

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

DETERMINACIONES POTENCIOMETRICAS EN EL PETROLEO
CRUDO Y PRODUCTOS DERIVADOS

AMPARO ROMERO ACHIRICA



MEXICO, D. F.
FOTOLITOGRAFIA OFFSET VERA - I. LA CATOLICA. 243

949

232



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

DETERMINACIONES POTENCIOMETRICAS EN EL PETROLEO
CRUDO Y PRODUCTOS DERIVADOS

T E S I S

QUE PARA SU EXAMEN PROFESIONAL DE
QUIMICO
PRESENTA LA ALUMNA

AMPARO ROMERO ACHIRICA

MEXICO, D. F.
FOTOLITOGRAFIA OFFSET VERA-I. LA CATOLICA, 243

1949

A mis queridos padres
Sr. Ing. Juan José Romero
Sra Amparo Achirica de Romero
con todo mi cariño.

A mi hermano
Juan José

DETERMINACIONES POTENCIOMÉTRICAS EN EL PETRÓLEO

CRUDO Y PRODUCTOS DERIVADOS

- I.- Generalidades acerca de los métodos potenciométricos.
- II.- Determinaciones sobre el petróleo crudo.
- III.- Determinaciones en aceites lubricantes y aceite de transformador.
- IV.- Determinaciones en gasolinas y naftas.

C A P I T U L O I

Generalidades:

Aún cuando algunas observaciones ya hacían presumir la existencia de una relación entre la energía química y la eléctrica, no fué sino hasta principios del siglo XIX que comenzó a establecerse esta relación.

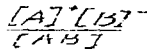
Los experimentos de Volta pueden ser considerados como la base de la moderna Físico-Química. En 1827 Ohm enunció su conocida ley que dice "la cantidad de una corriente que fluye a través de los conductores es directamente proporcional a la diferencia de potencial entre sus extremos e inversamente proporcional a la resistencia del mismo" o sea expresado matemáticamente: $E = I R$

De esta importante ley se deduce que existen dos clases de conductores de primero y de segundo género. Entre los de primer género se cuentan los metales, y entre los de segundo las soluciones llamadas electrólitos. Una explicación de por qué las soluciones electrólitos conducen la corriente, y no así algunas otras como son las de substancias orgánicas, tales como la Sacarosa, Glicerina, etc., y aún solventes inorgánicos como es el agua en estado de pureza, la encontramos en la teoría de la disociación electrolítica de Swante Arrhenius, llamada también teoría de la ionización y por medio de la cual no solo queda explicado el transporte de la corriente, sino ciertas anomalías

como son las registradas en las determinaciones crioscópicas y ebulloscópicas.

Según esta teoría las moléculas de las diversas sustancias al ser disueltas en un solvente de poder dielectrico suficiente se parten o disocian en porciones de molécula cargadas electricamente y llamadas iones. Tomando como base las teorías modernas sobre la constitución de la materia, podemos definir un ion como un resto atómico proveniente del aumento de las valencias positivas del átomo o sea que en virtud de una fuerza externa al átomo, se altera la estructura de su capa electrónica externa, liberando uno de sus electrones, dando origen al ion positivo, o bien adicionando un electron, generándose entonces el ion negativo.

La disociación electrolítica se verifica en un mayor o menor grado, de acuerdo con la concentración, y es un proceso reversible, que puede tener la siguiente expresión matemática:



Que es una de las formas de la llamada "Ley de Acción de Masas", o ley de Guldberg y Waage dada en 1867.

Cuando la fuerza extraña al átomo, que provoca la ruptura de éste en iones, es la electricidad, el fenómeno recibe el nombre de electrólisis.

Las leyes que rigen este fenómeno fueron dadas por Faraday en 1833 y son las siguientes:

En un mismo electrólito las cantidades de materia depositadas en los electrodos son proporcionales a la cantidad de electricidad que ha pasado por el ó sea: $Q = iT$

Cantidades iguales de electricidad separan por electrólisis en diferentes electrólitos cantidades de substancia proporcionales a sus equivalentes químicos.

Un elemento al disociarse se parte en un ion positivo o ca tión y en un ion negativo ó anión; al pasar la corriente eléctrica. En virtud de la ley de Coulomb el ion positivo se descargará sobre el electrodo negativo y viceversa. Como complemento a todas estas observaciones y experiencias, así como a las leyes de ellas deducidas Kohlrausch enunció poco tiempo después su ley sobre el transporte independiente de los iones por la cual la conductividad correspondiente al valor de la — movilidad de los iones, se encuentra en un cuerpo compuesto sumando las conductividades de los iones. Si por ejemplo, tenemos una solución de KCl ó de KNO_3 , el ion Potasio conduce igualmente la corriente, ya sea que esté solo ó unido al ion Cloro ó al ion Nitrato; si sumamos la conductividad de los iones Potasio y la de los iones Cloro, que también son inde pendientes del ion positivo a que estén unidos, tendremos la conductividad del KCl .

En este estado se hallaba la teoría Electro-Química cuando Van T. Hoff en sus trabajos clásicos aplicó las leyes de los gases a las soluciones diluídas y según ésto se tiene que si:

$p =$ presión osmótica de la solución.

v = volúmen en el cual se encuentra un mol.

i = factor empírico de Van'T Hoff

Para las soluciones diluidas se tendrá: $pr = iRT$

De donde y de acuerdo con la consideración que se expresa en seguida podemos llegar a la ley de Nernst. Mediante dicha ley se puede calcular la fuerza electro-motriz de un elemento partiendo de las concentraciones de los electrólitos que intervienen en la pila galvánica ó inversamente calcular la concentración de un electrólito cuando se conoce la F.E.M. Esto permite por ejemplo, determinar la cantidad de Cloro Hidrógeno Oxígeno, etc. en un pila.

Al sumergir un metal por ejemplo: Zinc en una solución electrolítica, pasará un cierto número de iones de Zinc a la solución y como llevan consigo cargas positivas, el electrodo metálico quedará cargado negativamente. Esta carga será tanto mayor cuantos más iones pierda el metal y tendrá como límite la saturación de la solución.

Se tiene entonces una diferencia de potencial entre los iones positivos de la solución y el metal cargado negativamente. Y para cada par formado por un metal y un electrólito corresponderán una proporción de disolución p y una diferencia de potencial v características.

Para calcular la tensión eléctrica existente entre un metal y un electrólito, se procede a obtener el trabajo máximo correspondiente a la disolución de un equivalente gramo del metal e igualarlo a E .

Sea P la presión de disolución del metal en cuestión y p la presión osmótica producida por los iones metálicos, el trabajo máximo desarrollado al disolver un mol del metal será $A = pv$

$$y \quad v = \frac{RT}{p}$$

Suponiendo que sean aplicadas las leyes de las soluciones diluidas. Ahora bien, durante la disolución varía la presión osmótica del metal, puesto que desde el valor P correspondiente a la presión de disolución disminuye hasta igualarse a la presión p del electrólito. Como al disminuir la presión en dp el volumen aumenta en dv este trabajo estará dado por la integral: $\int_p^P p dv$

Tomada entre los valores de v correspondientes a P y p .
Por otra parte: $\frac{RT}{p} = v$; $dv = RT d\left(\frac{1}{p}\right) = -RT \left(\frac{dp}{p^2}\right)$

Con la cual el trabajo máximo desarrollado al disolver se un equivalente gramo de un metal valdrá:

$$\int_p^P p dv = - \int_p^P RT \ln \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{P}{p}$$

Según esto: $E = RT \ln \frac{P}{p}$

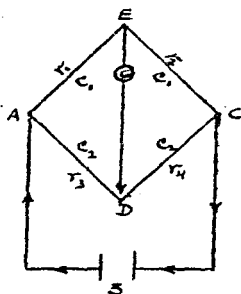
Y reemplazando las presiones de disolución por las concentraciones: $E = RT \ln \frac{C}{c}$

Si en lugar de un metal monovalente se tiene un metal cuya valencia sea n se tendrá: $E = \frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c}$

Se ha indicado anteriormente que los iones son los transportadores de la corriente a través de la solución electrolítica,

por lo tanto al medir la conductividad de una solución problema se puede determinar cuantitativamente la cantidad de uno o de varios de los iones presentes.

