

Estudio de los Métodos Analíticos para el control del Hidroxido de Sodio que se emplea en el tratamiento de la Gasolina producida en la Refinería "18 de Marzo"



QUÍMICA

Tesis que presenta la señorita
LYDIA MEDINA MORA Y MARTIN DEL CAMPO
para recibir el título de Químico

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUÍMICAS
U. N. A. M. 1 9 5 0

2011



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.

Agradezco a Petroleos Mexicanos y al personal técnico de la Refinería "18 de Marzo" particularmente a los Ings. Manuel Pérez Amador, Mario Gutiérrez C., Ruffo Pérez Pliego y Othón Canales, su desinteresada colaboración en la realización de este trabajo.

I N D I C E.

	Pág.
CAPITULO I. Generalidades	1
CAPITULO II. Tratamiento de Gasolinas.....	21
" por Adsorción.....	23
" con Acido Sulfúrico.....	24
" Perco.....	25
" Doctor.....	27
" Unisol.....	28
" con Hidróxido de Sodio	29
Diagrama de la planta	30
Regeneración del Hidróxido de Sodio.....	37
CAPITULO III. Discusión de los métodos analíticos para el control del Hidróxido de Sodio.....	41
I.- Método de la Phillips Petroleum Co.	42
II.- Modificación del método anterior	46
III.- Método Colorimétrico	58
IV.- Método Potenciométrico U.O.P. # H-209-43..	58
V.- Control del Azufre total	62
Oxidación de los compuestos de Azufre a Sulfatos	62
Cuanteo de los sulfatos.....	68
VI.- Método del Ing. Mario Gutiérrez Contreras.	73
CONCLUSIONES.....	77
BIBLIOGRAFIA.	

CAPITULO I.
GENERALIDADES.

Atendiendo a su estructura química, el petróleo crudo (que no ha recibido ningún tratamiento o refinación), se clasifica en los tres grupos siguientes:

- 1.- Base Parafínica: Consiste principalmente en compuestos de cadena abierta.
- 2.- Base Nafténica: Con un gran porcentaje de compuestos cíclicos, principalmente naftenos.
- 3.- Base Mixta: Contiene cantidades suficientemente grandes de ambos compuestos, parafínicos y -- nafténicos.

La transformación del petróleo crudo a productos comerciales se realiza en una serie de operaciones físicas y químicas, que han recibido el nombre global de refinación, y que tienen por objeto el aprovechamiento máximo del petróleo desde el punto de vista industrial. Una vez sometido a tratamiento se le puede considerar dividido en "Fracciones refinadas" y -- "residuo"; tomando en cuenta la naturaleza química dominante en el residuo se establece la siguiente división: 1.- Base Parafínica: Cuyo residuo es un aceite lubricante parafínico.- 2.- Base Asfáltica: Con asfalto como residuo.

El petróleo crudo está formado por cientos de compuestos químicos, desde Metano hasta Asfaltenos (desde gases hasta sólidos. "Asfalto": mezcla natural o mecánica de sólidos o bitúmenes viscosos con materia mineral inerte).- La mayoría de los constituyentes del petróleo son hidrocarburos (83 a 87% de C, 11 a 14% de H), contiene además pequeñas cantidades de nitrógeno (0 a 2.5%), Azufre (0 a 4%), y Oxígeno (0 a 3.5%).

Los hidrocarburos pueden dividirse en dos grandes grupos:

1.- Compuestos alifáticos o de cadena abierta:

a.- Serie parafínica: C_nH_{2n+2} Esta serie de hidrocarburos comprende la fracción más grande que de cualquier otra clase de individuos en la mayoría de los petróleos.

b.- Serie olefínica: C_nH_{2n} . Esta serie se presenta en raras ocasiones y sólo en pequeñas proporciones. El proceso de desintegración las produce en gran cantidades, son muy estimadas debido a su excelente reactividad química y propiedades antidetonantes.

c.- Serie diolefínica: C_nH_{2-2} La cantidad de diolefinas encontradas en el petróleo crudo es excesivamente pequeña; a veces no se contienen en cantidades suficientes para ser identificadas.

2.- Compuestos Cíclicos o de cadena cerrada:

a.- Serie nafténica o cicloparafínica C_nH_{2n} . Esta serie tiene el mismo tipo de fórmula que la serie olefínica, pero se diferencia de ella en que sus miembros

bro son completamente saturados. El ciclo - hexano C_6H_{12} , que es miembro de esta serie, es el compuesto que en abundancia ocupa el segundo lugar en la mayoría de los crudos.

b.- Serie aromática o C_nH_{2n-6} bencénica.

En la mayoría de los petróleos solamente se encuentran pequeñas cantidades de estos compuestos, que son producidos por reacciones químicas y que son apreciados por tener como las olefinas, cualidades antidetonantes. Los petróleos de Borneo y Sumatra los contienen en gran porcentaje.

El petróleo ha sido desde hace mucho tiempo dividido en cortes estables por fraccionamiento en las operaciones de refinación, ésta es una separación por zonas de temperatura de ebullición. Basándose en el mismo principio, la separación natural tiene lugar cuando el petróleo es extraído del subsuelo, dando lugar al primer fraccionamiento en gas natural y petróleo crudo.

La refinación de los crudos se divide en dos partes: - la primera comprende los métodos y el proceso de destilación y desintegración y la segunda etapa consiste en el tratamiento y purificación de las materias primas a fin de manufacturar productos comerciales que llenen los requisitos establecidos por la competencia.

Las fracciones producidas en la "Destilación primaria" pueden clasificarse de un modo general como sigue:
Casolina natural (casing-head) y gas natural.

Destilados ligeros:

Gasolina de motores.
Nafta (solvente).
Kerosina.
Aceite combustible ligero.

Destilados intermedios:

Aceite combustible pesado.
Aceite diesel.

Destilados pesados:

Aceite mineral pesado (medicinal).
Aceite de flotación pesado.
Parafina.
Aceite lubricante.

Residuo:

Aceite lubricante.
Aceite combustible.
Petrolatum.
Grasa.
Aceite de caminos.
Asfalto.
Coque.

El Gas Natural se presenta en los depósitos porosos con petróleo o sin él; aunque ha sido conocido por siglos no -- fué sino hasta aproximadamente 1800, cuando fué descubierto en los Estados Unidos, que se convirtió en una de las más grandes industrias. Durante mucho tiempo, varios de los principales -- campos productores de gas fueron desperdiciados por ignorar el valor de este producto que el progreso ha puesto de manifiesto, contiene desde el Metano hasta el Pentano, bióxido de carbono, - Nitrógeno y a veces Helio; en algunas ocasiones ácido sulfhídrico y compuestos orgánicos de Azufre, pero es escaso en hidrocarburos no saturados.

Los productos más importantes obtenidos del Gas Natural son: gasolina natural, gas licuado, negro de humo, Helio, - Hidrógeno, monóxido de carbono y bióxido de carbono sólido. El gas natural "húmedo", (que es el que contiene 0.4 o más litros de gasolina por metro cúbico), es una materia prima muy importante en la elaboración de algunas substancias químicas como: -

ácido acético, etileno, acetona, aldehído fórmico, metanol y al coholes de alto peso molecular.

Casolina Natural: La gasolina extraída del gas natural es diferente de la obtenida por destilación del petróleo -- -- crudo, llamada también directa o de destilación primaria. La gasolina recobrada del gas natural es extramadamente volátil, -- por lo que mezclada en determinadas proporciones se obtienen -- combustibles de rápido encendido, muy usados en clima frío.

Cuando el petróleo crudo es expulsado del pozo por la presión del gas natural, algunos de sus componentes más ligeros son arrastrados por el gas; en este caso, la composición y características de la gasolina natural recobrada, son determinadas por las características del petróleo.

El primer proceso comercial para recobrar la gasolina natural fué el de "Compresión-enfriamiento"; después por medio de torres de absorción con Carbón activado, pero ahora la gasolina natural es "absorbida" en un gasoil de bajo punto de ebullición del que es después eliminada por calentamiento. Algunas -- de las plantas más recientes combinan la compresión con la absorción. La gasolina recobrada es "estabilizada" o fraccionada a presión, para eliminarle los componentes ligeros de alta presión de vapor que forman del 10 al 30% de la gasolina cruda.

Las plantas de gasolina natural están produciendo ahora cantidades apreciables de isobutano e isopentano puros, para alquilación con olefinas ligeras como etileno, propileno, o butileno en la preparación de gasolina de aviación. Similarmente -- para estabilizadores de gasolina natural, el propano y el butano son eficaces. El propano es transformado a propileno (propeno) y alquilado para gasolinas de alto índice de octano o esteri

ficado a sulfato ácido de isopropilo e hidrolizado de alcohol - isopropílico que es deshidrogenado a acetona. El butano por -- deshidrogenación pasa a butadieno para la fabricación de hule - sintético o a butano para alquilación.

Productos de Refinación:

Debido al incremento en el consumo de gasolina experimentado en 1912 y a que la obtenida por destilación primaria no era suficiente para cubrir las demandas, se comenzó a usar el método de desintegración térmica (pirólisis), llamado de cracking, por el cual los hidrocarburos de moléculas grandes son divididos en varios más pequeños y adecuados para la preparación de gasolina. El proceso de desintegración, con catalizador o sin él, es aún el más importante de los cambios químicos que se llevan a cabo en la Industria del Petróleo; sin embargo, en los últimos años y para obtener mejor gasolina, alcohol, acetona, o materias primas para la fabricación del hule, se han aplicado otros procesos químicos como: alquilación, isomerización, polimerización, hidrogenación, ciclización, deshidrogenación y esterificación.

La gasolina que es el más importante de los productos del petróleo, está constituida por hidrocarburos líquidos a la temperatura ambiente, incluyendo gases que se encuentran disueltos, con punto de ebullición menor de 225°C: alifáticos desde el butano hasta el dodecano; olefínicos, aromáticos y nafténicos en mezclas artificialmente logradas en el laboratorio, con el fin de llenar completamente las demandas y necesidades de la industria moderaa.

La gasolina como producto comercial debe satisfacer ciertos requisitos que garanticen su efectividad en el trabajo,

ajustándose a determinadas normas o especificaciones aprobadas por la Dirección de Normas de la Secretaría de la Economía Nacional.

Las pruebas a que se sujetan los diferentes productos del petroleo para el control de su refinación y para su clasificación comercial, deben efectuarse siempre en las mismas condiciones para que los resultados sean comparables y llenar los siguientes requisitos:

- 1.- Reproducibles con facilidad.
- 2.- Sencillas en su ejecución.
- 3.- Que sus resultados puedan relacionarse con las verdaderas propiedades de los productos, respecto a su aplicación; en este caso, que exista una relación entre las pruebas y el comportamiento de la gasolina en la práctica.

Destilación.

El 10% destila a	70°C	Máximo
50	130	"
90	155	Mínimo
Temperatura final de ebullición	205	Máximo
Porciento del residuo	2	"
Porciento de pérdida	2	"
Reacción del residuo		Neutra
Porciento de Azufre	0.25	Máximo.
Prueba Doctor		Pasa
Corrosión en lámina de Cobre		"
Goma preformada	10 mg/100 CC	Máximo
Periodo de inducción	180 min	Mínimo
presión de vapor	0.63 Kg/cm ² . 9 lb/pulg ²	Máximo
Indice de Octano	57	Mínimo
Color		Rosa
Tetraetilo de Plomo	0.793 cc/lt	Máximo

Observaciones:

1.- Los colores dados con anilinas, son de acuerdo -- con muestras tipo.

2.- Las temperaturas de ebullición son reportadas sin corrección por altura, exceptuándose cuando se trate de productos elaborados a diferente altura del lugar donde se analizan.

Nuestro combustible, "Mexolina" consiste en:

- 30% Gasolina Dubbs (desintegración).
0.00060% de inhibidor # 5, patente de la U.O.P.
0.00012% de deactivador (Dupont)
- 65% Gasolina Perco (Destilación primaria).
- 5% Butano Normal.

2.9. cm³. Tetraetilo de plomo (T.E.L.) por galón.

La calidad de una gasolina la dá su eficacia en --- transformar su calor de combustión en energía. El "Cooperative Fuel Reserache Comitee", integrado por compañías petroleras y - automovilísticas, puso de manifiesto la necesidad de apreciar - esta eficiencia y propuso diferentes métodos para controlarla, - tomando como puntos de referencia el iso-octano (2,2,4, trimetil pentano) y el Heptano normal como índice superior e inferior -- respectivamente, de su escala de eficiencia para combustibles - de motores de combustión interna.

La primera prueba propuesta consistía en cargar el -- producto problema en un automóvil "tipo", caminarlo lentamente, acelerando hasta el momento en que el golpeo del motor fuera -- máximo; tomando en cuenta la velocidad en este punto, se prepara- raban entonces combustibles de referencia tales, que produjeran, uno un golpeo mayor y otro uno menor, a igual velocidad. La -- prueba que actualmente se sigue, consiste en probar el combusti- ble problema en un motor de un solo cilindro, en el cual se pug de variar la relación de comprensión, hasta encontrar el golpeo máximo y entonces probar con dos combustibles de referencia hag ta encontrar uno que de un golpeo mayor y otro que lo de menor.

En esta máquina de prueba se tiene control de la temperatura, ignición, velocidad, expresada en r.p.m., etc., y el - registro del golpeo es eléctrico.

Es conveniente hacer notar que el método anterior, designado por el C.h.C. como "F-1" no dá un índice exacto de la eficiencia de un combustible, así como tampoco el método "F-2" del mismo comité siendo más exacto juzgar por la "diferencia de índice de octano", entre uno y otro método.

El "Modified Uniontown Method" de la Ethyl Corporation, consiste en probar la gasolina en un coche cuyo sistema de ignición es ajustable desde el tablero; en este caso, se anotan los grados que hay que adelantar o atrasar la ignición hasta hacer desaparecer el golpeo. El "índice de Octano" se en cuenta por medio de una curva de grados contra % de Isoctano a una velocidad dada.

El "Modified Borderline Method", consiste en probar la gasolina a diferentes velocidades, operando en la siguiente forma: en un coche en el que se ajusta la chispa desde el tablero se pone la ignición 2 a 6 o adelantada, se camina a 500 a 600 r.p.m. y con toda la gasolina abierta se acelera, se anota la velocidad a la que desaparece el golpeo y se grafica en un sistema de coordenadas formado con los grados de adelanto de la chispa y las velocidades de desaparición del golpeo. Se repite la operación adelantando de dos en dos grados la ignición, obteniéndose así una gráfica que muestra el linero ("borderline") que opera la zona de buen funcionamiento de la de golpeo correspondiente a la gasolina problema.

La tendencia de un combustible a golpear o cualidad detonante se cree que es debida a la autoignición de la carga comprimida. El índice de octano, es el porcentaje de iso-octano que en una mezcla con heptano normal produce las mismas características detontantes que la gasolina problema.

Para simlinuir la tendencia a detonar de los hidrocarburos parafínicos es necesario:

- 1.- Acortar la cadena principal.
- 2.- Introducir grupos con cadenas laterlaes como grupos metílicos.
- 3.- Centralizar la molécula, agregando grupos metílicos alrededor del centro de la cadena principal.

