glicoles en sus éteres y ésteres respectivos, disminuye la posibilidad de formación de uniones de hidrógeno y los puntos de ebullición de estos derivados del glicol son más bajos que los glicoles mismos.

REACCIONES

Las principales reacciones de los glicoles corresponden a las del grupo hidroxilo entre los que se pueden mencionar los siguientes: esterificación, formación de boratos, reacciones con aldehidos y cetonas para formar dioxolanos y reacciones de oxidación.

Para la formulación del líquido para frenos es importante tener presente las reacciones de oxidación. Los glicoles al oxidarse forman productos que dependen de la naturaleza del oxidante y de las condiciones en que se verifica la reacción.

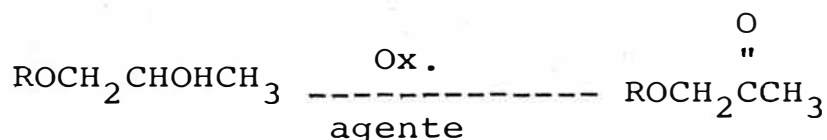
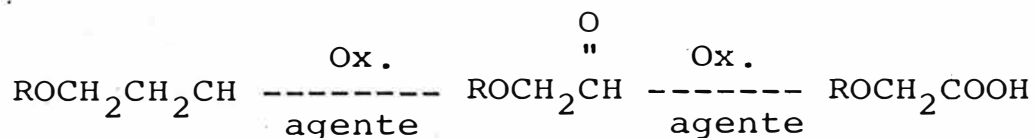
La oxidación catalítica en la fase de vapor produce los compuestos dicarbonílicos correspondientes con buenos rendimientos.

El glicol-etilénico puede oxidarse por otros procedimientos para dar glioxal, formaldehído y ácido oxálico.



El propilenoglicol puede convertirse en acetona y otros productos análogos.

Otras reacciones de oxidación de poliglicoles:



Siendo estas formas las posibles oxidaciones de los glicoles en el líquido de freno.

APLICACION DE LOS GLICOLES

Los glicoles y sus derivados por sus propiedades anticongelantes no volátiles, alto punto de ebullición poder disolvente y otras propiedades características, hacen que sean los más apropiados para su uso en la formulación de líquido para freno.

Se usan también en los motores de aeroplanos de los automóviles y en los condensadores electrolíticos.

PROPIEDADES QUE DETERMINAN LA CALIDAD

DEL LIQUIDO PARA FRENO

=====

Las propiedades que determinan la buena calidad del líquido para freno y que dan mayor seguridad del buen funcionamiento del sistema de freno, según la Norma ITINTEC, son las siguientes:

Punto de Ebullición, Punto de Inflamación, Viscosidad Hinchamiento de Jebe, Evaporación, Corrosión, Ph, Ensayo en frío, Tolerancia al Agua, Compatibilidad y Lubricidad.

PUNTO DE EBULLICION

Esta propiedad es la mas importante desde el punto de vista de la seguridad.

Los automóviles de hoy en día colocan mucha carga en el sistema de freno, debido a su servicio pesado, cilindro pequeño, transmisión automática y alta velocidad de manejo; todos estos factores tienen un incremento tremendo en la cantidad de energía que puede ser absorbida ó disipada continuamente del sistema de freno en la forma de fricción por el calor.

Como resultado, las temperaturas encontradas en el cilindro de freno pueden exceder el punto de ebullición de líquidos para frenos de baja calidad, dando lugar a que el vapor formado en el sistema hidráulico ocasione el fracaso del freno.

PUNTO DE INFLAMACION

El punto de inflamación es la temperatura a la cual, el líquido se vaporiza lo suficiente para encenderse instantáneamente al acercársele una llama.

El bajo punto de enflamación significa que el líquido se evapora más fácilmente en servicio. Por este motivo el líquido para freno está encerrado en el sistema de freno.

Esta propiedad no es la de mayor interés, su principal uso es la clasificación del líquido para freno, para su almacenamiento y transporte.

VISCOSIDAD

Para cumplir esta propiedad satisfactoriamente, la calidad del líquido para freno tendrá una viscosidad suficiente para minimizar el escape del líquido a alta temperatura, pero algunas veces tiene la habilidad de fluir fácilmente a bajas temperaturas.

Si la viscosidad es baja a temperaturas altas, se produce escape, requiriendo una adición frecuente del líquido. Si la pérdida del líquido es grande, puede causar el fracaso del freno.

Si el líquido para freno se pone espeso a temperatura baja, la zapata de freno presionará la superficie de fricción otra vez, dando lugar a la dificultad de control y a la posibilidad de un completo fracaso del freno.