Un dispositivo práctico para la determinación de la conductividad de una solución fué ideado por Kohlraush y está basado en el puente de Wheatstone con el cual se mide la resistencia de la solución de donde se puede deducir la conductividad que se da en reciprocos de Ohm.



$e_1 = c_1 r_1$ $e_2 = c_2 r_2$ $e_3 = c_3 r_3$ $e_4 = c_4 r_4$
 pero como AD y AE se unen en A se tiene $e_2 = e_4$
 y finalmente $r_1 c_1 = r_3 c_3$ $r_2 c_2 = r_4 c_4$
 dividiendo una por otra estas igualdades se tiene : $\frac{r_1}{r_2} = \frac{r_3}{r_4}$ ó bien $r_1 r_4 = r_2 r_3$
 de donde se deduce que si se conoce r y la relación de las resistencias r_3 y r_4 podemos calcular r ,

$$r_1 = r_2 \frac{r_3}{r_4}$$

Siempre que el galvanómetro indique que no hay paso de corriente en ningún sentido.

Aplicaciones Analíticas:

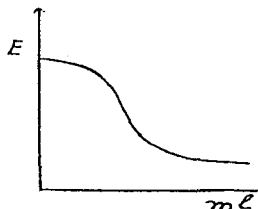
Una de las aplicaciones que de los experimentos y leyes anotados en los parágrafos anteriores podemos tener es la de las detecciones analíticas las cuales podemos dividir en dos grupos:

Potenciométricos

La teoría en que se basa cada uno de estos grupos es diferente. La teoría de las titulaciones potenciométricas es similar a las de las titulaciones volumétricas comunes.

Si en una celda constituida por dos electrodos sumergidos en una solución desconocida se mide durante la titulación de dicha solución las F.E.M., anotando estas como ordenadas en una gráfica y los ml. de solución como abscisas; se encuentra que el punto final de la reacción está dado por una brusca caída de potencial. En este caso uno de los electrodos funciona como indicador y el otro como electrodo de referencia, ambos específicos para la titulación de que se trata.

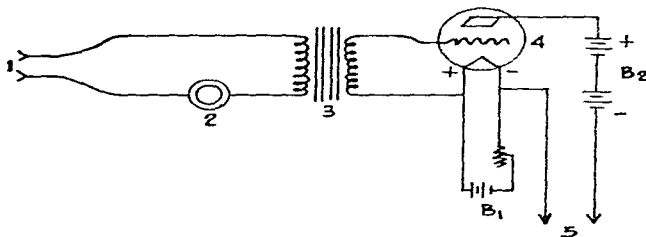
El punto equivalente ó punto final de la reacción se encuentra en forma general cuando: $\frac{F_0 E_0 M_0}{mL}$ da un máximo.



De lo anterior se deduce que el cambio de potencial de un electrodo es una función lineal del cambio del logaritmo de la concentración iónica ó bien del logaritmo de la relación de los iones oxidantes a reductores en el sistema que se va a titular.

El siguiente grupo ó sea el de las titulaciones conductométricas que todos los iones contribuyen a la conductividad de la solución.

Si un electrólito se agrega a una solución de otro, sin que haya un cambio apreciable en el volumen, la conductibilidad crece siempre que no haya reacción entre uno y otro electrólitos. Si hay -



**SISTEMA ACUSTICO PARA LA
DETECCION DEL PUNTO FINAL**

reaccion entre los iones de los electrólitos en cuestión para formar compuestos poco disociados ó poco solubles ó bien hay un proceso de oxidación reducción; la conductibilidad de la solución cambia en alguna de las formas siguientes:

I.- La conductividad decrece

II.- La conductividad permanece constante.

III.- La conductividad aumenta.

La conductividad de la corriente eléctrica por diferentes iones es distinta y se expresa generalmente como la movilidad del ión.

La conductividad equivalente de un electrólito AB es igual a la suma de las movilidades de ambos iones.

$$\Lambda_{AD} = \mu_{A^{++}} + \mu_{B^{-}}$$

La conductividad equivalente Λ es la conductividad en recíprocos de ohms de una solución que contenga un equivalente-gramo de soluto colocado en una celdilla en que los electrodos están a un cm. de distancia, por lo tanto es igual a la conductividad específica dividida por la concentración, esta última expresada en equivalentes por ml.

$$\Lambda_{AB} = \frac{K}{C} 1000$$

K = conductibilidad específica.

c = concentración expresada en equivalentes por litro.

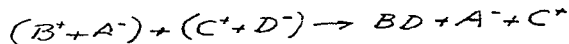
La conductibilidad equivalente es en otras palabras la

conductibilidad específica que tendrá una solución que tenga presente el electrólito en la concentración de un mol por ml.

La conductibilidad o movilidad de los iones varía inversamente proporcional a la concentración de la solución y alcanza un máximo cuando la dilución es infinita. Cuando las soluciones son diluidas siguen la siguiente ley: $\Lambda_c = \lambda_\infty - A\sqrt{c}$

Donde A es una constante para cada electrólito. La movilidad de los iones varía con la temperatura y se puede considerar que aumenta en promedio de 2 a 2.5% por 10°C. Sin embargo para los iones H⁺ el aumento es de 1.5% y para los iones OH⁻ es de 1.8%.

Cuando se tiene un electrólito fuerte AB y se le agrega un reactivo CD, si se supone que el cation B reacciona con el anión D y el producto de la reacción es poco dissociable o insoluble la reacción se puede expresar:



Podemos tener en este caso 3 situaciones diferentes:

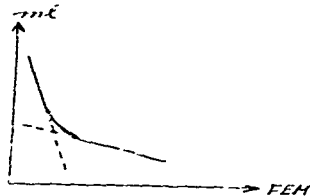
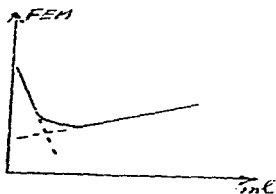
- 1).- La movilidad del ion B (λ_B) es mayor que la de C (λ_C). La conductibilidad de la solución AB disminuye con la adición del reactivo CD. Este caso es generalmente el de titulación de ácidos fuertes con bases fuertes ó viceversa.
- 2).- λ_B y λ_C son iguales. La conductividad permanece invariable con la adición de CD hasta alcanzar el punto equivalente. Es el caso de la mayor parte de las reacciones de precipitación.

3).- La conductividad aumenta desde el principio de la titulación si el producto de la reacción es un electrólito fuerte; es el caso de una titulación de un ácido fuerte con una base débil o al contrario.

En todos los casos la conductividad aumenta después del punto equivalente. En este método el punto final de la reacción se encuentra si se mide la conductividad con un galvanómetro, haciendo una gráfica en la que se anoten los $\mu\text{v.}$ observados y los ml. agregados.

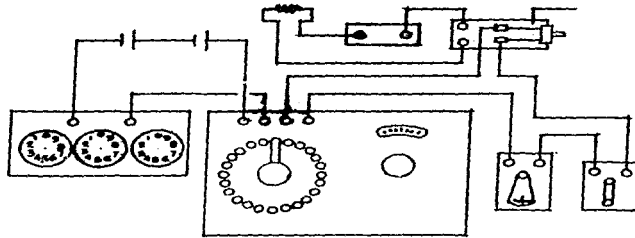
Como regla general la intersección de dos rectas en la gráfica nos marca el punto final. Si se emplea un tubo electrónico el cambio en la posición de las bandas del tubo nos señala el final de la reacción.