Para los hidrocarburos olefínicos:

- 1.- Los mismos tres factores que para los hidrocarburos parafínicos.
- 2.- Mover la doble ligadura hacia el centro de la cadena.

Y para los nafténicos:

- 1.- Disminuir el tamaño del anillo.
- 2.- Acortar la longitud de la mayor cadena lateral no ramificada.
- 3.- Distribuir los átomos de carbono de las cadenas laterlles en muchas cadenas pequeñas, mejor que en una cadena larga.
- 4.- Centralizar las cadenas laterales.

La gasolina de desintegración por lo general tiene mayor índice de octano, o sea que sus propiedades antidetonantes son mejores que las de la gasolina de destilación primaria, --- pues ésta no contiene hidrocarburos olefínicos; la de desintegración que se obtiene en la fase de vapor, es decir, a temperaturas más altas, tiene aún mejores propiedades que la que se -- produce en la fase líquida y además contienen menor cantidad de Azufre, lo que implica mejor calidad en el combustible, pues el Azufre, además de sus características detonantes que reducen el

índice de octano, baja la susceptibilidad al Tetraetilo de Plomo $Pb(C_2H_5)_4$ (t.E.L.) que como el Carbonilo de hierro, es usado en la de gasolina por sus propiedades antidetonantes. La cantidad varía de 0.20 a 0.8 cm^3 de T.E.L./gal., según las características del combustible.

La influencia del T.E.L. no es proporcional a la cantidad agregada, sino depende de muchos factores, tales como: la presencia de pentano normal, la existencia de dobles ligaduras en las moléculas, el contenido de Azufre, etc.; siendo la susceptibilidad de aquel en una gasolina objeto de estudios especiales. La cantidad máxima de T.E.L. admitida tanto por la Secretaría de la Economía Nacional como por la Ethyl Corporation es 4 cm^3 /gal. 1.03 cm^3 /lt. para la gasolina de automóvil y de 4.6 cm^3 /gal para las de aviación.

El control de las propiedades físicas de una gasolina nos dá un índice valioso para poder juzgar su calidad:

De los datos que se obtienen en la destilación "Engler", se puede saber si la gasolina dará al motor un arranque y aceleración fácil o no, y si rendirá el kilometraje calculado por litro de combustible, por tener suficientes constituyentes volátiles, pero no demasiados, que tiendan a causar pérdidas -- por evaporación y ser un peligro para su manejo y almacenamiento.

La destilación se hace por el método D 86 - 46 de la A.S.T.M. (American Society for Testing Materials). Cuando la primera gota de destilado cae del condensador, la lectura termométrica indica la temperatura Inicial de Ebullición. Los siguientes puntos están dados por la temperatura observada cada 10 cm^3 . de destilado. El punto final o "Temperatura final de -

Ebullición", es la máxima temperatura registrada que generalmente alcanza cuando se seca el fondo del matraz de destilación. La diferencia entre 100 y el volumen destilado más el volumen del residuo, recibe el nombre de "Pérdida por Destilación".

La Presión de Vapor es otra prueba importante debido a que si el combustible se gasifica en el carburador, los vapores ejercerán una presión en el tubo de alimentación que viene del tanque, impidiendo de esta manera que fluya normalmente, produciéndose el fenómeno conocido con el nombre de "Vapor lock". De la tensión de vapor depende también la pérdida del combustible por evaporación durante el almacenamiento. Las gasolinas comerciales deben tener una presión de vapor entre 0.42 y 0.63 Kg/cm². (Método de Reid. A.S.T.M. designación: D 323 - 49). La lectura directa debe ser corregida por la presión de vapor del agua y aire presentes en la cámara de aire de la bomba, la presión barométrica y la temperatura a la cual fué tomada la muestra de gasolina.

Este vapor tiene relación con la pendiente de la curva de destilación correspondiente al 10%.

El Peso Especifico es un índice aproximado para saber si la operación de refinación estuvo bien hecha o no; pues un valor mayor de 0.796 corresponde a la zona aceptada para la Kerosina. Sobre todo tiene importancia en lo que se refiere a -- transporte y fletes, principalmente en la gasolina de aviación, y es la relación entre el peso de un volumen dado de gasolina a 15.56°C (60°F) con el peso de un volumen igual de agua destilada a la misma temperatura.

Se determina por el método A.S.T.M. D 287 - 39, por medio de un hidrómetro: su valor puede darse en escala A.P.I. -

(American Petroleum Inst.) o métrica, según se usen grados F o C respectivamente.

El Color de una gasolina de destilación primaria tiene relativa importancia, pues indica, hasta cierto punto, su calidad o grado de refinación así como su tendencia a producir gomas; sin embargo, tratándose de gasolina de desintegración no es una indicación segura de su aplicación como combustible. Se ha generalizado el uso de colorantes con objeto de cubrir el color amarillento que en ocasiones aparece durante el almacenamiento y así evitar la desconfianza del consumidor, pues si se desea refinar hasta obtener una gasolina completamente blanca, se tiene el inconveniente de que se perderían muchos productos volátiles valiosos, y subiría inutilmente el costo de producción. El color artificial, generalmente producido con anilinas, es muy útil para distinguir un producto de otro con diferentes especificaciones. Se determina comparando el color de una columna de gasolina con el de unos discos coloridos mediante el Colorímetro de Saybolt. A.S.T.M. D 156 - 49.

Del estudio de la composición química de una gasolina puede deducirse, en una forma bastante exacta y que complementa los datos obtenidos en las determinaciones anteriores, la calidad de dicho combustible; así, podemos decir que los hidrocarburos saturados isómeros darán una gasolina de superior índice de octano que la que contenga hidrocarburos normales. La presencia de olefinas trae a pesar de su buen índice de octano, problemas tales como la poca susceptibilidad al "T.E.L." y la formación de productos gomosos que aparecen al "envejecerse" la gasolina y que son perjudiciales porque pueden provocar la obstrucción de los conductos por depósitos de dichos productos.



La gasolina de desintegración es la que tiene mayor tendencia a la formación de gomas, pues el primer caso está determinado por la oxidación de las olefinas o peróxidos que tienen alto poder detonante. Se ha llegado a la conclusión de que los compuestos alifáticos, diolefinas cíclicas y las mono y diolefinas ligadas a un núcleo bencénico, por tener poca estabilidad, producen gomas durante el almacenamiento de la gasolina; así, el contenido de gomas potenciales de un combustible, pierde su importancia cuando se usa sin permanecer mucho tiempo en almacenamiento, pues las gomas potenciales que en ella se encuentran se manifiestan durante este tiempo.

Para evitar la oxidación y prevenir la formación de gomas, más que para eliminarlas químicamente, se usan sustancias como la hidroquinona benzil-p-aminofenol, cresoles, anilina, nafteno, catecol o su sustituyente el alfa-naftol, etc., que reciben el nombre de inhibidores y que se mezclan a la gasolina en proporción de 0.1%. Para evitar que baje el índice de octano, se agrega también dimetil anilina y urea. Por consiguiente es posible producir una gasolina desintegrada suficientemente estable, sin necesidad de recurrir a métodos drásticos de refinación.

Según el método D 381 - 49 de la A.S.T.M., el contenido de goma es la cantidad de residuo no volátil presente en la muestra de gasolina y puede ser determinado por la evaporación a sequedad de una cantidad conocida en cápsula de vidrio (la de cobre da resultados altos), mantenida en un baño a 160°C, bajo una corriente de aire precalentado. El período de inducción -- representa el tiempo en minutos necesario para la formación de gomas en una gasolina puesta en una bomba especial, sumergida -

en un baño a temperatura constante, a la que se inyecta aire a presión; e indica el período de tiempo aproximado en que se formarán.

Ni la gasolina ni sus productos de combustión deben tener un olor desagradable ni materiales no combustibles como el agua y sedimentos o materias que después de la combustión dejan un residuo que se acumule en el motor, como tampoco un porcentaje considerable de constituyentes pesados.

Aceptando la teoría orgánica de la génesis del petróleo, el contenido de Azufre, sobre todo de los constituyentes resinosos y asfálticos presentes en el crudo, tienen su origen en la reacción de los hidrocarburos con sulfatos presentes en la arcilla, arena y agua asociadas a ellos; se oxidaron aquellos y los sulfatos se redujeron a sulfuros, que a su vez reaccionaron con los hidrocarburos para dar varios compuestos orgánicos del Azufre. Es de interés observar que el agua de mar encerrada con las plantas y animales de los cuales el petróleo fué formado, contenía cloruros y sulfatos, en cambio el agua de los campos petroleros que en ella tuvieron su origen, es rica en cloruros pero no tiene sulfatos.

El Azufre se presenta en el petróleo en todas sus formas, desde elemento y compuestos inorgánicos como el ácido sulfhídrico, hasta las más complicadas estructuras heterocíclicas y muy posiblemente compuestos policíclicos; se les clasifica en dos grupos según su carácter ácido o neutro; el primer grupo comprende el sulfhídrico, mercaptanos y tiofenoles. El segundo grupo lo comprende los tioéteres, disulfuros, y tiofenos, que son de poca importancia a menos que se encuentren en tal proporción que se necesaria su eliminación para disminuir el conteni-

do total de Azufre. El Azufre elemental y los polisulfuros son generalmente producidos de las reacciones secundarias que se verifican durante la destilación y provienen de la oxidación del sulfhídrico que se encuentra en el crudo, especialmente en presencia de humedad.

Los disulfuros con normalmente componentes de los destilados ligeros y pueden ser el resultado de la oxidación de -- los mercaptanos por el aire, verificándose esta reacción muy -- lentamente a baja temperatura, mientras que a alta temperatura tiene lugar rápidamente. A esto se debe que la gasolina cruda que ha sido almacenada durante mucho tiempo se vuelva dulce, es decir, pierda su contenido de mercaptanos.

Los productos de refinación pueden contener además polisulfuros, ácidos sulfónicos o sus correspondientes sales y ésteres del ácido sulfúrico, que no se encuentran en el producto original y que se forman como resultado del proceso de tratamiento seguido.

La separación y determinación de los compuestos de -- Azufre es un problema muy difícil, particularmente para los destilados de alta temperatura, estando limitado a los de la gasolina y nafta.

La presencia del Azufre en la gasolina es indeseable por afectar su estabilidad a la luz y al calor, impartirle mal olor, bajar la susceptibilidad al "T.E.L." y sobre todo por la -- corrosión de algunos de sus compuestos: El Azufre libre es muy activo respecto al Cobre y sus aleaciones formando sulfuros; el sulfhídrico no solamente se oxida con facilidad a Azufre, sino que es corrosivo por sí mismo y ataca al Zinc al Cobre y al Hierro, y en orden decreciente de corrosión se hallan los mercapta

nos, bisulfuros y polisulfuros. Los otros compuestos de Azufre que no son nocivos por sí mismos, lo son potencialmente por que el bióxido de Azufre formado en la combustión, si se escapa por los anillos del pistón del motor y se disuelve en el aceite lubricante, puede volverse corrosivo con la humedad presente y atacar las superficies lubricadas por él. Este efecto es despreciable cuando el lubricante es conservado caliente, porque el calor expulsa a la humedad, y al bióxido de Azufre, o de Carbono y óxidos de Nitrógeno que son inevitablemente productos de combustión y que en presencia de agua pueden causar daño a los cilindros y otras partes del motor, particularmente en clima frío y cuando el motor funciona intermitentemente. El Azufre combinado en el lubricante no es un factor de corrosividad excepto la porción quemada con el cilindro.

La prueba de corrosión se lleva a cabo según el método D 130 - 49 T de la A.S.T.M. sumergiendo una lámina de Cobre perfectamente pulida, en una cantidad conocida de gasolina y calentando a una determinada temperatura ($t^{\circ}\text{C}$) y durante un tiempo característico (3 horas) para la muestra.

Una vez terminada la operación, la lámina de Cobre es sacada, lavada y comparada con otra sin tratar, si muestra manchas oscuras la gasolina es corrosiva y se reporta como "no pasa".

Aparte de sus propiedades nocivas en la gasolina, el ácido sulfhídrico debe ser eliminado por su toxicidad.

Los Mercaptanos mismos, no son corrosivos a menos que esté también presente Azufre elemental aún en pequeñas trazas - (0.01g/lit.), sin embargo son completamente indeseables por el mal olor que importen al combustible, sobre todo los de bajo pe

so molecular (a semejanza de las aminas) mientras que los superiores son prácticamente inodoros. Son considerablemente menos ácidos que el sulfhídrico y su acidez, como su mal olor, disminuye con el peso molecular y depende de la posición de Azufre en la cadena, siendo los secundarios más ácidos que los primarios.

Como se dijo, los compuestos de azufre no solamente reducen el índice de octano, sino que disminuyen la susceptibilidad del combustible al Plomo, que en forma de tetraetilo, se le agrega por sus características antidetonantes. Se han presentado diversas explicaciones de este efecto, creyéndose que los compuestos de Azufre actúan como catalizadores que aceleran la combustión de los hidrocarburos porque son más inestables -- que la mayor parte de ellos y por consiguiente, al encontrarse bajo compresión y a alta temperatura se consumen más rápidamente y producen detonación. El grado de reducción del índice de octano depende del compuesto de que se trate, principalmente -- los polisulfuros y trisulfuros, en cambio el Azufre elemental no tiene poder detonante.

Debido a la variedad de los compuestos de Azufre en la gasolina, ha sido un verdadero problema establecer especificaciones correctas para el contenido máximo, pues dependiendo de la forma en que se encuentre, puede afectar o no su calidad; sin embargo, el Federal Specifications Board de EE. UU., estableció en 1917 el límite de S. en 0.15%, sin dar importancia al tipo de compuestos y efecto que producen; entonces fué aceptado y tan firmemente que su antigüedad aparece como excusa a su existencia. El Dr. C.J. Francis, editor técnico del Oil & Gas

Journal, sostiene que el límite fué elegido arbitrariamente --- pues los datos técnicos aportados no fueron base adecuada y que ninguna de las muestras examinadas en esa época contenía mayor cantidad de Azufre. Los expertos en combustión establecen que no hay razón fundamental por la cual un motor de automvil sea más susceptible a los combustibles de alto contenido de Azufre, (evitando la condensación de agua), que un motor Diesel para el que con un margen de seguridad se aprobó la especificación de - 0.5 a 2.0%.

De hecho, muchas gasolinas con 0.4% de Azufre total o más han sido vendidas, sin haberse reportado un solo caso de co rrosión en automviles en clima cálido y aún en flima frío, en carros propiamente protegidos para evitar la condensación de -- agua.

En el tiempo en que el límite de Azufre fué primera-- mente establecido, el tratamiento ácido era casi universalmente usado para prevenir la formación de gomas en la gasolina; ahora, métodos más baratos y la aplicación de inhibidores han sustituf do al ácido, que solamente es usado en algunas refinerías para alcanzar arbitrarias limitaciones del contenido de Azufre.