HINCHAMIENTO DE JEBE

Las características de hinchamiento de jebe, causado por el líquido de freno, son de gran importancia, desde que el excesivo hinchamiento resultaría en una pegajosidad ó deterioro de las cubetas de jebe que tiene el sistema de freno.

Una pequeña cantidad de aceite mineral puede causar un excesivo hinchamiento. Por esta razón, el cuidado en la manipulación del líquido para freno en garages y en el comercio es muy importante para evitar su contaminación.

EVAPORACION

La evaporación ocurre cuando la pared del cilindro de rueda está al descubierto. Se humedece por filtración y por el movimiento del pistón.

Si no hay suficiente lubricante no abrasivo remanente sobre su superficie, el resultado sería una excesiva humedad y una corrosión rápida del metal.

Las pruebas de ruta y las del laboratorio han mostrado que el líquido para freno debe contener un lubricante que no se evapore, asegurando de esta manera la lubricación residual para los pistones y las cubetas de jebe.

En los ensayos de evaporación, también se incluye el exámen del residuo, este no debe ser gomoso, arenoso ó abrasivo.

CORROSION

La corrosión es una propiedad que determina la mayor ó menor conservación de las piezas de metal por donde circula el líquido para freno, en el sistema.

La corrosión de algunos metales en un sistema de freno puede minimizar la acción del freno.

Los metales usados en los ensayos de corrosión son:

Hojalata, acero, aluminio, fierro fundido, bronce y cobre.

Estos ensayos se realizan en una mezcla de 95% de líquido para freno y 5% de agua a una temperatura de 100°C durante 120 horas.

Las especificaciones de líquido para freno requiere de ciertos límites de pH, antes y después del ensayo de corrosión.

Se debe procurar que el medio sea ligeramente alcalino para que la corrosión sea mínima.

Ensayo en Frio

Este ensayo determina la habilidad del líquido para freno, para operar satisfactoriamente durante periodos largos a baja temperatura.

TOLERANCIA AL AGUA

Durante el servicio de los automóviles, es ineludible la contaminación del líquido para freno con humedad a través de la condensación dentro del sistema hidráulico.

El líquido para freno recoge la humedad del aire; y puede contener hasta el 5% de agua después de un relativo periodo corto de tiempo en servicio.

La completa absorción de la humedad por el líquido es necesario para prevenir el congelamiento del agua en la línea de freno y su consecuente fracaso; además la absorción de esta humedad minimiza los problemas de corrosión.

COMPATIBILIDAD

Durante la vida de un automóvil, hay una mezcla de diferentes marcas de líquido para freno, por lo tanto se debe prevenir la mezcla de las diferentes sustancias.

Por consiguiente es muy importante que los componentes y aditivos de un líquido para freno sean compatibles con otros líquidos para frenos.

LUBRICACION

La prueba de lubricación es empleada para determinar la lubricidad, la eficacia de los inhibidores y las tendencias a salir de los líquidos para freno en las condiciones de operación.

El aparato usado en los ensayos de lubricación consiste en un sistema de freno hidráulico completo de un automóvil.

En cada ensayo se emplean partes nuevas de pistones, cilindros, resortes etc., los cuales despues de un número determinado de golpes son inspeccionados para apreciar un desgaste por el uso y la corrosión.

Las cubetas de jebe son chequedas, controlándose el cambio de diametro, abultamiento, viscosidad y desgaste.

Si se observa que hay un congelamiento de las partes en movimiento por defecto de lubricación, será, causa de rechazo.

También se considera que la excesiva fuga, formación de estratos y sedimentos es suficiente para empeorar la función del sistema y es motivo también para su rechazo.

NORMAS TECNICAS DE LIQUIDO

PARA FRENO HIDRAULICO

=====

NORMA ITINTEC

La presente Norma establece los requisitos que deben cumplir los líquidos para frenos hidráulicos.

PERIODO DE VIDA

Un cálculo aproximado del consumo de Líquido para Freno en un año es el siguiente:

- 1/4 Galón por auto.
- 1/2 Galón por camión
- 1 Galón por omnibus

El consumo de líquido para freno, según estudios realizados está supeditado a las condiciones siguientes:

- a) Altura y Temperatura en ruta
Temperatura alta de trabajo
Temperatura alta del medio ambiente y presión baja del medio ambiente.
- b) Sobrecarga del vehículo
- c) Las cantidades de consumo indicadas son en promedio entre las que consumen los vehículos que están en buen estado y entre los que tienen problemas en el sistema de freno tales como: fugas.
- d) Para el cálculo aproximado del consumo de líquido para freno, también se ha considerado su calidad.
Una característica del líquido que puede hacer variar su consumo es la evaporación. Cuanto más resistente es el líquido a la evaporación será su consumo.