En la medida de $\mu\text{v.}$ durante una titulación los valores cercanos al punto equivalente no tienen gran importancia debido a que casi siempre se encuentran alterados y nos dan curvas como las de los ejemplos siguientes:



Aplicación de las titulaciones conductométricas a las reacciones de precipitación y formación de complejos.

I.- Cuando el producto de una reacción es una sustancia poco disociable, insoluble ó bien es un complejo estable; esta --



SISTEMA LEEDS AND NORTHRUP

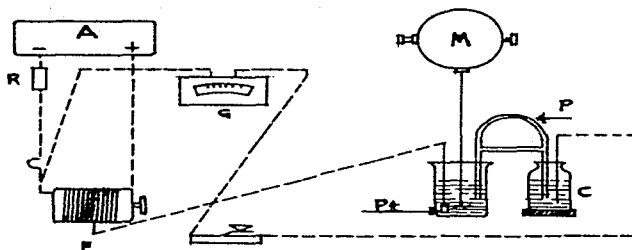
reacción puede servir de base a una titulación conductométrica, su exactitud dependerá principalmente de los siguientes factores:

- 1) Errores de variación de potencial en las determinaciones.
- 2) Solubilidad del precipitado o estabilidad del complejo.
- 3) Velocidad de la reacción.
- 4) Pureza del precipitado.

El mismo error puede afectar las determinaciones en diferentes formas, dependiendo de la finura del ángulo, formado entre la línea de precipitación y la de reactivo, mientras más fino sea el ángulo, más exacta será la determinación. Si el ángulo es muy obtuso un pequeño error en la medida de la conductividad provoca un error muy apreciable en la determinación. Por lo tanto las determinaciones deben hacerse de manera que el ángulo formado sea óptimo, para lo cual ayudan las siguientes reglas:

a) Mientras menor sea la movilidad del ion que reemplaza al reaccionante más seguro será el resultado.

Si por ejemplo una solución de plata se titula con cloruro de Litio la conductividad disminuye durante la titulación y aumenta después del punto equivalente. Pero si se usa el HCl para la titulación la conductividad crece desde el principio de la titulación y el ángulo que se tiene en ese caso es muy obtuso, por eso se recomienda para titular --



**SISTEMA MONOMETALICO BALANCEADO
CON ALAMBRE DE Fe.**

cationes, el Litio y para aniones acetato.

b) El aumento en la movilidad del anion del reactivo que reacciona con el cation a cuantear de una mayor finura en el ángulo Vgs. es más conveniente usar NaCl que nitro prusiato para titular sales de plata.

c) La titulación de una sal poco disociada nos da resultados muy exactos.

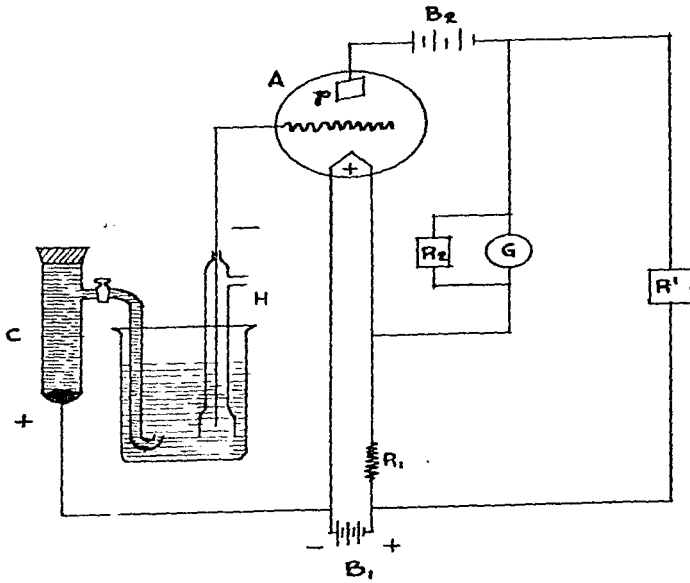
d) La presencia de electrólitos ajenos a la determinación es causa de error.

II.- La solubilidad del precipitado formado es causa de -- que las líneas no se crucen formando ángulo.

III.- La formación de los micro cristales del precipitado no es inmediata y por lo tanto la estabilización de la conductividad no es instantánea. Para activar este fenómeno es conveniente agregar alcohol a veces hasta 30 ó 40 % del volúmen.

IV.- En algunos casos el precipitado se ve alterado por fenómenos de absorción, coprecipitación, oclusión, etc. que se pueden eliminar sólo en parte y en circunstancias muy especiales.

- - - - -



DISPOSITIVO DE GOODE PARA LECTURAS CONTINUAS

C A P I T U L O I I

El presente estudio tiene por objeto establecer comparativamente las ventajas que pudieran tener los métodos de cuanteco electrométricos sobre los de manipulaciones puramente químicas dentro de la industria petrolera.

Con este objeto se escogieron algunas de las determinaciones más comunes tanto para el petróleo como para sus productos.

Determinaciones de Cloruros en el petróleo crudo:

El petróleo al extraerse del subsuelo va acompañado de -- diversos agentes inorgánicos entre los que se encuentran los cloruros de sodio, calcio y magnesio; el primero de estos es el que se encuentra en una proporción mayor.

De acuerdo con su contenido en cloruros los petróleos se conocen como crudos de alto contenido de sal y crudos de bajo contenido de sal. En algunos casos es necesario la instalación de plantas des-salificadoras que tienen como finalidad eliminar o disminuir el porcentaje de sal del petróleo antes de someterlo a los procesos de refinación.

Se desprende de lo anteriormente dicho la importancia del cuanteco de los cloruros en el petróleo crudo para proceder a su correcto tratamiento de des-salificación y para su refinación.

En la actualidad se encuentran en uso diversos procedi---

mientos, basados todos en la extracción de las sales mencionadas del -- petróleo crudo, y su análisis y cuanteo posterior.

El método más usado es el método U.O.P. No. A-22-40, en - sus variedades A.B.C. y D.

Sintetizando este método; consiste en agitar el crudo con benzol, agua y acetona.

El benzol se agrega con el objeto de disminuir su viscosi-
dad y de esa manera facilitar su lavado. La acetona tiene por objeto rom-
per la emulsión de las partículas de salmuera y el agua con el petróleo.

El agua de lavado junto con una porción de acetona se sepa-
ran del resto y en ella se cuantean los cloruros argentométricamente ---
usando como indicador el cromato de potasio.

Este método da resultados aceptables para los fines prácti-
cos, sin embargo presenta algunos inconvenientes, como son: el tiempo --
empleado en la determinación, que es en promedio de 60 minutos.

La reproductibilidad de sus resultados en el mejor de los-
casos se puede considerar de 2% en más o menos.

La operatoria es larga y ofrece algunos factores de error-
que son:

1) No se puede verificar si la extracción de la sal ha si-
do completa ó no.

2) La separación total del agua de lavado aún en las condiciones más favorables es prácticamente imposible ya que siempre queda una porción dispersa en el seno del crudo.

3) Las medidas sucesivas del crudo y las diferentes adiciones de agua son factores de error.

4) El agua de lavado va frecuentemente acompañada de gotas de crudo que dificultan ver el cambio de color del indicador.

5) La presencia de pequeñas gotas de salmuera en el crudo, las cuales son del orden de 10^4 mm de diámetro y que no se incorporan con el agua son un factor más de error.

Junto con el método U.O.P. existen otros que aún cuando difieren de él en algunos detalles, fundamentalmente coinciden y solo eliminan uno u otro de los factores adversos que se asentaron en el bosquejo precedente.

Con el fin de encontrar un método que eliminara las desventajas de los ya conocidos se ensayaron diversos procedimientos en el laboratorio analítico de la refinería "18 de Marzo", y se encontró que daban resultados muy satisfactorios los procedimientos electrométricos que a continuación se describen:

Procedimiento I:

Objeto.- Determinación de Cloruros en petróleos crudos y derivados del mismo.