Morrel y Egloff en 1927, señalaron que sólo una peque ña proporción del petróleo del Oeste de los EE.UU. particular-- mente el de Texas y California podría ser refinado económicamen te hasta el límite de 0.1% de Azufre y otros solamente con pér-- didas prohibitivas. Estimaron que costaría más de ----- \$50,000.000.00 por año, reducir la comparativamente limitada -- cantidad de gasolina producida entonces a 0.1% de S. Con el ay mento de producción por el proceso de desintegración (la gaso--

lina de desintegración contiene mayor cantidad de azufre que la de destilación primaria) y la utilización de crudos de alto contenido de azufre, el costo sería enormemente más grande ahora, sin contar con el alza de la mano de obra y el equipo, las grandes cantidades de reactivos químicos y de gasolina que se desperdiciarían y que sería imposible usar las producidas por muchos grudos.

Por supuesto que es indispensable eliminar de las gasolinas los compuestos que afectan su estabilidad, que son corrosivos o mololientes, pero es la eliminación de otros tipos de compuestos, que en realidad no son dañosos, la que es difícil y costosa en la refinación. Casi todos los combustibles son refinados hasta que el contenido total de azufre en el producto final es reducido a un porcentaje dado, bajo el cual, el costo de tratamiento no justifica el mejoramiento obtenido en calidad.

El método para la determinación del azufre total es el D 90 - 40 A.S.T.M. que consiste en la combustión lenta de la gasolina contenida en una lámpara cuyos productos son absorbidos en una solución de H_2O_2 que los oxida hasta H_2SO_4 ; el valor del S se obtiene por una simple titulación del H_2SO_4 , multiplicándolo por el factor:

$$\frac{S}{H_2SO_4}$$

CAPITULO II.

TRATAMIENTO DE GASOLINAS.

Los productos resultantes de la destilación del petróleo crudo necesitan en algunos casos ser sometidos a un nuevo proceso de refinación, que depende de sus propiedades y características físicas y químicas así como de la aplicación que se les vaya a dar, hasta transformarlos en productos comerciales - cuyas propiedades no sean perjudiciales en ningún sentido. Los principales objetivos que se persiguen en esta segunda refinación son:

- 1.- Mejorar el olor y el color.
- 2.- Eliminar o transformar los compuestos nocivos del Azufre.
- 3.- Reducir o prevenir la formación de gomas.

La primera operación de refinación de productos de petróleo consiste en una destilación fraccionada del aceite crudo, un proceso que implica más o menos descomposición térmica y cambio; como se ha dicho, los productos inmediatos resultantes de la destilación son generalmente tan impuros que necesitan tratamiento posterior, antes de salir al mercado. Esta purificación se hace por medio de agentes físicos y químicos, dependiendo de la clase de crudo que se trate y del producto que se desee obtener.

ner. Casi todos los problemas de refinación se deben al Azufre elemental, al ácido sulfhídrico y a los mercaptanos; estos últimos forman compuestos insolubles con algunos metales pesados como el Plomo, el Cobre, y el Hierro, propiedad que sirve de fundamento a varios de los métodos ideados para el tratamiento de los productos que los contiene.

Solamente los procesos de refinación que requieren -- reactivos baratos, que son fáciles de adaptar a diferentes clases de productos y que no requieren un control muy estrecho son aplicables; los productos de desecho deben tener el menor valor posible y ser fáciles de eliminar, pues aunque actualmente hay muchos métodos económicos para la regeneración e industrialización de los reactivos gastados, si pueden ser evitados es mejor.

En la refinación se eliminan los hidrocarburos más inestables, los materiales resinosos y asfálticos, algunos de los compuestos de oxígeno, azufre y nitrógeno, y en algunos casos, desgraciadamente, cuando el tratamiento ha sido drástico, ciertas clases de hidrocarburos valiosos por sus propiedades como combustibles.

El costo de eliminación de los mercaptanos es justificado por el ahorro en el tetraetilo de Plomo, etc., pero puede mezclarse un combustible de alto contenido de Azufre, con uno de bajo contenido, con objeto de llenar las especificaciones.

Debido a la importancia de la reducción del Azufre en combustibles de motor, se han hecho muchísimas investigaciones con el fin de eliminarlo, Dependiendo del tipo de operaciones seguidas en un tratamiento, se le clasifica como físico o químico; los principales son los siguientes:

- Procedimiento físico: 1.- Adsorción.
- Procedimiento químico: 1.- Acido Sulfúrico.
2.- Perco.
3.- Doctor.
4.- Unisol.
5.- Sosa.

Físico:

1.- Método de Adsorción: Las sustancias adsorventes han sido - muy usadas para eliminar suspensiones, coloides e impurezas en los productos del petróleo y para neutralizar los productos tratados con ácido, sin la aplicación de sustancias alcalinas o lavados con agua. Los adsorbentes dan mayor estabilidad química y resistencia a la oxidación, reducen la acidez y mejoran las propiedades de los productos, pero el alto costo de refinación por este medio no ha favorecido su difusión.

Existen tres métodos específicos para aplicar los adsorbentes; por filtración, haciendo pasar el producto al estado líquido por una columna con material adsorbente en forma granular. Por contacto, mezclando el aceite líquido con el adsorbente finamente dividido y separándolos después por filtración, haciendo pasar el producto al estado líquido por una columna con material adsorbente en forma granular. En la fase de vapor, pasando vapores del producto a través de una columna con material adsorbente en forma granular.

Algunos adsorbentes tienen afinidad por ciertos compuestos de azufre presentes en el petróleo, propiedad que los hace sumamente valiosos para la refinación. Los principales adsorbentes son: Bauxita (óxido de aluminio), cloruro de aluminio, tierra de fuller, gel de sílice, sílica-alúmina (catalizador de desintegración que ha dado muy buen resultado como desulfurante,

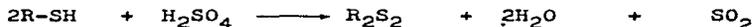
al transformar la mayoría de los compuestos de azufre en ácido sulfhídrico. Muchísimos otros compuestos han sido ensayados - también:

Químicos:

1.- Tratamiento con Acido Sulfúrico:

Generalmente se usa el ácido sulfúrico en concentraciones de 90 - 96% y a no más de 21°C (70°F), pero tiene el inconveniente de reaccionar con los hidrocarburos no saturados y aromáticos y no tener acción sobre el ácido sulfhídrico. Si el tratamiento se efectúa a bajas temperaturas: -9 a -12°C, (15 a 10°F) su acción, según Sager, se convierte en selectiva de los compuestos de Azufre si se controla el tiempo de contacto, pues su velocidad de reacción con los hidrocarburos decrece considerablemente al bajar la temperatura. El tiempo de reacción del ácido sulfúrico con los compuestos de Azufre es muy corto, (de 4 a 10 seg) en temperatura ambiente; después de este tiempo se establece un equilibrio entre la fase sulfúrica y la fase gasolina, por lo que un tratamiento posterior no da ningún efecto - apreciable. En cambio, la reacción con los hidrocarburos no saturados es mucho más lenta (30 a 120 segundos a la temperatura ambiente).

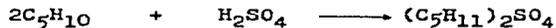
En presencia de un exceso de reactivo los mercaptanos se oxidan a disulfuros, de acuerdo con la siguiente reacción:



Los otros compuestos de azufre de bajo y mediano peso molecular presentes en el petróleo: sulfuros, disulfuros y tiofenos, no reaccionan con el ácido sulfúrico concentrado y en --

frio, pero por ser disueltos en él, pueden regenerarse por dilución del ácido sulfúrico o del sludge con agua.

Como resultado de un tratamiento no controlado de la gasolina de desintegración, se obtienen ésteres del ácido sulfúrico hasta cierto punto indeseables, por ejemplo la reacción -- con olefinas.



Por consiguiente la reacción con el ácido sulfúrico - tiene una acción selectiva de los compuestos de azufre, siempre que se realice a baja temperatura y con poco tiempo de contacto entre el ácido y el producto.

El anhídrido sulfuroso, sulfatos alcalinos y ácidos - sulfónicos producidos por reacción del ácido y el aceite pueden ser eliminados por medio de una solución acuosa de Hidróxido de Sodio al formar sus correspondientes sales de sodio.

2.- Tratamiento Perco:

La simplicidad de diseño y operación de este procedimiento, produce máximos resultados en economía y eficacia para convertir los compuestos sulfurados que existen en los destilados de petróleo a formas menos inconvenientes. El reactivo consiste en una solución de sales de cobre (Sulfato de Cobre + Cloruro de Sodio + Agua \longrightarrow Cloruro Cúrpico) en proporciones - apropiadas para darle actividad y duración máximas, absorbida - en tierra de batán o arcilla.

La gasolina sulfurosa que se va a poner en contacto - con el reactivo "Perco", debe estar libre de cualquier sustancia que pueda destruir o deteriorar la actividad del reactivo.

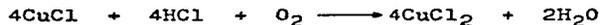
Debido a esto, el ácido sulfhídrico, la sosa cáustica y el agua deben separarse de la gasolina en un endulzamiento preliminar. El ácido sulfhídrico y la sosa cáustica precipitan las sales de cobre como compuestos insolubles e inactivos, mientras que el agua arrastrada por la gasolina hace difícil mantener el contenido de humedad del reattivo dentro de los límites apropiados. Si la gasolina tiene suficiente azufre libre para hacerla corrosiva, el contenido de éste debe reducirse antes del endulzamiento, puesto que la operación no incluye la separación de este elemento.

A la gasolina preparada se le debe añadir un volumen suficiente de aire, de modo que haya bastante en solución para provocar la regeneración del reactivo cúprico simultáneamente con la reacción del endulzamiento. El volumen de aire que se debe añadir dependerá directamente del porcentaje de azufre mercaptánico en la gasolina cruda.

Las reacciones químicas del proceso de endulzamiento son:



La reacción de regeneración:



De la inspección de estas reacciones se desprende que

bajo condiciones apropiadas de operación no se consume nada excepto aire y que el único subproducto en la reacción de endulzamiento es agua.

3.- Tratamiento Doctor:

Probablemente es uno de los métodos más antiguos y extendidos; consiste en agitar el combustible con solución alcalina de Plumbito de Sodio, obtenido al disolver Litargirio (PbO) - en sosa según la siguiente reacción:



dando el mercapturo de plomo correspondiente, que con una pequeña cantidad de Azufre produce sulfuro de plomo y disulfuros orgánicos, que propiamente no son dañosos.



Existe un sinnúmero de reacciones intermedias que pueden ser evitadas, hasta cierto punto, agregando la cantidad adecuada de Azufre. El sulfuro de plomo se elimina como precipitado, en cambio el disulfuro es soluble, por lo que el contenido total de Azufre será mucho más alto que el señalado en las especificaciones, aunque por no ser corrosivo es aceptado el producto como refinado.

Este Método requiere un tratamiento preliminar con - NaOH, principalmente para eliminar el H₂S libre, CO₂, fenoles y ácidos orgánicos. Los fenolatos (sales de Sodio de ácidos --

orgánicos) favorecen la emulsificación de la solución Doctor y son un factor de error en la determinación de la efectividad -- del tratamiento previo con NaOH, pues aunque no disuelven Pb, -- consumen ácido en la titulación con la Fenolftaleína por lo que pueden ser considerados como sosa libre.

4.- Tratamiento Unisol:

Estt proceso elimina esencialmente todos los mercaptanos de la gasolina cruda, extrayéndolos con una solución de hidróxido de sodio concentrada y la apropiada cantidad de metanol. Las soluciones alcohólicas de los metales Na y K reaccionan con los mercaptanos y el Azufre elemental de la gasolina, casi en -- la misma forma que sus hidróxidos; el alcoholato de aluminio -- puede ser usado por eliminar los compuestos de azufre pero no -- se emplea debido a su complicada preparación y manejo.

Los mercaptanos de alto punto de ebullición no son fácilmente eliminados por un lavado cáustico, aproximadamente el 50% o menos; en cambio, agregando sustancias que aumenten la solubilidad de los mercaptanos en la sosa, es posible eliminar de 80 a 85%. El proceso Unisol utiliza el Alcohol metálico.

Es interesante la observación de que la gasolina a la que se le han extraído los mercaptanos posee mejor olor que -- aquella en la que solamente se han transformado a disulfuros, -- por lo que nos vemos obligados a creer que los disulfuros no -- son tan inodoros como se asienta comunmente.

El Azufre remanente después de la extracción de los mercaptanos se encuentra principalmente en compuestos cíclicos que son muy difíciles de eliminar y como solamente tienen una -- ligera influencia en la acción del Tetraetilo de Plomo, una de-

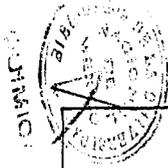
sulfuración mayor no es recomendable. Al extraer los mercaptanos, el metano elimina también los compuestos fenólicos y como resultado habrá una reducción en la capacidad de oxidación de la gasolina, haciéndola más estable.

El reactivo puede ser regenerado por arrastre con vapor de agua y fraccionado; por lo que puede ser usado indefinidamente para la extracción de mercaptanos que Stayner ha demostrado se transforman instantáneamente en disulfuros en presencia de Azufre elemental y metanol con sosa. La pérdida por regeneración es de 0.2%.

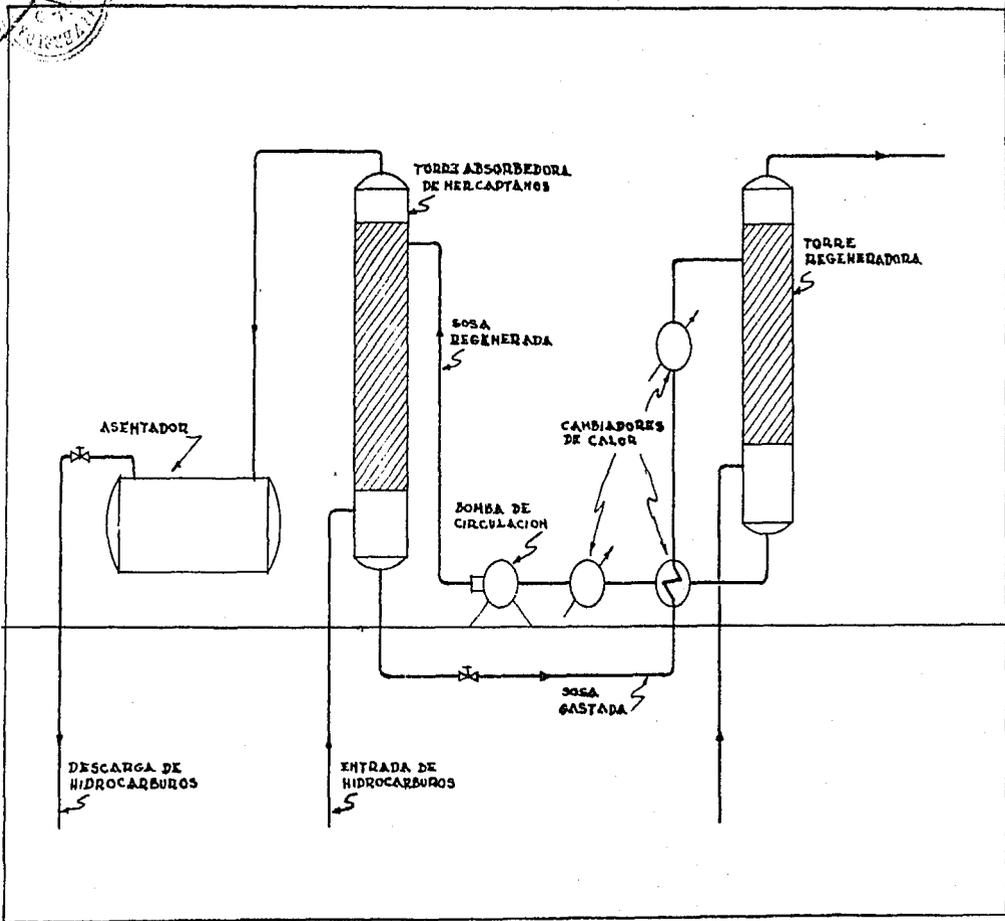
5.- Tratamiento con Hidróxido de Sodio.