FORMULACION DE LIQUIDO PARA FRENO

-----=====

Los líquidos para frenos, consisten de compuestos que tienen funciones siguientes: Lubricantes, Solvente-Diluyentes, modificador e inhibidor. De estos el que esta en mayor porcentaje son los solventes-diluyentes.

A continuación se dan los porcentajes de la formulación y características físico-químicas de 2 líquidos para frenos.

LIQUIDO PARA FRENO "A"

COMPOSICION:

<u>COMPONENTE</u>	<u>PORCENTAJE</u>
Poliglicol	25.0%
Dietilene glicol etil éter	52.0%
Dietilene glicol	22.8%
Polímero de trimetil	
Dihidroxiquinolina	0.2%

CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS

Punto de ebullición	197°C
Punto de Inflamación	101°C
pH	9.0
x Pérdida por evaporación	77.40%
xx Ensayo de corrosión: indicada como pérdida: Cobre electrolítico	0.038 mg/cm ²

Latón 70-30	0.015	mg/cm ²
Fierro Fundido	0.034	"
Aluminio de 98%	0.0034	"
Acero SAE 1010	0.034	"
Hojalata	0.0039	"

Variación de dureza
de la cubeta de Jebe 4 grados shore

x La pérdida por evaporación se realiza a 100°C durante 7 días.

xx Los ensayos de corrosión se realiza a 100°C durante 5 días, con una mezcla líquida para freno-agua en la relación 95 - 5%

xxx Unidad de medida de la dureza de jebes, utilizando eldurometro Shore.

LIQUIDO PARA FRENO "B"

COMPOSICION

<u>COMPONENTE</u>	<u>PORCENTAJE</u>
Poliglicol	25.0%
Dietilene glicol etil éter	52.0%
Dietilene glicol	22.7%
Benzoato de sodio	0.1%
Polímero de trimetil	
Dihidroquinolina	0.2%

CARACTERISTICAS FISICO--QUIMICAS

Punto de Ebullición	204°C	
Punto de Inflamación	102°C	
pH	8.6	
Pérdida por evaporación	76 %	
Ensayo de corrosión: Indicada como pérdida:		
Cobre electrolítico	0.008	mg/cm ²
Latón 70-30	0.009	"
Fierro Fundido	0.590	"
Aluminio de 98%	0.300	"
Acero SAE 1010	0.725	"
Hojalata	0.140	"
Variación de dureza de la Cubeta de Jebe		1 grado Shore

C O N C L U S I O N E S

La formulación de un líquido para freno de buena calidad debe cumplir ciertas características como son:

- 1) .- Debe conservar su fluidez a baja temperatura (-40°C) no formando estratos, porque de lo contrario el sistema de freno no funciona bien en lugares fríos.
- 2) Debe ser capaz de absorber hasta un 5% de agua porque el líquido de freno puede contaminarse, absorbiendo la humedad del aire.
- 3) En la formulación de líquido para freno, se debe tener presente, que este no debe sufrir una evaporación mayor de 100°C durante una semana.
- 4) La formulación del líquido debe ser compatible con otros líquidos para frenos, que se encuentren en el mercado comercial, debiendo mezclarse perfectamente.

La formulación del líquido para freno debe satisfacer perfectamente todos los requerimientos establecidos en la Norma ITINTEC, porque de no ser así, es muy posible que se produzca una pérdida de frenamiento debido a la formación de sedimentos, gomas, corrosión de metales etc.

RECOMENDACIONES

En el Sistema de Freno Hidráulico, jamás debe usarse líquido para freno de mala calidad, aceites, lubricantes y fluidos para amortiguadores hidráulicos, porque estos producen el hinchamiento de las partes de jebe del Sistema.

Para comprobar la contaminación del líquido para freno con aceite mineral, es posible hacer una prueba sencilla con el líquido que esta en el sistema.

Dicha prueba puede llevarse a cabo con una muestra del líquido en un frasco ó pomo de vidrio donde se le deja permanecer unos minutos. Si el líquido se separa en dos fases, será indicación de que probablemente contiene aceite mineral.

Para su verificación se añade una cuarta parte de agua aproximadamente en relación con la cantidad de líquido existente; si el líquido permanece transparente, será señal de que no contiene aceite mineral, si se torna de color lechoso contiene aceite mineral.