Aparatos.- Titulómetro Fisher Senior.- Electrodo: Plata, --
Cloruro de plata ó platino, Agitador de vidrio.

Reactivos.- Mezcla 1:1 de Benzol y Alcohol Isopropílico.- So-
lución 0.05 N de AgNO_3 en alcohol Isopropílico.

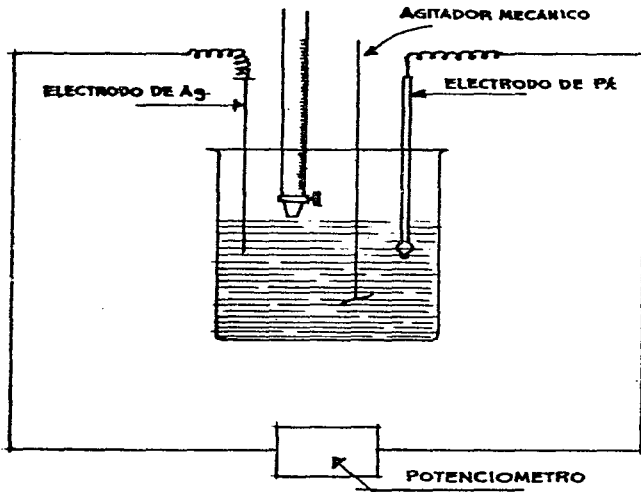
Descripción del proceso.- A 50 ml. del petróleo problema se
le agrega igual volúmen de la mezcla de Benzol-Alcohol Isopropílico --
con el fin de disminuir su viscosidad. Si el petróleo contiene H_2S se
le agregan 0.5 ml. de HNO_3 concentrado y se calienta hasta que no se --
desprendan humos de NO_2 . Se deja enfriar y se le agrega un volúmen --
igual de la mezcla de la mezcla de benzol-alcohol.

La mezcla que deberá tener un pH entre 2.0 y 5.0 se coloca-
en un vaso de 250 ml, se agita en el titulómetro y se procede a cuantear
agregando gota a gota la solución de AgNO_3 0.05 N hasta que el aparato -
registre el punto equivalente de la reacción, bien sea que se registre -
en el tubo electrónico o porque se determine con la relación: $\frac{\Delta mv}{\Delta ml}$

Hay que cuidar que los electrodos y el agitador queden sumer-
gidos en la mezcla y que la agitación sea continua.

Operatoria:

- 1) Conectarse el aparato según el esquema (I)
- 2) Proceda a poner el aparato en condiciones de trabajo.
- 3) Titule hasta la máxima abertura de las bandas del tubo ---
electrónico,
- 4) Para llegar la punte equivalente tómesese la lectura media -



DISPOSITIVO PARA LA TITULACION DE CLORUROS EN PETROLEO CRUDO A.R.A.

Cálculos:

Para 50 ml. de muestra y solución 0.05N de AgNO_3 úsese la siguiente fórmula: $\% \text{Cl}^- = \text{ml AgNO}_3 \times N \times 5.85$

Precauciones:

- 1) Mantenga las conexiones del aparato correctamente.
- 2) Vea que la pila esté en buenas condiciones.
- 3) Después de cada titulación lave los electrodos - - con benzol.
- 4) Antes de cada lectura deje agitar suficientemente la muestra.

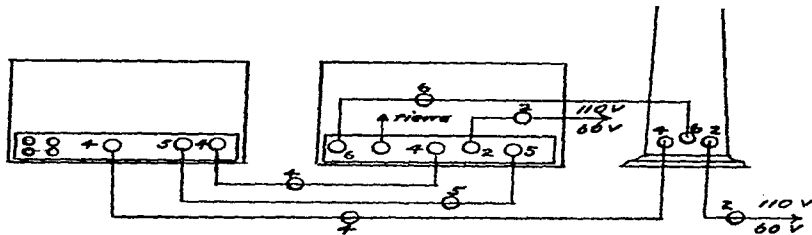
Preparación de las soluciones:

El alcohol Isopropílico comercial se purifica disolviendo 0.5 grs. de AgNO_3 por litro de alcohol y exponiéndolo en una botella clara a la acción de la luz solar durante varias horas.

El alcohol así tratado se decanta y filtra, el exceso de AgNO_3 se precipita con NaCl y se redestila la mezcla a una temperatura de 80.4°C (nivel del mar). Se obtiene una mezcla azeotrópica de 91% de alcohol isopropílico y 9% de agua.

Sobre este alcohol se prepara la solución de AgNO_3 0.05N.

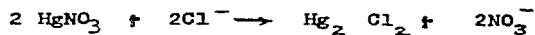
ESQUEMA I



Promedio to- rudo sobre 25 determinaciones	Método Electrométri- co.	Método Atzenpotzel- co.	Método. Poza Rica.
Na Cl encontrado 1ba/1000 bja	25.5	21.8	23.7
Na Cl existente	25.7	25.7	25.7
Tiempo empleado.	25 min.	100 min.	70 min.
Error %	- 0.79	- 15.1	- 7.9

Procedimiento II:

Ha sido ensayado un segundo procedimiento con éxito y con-
siste en titular los Cloruros con nitrato mercurioso, según la siguien-
te reacción:



Aparatos:

Titulómetro Fisher Senior.- Electrodo Mercurio.- Sulfato
mercurioso.- Agitador de vidrio.- Puente electrolítico de Sulfato de
Potasio.

Reactivos:

Nitrato Mercurioso 0.05N en Alcohol Isopropílico.- Benzol -
Q.P.- Alcohol Etilico.

Descripción del proceso:

A una cantidad medida del petróleo crudo agreguense igual volumen de benzol 10 a 15 cc. de alcohol etílico acidule con H_2SO_4 N/1 y caliente hasta desaparición de los humos de SO_2 . Enfríe a la temperatura ambiente y titule con $HgNO_3$ agregando gota a gota la solución hasta llegar al punto final.

Cálculos:

Los resultados en este caso se obtienen de la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Cl}^- = \frac{\text{ml HgNO}_3 \times N \times 3.55}{v \times d}$$

Resultados Prácticos:

Promedio sobre 10 determinaciones.	Método Electrométrico	Método Atzacapotzalco	Método Poze Rica
Na Cl encontrado	25.2	21.8	23.7
Na Cl existente	25.7	25.7	25.7
Tiempo	30 min.	100 min.	70 min.
Error %	- 1.9	- 15.1	- 7.9

Conclusiones:

De los anteriores resultados obtenidos durante la práctica de la presente tesis se concluye que:

Los métodos electrométricos desarrollados en el laboratorio de la refinería "18 de Marzo", presenta ventajas sobre todos los demás métodos en uso, tanto en lo que respecta a rapidez como en lo referente a sensibilidad y exactitud.

C A P I T U L O III

Número de neutralización por titulación electrométrica: A.S.
T.M. D 664-46-T.

Objeto:

Este método abarca las pruebas para la determinación de los -
constituyentes ácidos y básicos de los componentes del petróleo y pro-
ductos lubricantes.

El método divide estos constituyentes en grupos que tengan: -
débil acidez, débil basicidad, fuerte acidez y fuerte basicidad como -
propiedad de ionización, tomando en cuenta que las constantes de ----
ionización de los ácidos y bases fuertes estén cuando menos en relación
de 10^3 veces con los del siguiente grupo. Es aplicable a ácidos o ba-
ses cuyas constantes de disociación en agua sean mayores de 10^9 los --
ácidos y bases de pequeña constante de disociación no interfieren. Las
sales reaccionan como ácidos si su constante de hidrólisis es mayor --
que 10^9 .

El método es aplicable a materiales que son solubles o aproxi-
madamente solubles en mezclas de bencol y alcohol isopropílico.