Además de los métodos anteriores para el tratamiento de gasolina, existen otros que usan como reactivo el sulfuro de plomo, hipoclorito de sodio, bióxido de azufre líquido, o algún álcali. Entre estos la cal y la sosa son los más baratos, se usan como solución acuosa, preparada recientemente o regenerada cuando contiene suficiente cantidad de reactivo libre. A pesar de que la cal es más barata y más fácil de regenerar, tiene el inconveniente de ser poco soluble en agua (1 vol. de NaOH 10% equivale a 60 vol. de solución saturada de cal), su solubilidad disminuye al aumentar la temperatura, en cambio la de la sosa aumenta, por lo que además de su bajo costo y eficiencia relativa Petróleos Mexicanos adoptó para la gasolina producida por desintegración, en la Refinería 18 de Marzo, el tratamiento con Hidróxido de Sodio que además del sulfhídrico elimina también algunos mercaptanos y fenoles.

La mayoría de los destilados ligeros del petróleo son tratados con sosa primero y a veces como único proceso de refinación. La gasolina directa y la de desintegración, son normalmente lavadas con ella tan pronto como son producidas; en la -



30



que ha sido sometida a un tratamiento ácido o cuando un ácido - ha sido utilizado en el proceso de obtención como en Isomerización y Alkilación, el lavado con sosa es utilizado inmediatamente después.

El principal objetivo del tratamiento con sosa, es la eliminación del H_2S y/o mercaptanos, menos frecuentemente fenoles, ácidos orgánicos o inorgánicos y bajo condiciones especiales de tratamiento algo de Azufre elemental. Así disminuye el contenido de Azufre, mejora la susceptibilidad al tetraetilo de plomo y garantiza la estabilidad de la gasolina contra cambios químicos durante el almacenamiento, que se manifiestan en el -- contenido de gomas y en el color (puede ser indicio de produc--- ción de sustancias ácidas; algunos de los destilados de desinte--- gración se sabe que pierden color debido al tratamiento con sosa: esta condición es rara y puede prevenirse por lavado preliminar con agua o algún otro reactivo). Si la sosa es aplicada después del tratamiento ácido de los destilados ligeros, se abate la temperatura final en la de destilación debido a la eliminación de los ésteres del ácido sulfúrico o por la hidrólisis y eliminación de los ésteres dialquilsulfúricos.

De los compuestos de Azufre que naturalmente aparecen en el petróleo solamente el H_2S y algunos mercaptanos de bajo peso molecular (del metil al propil), son eliminados por el trata--- miento con solución acuosa de $NaOH$, que es el reactivo más apropiado para este propósito, aunque la eliminación sea sólo parcial.

El ácido Sulhídrico por ser dibásico, dá dos clases de sales:



el sulfhidrato de sodio se manifiesta cuando el reactivo se agota totalmente y no se regenera.

Para los mercaptanos la reacción general es:



que se hace reversible a medida que aumenta su peso molecular y su complejidad, porque su acidez disminuye y debido a su poca solubilidad en la sosa su eliminación es más difícil, requiere varios lavados y siempre quedará determinada cantidad de mercaptanos libres disueltos en la gasolina. Yabroff y sus colaboradores señalaron que en presencia de ciertos reactivos que aumentan la solubilidad de los mercaptanos en la fase acuosa y previenen el efecto de precipitación salina (salting-out effect) del hidróxido de sodio, la eliminación puede ser completa.

Los tiofenoles pertenecen a la clase de mercaptanos que son eliminados con los fenoles y ácidos por el tratamiento con soluciones cáusticas y siendo su acidez mayor que la de los mercaptanos alifáticos del mismo peso molecular, su eliminación es más completa. Algunos combustibles de desintegración contienen en su mayoría fenoles y tiofenoles, que son extraídos del destilado con solución de hidróxido de sodio y pueden ser liberados de ella por acidificación.

Es conveniente eliminar el H_2S del petróleo antes de

la destilación, para evitar la posibilidad de oxidación a Azufre libre pues su extracción es más difícil que la del H_2S original, y prevenir así la corrosión del equipo que es uno de los problemas más serios que se presentan en la industria petrolera; (las aleaciones de Fierro con bajo contenido de Cromo, presentan una resistencia satisfactoria a la corrosión). Se ha demostrado que el ácido sulfhídrico en presencia de pequeñas cantidades de azufre libre, calentado con sosa concentrada, forma Na_2S que reacciona con más azufre elemental produciendo polisulfuro de sodio (que es al que debe su color la solución de sosa gastada), quedando al combustible no corrosivo a los metales.

La eficiencia del tratamiento depende del grado de eliminación de los diferentes compuestos, (cuyo contenido debe determinarse periódicamente tanto en la gasolina que entra, como en la que sale de la planta de tratamiento) y está condicionada a:

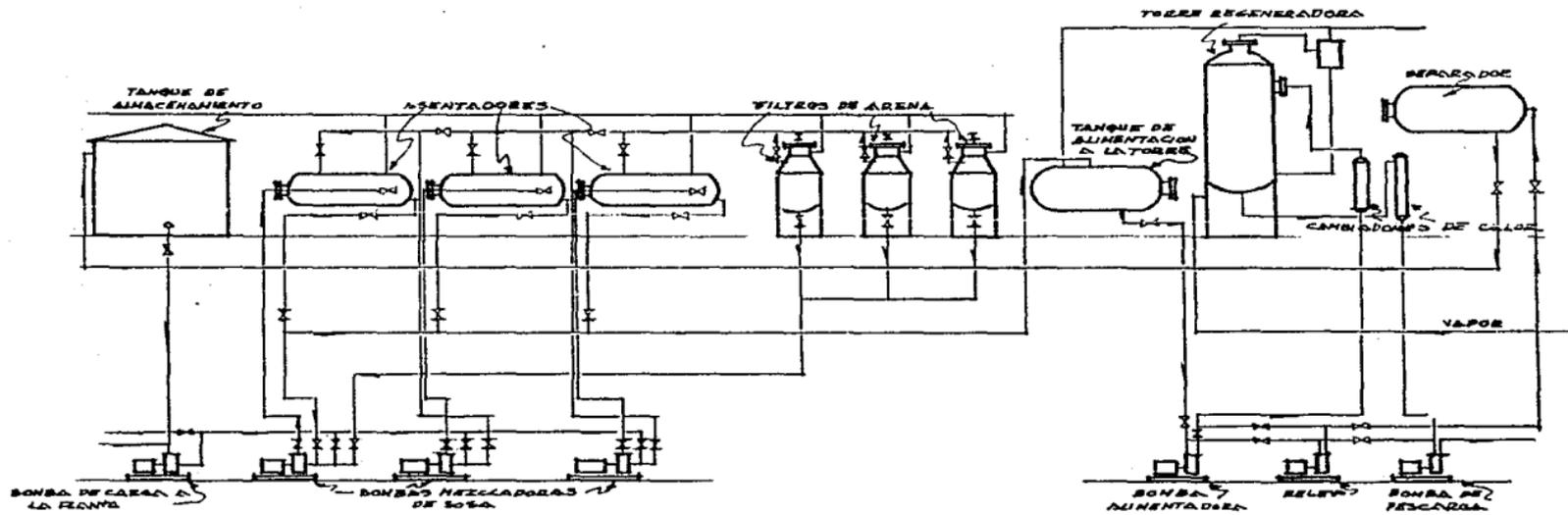
- 1.- Acidez relativa de los compuestos, o sea a la constante de ionización que determina el grado de hidrólisis de los mismos.
- 2.- Concentración del hidróxido de sodio libre en el reactivo. P. Borgetrom Ind. Chem 22,250 - 3 - 1930, encontró que la máxima eliminación de mercaptanos era lograda al usar un 41% de concentración aproximadamente 2 molar (7 - 8%). Normalmente debe variar en proporción directa del peso molecular de los mercaptanos por eliminar, generalmente 15 a 300-Bé.
- 3.- Equipo: superficie de contacto gasolina-sosa, (grado de dispersión). Consiste principalmente de una columna de adsorción, un asentador, bombas de circulación y tanques de almacenamiento para la sosa nueva y la sosa regenerada.
- 4.- Condiciones de trabajo:
 - a.- Carga, relación del volumen de gasolina al de sosa. El flujo de gasolina es generalmente del 10 al 25%, dependiendo del tipo y cantidad de mercaptanos presentes.
 - b.- Tiempo de contacto.

c.- Temperatura. La extracción de mercaptanos mejora con el uso del reactivo a baja temperatura.

La sosa es introducida a la columna de adsorción por la parte superior, y por la inferior, a contracorriente, los vapores de gasolina al pasar por un distribuidor suben por la columna en fase dispersa.

A medida que la gasolina es tratada con solución de sosa, va disminuyendo en ésta la concentración de NaOH libre, y antes de que se agote totalmente se llega a un límite de equilibrio en que la solución ya no está en condiciones de eliminar los compuestos indeseables de la gasolina. En este punto, los compuestos más ácidos contenidos en la gasolina liberarán a los más débiles que se hallen en la solución de sosa, en forma de sus correspondientes sales de sodio, y los compuestos así liberados pasarán a redisolverse en la gasolina ocasionando un intercambio de compuestos. El punto de equilibrio es diferente para los diversos compuestos, alcanzándolo más rápidamente los ácidos más débiles.

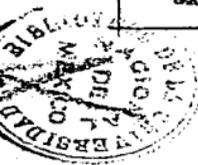
Si la sosa se sigue empleando indefinidamente, al final sólo habrá NaSH; es decir, que la sosa fresca puede eliminar el principio fenoles, mercaptanos y sulfhídrico. Con el transcurso del tratamiento se llega primero a un punto en que los fenoles ya no son eliminados, pero sí en cambio los mercaptanos y el sulfhídrico, con el correspondiente paso de los fenoles de la solución de sosa a la gasolina. Más adelante la sosa ya no eliminará ni fenoles ni mercaptanos, pero sí en cambio sulfhídrico, empezando a pasar los mercaptanos de la sosa a la gasolina y por último, cuando la sosa se ha transformado totalmente -



TEMPERATURA DE ENTRADA A LA TORRE
 PRESION EN LA TORRE
 GASTO DE VAPOR
 GASTO DE LAS BOMBAS

110°C.
 900 gr/cm².
 1080 kg/hora
 4 1/2 gal/mm

ESQUEMA DE LA PLANTA REGENERADORA
 DE SODA
 RIFINERIA 18 DE MARZO - DEMEX.



en NaSH, ya no elimina ningún compuesto. El cambio de la sosa debe efectuarse antes de que comience a ceder los compuestos indeseables a la gasolina que es cuando se le designa con el nombre de sosa gastada.

REGENERACION DEL HIDROXIDO DE SODIO

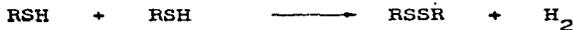
La sosa gastada es susceptible de regeneración por -- arrastre de los compuestos indeseables con vapor de agua en una columna apropiada y está basada en la hidrólisis de las sales -- formadas por el NaOH y los compuestos ácidos, de acuerdo con -- las siguientes reacciones:



Debido a las reacciones secundarias que se originan -- con motivo de la regeneración, los mercaptanos se oxidan a di-- sulfuros que por ser insolubles en agua, si no son eliminados -- se disuelven en la gasolina.

La conversión de los mercaptanos en los correspondien-- tes disulfuros, dá lugar a un cambio considerable en los puntos de ebullición, por lo que la redestilación posterior al endulza-- miento, ocasiona una considerable disminución ael Azufre total,

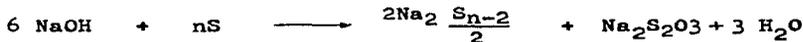
ya que los disulfuros de alto punto de ebullición permanecen en el residuo.



Por la acción del Azufre libre sobre los sulfuros se forman polisulfuros:



y sobre la sosa, se forma el tiosulfato de sodio:



Si se consigue eliminar por arrastre con vapor el ácido formado por la hidrólisis, aumentará gradualmente la concentración de NaOH libre hasta llegar al punto de equilibrio. La eliminación será mejor en las condiciones siguientes:

- 1.- Con solución diluida para favorecer la hidrólisis.
- 2.- Cuando la constante de ionización de los compuestos indeseables sea mayor ya que en este caso la hidrólisis será mejor.
- 3.- Cuando los compuestos indeseables estén en gran concentración, pues su arrastre con vapor será más fácil.
- 4.- Con mayor temperatura en el proceso de regeneración.

Como en la sosa gastada predominan los compuestos formados por los ácidos cuyas constantes de ionización son mayores, no pueden ser eliminados por arrastre con vapor, por lo que, la regeneración no puede ser completa y se llega a un punto en el que la sosa incapaz de ser regenerada es inservible para el tra

tamiento y debe ser considerada como desecho.

La sosa gastada que está en el fondo de la columna -- de tratamiento es pasada a un cambiador de calor y precalentada cerca de la entrada superior de la columna de regeneración a -- donde debe llegar con una temperatura cercana a la de su punto de ebullición. En el precalentador la vaporización debe evitarse pues produciría una grave corrosión. Los mercaptanos son desalojados de la sosa gastada por medio de vapor a contracorriente, que entra en la columna de regeneración abajo de la sección empacada. Suficiente vapor debe ser usado para lograr una eficiente eliminación de mercaptanos, pues el aumento en el consumo va compensado con una regeneración mejor. Los mercaptanos que con el vapor salen por la parte superior de la columna regeneradora son generalmente quemados, pues aunque en la actualidad ya tienen utilidad comercial no son todavía aprovechables industrialmente. La sosa regenerada sale por la parte inferior de la columna a un enfriador y de ahí es mandada a la planta de tratamiento para recirculación, completando el volumen con sosa fresca de Productos Químicos, S.A., o de Sosa Texcoco, S.A.

El costo aproximado de la regeneración del NaOH que se emplea en el tratamiento es como sigue:

1.- <u>Energía:</u>	0.5 KWH a \$0.035 el KWH \$ 0.0175 hora \$ 0.42 día	
2.- <u>Vapor:</u>	1300 lb/Hr. a \$2.80 por ton. \$1.82	" 43.68 "
3.- <u>Labor directa:</u>		57.40 "
4.- <u>Labor indirecta:</u>	(67% de la labor directa)	38.40 "
5.- <u>Administración y Supervisión:</u>	2% (labor directa + labor indirecta)	21.00 "
		<hr/>
		\$ 160.90 día.