Cada vez que se determine la presencia de aceite mineral y se encuentre fallas en el sistema de freno (por hinchamiento de las cubetas de jebe, pérdida de líquido de freno etc.) se recomienda la reparación del sistema de freno, drenaje del líquido de freno y el lavado del Sistema. De esta manera se asegura la eliminación del líquido viejo que esta deteriorado y contaminado.

El líquido nuevo es transparente y casi incoloro mientras que el líquido viejo debido al calor y a la interacción con el metal y el jebe es de color oscuro.

El líquido para freno, viejo y el líquido de calidad inferior también corroen las partes metálicas del sistema, dando lugar a fugas en los cilindros haciéndose necesario cambiar estos.

Es muy importante mantener aproximadamente en los tres cuartos, el nivel del depósito del líquido para freno, un descenso notable de nivel revelará fugas.

Si se deja bajar aún más este nivel, se corre el riesgo de carecer de frenada por completo.

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

=====

- VAN ORDEN LEE.
Compendio de Química Orgánica
Editorial Interamericana

- RAYMOND E. KIRK- DONALD F. OTHMER.
Enciclopedia de Tecnología Química.
Unión Tipográfica Editorial Hispano-
Americana Tomo VIII- II- XIV.

- FOLLETO DE DOW CHEMICAL CO.
Propiedades y Usos de Glicoles

- FOLLETO DE DOW CHEMICAL
Manufacturer's Check List.

- RAY. Q. BREWSTER Y WILLIAM E. MC.EWEN
Química Orgánica
Editorial Médico Quirúrgica

- HENRY RAKOFF
Química Orgánica Fundamental
Editorial Limusa-Wiley S.A.

- FOLLETO DE DOW CHEMICAL CO.
Líquido para Freno.

-- G. DEVORE Y MUÑOZ MENA

Química Orgánica

Publicaciones Culturales S.A.

-- LES PRODUITS INTERMEDIAIRES DE LA

CHIMIE DE DERIVES DU PETROLE

EDICIONES TECHNIP

-- BRAKE FLUID- FOLLETO DE DOW CHEMICAL

-- CHIMIE DES HYDROCARBURES-

EDICIONES TECHNIP.

* . * . * . * . * . * . * . * . * . * . * . * . * . * . * . * .

NORMAS A CONSULTAR

ITINTEC	311.015	Líquido para Frenos Hidráulicos. Ensayo de Ebullición
ITINTEC	311.014	Líquido para Frenos Hidráulicos. Métodos de Ensayo

1.- OBJETO

- 1.1 La presente Norma establece los requisitos de los líquidos de tipo no mineral para frenos hidráulicos de vehículos de transporte terrestre que prestan servicio en ambientes cuya temperatura se mantenga entre -10°C y 50°C .

2.- DEFINICIONES

- 2.1 Líquidos para frenos tipo R1 (Equivalente a SAE 70-R1).- Son líquidos de tipo no mineral para frenos hidráulicos para vehículos de servicio mediano. No debe usarse en vehículos de servicio pesado.
- 2.2 Líquidos para frenos tipo R2 (Equivalente a SAE 70-R2).- Son líquidos de tipo no mineral para frenos hidráulicos para todo tipo de vehículos y deben usarse en vehículos de servicio pesado.
- 2.3 Líquidos para frenos tipo R4 (Equivalente a SAE J1703 a).- Son líquidos de tipo no mineral para frenos hidráulicos para todo tipo de vehículos.

3.- REQUISITOS

- 3.1 Serán los que establece la Tabla siguiente:

TABLA I

Requisitos	Tipo R1	Tipo R3	Tipo R4
<u>Punto de ebullición</u> °C, mínimo	150	190	190
<u>Punto de inflamación</u> °C, mínimo	63	82	82
<u>Viscosidad cinemática</u> centistokes a			
- 40°C máximo	1800	1800	1800
50°C mínimo	3,5	4,2	
100°C mínimo	1,3	1,5	1,5
<u>Estabilidad a alta temperatura:</u>			
Punto de ebullición mínimo, °C	146	188	188
Variación máxima °C	5,0	5,0	3,0*
<u>Neutralidad pH</u>	de 7,0 a 11,5	de 6,0 a 11,5	de 7,0 a 11,5
<u>Estabilidad química:</u>			
Reversión química, evidenciada por una disminución de temperatura, máxima °C	-	-	2,0
<u>Corrosión:</u>			
1) pérdidas de peso máximo en mg/cm ² :			
Fierro estañado	0,2	0,2	0,2
Acero	0,2	0,2	0,2
Aluminio	0,1	0,1	0,1
Fierro fundido	0,2	0,2	0,2
Latón	0,4	0,4	0,4
Cobre	0,4	0,4	0,4

* Si el punto de ebullición es mayor de 225°C, se agregan 0,5°C por cada grado de exceso.