El método sirve como índice de los cambios relativos que suce-
den en el aceite durante la operación en condiciones oxidantes sin im-
portar el color u otras propiedades del aceite resultante. La titula-
ción se hace bajo condiciones definidas de equilibrio y el método no se
propone para medir una acidez o basicidad absolutas que puedan ser usadas

para predecir transformaciones en el aceite en condiciones de trabajo. No hay una relación general entre la corrosión y el número de acidez o basicidad.

Definiciones y descripción de términos:

a) Número de acidez total.- Es la cantidad de una -- base expresada en mg. de KOH que se necesita para titular todos los constituyentes ácidos presentes en un gr. de muestra.

b) Número de azidez fuerte.- Es la cantidad de una + base expresada en mg. de KOH necesaria para titular todos los constituyentes de acidez fuerte presentes en un gr. de muestra.

c) Número de base total.- Es la cantidad de un ácido expresada en términos del número equivalente de mg. de KOH que se necesita para titular todos los constituyentes básicos presentes en un gr. de muestra.

d) Número de base fuerte.- Es la cantidad de ácido expresada en términos del número de mg. equivalentes de KOH que se necesitan para titular los constituyentes básicos fuertes presentes en un gr.- de muestra.

e) Potencial corregido del electrodo de vidrio.- cG. Es un término que expresa la actividad relativa del ion H en el solvente de benzol alcohol isopropílico de una manera similar a la que el término pH expresa la actividad del ion H en soluciones acuosas. El término cG-se expresa en volts en una escala que va de cero para concentraciones altas de acidez a más de 7 para grandes concentraciones de bases fuertes.-

Relaciona el potencial observado de la celda E y la constante de la celda E_{cG} de un par electrodo vidrio-calomel por medio de la siguiente ecuación:

$$cG = E - E_{cG}$$

Esta relación convertida a escala de pH a temperatura absoluta se da por la siguiente ecuación:

$$cG = 0.000198 T \times \text{Lect en esc. pH}$$

f) Constante de celda: E_{cG} es un término que combina todos -- los efectos de voltaje en la celda, que no varían normalmente con las -- variaciones en la actividad iónica del ion H durante la titulación. La constante E_{cG} debe establecerse para cada par electrodo y debe verificarse a intervalos.

Descripción del Método:

El problema se disuelve en un solvente específico de titulación y la solución resultante se titula a la temperatura ambiente con solución valorada de una base alcohólica o una solución alcohólica de ácido usando como indicador el potencial entre el electrodo indicador de vidrio y el electrodo de referencia de calomel. La titulación se lleva lentamente y en condiciones de equilibrio con el fin de que haya una reacción completa con todos los constituyentes ácidos y básicos presentes y se eleva a la temperatura debida para evitar la hidrólisis de los esteres resultantes y de otros compuestos no reaccionantes. El potencial de la celda se grafica contra los volúmenes de la solución titulante y el punto equivalente aparece generalmente en una inflexión en la curva. Si no se obtiene ninguna inflexión el punto equivalente se escoge arbitraria

mente a un potencial electródico fijo.

El electrodo de vidrio deberá limpiarse frecuentemente o cuando menos una vez por semana sumergiéndolo en ácido crómico.

El electrodo de calomel se lava con agua destilada y la solución electrolítica deberá renovarse constantemente.

El nivel de la solución de KCl deberá ser siempre superior al nivel de la solución por titularse. La parte inferior del electrodo deberá estar sumergida en agua constantemente o cuando menos humedecida. El electrodo no se debe dejar sumergido mucho tiempo en el lido de titulación.

b) Antes y después de usarse el electrodo de vidrio deberá de secarse con un paño fino o con un papel blando y absorbente. Hay que tener cuidado de que el conducto capilar del electrodo no esté obstruido, es conveniente antes de cada titulación dejar sumergido el electrodo en agua unos 2 ó 3 minutos.

c) El sistema de medición junto con los electrodos deberá verificarse cuando se usen electrodos nuevos ó bien periódicamente sumergiendo los electrodos en una mezcla bien agitada de 10 Gr. de solvente y 1/1.5 ml de KOH alcohólica 0.1N si el sistema está en condiciones de usarse, la diferencia de potencial observada será de 0.480 v. ó sean 8 unidades pH.

Ajuste del Aparato:

a) Usando el sistema de unidades cG para ajustar el ---

sistema de medición y los electrodos para que den lecturas comparables para actividades equivalentes del ion H se deberán calibrar a intervalos suficientemente pequeños como para que registren cambios de 0.01 v en los valores de la celda.

Con ese objeto se calcula la constante de celda E_{cG} en volts por medio de la ecuación :

$$E_{cG} = E - 0.236$$

El potencial correcto C_G del electrodo de vidrio en titulaciones subsecuentes hechas a una temperatura $\pm 2C$ de la temperatura de calibración será la diferencia algebraica entre la lectura E y la constante de celda E_{cG}

$$C_G = E - E_{cG}$$

Para la mayoría de los pares electródicos el valor de E_{cG} es aproximadamente de -0.450 volts.

b) Calibración del sistema electródico en unidades pH. En el caso de que el medidor sea calibrado en unidades pH el aparato se ajustará hasta que al sumergir el par electródico en una solución Buffer de 4 y a la temperatura deseada marque este pH y el potencial C_G estará dado por la ecuación:

$$cG = 0.000198T \times \text{Lect pH}$$

Procedimiento para número de ácido total y número de ácido fuerte:

a) En un vaso de precipitados de 250 ml. póngase una cantidad pesada de muestra y 125 ml de solvente de titulación prepare los electrodo

dos como se indicó anteriormente, ponga el vaso en el sitio de titulación y ajuste la posición de los electrodos de manera que estén -- sumergidos hasta la mitad. Ponga en marcha el agitador.

b) Coloque las buretas con KOH alcohólica y procure que la punta quede sumergida en el seno del líquido, lea el potencial inicial de la celda. Agregue una pequeña cantidad del reactivo y espere a -- que se establezca un potencial constante, anote la lectura de V y E. En algunos casos se observará que E permanece constante para diferen -- tes V, titule hasta que el cambio de potencial sea menor de 0.005 v -- 5 0.1 pH por 0.1 ml y que el potencial corregido de la celda sea --- 0.65 V ó 11 unidades pH.

Procedimiento para número de base total y número de base fuer -- te:

Se usa el mismo dispositivo y se procede en igual forma que en -- el caso anterior solo que el líquido titulante es en este caso HCl -- en solución alcohólica.

Cálculos:

Hágase la curva de volúmenes contra lecturas y marque cualquier inflexión que haya después del valor $cG = 0.6 \text{ V}$ y cualquier inflexión en la región de $cG = 0.236 \pm 0.05 \text{ V}$

Si no hay inflexión marque los puntos:

$cG = 0.650 \text{ v}$ $cG = 0.236 \text{ v}$

Número de ácido total en mg KOH/Gr.

$$\frac{(A-B) \times N \times 56.1}{W}$$

Número de ácido fuerte en mg/Gr.

$$\frac{(C-D) \times N \times 56.1}{W}$$

Siendo

A = mL. de KOH usados en la titulación hasta el punto final --
oncontrado sobre 0.60 v.

B = Volúmen correspondiente a A para una titulación testigo.

F = Normalidad de la solución de KOH

W = Gr. de muestra.

C = mL solución KOH usados para el punto final entre 0.236 f -
0.05 v.

D = Volúmen correspondiente a C en la titulación en blanco.---

Las mismas fórmulas se pueden usar en la titulación de los nú-
meros de base.

Resultados prácticos:

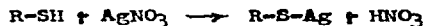
Promedio sobre ~ 10 determinacio- nes.	Método Electrométrico.-	Método de Normas.-
No. ácido total	0.040	0.037
No. ácido fuerte	0.019	- -
No. Base total	- -	- -
No. Base fuerte	- -	- -

C A P I T U L O I V

Determinaciones potenciométricas de azufre mercaptánico: Tres son los principales métodos para la determinación de azufre mercaptánico en los derivados del petróleo. El método del nitrato de plata, el del sulfato de cobre y el electrométrico.