Como la planta regeneradora mueve aproximadamente ---

tres metros cúbicos de sosa, el costo de regeneración por lo --
tanto será de

\$ 53.63 m³.

Por otra parte, la sosa fresca diluida a 1.20 de den-
sidad, que es como se utiliza en la planta de tratamiento de ga-
solina, vale \$0.20 Kg.

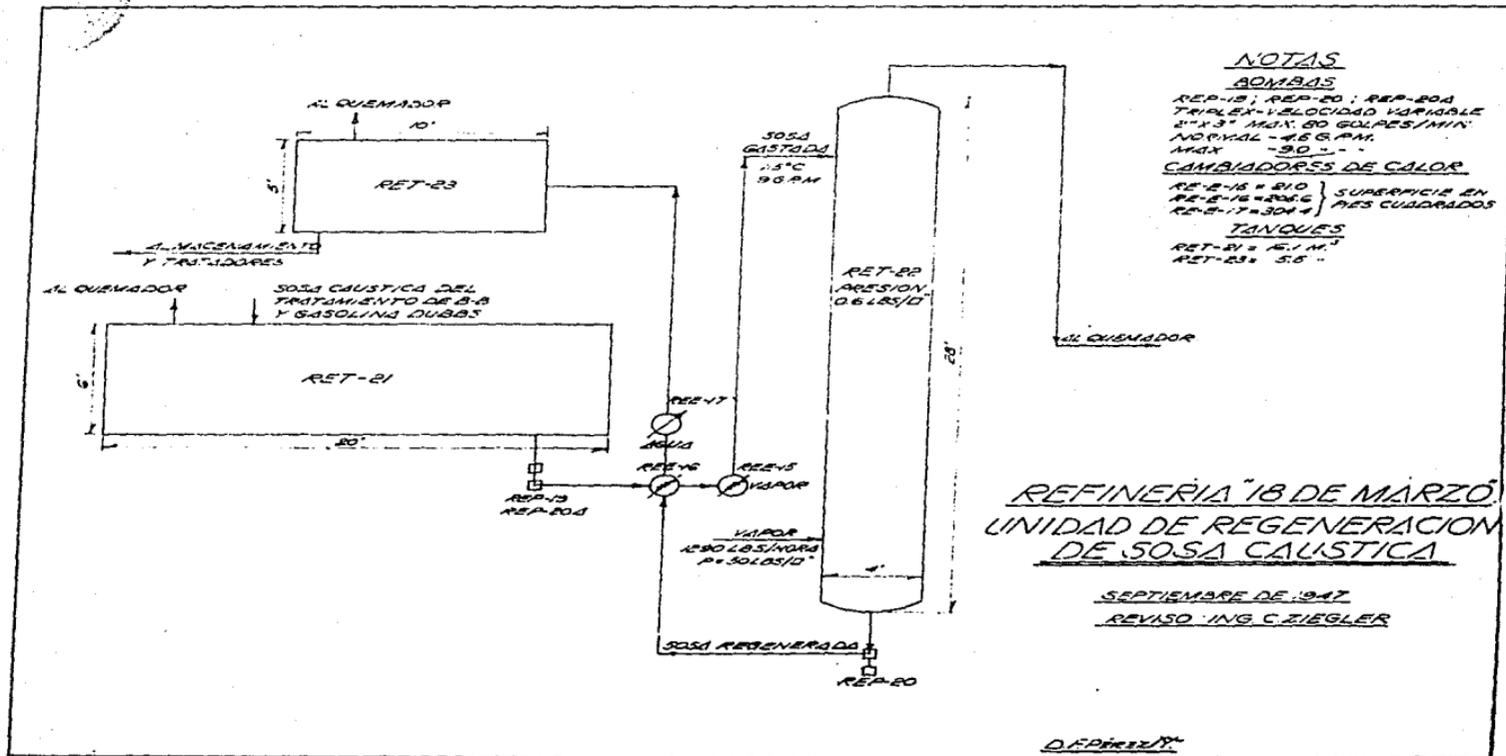
$$V = \frac{p}{d} \quad \text{donde:}$$

V = Volumen
p = peso en Kg.
d = densidad en Kg/m³.

$$V = \frac{1}{1.20} = 0.083 \text{ m}^3.$$

$$\frac{0.20 \times 1}{0.083}$$

\$ 2.49 el m³ de NaOH nueva.



NOTAS

COMBUST

REP-13 ; REP-20 ; REP-204
 TRIPLE V. VELOCIDAD VARIABLE
 2" X 3" MAX. 60 GOLPES/MIN.
 NO. P. VOL - 4.6 G. P.M.
 MAX - 3.0 - - -

CAMBIDORES DE CALOR

RE-2-15 = 810 } SUPERFICIE EN
 RE-2-16 = 2066 } PIES CUADRADOS
 RE-2-17 = 3044 }

TANQUES

RET-21 = 157 M.³
 RET-23 = 5.8 "

REFINERIA "18 DE MARZO"
UNIDAD DE REGENERACION
DE SOSA CAUSTICA

SEPTIEMBRE DE 1947
REVISO ING. C. ZIEGLER

D. F. HERRERA

Método.	Regeneración del reactivo	Límites de aplicación	Costo aproximado
Acido Sulfúrico $H_2SO_4 (93\%) + H_2S \rightarrow S + 2H_2O + SO_2$ $H_2SO_4 + RSH \rightarrow RS-HSO_3 + H_2O$ $RS-HSO_3 + RSH \rightarrow (RS)_2SO_2 + H_2O$ $(RS)_2SO_2 + S \rightarrow H_2S_2 + SO_2$ $(RS)_2SO_2 + S \rightarrow (RS)_2-S-SO_2$ $(RS)_2-S-SO_2 \rightarrow (RS)_2S + SO_2$	No tiene regeneración	No tiene acción sobre el H_2S y radicales cresílicos Requiere tratamiento previo con NaOH Reduce el contenido de azufre en un 90%.	Ciudad Madero; Dubbs U.F. # 5 Operación y mantenimiento: \$ 11.75/m ³
Perco $2CuCl_2 + 4RSH \rightarrow RSSR + 2RSCu + 4HCl$ $2CuCl_2 + 2RSCu \rightarrow RSSR + 4CuCl$ $4CuCl_2 + 4RSH \rightarrow 2RSSR + 4CuCl + 4HCl$	$4CuCl + 4HCl + O_2 \rightarrow 4CuCl_2 + 2H_2O$	No es aplicable a gasolinas de alto contenido de Azufre No actúa sobre el H_2S y S libre Requiere tratamiento preliminar con NaOH Reduce el contenido de S hasta un 99%.	Operación y mantenimiento: \$ 2.56/m ³
Doctor $Na_2PbO_2 + H_2S \rightarrow PbS + 2NaOH$ $Na_2PbO_2 + 2RSH \xrightarrow{acuosa} Pb(RS)_2 + 2NaOH$ $Pb(RS)_2 \rightarrow H_2S + PbS$ $Pb(RS)_2 + S \rightarrow RSGH + PbS$ $Na_2PbO_2 + RSH \rightarrow R-S-Pb-ONa + NaOH$	$PbS + 2NaOH + 175^{\circ}F \rightarrow Na_2PbO_2 + H_2S$ 200	Necesita la presencia de S libre para completar la reacción, el producto resulta con mayor contenido de S total, frecuentemente produce polisulfuros El contenido de mercapturos los reduce en un 80%.	Mata Redonda; Operación y mantenimiento: \$ 3.31/m ³
Unisol $2NaOH + CH_3-OH + H_2S \rightarrow Na_2S + 2H_2O$ (solubilizador) $NaOH + RSH \rightarrow RSNa + H_2O$ $2NaOH + 2RSH + S \rightarrow R_2S_2 + Na_2S + 2H_2O$	CH_3-OH por destilación $Na_2S + \Delta + H_2O \text{ vapor} \rightarrow NaOH + H_2S$ $RSNa + \Delta + H_2O \text{ vapor} \rightarrow NaOH + RSH$	Reduce casi completamente los RSH, pues el CH_3-OH actúa solubilizando. El contenido total de Azufre lo reduce en un 80 a 85%.	U.O.P. \$ 0.14/m ³ Nota: Valor tomado del folleto U.O.P. #250, Nov. 6/941, Naphta Treating "Pays its way"
Hidróxido de Sodio $2NaOH + H_2S \rightarrow Na_2S + 2H_2O$ $Na_2S + H_2S \rightarrow 2NaSH$ (en ausencia de NaOH) $Na_2S + n S \rightarrow Na_2S^{n+1}$ $NaCH + RSH \rightarrow RSNa + H_2O$	$Na_2S + \Delta + H_2O \text{ vapor} \rightarrow NaOH + H_2S$ $RSNa + \Delta + H_2O \text{ vapor} \rightarrow NaOH + RSH$ $RSH + RSH \rightarrow RSSR + 2H^+$ $Na_2S + RSNa + 2H_2O \rightarrow RSSNa + 2H^+ + 2NaOH$	Llegando a un determinado grado de agotamiento, se establece un equilibrio entre la fase oleosa y la acuosa, por lo que su efectividad depende del % de sosa libre en el reactivo. No elimina los RSH de alto peso molecular. Reduce en un 50% el contenido de S Es menos eficaz que los anteriores en igualdad de circunstancias.	Operación y mantenimiento: \$ 2.67/m ³

CAPITULO III.

DISCUSION DE LOS METODOS ANALITICOS PARA EL CONTROL DEL HIDROXIDO DE SODIO.

Sintiendo como necesidad el estudiar un problema de la industria petrolera en cuyos laboratorios realicé mis prácticas como pasante, y así colaborar con mi granito de arena a la industrialización de México, la Superintendencia de Operaciones me señaló como tema de tesis: la determinación de las condiciones óptimas de trabajo de la planta regeneradora del hidróxido de sodio que se usa en el tratamiento de la gasolina producida en la Refinería "18 de Marzo".

Como no fué posible reproducir en el laboratorio con los elementos disponibles, las condiciones de trabajo de las plantas de tratamiento y regeneración, para encontrar experimentalmente el límite de utilidad de la solución NaOH; es decir, antes de que empiece a ceder compuestos indeseables a la gasolina o cuya regeneración sea incosteable; era indispensable relacionar los datos de operación de las plantas, con los resultados obtenidos en el análisis de la sosa, para fijar el límite en el cual la solución ya no llena su cometido y debe desecharse o como deben modificarse las condiciones de trabajo de la re

generadora.

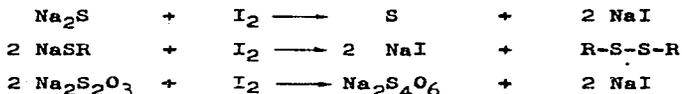
Desgraciadamente no se contaba con un método de laboratorio lo suficientemente exacto, representativo y rápido que permitiera determinar los datos característicos para apreciar el momento en el que la sosa debe ser cambiada en el tratamiento, así como juzgar si la regeneración es efectiva o no; por lo que hubo necesidad de revisar todos los métodos, hacerles modificaciones y aún ensayar otros nuevos. Además, los resultados obtenidos no pudieron relacionarse con los datos de la planta, por no haber sido registrados por el personal encargado, sin contar con que la columna de regeneración y el cambiador de calor carecen de termopar, que las cargas casi nunca fueron constantes y que cada vez que la planta de tratamiento era reparada o lavada, la regeneradora por falta de materia prima tenía que ser parada.

Estas y otras contingencias fueron la causa de que el trabajo se concretara al estudio comparativo de los métodos de control y sus aplicaciones, con objeto de elegir por su sensibilidad, exactitud y rapidez, el apropiado para el control de la planta regeneradora de la sosa.

I.- El Método de la Phillips Petroleum Co., es un conjunto de determinaciones analíticas que ponen de manifiesto los compuestos presentes en la sosa gastada de la planta de tratamiento de gasolina. Estos compuestos son: Sosa libre; sulfuro de sodio, carbonato de sodio, mercapturo de sodio, sulfhidrato de sodio, polisulfuro de sodio, tiosulfato de sodio, y sales de sodio de los ácidos orgánicos. No todos estos compuestos pue -

den existir simultáneamente en la solución de Sosa.

1.- Índice de Yodo: se define como el número de cm^3 . de solución 0.1 N de yodo reducidos por 1 cm^3 . de solución --- problema. Este valor aunque no da el conocimiento de los com--- puestos presentes en la solución cáustica, ofrece una medida -- aproximada de "lo gastado", cuya concentración en sodio (NaOH) es conocida. En algunas ocasiones, cuando hay un alto contenido de carbonatos, se obtiene un resultado ligeramente erróneo.- Las reacciones químicas de esta prueba que tiene lugar en solución ácida, son las siguientes:



2.- Sodio total: El término Sodio Total se usa aquí para designar el sodio que existe en la solución cáustica como hidróxido y como sal de los grupos ácidos. El procedimiento -- no determina el que existe como sal de un ácido fuerte. 5 cm^3 de la muestra se tratan con hidróxido de cadmio para eliminar -- los sulfuros ya que la mayoría de los indicadores son inesta--- bles en presencia de ellos. El filtrado se titula con HCl 0.1 N; este valor dividido entre 5 que son los cm^3 . de muestra, dan la normalidad efectiva del sodio de la solución cáustica.

3.- Tiosulfato: Después de eliminar los mercaptanos , presentes en la muestra, por extracción con solución de hidro-- carburos (gasolina Perco) el residuo de 5 cm^3 . de muestra se ti

tula con I_2 y el exceso se retitula con $Na_2S_2O_3$ 0.1 N, usando almidón como indicador. La molaridad del tiosulfato está dada por el equivalente del yodo del tiosulfato de 5 cm^3 . de solución caústica entre 50.

4.- Sulfuro: El contenido de Sulfuro de la sosa puede ser determinado separándolo de otros compuestos fácilmente oxidables, por precipitación como Sulfuro de Cadmio y oxidándolo después a Azufre por medio del I_2 en solución ácida: Después de lavar el precipitado de CdS con alcohol desnaturalizado, para eliminar los cresoles y tiocresoles, se pasa con todo y papel filtro a un matraz con Yodo y después de la oxidación se retitula con $Na_2S_2O_3$. Su normalidad está dada por los cm^3 . usados en la titulación entre el producto de 10 por la cantidad de muestra.

5.- Mercaptanos: Una vez precipitado el sulfuro, del filtrado se extraen los mercaptanos con gasolina Perco y se toma una alícuota que se oxida con Yodo y se titula el exceso con $Na_2S_2O_3$. El % en peso de Azufre mercaptánico está dado por la

$$\frac{cc I_2 \times M \text{ eq. } S \times 100}{\text{muestra por densidad}} = \% \text{ de S mercaptánico.}$$

6.- Carbonatos: cm^3 de HCl 0.1 N consumidos por el Ba_2CO_3 formado en la precipitación de los carbonatos contenidos en 5 cm^3 . de muestra, por el $Ba(OH)_2$.