Tabla 1 - Continuación.

Requisitos	Tipo R1	Tipo R3	Tipo R4
2) Aspecto mezcla líquido - agua a $23^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$	No gelatinoso	No gelatinoso	No gelatinoso
3) Depósito cristalino	Ninguno	Ninguno	Ninguno
4) Sedimento de la mezcla líquido - agua, % en volumen	0,10	0,10	0,10
5) pH de la mezcla líquido - agua	de 7,0 a 11,5	de 7,0 a 11,5	de 7,0 a 11,5
<u>Ensayo en frío</u>			
1) 144 horas \pm 4 horas a -40°C			
a) tiempo para fluir, segundos máximo	10	10	10
b) Estratificación	Ninguna	Ninguna	Ninguna
c) Precipitación	Ninguna	Ninguna	Ninguna
2) 6 horas \pm 0,2 horas a -50°C			
a) Tiempo para fluir, segundos máximo	35	35	35
b) Estratificación	Ninguna	Ninguna	Ninguna
c) Precipitación	Ninguna	Ninguna	Ninguna
<u>Características de Evaporación:</u>			
1) Pérdida de peso, % máximo	80	80	80
2) Características del residuo	No contener precipitado arenoso o abrasivo	No contener precipitado arenoso o abrasivo	No contener precipitado arenoso o abrasivo
3) Punto de fluidez $^{\circ}\text{C}$, inferior a	-5	-5	-5
<u>Tolerancias de agua a -40°C</u>			
1) Estratificación y sedimentación	Ninguna	Ninguna	Ninguna
2) Tiempo para fluir, segundos, máximo	10	10	10

Tabla 1 - Continuación

Requisitos	Tipo R1	Tipo R3	Tipo R4
<u>Tolerancia de agua a 60°C</u>			
1) Estratificación	Ninguna	Ninguna	Ninguna
2) Sedimentación % máximo en volumen	0,05	0,05	0,05
<u>Compatibilidad a -40°C</u>			
1) Estratificación y sedimentación	Ninguna	Ninguna	Ninguna
<u>Compatibilidad a 60°C</u>			
1) Estratificación	Ninguna	Ninguna	Ninguna
2) Sedimentación % máximo en volumen	0,05	0,05	0,05
<u>Resistencia a la Oxidación</u>			
1) Picaduras o Arrugamientos	Ninguna	Ninguna	Ninguna
2) Manchado o Decoloración	Trazas	Trazas	Trazas
3) Residuos de gomas	Trazas	Trazas	Trazas
4) Disminución de peso mg/cm ²			
a) Aluminio	0,05	0,05	0,05
b) Hierro fundido	0,3	0,3	0,3
<u>Efectos sobre el caucho</u>			
1) Variación de dureza, Grados Shore, máximo	± 10	± 10	± 10
2) Desintegración, abolsamiento o desprendimiento	Ninguno	Ninguno	Ninguno
3) Aumento en el diámetro de la base, mm	de 0,15 a 1,4	de 0,15 a 1,4	de 0,15 a 1,4

	Tipo R1	Tipo R3	Tipo R4
<u>Comportamiento</u>			
<u>Comportamiento en servicio simulado:</u>			
1) Corrosión de partes metálicas apreciables a simple vista	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Manchas o decoloración	Si	Si	si
2) Variación del diámetro inicial de cualquier cilindro o émbolo, mm, máximo	0,13	0,13	0,13
3) Disminución de dureza de los jebes en grados shore; máximo:	± 10	± 15	± 15
4) Pegajosidad, rayaduras, desgaste, abolsamiento, virutas o cambio de forma o apariencia	No excesivo	No excesivo	No excesivo
5) Aumento del diámetro de la base de los jebes, mm, máximo	0,9	0,9	0,9
6) Pérdida de volumen después de 24000 carreras, ml, máximo	36	36	36
7) Área promedio de contacto de la pestaña del jebe % máximo	65	65	65
8) Embolos del cilindro:			
a) funcionamiento	Normal	Normal	Normal
c) congelación	Ninguna	Ninguna	Ninguna
9) Pérdida de volumen durante las últimas 100 carreras, ml, máximo	36	36	36
10) Condición del líquido al final de la prueba:			
a) Lodos, gelatinosidad o arenosidad abrasiva	Ninguna	Ninguna	Ninguna
b) Sedimentación % en volumen, máxima:	1,0	1,5	1,5