La base de los dos primeros es la siguiente:

En el método U.O.P. N H 44-41 ó sea el del nitrato de plata se recurre a la formación del mercapturo de plata altamente insoluble ya que su producto de solubilidad se encuentra en el orden de 1×10^{-16} .



Y por lo tanto al conocerse la cantidad de AgNO_3 que reaccione se puede determinar la cantidad de mercaptanos de la muestra. El método que se sigue en este caso es el de titulación indirecta y se procede como sigue:

Se colocan en un matraz 100 ml. de la muestra y se le agregan 20 ó más ml. de AgNO_3 0.05 N se agita por 5 minutos para facilitar y completar la reacción. Se añaden 2 ml. de alumbre amónico férrico como indicador y se retitula con sulfo cianuro de amonio 0.05N hasta obtener una coloración rojo-oscuro. Es conveniente agregar 5 ml. de alcohol etílico para romper la emulsión entre el precipitado grueso y el resto de la solución, ya que este precipitado de mercapturo tiene la tendencia a ocluir iones plata lo cual influiría en los resultados.

Los cálculos se hacen en la siguiente forma:

$$\% \text{ Smerc.} = \frac{(\text{ml AgNO}_3 \times N) - (\text{ml NH}_4\text{SCN} \times N) \cdot 0.032 \times 100}{V \times D}$$

En caso de que la muestra contenga sulfuros ó H₂S, estos deberán eliminarse ya que de otra manera gastarían plata en la formación del sulfuro correspondiente. Para lavar la gasolina de los sulfuros presentes se usa CdSO₄ ó bien el cloruro que no reacciona con el azufre mercaptánico.

Este método es bastante exacto pero presenta algunas objeciones:

- 1) Solo es aplicable a pequeñas concentraciones de R-SH
- 2) Las emulsiones que se forman en algunos casos son difíciles de romper y dificultan la titulación.
- 3) El punto final es difícil de precisar y generalmente varía de un operador a otro.
- 4) La titulación indirecta puede ser factor de error si las dos soluciones usadas no se encuentran perfectamente bien tituladas.

Método del Sulfato de cobre Amoniacoal:

Se base en la formación del mercapturo de cobre que al igual que el de plata es bastante insoluble.

El método consiste en lo siguiente: Se pipitean en un embudo de separación de 100 ml de 25 a 50 ml de la muestra y se van agregando con una bureta ml por ml una solución de sulfato de cobre amoniacal preparada de tal manera que un ml equivalga a un mg. de Smerc. Se agita después de cada adición y se drena la porción amarillenta de la parte inferior, que está formada por el mercapturo de cobre. La reacción se da por terminada cuando en la parte inferior se separa una capa de color azul claro y transparente. El cálculo se hará en la siguiente forma:

$$\% \text{ Smerc.} = \frac{\text{ml NH}_4 \text{ CuSO}_4 \times F \times 2}{v \times D}$$

Si se han tomado 50 ml de muestras:

La exactitud del método se basa en la exactitud con que se titule la solución de cobre cuya preparación es la siguiente:

Se disuelven aproximadamente 20 gr. de sulfato de cobre en una pequeña cantidad de agua, calentada si es necesario. Se enfría la solución y se la añaden lentamente 50 ml de NaOH al 10% hasta formar una masa gelatinosa. Si la solución se oscurece se rechaza y empieza de nuevo. Una vez clara la solución, se añade amoníaco hasta que tome un color azul oscuro y transparente. Se filtrará a través de algodón cualquier precipitado que se forme. La solución diafana se diluirá para su valorización. **NOTA:**- La solución hay que filtrarla diluida pues el cobre amoniacal disuelve la celulosa.

Titulación de la solución:

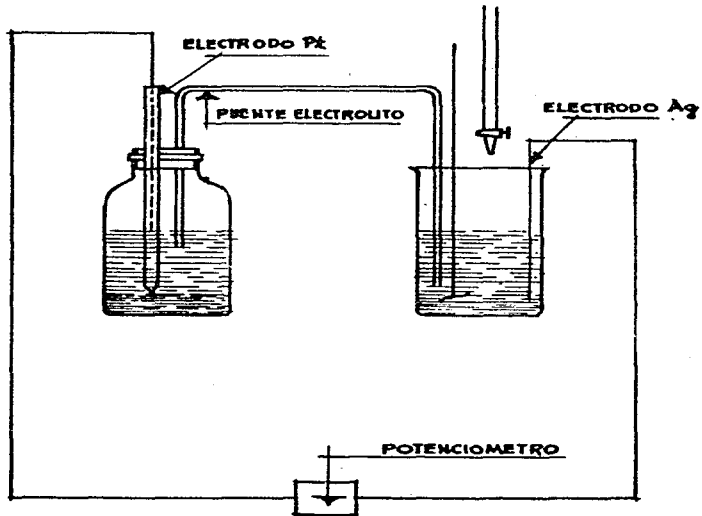
Se evaporan 100 ml. de la solución de cobre casi a sequedad para eliminar el amoniaco, se enfría y diluye hasta 100 ml. con agua destilada luego se acidula con HNO_3 diluido.

Se neutraliza con NaOH al 10% y se vuelve a acidular con ácido acético. Se añaden 10 ml. de yoduro de Potasio al 25% a la solución -- fría y se titula con tiosulfato de sodio 0.1 N hasta que casi desaparece el color amarillo, se añade entonces solución de almidón y se sigue titulando hasta que desaparezca el color azul. Anótese este punto. --- Los 100 ml de la solución de cobre requieren aproximadamente 15.7 ml de tiosulfato de sodio 0.1 N.

La exactitud de este método es inferior a la del anterior siendo aplicable solo como método rápido de control ya que aún operando en condiciones óptimas los factores de error son numerosos, siendo los --- principales los siguientes:

- 1) La separación del mercapturo de cobre y el drenado del mismo.
- 2) La preparación correcta de la solución de cobre.
- 3) La inestabilidad relativa de la misma solución.
- 4) La interferencia que presentan los sulfuros y el sulfhidrico que deben ser eliminados como en el método anterior con CdSO_4 .

DISPOSITIVO PARA LA DETERMINACION DE MERCAPTANOS EN GASOLINAS



Del bosquejo precedente acerca de los procedimientos comunes para determinar R-SH y de la descripción detallada del método electrométrico-que se hará en los siguientes párrafos se podrá apreciar las ventajas de este último.

El método electrométrico puede aplicarse a la determinación simultánea o aislada de R-SH, H₂S y S elemental.

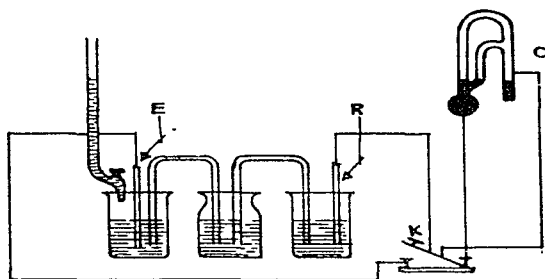
La titulación se hace con una solución valorada de AgNO₃ en ---- Alcohol Isopropílico y el punto final se precisa con el tubo electrónico del aparato.

En esta determinación no interfieren la presencia de oxidantes -- reductores, fenoles, ácidos nafténicos, ácidos grasos etc., comunmente - presentes en los derivados del petróleo. Tampoco es afectada por la presencia de sustancias coloridas ya que el registro del punto final se hace electrométricamente.

Aparatos y Procedimiento.-

Un dispositivo recomendable para la titulación potenciométrica de mercaptanos se ve en la figura 6.

El dispositivo consiste en una media pila B sensible a los cam- bios de concentración de los iones plata y una media pila R usada como- electrodo de referencia. La semi-pila de plata consiste en un alambre- de plata el cual se introduce en un vaso en el cual está la muestra y - 50 ml de acetato de sodio 0.1 N en Alcohol isopropílico. La semi-pila-



SISTEMA PINKHOF

de mercurio y el puente se llenan de la misma solución de acetato de sodio.