7.- Azufre de Polisulfuros: Para determinar el contenido de Azufre de los polisulfuros presentes, la solución caústica se sujeta a la acción en caliente de una solución alcalina de Yodo, la cual convierte en sulfatos a los sulfuros, polisulfuros y tiosulfatos, y en disulfuros a los mercaptanos. La solución se calienta y se hierve si es necesario hasta que esté -

enteramente clara; una vez fría la solución se acidula y se titula con tiosulfato de sodio.

Las moles de Azufre por litro, como polisulfuro, son dadas por la siguiente expresión:

$$\frac{I}{6} \left(\frac{\text{cm}^3 \text{ de } I_2}{10 \times \text{cm}^3 \text{ m}} - 4 \times N \text{ del sulfuro} - 8 \times M \text{ del tiosulfato} - 1 \times N \text{ RSH} \right)$$

8.- Ácidos Cresílicos: Este término se aplica a los compuestos de Azufre y Oxígeno que se recogen como aceites en la acidulación de la "Sosa gastada". El % en volumen de los ácidos cresílicos se obtiene multiplicando por 3.33 los cm^3 . de la capa oleosa ya que se toman 30 cm^3 . de muestra.

9.- Tio cresoles: Los fenoles y la capa acuosa se pasan a un embudo de separación y se agrega un volumen de Benceno igual a 95 menos el vol. de fenoles (ácidos cresílicos); después de agitar se separa el benceno y se diluye a 100 de donde se toman 10 cm^3 . y se titulan con Yodo. Debe agitarse bien, pues los tio cresoles son más solubles en el benceno que en el agua, pero la oxidación se lleva a cabo en la fase acuosa. La normalidad de los compuestos de azufre como tiofenoles y tio cresoles se encuentra multiplicando por 0.0333 los cm^3 . de I_2 . El factor se debe a que son 10 cm^3 . de 100 de benceno que provienen de 30 de muestra.

RESUMEN:

	Entrada	Salida
1.- Número de yodo	30.2138	15.40
2.- N Sodio total	4.8778	5.0899
3.- M Tiosulfato	0.0035	0.0026
4.- N Sulfuro	1.39	0.0215
5.- % S Mercaptánico	0.0158	0.0085
6.- N Carbonato	0.0037	0.0089
7.- Moles de S de Na ₂ S _x	0.2	ausentes
8.- Ácidos cresílicos	0.750	1.332 % en vol.
9.- N Tiocresoles	0.1165	0.074

Estos valores son el promedio de 3 determinaciones.

El método adolece de varios defectos:

1.- Como los mercaptanos y los ácidos cresílicos y -- tiocresílicos son puestos en libertad por acidificación son causa de doble error.

2.- El valor como normalidad de los ácidos orgánicos (fenoles) es en realidad por ciento en volumen.

3.- El análisis completo necesita un mínimo de 21 horas de trabajo, por lo lento y laborioso de las determinaciones; requiere un cálculo muy complicado y los resultados no son comparables por estar dados en diferentes unidades: cm³, normalidad, molaridad y por ciento en peso y en volumen.

Por consiguiente éste no es un método apropiado para controlar la eficiencia de la planta regeneradora.

II.- El siguiente grupo de métodos analíticos son una modificación de los de la Phillips, en los que se procuró eliminar las causas de error, simplificar los cálculos y sobre todo pre-

sentar los resultados sobre la base del Na combinado con cada radical y en la misma unidad, de modo de poderlas relacionar -- unos con otros y tener de un solo golpe de vista el grado de -- agotamiento o regeneración de la sosa.

No se incluye al NaSH por ser un caso excepcional ya que la solución se cambia antes de que se agote el NaOH en cuya presencia no puede existir por formación de la sal neutra con-- forme a la siguiente reacción:



El Na_2CO_3 se forma generalmente por la inevitable carbonatación durante el lavado y la regeneración de la solución -- gastada, así como durante el análisis, y por eso es de recomen-- darse que se haga su determinación antes que las de los demás -- compuestos.

En Na_2S se forma a partir del H_2S que contiene la gasolina y contribuye a la eliminación de S elemental de la misma, formando el polisulfuro: $\text{Na}_2\text{S}_{1+x}$. También por oxidación lenta del Na_2S se forma el tiosulfato: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Los mercapturos son formados por los mercaptanos de -- la gasolina y por ser estos compuestos hidrolizables, su eliminación no es completa, y a medida que disminuye la alcalinidad de la solución va siendo cada vez más deficiente, hasta podría llegar un momento en que el H_2S descompusiera al NaSR, produ-- ciendo RSH, que pasaría nuevamente a disolverse en la gasolina.

Como HFO se designa una mezcla de diferentes compues-- tos orgánicos del Oxígeno, de carácter ácido, que se disuelven en la sosa dando la correspondiente sal NaFo. A estos ácidos --

se les llama convencionalmente en este método con el nombre de "Cresoles".

Como HF's, se designa una mezcla de diferentes compuestos orgánicos del azufre de carácter ácido que se disuelven en la sosa dando la correspondiente sal NaFs. A estos ácidos se les llamará convencionalmente "tiocresoles": y a la mezcla de HFO y HF's como "ácidos orgánicos".

Los resultados obtenidos se reportan en forma de la concentración de Na, en g de Na/lt, que se halla combinando en los diferentes compuestos. Si a partir de este dato se desea obtener la correspondiente normalidad (N), molaridad (M) o concentración en términos de g del compuesto /lt, se hará uso de las siguientes fórmulas:

$$N = \frac{C}{E}$$

N = normalidad
C = concentración en g de Na/lt
E = peso equivalente del ion.

$$M = \frac{C}{M_1}$$

M = molaridad
C = concentración en g de Na/lt.
M₁ = Peso molecular del compuesto.

$$C' = C \cdot f$$

C' = gramos del compuesto /lt.
C = gramos de Na/lt.
f = factor estequiométrico del compuesto a sodio.

Es igualmente recomendable calcular los porcentos de Na que se halla en los diferentes compuestos, referidos a Na total = 100%, que nos da una idea clara de la forma en que se ha combinado la sosa, por medio de la siguiente fórmula:

$$P_i = \frac{C_i}{C_t} \times 100$$

p_i = % de Na combinado en forma del compuesto i.

c_1 = Concentración de Na en g de Na/lt.

c_t = Concentración de Na total en forma de los diferentes compuestos.

Es conveniente reportar también la densidad de la solución, que se puede obtener por medio de un hidrómetro, pues si se desea calcular el % en peso de un compuesto que se halla contenido en la solución basta con hacer uso de la siguiente fórmula.

$$\% \text{ en peso} = \frac{C}{10 d}$$

C = concentración del compuesto en g/lt.
d = densidad de la solución - g/cc.

Sodio como $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

El tiosulfato de sodio se determina por titulación -- con solución valorada de Yodo, para lo cual es necesario eliminar los sulfuros y mercaptanos que también consumen yodo, de acuerdo con el siguiente método:

Se toman 5 cc (v_{01}) cm^3 . de muestra a los cuales se les agregan 10 cm^3 de solución al 10% de sulfato de Cadmio, para precipitar como CdS. Se filtra, y el filtrado es neutralizado con HCl, quedando en esta forma, libres los mercaptanos. Estos son extraídos con unos 30 cm^3 . de hidrocarburos y se separan por medio de un embudo de separación.

La solución acuosa es tratada con V_1 cm^3 de solución de Yodo que quivaldrán a V_1 cm^3 . de solución n_1 de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, de la cual suponemos que se gastan v_1 cm^3 . en la retitulación.

El tiosulfato contenido en la muestra será equivalente a:

$$V_1 - v_1 = v_1 \text{ cm}^3. n_1 \text{ de } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

La concentración de Na como tiosulfato será igual a:

$$C_1 = \frac{v_1 - N_1 \cdot 46}{v_{01}} = \text{g de Na como Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{lt.}$$

$$C_1 = v_1 \cdot f_1 \quad f_1 = \frac{N_1 \cdot 46}{v_{01}}$$

La cantidad de muestra que se debe tomar debe ser tal que $v_1 > 5$, siendo $N_1 = 0.1$, aunque en ningún caso $v_{01} > 25$.

Sodio como Na_2S .

El sulfuro de sodio también se determina yodométricamente, después de separar los otros compuestos reductores. Para esto se lava el precipitado de CdS obtenido en la determinación anterior con 3 porciones de 10 cm^3 . c/u de 20 volúmenes de alcohol y 1 volumen HCl concentrado, con el objeto de eliminar los mercaptanos y tiocresoles que puedan estar contaminando el CdS ; después se lava con agua. Estos lavados se hacen sobre el mismo filtro y a continuación se colocan en un matraz $V_2 \text{ cm}^3$. de solución de yodo que equivalen a $V'_2 \text{ cm}^3$. $N_1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. A este volumen se le agrega aproximadamente $1/6$ de su volumen de HCl conc. y después el papel filtro con el CdS . Ya que reaccionó todo el CdS , se retitula el exceso de Yodo y se gastan $v'_2 \text{ cm}^3$. de N_1 de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

El sodio que se halla como Na_2S equivale a

$$V'_2 - v'_2 = v_2 \text{ cm}^3. N_1 \text{ de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

La concentración de Na como Na_2S será igual a:

$$C_2 = \frac{v_2 \cdot N_1 \cdot 23}{v_{01}} = \text{g Na como Na}_2\text{S /lt.}$$

$$C_2 = v_2 \cdot f_2 \qquad f_2 = \frac{N_1 \cdot 23}{v_{01}}$$

Si la solución gastada contiene mucho Na_2S y poco --- NaSR , será conveniente tomar para la determinación de Na_2S menor cantidad de muestra, de tal modo que $V_2 = 100 \text{ cm}^3$.

En este caso tendremos v_0 cc. de muestra y sustituiremos este valor en lugar de v_{01} en las fórmulas anteriores.

Sodio como NaSR .

Los mercaptanos se determinan yodométricamente librándolos primero por medio de un ácido en condiciones tales que el H_2S queda combinado en forma de CdS , y extrayéndolos con hidrocarburos en los cuales se titulan por retroceso usando un -- exceso de solución de yodo y retitulando con solución valorada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, de acuerdo con el siguiente procedimiento.

En un embudo de separación debidamente enfriado con hielo se coloca 5 cm^3 . (v_{03}) de muestra y 50 cm^3 de hidrocarburos medidos con pipeta. Se agregan 100 cc. de agua destilada y 10 cm^3 . de solución al 10% de CdSO_4 . A continuación se agregan 30 cm^3 . de HCl (1 vol. de HCl concentrado + 3 vol. de H_2O). El H_2S es retenido en forma de CdS y los mercaptanos son liberados y quedan disueltos en los hidrocarburos para lo cual se debe agitar el embudo tapado. Se dejan reposar las dos capas y por medio de una pipeta se extraen 25 cm^3 de la capa de hidrocarburos, se tratan con $V_3 \text{ cm}^3$ de solución de Yodo que equivalen a $V'_3 \text{ cm}^3$. de $N_1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y el exceso de Yodo se retitula con la misma solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de la cual se consumen $v'_3 \text{ cm}^3$.

El Na como Na SR en la muestra equivale a:

$$2 (V'_3 - v'_3) = v_3 \text{ cm}^3 \quad n_1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3.$$

La concentración de Na como Na SR será igual a:

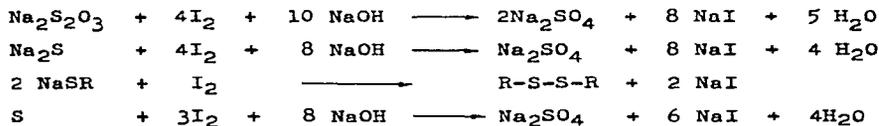
$$C_3 = \frac{v_3 \cdot n_1 \cdot 23}{v_{O_3}}$$

$$C_3 = v_3 \cdot f_3 \qquad f_3 = \frac{N_1 \cdot 23}{v_{O_3}}$$

El volumen de muestra debe ser tal que $v_3 \cong 2 \text{ cm}^3$

Azufre como Polisulfuro.

El Azufre elemental que se halla en la gasolina es d_1 sueltos por el Na_2S que se ha formado en la Sosa gastada, dando el polisulfuro $\text{Na}_2\text{S}_{1+x}$. Para determinar el valor de x en la fórmula anterior se lleva a cabo una oxidación total de los diferentes compuestos de Azufre por medio de yodo en solución alcalina caliente en la cual se efectúan las siguientes reacciones:



Como vemos por las reacciones anteriores, el tiosulfato consumirá ahora 8 veces mayor volumen de yodo que en la determinación No. 1, si se usa la misma cantidad de muestra en ambos casos, ya que ahora 1 mol. de tiosulfato consumirá 8 átomos de yodo en vez de 1.

El Na_2S consume 4 veces más yodo que en la determinación No. 2 para la misma cantidad de muestra, pues ahora 1 mol. de Na_2S consume 8 átomos de yodo en lugar de 2.

El NaSR consume la misma cantidad de yodo que en la -
determinación No. 3, si se usa la misma muestra.

En caso de que en las determinaciones Nos. 1, 2 y 3 -
se hayan empleado diferentes cantidades de muestra, se refieren
los cm^3 de solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ que equivalen a cada uno de los
diferentes compuestos, a 1 cm^3 de muestra, y los cuales se de-
signan respectivamente con v_{11} , v_{21} y v_{31} .

Se tiene:

$$v_{11} = \frac{v_1}{v_{o1}} \quad v_{21} = \frac{v_2}{v_{o2}} \quad v_{31} = \frac{v_3}{v_{o3}}$$

Si en la determinación de S total por oxidación alcalina, éste equivale a v_8 cc. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tomando v_{o8} cc de muestra para 1 cm^3 de muestra, se gastarán:

$$v_{81} = \frac{v_8}{v_{o8}} \quad \text{cm}^3$$

$$v_{81} = 8 v_{11} + 4 v_{21} + v_{31} + v_x$$

siendo v_x el volumen que equivale al S de la fórmula $\text{Na}_2\text{S}_{1+x}$.

$$v_x = v_{81} - 8 v_{11} - 4 v_{21} - v_{31}$$

$$x = \frac{\text{Moléculas de S libre}}{\text{Moléculas de Na}_2\text{S}} = \frac{v_x}{6} \cdot \frac{2}{v_{21}} = \frac{v_x}{3v_{21}}$$

Para la oxidación alcalina se procede en la siguiente forma:

Se coloca en un Erlenmayer de 500 cm^3 una cantidad --
apropiada de muestra, generalmente 1 cm^3 o menos, por medio de
una pipeta que debe ser enjuagada con agua destilada para poner
toda la muestra en el matraz. Se agregan 40 cm^3 de NaOH 3N y -
100 cm^3 de solución de yodo que equivalen a v'_8 cm^3 de $\text{N}_1 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
Se calienta la solución y se hierve en caso de ser necesario nas

ta que quede clara. Después se enfría en hielo, se acidula con 50 cm³ de HCl 3N y se titula el exceso de yodo en v'₈ cm³ de N₁ Na₂S₂O₃.

El Azufre total por oxidación alcalina equivale a:

$$V'_8 - v'_8 = v_8 \text{ cm}^3. \text{ de } N_1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

Sodio como Na₂CO₃.

La determinación de carbonatos se efectúa precipitándolos con Ba(OH)₂ y titulando el BaCO₃ después de lavado, con una solución valorada de HCl y anaranjado de metilo como indicador.

25 cm³ de la solución caústica se diluyen con 50 cm³. con agua destilada libre de CO₂ (el CO₂ se elimina del agua destilada hirviéndola). Se añade un exceso de Ba(OH)₂, se deja -- asentar el precipitado tapando el vaso con un vidrio de reloj.-- El Ba₂CO₃ formado se filtra y se lava por lo menos dos veces -- con agua destilada que no contenga CO₂. El precipitado y el papel filtro se introducen en un Erlenmayer con un poco de agua.-- Con HCl 0.1 N y usando anaranjado de metilo como indicador, se titula el BaCO₃.

La concentración de Na que forma Na₂CO₃ se encuentra con la siguiente fórmula:

$$c_6 = \frac{v_6 \cdot n_6 \cdot 23}{v_{c6}} = \text{g Na como Na}_2\text{CO}_3/\text{lt.}$$

Sodio alcalino total.

Se considera como sodio alcalino total, el que se encuentra ya sea en forma de hidróxido o combinado con cualquiera de los ácidos débiles tales como sulfhídrico carbónico y fenóli

co. Como sodio combinado tenemos el que se halla en forma de - las siguientes sales: NaCl , Na_2SO_4 y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, de las cuales la única que nos interesa es la última.

El sodio alcalino total se puede determinar por titulación directa con solución valorada de HCl usando anaranjado - de metilo como indicador, y aunque este colorante es destruido por los diferentes compuestos de Azufre que se hallan en la solución, sin embargo es posible efectuar la titulación ya que la descomposición del colorante se efectúa después de haber neutralizado la alcalinidad por la titulación pudiéndose apreciar perfectamente el vire del indicador antes de que sea descompuesto.

Para la titulación se toman $5 (v_{\text{Oa}})$ cm^3 . de muestra y después de agregar algunas gotas de anaranjado de metilo, se titula con solución normal de HCl de normalidad n_a . Supongamos que se gastan v_a cm^3 de HCl . La concentración de Na total alcalino en g de Na/lit se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$c_a = \frac{v_a \cdot n_a \cdot 23}{v_{\text{Oa}}} = \text{g Na total alcalino / lit.}$$

Si se usa siempre el mismo ácido de normalidad n_a y - se toma la misma cantidad de muestra v_{Oa} , la fórmula anterior - se simplifica quedándonos:

$$c_a = v_a \cdot f_a$$

$$f_a = \frac{n_a \cdot 23}{v_{\text{Oa}}}$$

En esta determinación se recomienda que

$$v_{\text{Oa}} = 5 \text{ cc. y } n_a \approx 1.$$

Una vez calculada la concentración de Na alcalino total, la Na como NaOH se obtiene por medio de la fórmula:

$$\begin{aligned}
 C_7 &= C_a - C_2 - C_3 - C_4 - C_5 - C_6 \\
 &= 41.142 - 1.14 - 11.75 - 23.37 - 3.1 - 0.09 \\
 &= 1.692
 \end{aligned}$$

Para calcular la concentración de Sodio total, se utiliza la siguiente:

$$C_t = C_a + C_1 = 41.142 + 1.70 = 41.842$$

El reporte del análisis efectuado por los métodos anteriores, en forma tabulada es como sigue:

Na formando	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$C_1 = 1.70\text{g/lit}$	$P_1 = 4.09$
"	"	Na_2S	$C_2 = 1.14$
"	"	NaSH	$C_3 = 11.75$
"	"	NaFe	$C_4 = 23.37$
"	"	NaFs	$C_5 = 3.10$
"	"	Na_2CO_3	$C_6 = 0.90$
"	"	NaOH	$C_7 = 1.69$
"	total	$C_t = 41.84$	$P_t = 105.17$

R = Relación de sodio como sosa libre a sodio total:

$$R = \frac{\text{Na como NaOH}}{\text{Na total}} = \frac{1.692}{41.842} = 0.040$$

$\text{Na}_2\text{S}_1 + x$

x no se determinó por no ser de interés su conocimiento para el control del tratamiento o de la regeneración del NaOH.

1.- Aunque este método disminuye los errores del anterior, no los elimina completamente, ya que aunque utilizando -- una misma unidad, los fenoles se obtienen como % en volumen cuya transformación a % en peso es muy inexacta por no tener per-

fectamente conocido el peso equivalente promedio y el valor de la densidad media. El cálculo es muy laborioso.

% Voldmen	$\frac{gr. Fo}{gr. solución}$	% Peso	Eq. Fo %	% Peso Na	$\frac{gr. Na}{x' cm^3 solución}$	$\frac{gr. Na}{lt. solución}$
	$\frac{cm^3 Fo}{100 cm^3 solución} \times \frac{6 Fo}{6 solución}$				+ denominador + 1.21 (6)	x 1000
$\frac{6.25}{100}$	$\frac{6.25 \times 1.54}{100 \times 1.21}$	7.954	0.024	1.932	0.023	23.37

Fo = Fenol.

2.- Persiste el error en la determinación de los mercaptanos, ya que para que precipite el CdS hay necesidad de acidular y por bien refrigerado que se encuentre el matraz, siempre habrá escape de algunos términos, llegando a veces hasta a botar el tapón, pues debido a la agitación se acumula demasiada presión de ellos en el interior del matraz. Se ensayaron varios disolventes como el $C Cl_4$, CS_2 , sin obtener mejores resultados.

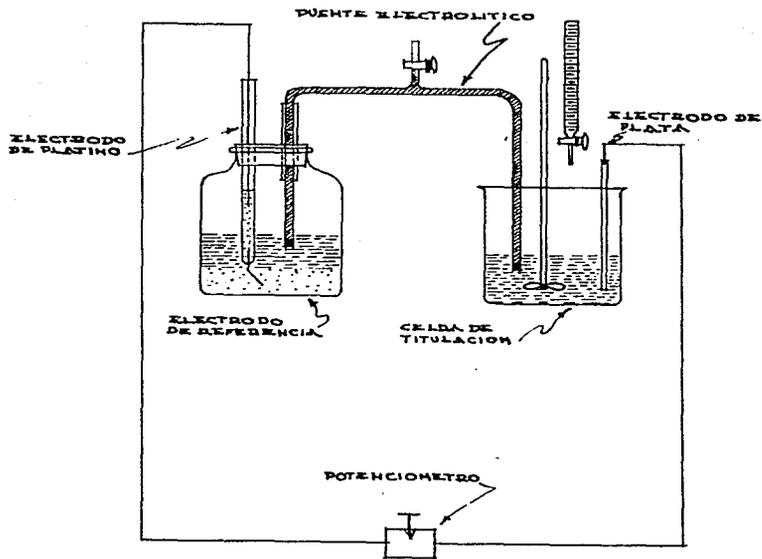
3.- El tiempo empleado en estas determinaciones es menor que el anterior de 12 a 16 horas, pero no compensa la exactitud el sacrificio de tanto tiempo, sobre todo considerando -- que algunos de los datos que se obtienen tienen poca o ninguna importancia en el control, pues solamente interesan aquellos -- que se ven modificados en su concentración o constitución por -- el tratamiento de la gasolina o en la regeneración de la sosa; no es propiamente la concentración de cada uno de los constituyentes, sino el contenido de sosa libre y de sosa total lo que interesa determinar para poder juzgar la eficiencia de la regeneración o en que momento la solución ha alcanzado su punto de -- equilibrio y no es propicia ya para el tratamiento.

III.- En la necesidad de encontrar un método lo suficientemente exacto, representativo y rápido se pensó en las determinaciones colorimétricas pues una vez calibrado el aparato, la curva de lecturas contra concentraciones nos daría el dato exacto del contenido de Azufre como mercaptanos y sulfuros, o el contenido de S total en un máximo de 15 minutos.

Los mercaptanos dan con el Nitroprusiato de Na una coloración rojo violeta que acusa una sensibilidad de 0.0001%, o una mezcla de la muestra con nitrato de sodio y H_2SO_4 o ácido acético glacial, da con los alifáticos primarios y secundarios un intenso color rojo y con los alifáticos terciarios y los aromáticos en solución diluida una coloración verde. Se hicieron estos ensayos y se trató de calibrar el aparato, pero desgraciadamente no fué posible utilizar ninguno de estos métodos, porque debido a reacciones secundarias, la coloración es fugaz (en el caso del nitroprusiato a los 15 seg. la muestra estaba casi completamente decolorada); pero sobre todo porque no siguen la Ley de Beer, fundamental para las determinaciones colorimétricas, pues las variaciones en la concentración no producen un aumento o disminución proporcional en la intensidad de la coloración.

IV.- Como los iones son transportadores de corriente a través de una solución electrolítica, se puede determinar la concentración de uno o varios de ellos midiendo la conductividad de la solución.

El método potenciométrico de la U.O.P. # H-209-43 para el análisis de soluciones de sosa gastada en combinación con la titulación de alcalinidad total con ácido, determina el % de



la sosa original gastado como sulfuro y mercapturo de sodio. - Está basado en una titulación por precipitación del sulfuro y mercapturo con solución valorada de AgNO_3 , que al ir precipitando se va modificando la conductividad de la solución, de manera que el punto final se encuentra cuando $\Delta E/\Delta C$ es un máximo. La tabulación de F.E.M. contra cm^3 . muestra dos inflexiones, la primera para los sulfuros y la segunda para los mercapturos. - (El $\Delta E/\Delta C$ máximo se encuentra cerca de -0.600 volt para el sulfuro de sodio y a -0.350 volt para el mercapturo de sodio). Para reducir los cálculos a $\%$ en peso hay que determinar la densidad de la muestra original.

Procedimiento:

I.- Determinación de alcalinidad total:

a.- Pipetear 25.0 cm^3 . de sosa gastada a un matraz volumétrico de 500 cm^3 .

Aforar con agua destilada y mezclar bien el contenido.

b.- Pipetear 10 cm^3 . de la solución diluida y agregarle agua.

c.- Titular con ácido 0.1 N al punto final con anaranjado de metilo.

II.- Determinación de iones sulfuro y mercapturo:

a).- Pipetear o pesar una porción de la sosa original en un matraz de 250 cm^3 . de manera que la titulación consuma solamente unos cuantos cm^3 . de AgNO_3 .

b.- Ajustar la alcalinidad de la muestra aproximadamente a 1 N por dilución con agua destilada o adición de $\text{NaOH } 5 \text{ N}$.

c.- Agregar $\text{NH}_4\text{OH } 1 \text{ N}$ de manera de tener una solución resultante de 0.05 N en NH_4OH .

d.- Colocar el electrodo de plata, el de referencia y el agitador en la celda, conectando el de plata al borne negativo del potenciómetro y el de referencia al positivo.

e.- Conectar el agitador mecánico y una vez que la solución esté bien homogenizada se hace contacto en el potenciómetro y se registra la F.E.M. de la celda antes de iniciar la precipitación.

f.- Titular con AgNO_3 0.01 N o 0.1 N de acuerdo con la concentración de sulfuros y mercapturos de la muestra. Agregar el reactivo con incrementos de 1 cm^3 . y anotar la F.E.M. después de cada adición, pero no antes de que la lectura sea constante, pues los mercapturos de alto peso molecular reaccionan lentamente con el AgNO_3 .

Al aproximarse al punto final, los incrementos de reactivo deben disminuirse a 0.1 cm^3 .

Precauciones: Las soluciones de sosa gastada son susceptibles de oxidación, por lo que las muestras viejas no darán resultados exactos.

Cálculos:

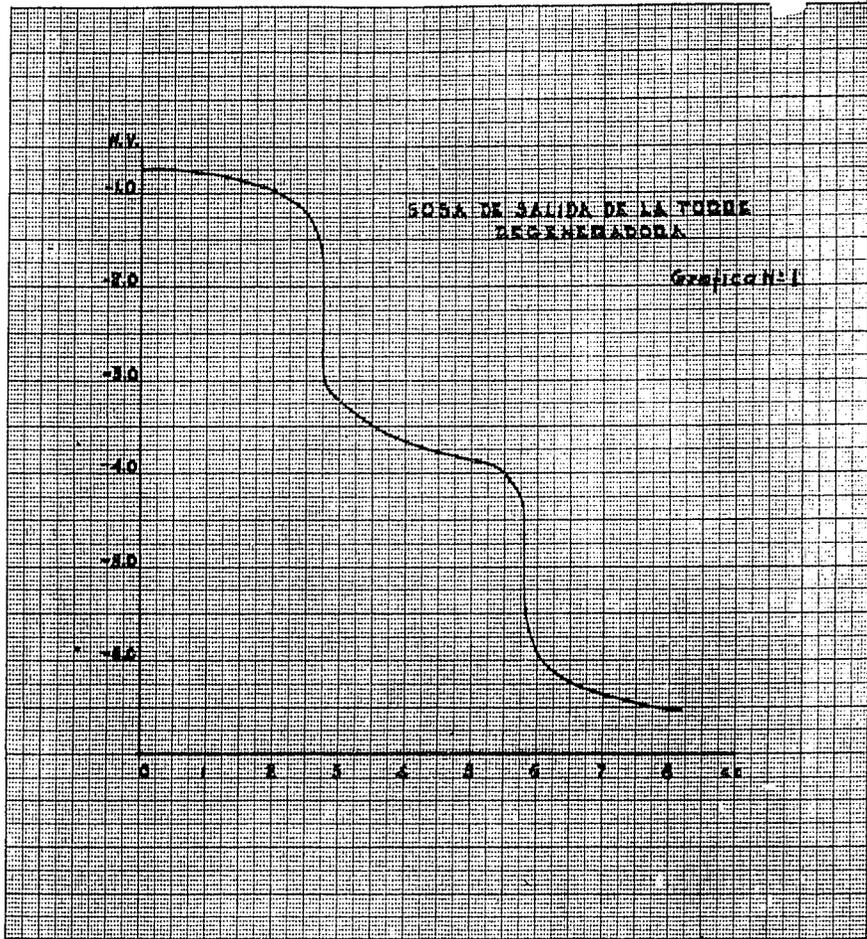
$$\text{alcalinidad total: } \% \text{ de NaOH} = \frac{\text{cm}^3. \text{ NCl} \times \text{N} \times 0.040 \times 100}{\text{cm}^3. \text{ de muestra} \times \text{densidad}}$$

$$\% \text{ de NaOH como Na}_2\text{S} = \frac{\text{cm}^3. \text{ AgNO}_3 \times \text{N} \times 0.040 \times 100}{\text{cm}^3. \text{ de muestra} \times \text{densidad}}$$

$$\% \text{ de NaOH como NaSR} = \frac{\text{cm}^3. \text{ AgNO}_3 \times \text{N} \times 0.040 \times 100}{\text{cm}^3. \text{ de muestra} \times \text{densidad}}$$

Resultados:

1.- a.- Con la sosa usada en el tratamiento de gasolina, que llega a la torre regeneradora, se obtuvo la curva # 1, en la que no se observa sino una sola caída de potencial, lo que es debido a la oclusión de los mercapturos por la gran cantidad de



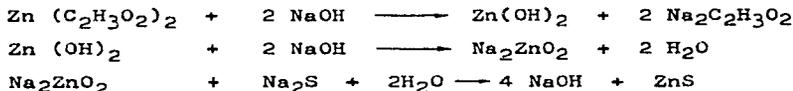
Handwritten scribbles or marks in the bottom left corner of the page.

sulfuros presentes.

b.- De la sosa de salida de la torre regeneradora se obtuvo la gráfica # 2, en la que se ven marcadas claramente las dos inflexiones características de sulfuros y mercapturos.