El electrodo de plata es un alambre pulido y perfectamente -- limpio de 2 mm. de diámetro. El electrodo de mercurio es un depósito de mercurio de 3 a 4 cm. de diámetro.

El puente electrolítico no debe ser muy largo, pues si así -- fuera aumentaría la resistencia de la pila.

Por conveniencia de la manipulación los extremos abiertos del puente se obturan con papelfiltro.

La pila está representada por: Ag^-

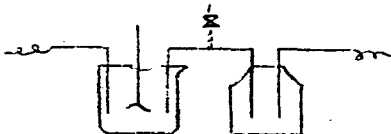
Acetato de sodio 0.1N en alcohol isopropílico	Acetato de sodio 0.1N en alcohol isopropílico
---	---

 Hg^+

La F.E.M. de la pila cuando está preparada correctamente es -- constante e igual a -0.070 V.

El signo negativo significa que el alambre de plata es el electrodo negativo. Cuando se carece de un electrodo de plata Standard se puede usar la semi-pila de mercurio para calibrar otro electrodo que -- se use en vez de el de plata.

Debido a la gran resistencia de la pila se requiere un arreglo potenciométrico adecuado. Figuras 6 y 7.



Se coloca la muestra en un -- vaso de precipitados en donde se introduce el electrodo de plata y se le agregan 50 mm. de acetato de so-

dio. El volúmen de la muestra puede variar según su solubilidad en alcohol y su contenido en mercaptanos. El total de la muestra debe ser tal que consuman de 10 a 15 ml. de la solución 0.01N de AgNO_3 . Si la muestra contiene mercaptanos el potencial del electrodo de plata sube de -0.07 v a 0.38 v. Variaciones más amplias se deben a impurezas del alambre de plata. Para evitar esto se recomienda limpiar el electrodo con solución de cianuro de potasio y lavarlo después con agua destilada.

La solución titulada de AgNO_3 0.01N en alcohol isopropílico se adiciona mediante una bureta graduada en 0.05 ml en pequeñas cantidades al vaso de titulación y se registran los valores de la F.E.M. Una gota vuelve repentinamente negativo el valor del potencial del electrodo de plata marcándonos el final de la reacción.

Selección del punto final:

Si se construyen curvas de titulación con los datos observados se ve que son simétricas como era de suponerse desde el momento que la reacción tiene 2 iones monovalentes.

El punto final se toma entonces en el punto de inflexión de la curva en el centro de la sección más alta. Si los resultados no están graficados los valores de $\frac{\Delta mV}{\Delta ml}$ se calculan y el punto final se toma donde el valor sea máximo. Una curva típica de titulación se ve en la figura 31.

Este método es aprovechable para determinar simultáneamente --

Smerc. Azufre y ácidos sulfhídrico.

Procedimiento I:

Si la cantidad de Smerc, es suficientemente grande para que su determinación no se afecte con la adsorción que provoca el Ag_2S , precipitado:

a) La suma de todos los componentes se determina en una sola operación.

La muestra se pone en un vaso y se le agrega la solución de acetato de sodio y se titula con AgNO_3 .

La curva de titulación muestra dos inflexiones una para la suma de $\text{H}_2\text{S} \uparrow \text{S}$ y otra más abajo para S mercaptánico. La cantidad de AgNO_3 usada en la titulación hasta el primer punto de la cantidad de H_2S (1 equiv. $\text{AgNO}_3 = 1$ equiv. H_2S) y azufre (1 equiv. $\text{AgNO}_3 = 1$ átomo gr. de S). La cantidad total de AgNO_3 hasta la segunda inflexión da la suma de $\text{H}_2\text{S} \uparrow \text{R-SH}$.

b) El H_2S libre se elimina de la muestra lavando con solución ácido de CdSO_4 y la muestra ya lavada se coloca en la celda que contiene Sulfato de Sodio 0.1N. El azufre reacciona inmediatamente con el mercaptano para formar H_2S y la curva vuelve a presentar 2 inflexiones; la primera nos sirve para cuantear el azufre presente, y la cantidad total hasta la segunda nos da la cantidad de S mercaptánico entonces tenemos:

$$a_1 = x + y$$

$$a_2 = a_1 + z$$

$$b_1 = y$$

$$b_2 = z$$

a_1 = Número de equiv. usados de AgNO_3 hasta 1ª inflexión.

a_2 = Número de equiv. usados de AgNO_3 hasta 2ª inflexión.

b_1 = Número de equiv. usados de AgNO_3 hasta 1ª inflexión, b.

b_2 = Número de equiv. usados de AgNO_3 hasta 2ª inflexión, b.

x = Número de equiv. usados de H_2S .

y = Número de átomos Gr. de S.

z = Número de equiv. de S. merc.

Procedimiento II:

Si la cantidad de mercaptano es pequeña comparada con la suma de $\text{H}_2\text{S} + \text{S}$ se opera en la siguiente forma:

a) La muestra libre de H_2S se agrega a la celda que contiene acetato de sodio 0.1N y una solución de la siguiente composición:

0.018 M acetato de Sodio

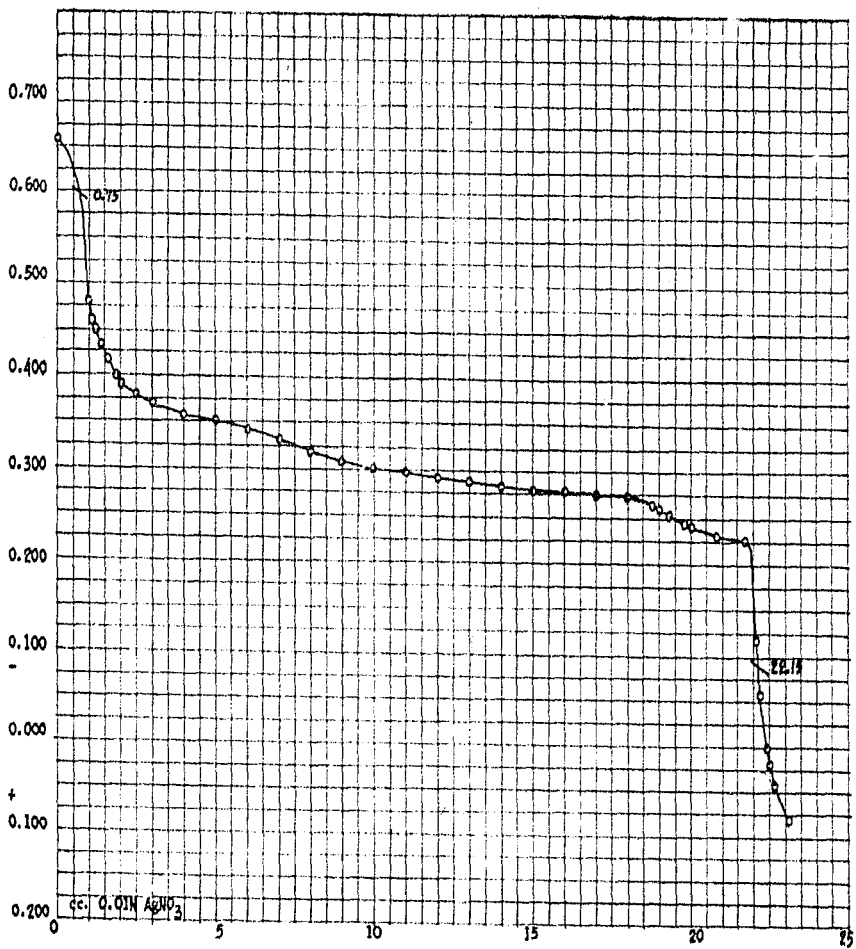
0.082 M ácido acético

} en etanol

Que se prepara mezclando:

18 ml. de acetato de sodio 0.1 M.

82 ml. de ácido acético



En esta solución el sulfuro no reacciona con el mercaptano y es inerte el electrodo de plata. El mercaptano puede titularse entonces directamente.

b) Una cantidad conocida de butil-mercaptano se agrega a la solución (neutralizada a la fenolftaleína). El S reacciona con el mercaptano en cuanto la solución se hace alcalina.

El S. se cuantea entonces hasta la primera inflexión.

c) El H_2S se determina en una muestra no lavada y en solución -- alcalina como H_2S + S de donde se puede calcular H_2S .

Resultados prácticos:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
% S min encontrado	0.01	0.02	0.04	0.09	0.19	0.4	0.001	0.0019	0.004	0.004	0.51	0.5
% S min existente	0.01	0.02	0.04	0.1	0.2	0.4	0.001	0.002	0.004	0.004	0.5	0.5
Error %	-	-	-	0.01	0.01	-	-	0.001	-	-	0.01	-
% S = encontrado	0.1	0.1	0.19	0.2	0.5	0.7	0.7	0.9	0.99	1.1	1.1	1.5
% S = existente	0.09	0.1	0.2	0.2	0.5	0.7	0.7	0.9	1.0	1.2	1.2	1.5
Error %	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-	0.01	0.1	0.1	-

Peroxidos en Gasolinas:

Quando las gasolinas se almacenan sufren diferentes alteraciones en sus propiedades. Es preciso entonces determinar la susceptibilidad de una gasolina al envejecimiento.

Un índice de este envejecimiento es el llamado "Número de Peroxi-
do" que es una medida del grado de oxidación sufrido por una gasolina.

El método más usado es el U.O.P. H-3-40 que es el siguiente:

Procedimiento:

Pipetea 10 ml de la gasolina problema en un Erlenmayer de tapon-
esmerilado agregue 50 ml de la solución de sulfocianuro de fierro, agi-
te vigorosamente cinco minutos y titule inmediatamente con $TiCl_3$. El -
cambio de color de rojo a blanco lechoso indica el final de la reacción.

Cálculos:

El número de ml. de $TiCl_3$ convertidos a 0.01N multiplicando por -
el factor obtenido en la titulación con $FeCl_3$.

Precauciones:

La normalidad del $TiCl_3$ debe verificarse cuando menos una vez por
semana. Las titulaciones deben ser lo más rápidas posibles, pues si no-
se alterarían los resultados.

Preparación de soluciones:

Solución de $TiCl_3$

14800 ml de H_2O destilada

100 ml de Solución de $TiCl_3$ al 20%

100 ml de HCl conc.

Hierva 100 ml de $TiCl_3$ al 20% y agregue 100 ml de HCl. Pónganse en un recipiente con el agua ya indicada, agítese hasta lograr una buena mezcla y expulse el aire con H_2 . La solución debe mantenerse bajo hidrógeno y en frasco pintado de negro para evitar posibles acciones foto-químicas.

La solución así preparada es aproximadamente 0.01N se determina su normalidad titulando con una solución de $FeCl_3$ preparada como sigue:

5.596 gr. de alambre de Fe 99.8 %
85 ml de HCl conc.
2.1 gr. de $KClO_3$

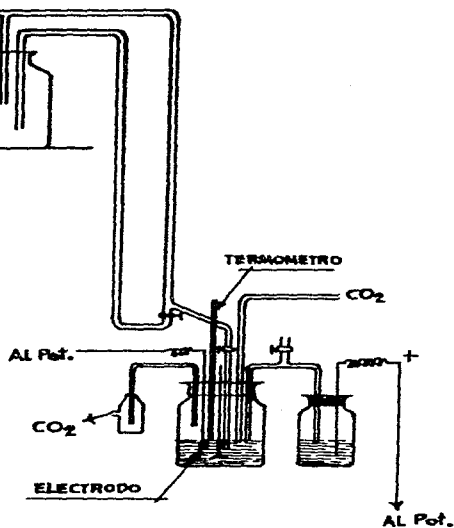
Agreguese el Fe al HCl y caliente ligeramente hasta que el alambre se disuelva.

Agreguese el $KClO_3$ oxidando el Fe a Fe . Hierva 15 minutos para eliminar el exceso de HCl, enfríe y ajuste a 1 litro con H_2O esta solución es 0.1N.

Titulación de la solución de $TiCl_3$:

Titule 25 ml de solución de $FeCl_3$ 0.01N usando como indicador - 4 gotas de sulfocianuro de potasio, con la solución de $TiCl_3$ hasta que cambie el color de rojo a blanco (hágase en atmósfera de CO_2). El factor para convertir los ml de $TiCl_3$ usados en titular los peróxidos en gasolinas a ml exactamente 0.01N es:

$$\frac{25 \text{ ml } FeCl_3}{x \text{ ml } TiCl_3}$$



DISPOSITIVO PARA TITULACION ELECTROMETRICA DE PEROXIDOS EN GASOLINAS A.R.A.

Solución de Sulfocianuro de fierro:

75 gr. de sulfato de fierro.

75 gr. de sulfocianuro de amonio.

7500 ml de H₂O destilada.

7500 ml de acetona Q.P.

75 ml de H₂SO₄ de 98%.

15 gr. alambre de Fe.

Mezcle el FeSO₄ + NH₄SCN + H₂O y + Acetona ponga dentro del frasco el alambre de hierro y agregue, cuidadosamente el H₂SO₄. -- Agitese vigorosamente algunos minutos, burbujee H₂ en la solución para expulsar el aire y conservar la solución bajo presión de hidrógeno. El metodo usado y desarrollado en la refinería "18 de Marzo" es el siguiente:

Procedimiento:

Colóquense 10 cc. de la gasolina en el vaso de reacción y hágase pasar una corriente de CO₂ hasta expulsar todo el aire. (Para aumentar el volumen de gasolina pueden arrojarse 50 a 100 ml de una gasolina de destilación primaria recientemente obtenida). Una vez expulsado todo el aire, continúese la corriente de CO₂, hágase funcionar el agitador y agréguese la solución de TiCl₃ de la bureta (Figura-9), hasta llegar al punto equivalente el cual se determina según el tipo de potenciómetro que se use, ya sea por una gráfica o bien por las indicaciones del tubo electrónico. El número de cc. empujados da-

directamente el número de peróxido, el cual se corrige por la tabla de Joule.

La preparación de la solución de TiCl_3 es similar a la del método U.O.P. ya descrito.

Las precauciones serán por lo tanto las mismas en ambos métodos. La diferencia fundamental estriba por lo tanto en que la titulación es directa y el registro del punto final es por medio de la F.E.M. de la pila formada y que se explica con la figura:

RESULTADOS PRACTICOS

	Método Electroóptico.			Método U. O. P.		
No Peróxido	1.5	1.0	1.0	1.3	1.3	1.3
Error relativo	0.2	- 0.3	-0.3	-	-	-
Tiempo de almacenamiento.-	6 meses	1 meses	2 meses	6 meses	1 meses	2 meses
Sensibilidad %	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

AMPARO ROLESER AGRICOLA.

JULIO 26 DE 1949

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

POTENTIOMETRIC TITRATIONS..... Kolthoff and Furman.
Second Edition 1931.- John Wiley and Sons.

PETROLEUM REFINERY ENGINEERING..... Nelson.
Mc Graw Hill Co.- 1941

AND CULTILNE OF PHISICAL CHEMISTRY..... Getman and Daniels.
John Wiley and Sons.- 1943

U.O.P.- 1940

A.S.T.M.- 1948

INDUSTRIAL ELECTROCHEMISTRY..... Mantel.
Mc Graw Hill Co.- 1940

TRATADO DE FISICA..... Schowolson.
Feliu y Susanna (Editores)

ELECTRO QUIMICA..... Dr. H. Dannel.
Editorial Labor. S.A.- 1928