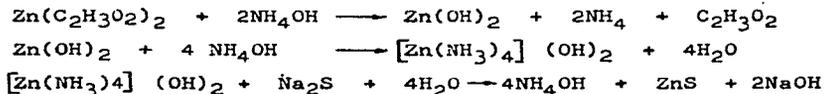
2.- Como con los datos anteriores no es posible establecer relación entre cantidad de azufre presente en la entrada y la salida, se trató de evitar la causa de error, o sea, la oclusión de mercapturos por los sulfuros eliminando estos con reactivos que no atacan a los mercapturos de modo que por medios de dos determinaciones sucesivas, una antes y otra después de la precipitación de los sulfuros, por diferencia encontramos con exactitud su valor.

a.- Lavando con zincato de sodio que actúa en la siguiente forma:



Con este procedimiento se obtuvo la gráfica # 3 y de ella se deduce que la alcalinidad del medio fue excesiva, no habiéndose obtenido inflexión alguna. Se procuró preparar el reactivo con la cantidad de NaOH 5 N necesaria para ajustar la normalidad a 1 como lo pide el método, sin obtenerse resultados satisfactorios.

b.- Para evitar la elevación del pH, y obtener la concentración requerida de NH_4OH , se utilizó para eliminar los sulfuros un complejo amoniacal de Zn:



Se obtuvo la gráfica # 4, que es del mismo tipo que -
la # 3.

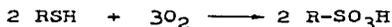
c.- Lavando con CdSO_4



Como la reacción se debe verificar en medio ácido, se trató de controlar el pH, pero cuando menos los términos ligeros de los mercaptanos fueron liberados, siendo éste un factor de error de mucha consideración, lo que puede observarse por la discrepancia que se manifiesta en las gráficas 5 y 6 que corresponden a la misma muestra.

V.- En vista de las dificultades que presenta la operatoria anterior, se decidió hacer un cuanteo del azufre total contenido en la sosa gastado y su disminución por la regeneración; para lo cual se intentó convertir, por oxidación, todo el azufre presente a sulfato y cuantearlo como tal.

Con agentes oxidantes medios los mercaptanos producen disulfuros, con el ácido nítrico forman ácidos sulfónicos que pueden ser comparados con los ácidos sulfónicos parafínicos de peso molecular bajo y medio



a.- La oxidación se efectuó en un frasco de Babcock - enfriando con objeto de determinar directamente los fenoles que se separan al acidular. Una vez hecha la lectura de los fenoles, se calienta hasta desaparición de los vapores nitrosos. Los mercaptanos y demás compuestos volátiles contenidos en la sosa son recibidos en una solución valorada de AgNO_3 y retitulados con NH_4SCN , usando sulfato amónico férrico como indicador. El AgNO_3 consumido da el valor de RSH y Na_2S ligeros, destila--

NK

SENA DE ENTRADA A LA TORRE
DE GENERADORA

GRAFICA N° 2

60

50

40

30

20

10

0

1

2

3

4

5

6

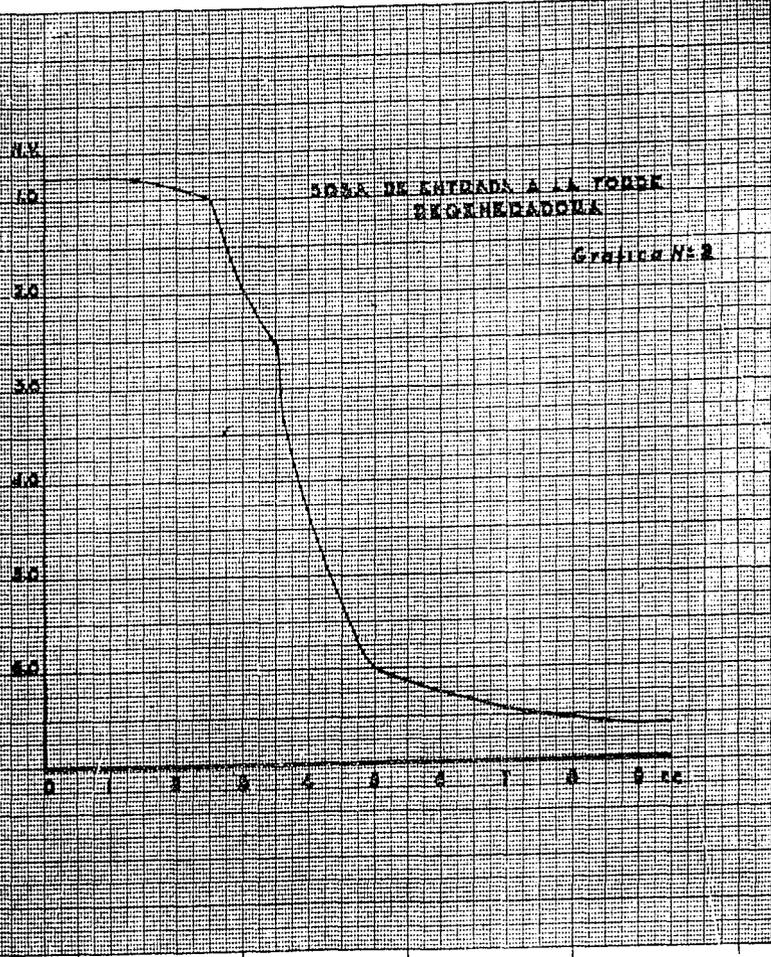
7

8

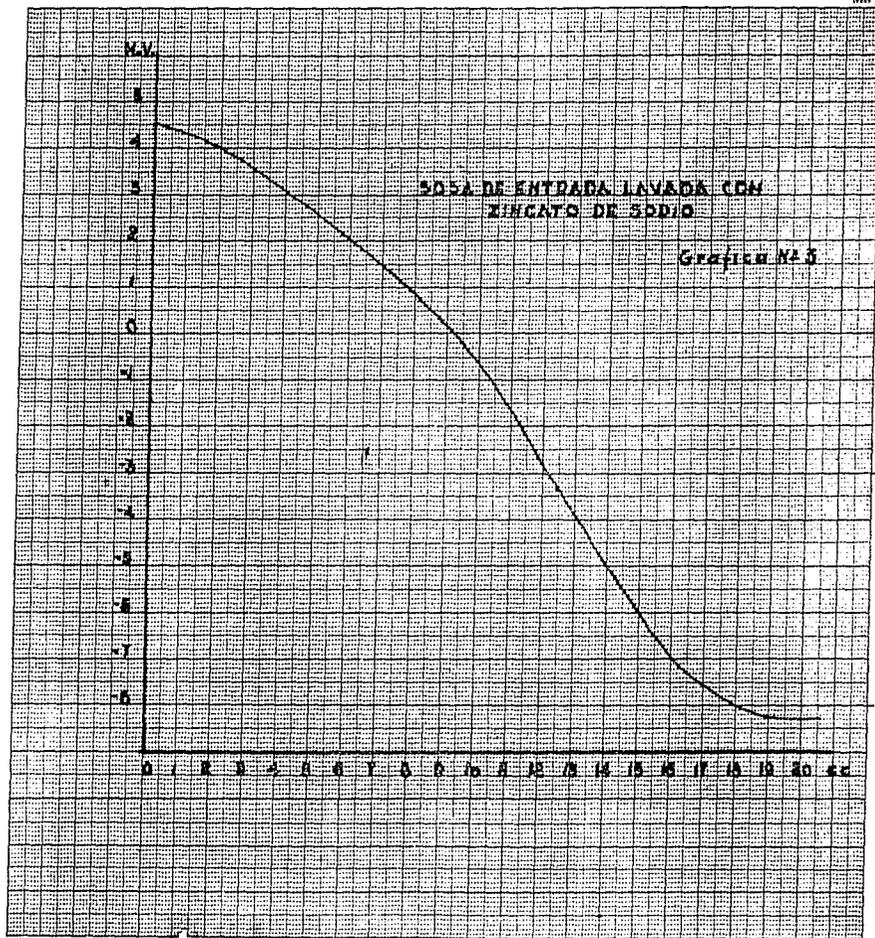
9

10

cc

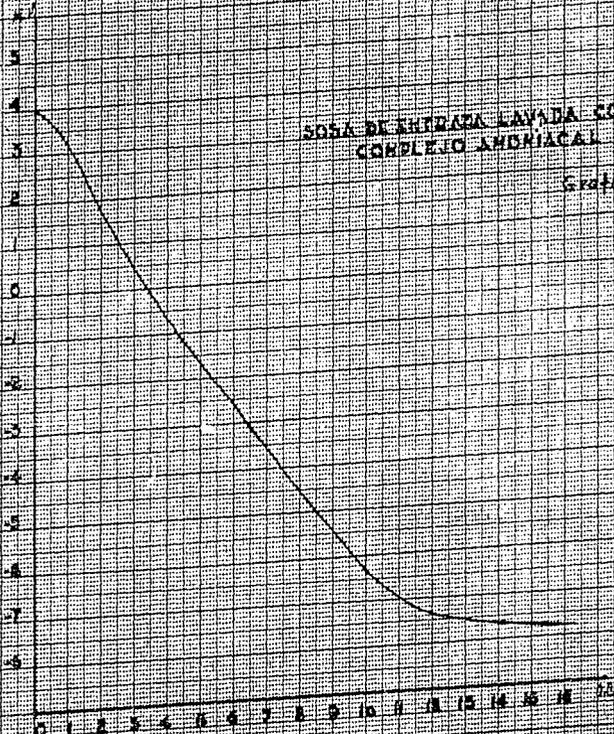


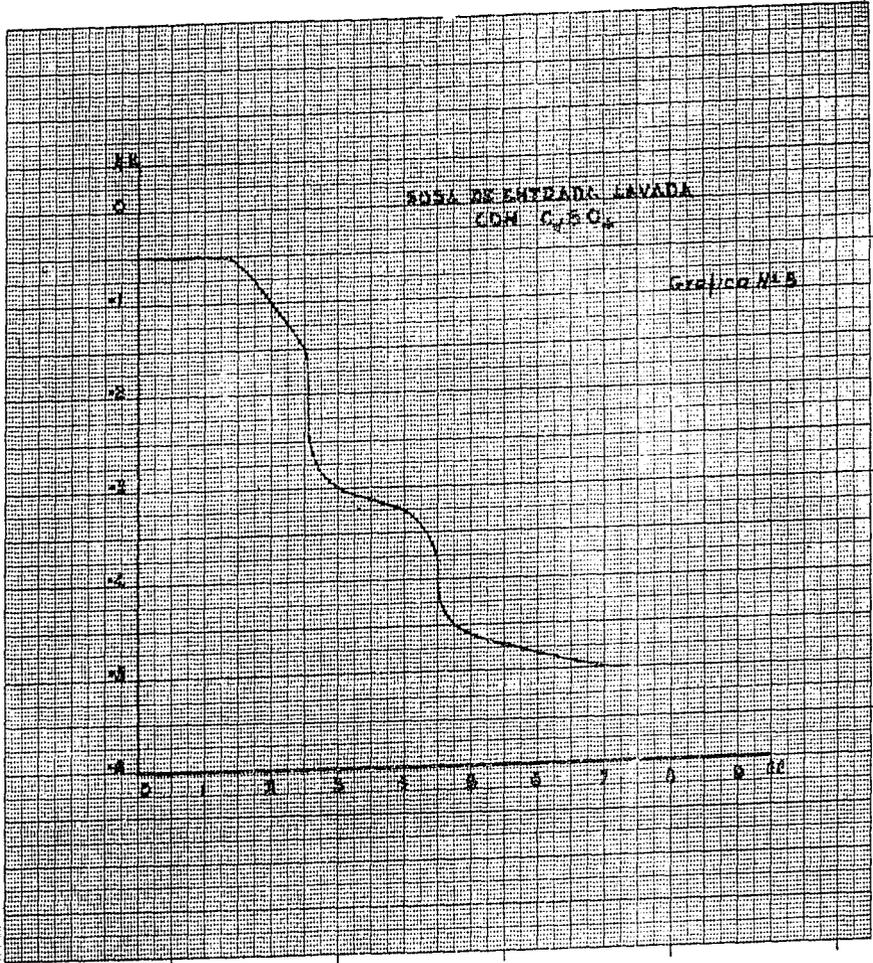
Handwritten notes or scribbles in the bottom left corner of the page.



SOSA DE ANTRACITA LAVADA CON
COMPLEJO AMONIACAL

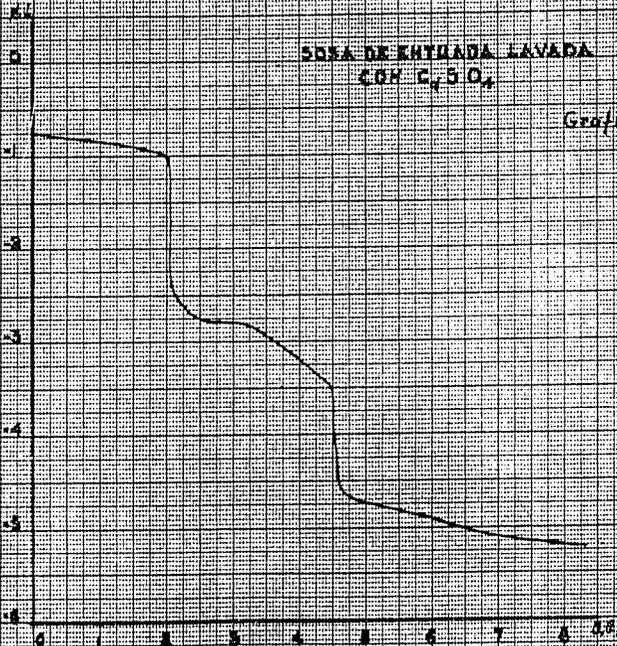
Gráfico N° 4





SOJA DE ENJUADA LAVADA
CON $C_2F_5O_2$

Gráfico N° 8



QUIMICA



dos de la muestra, pero no puede calcularse el valor de cada -- uno.

La solución que queda en el babcock se pasa a un vaso de precipitados y se cuantea el sulfato por precipitación con BaCl_2 ; se digiere el precipitado, se filtra, se lava con agua destilada y caliente, se seca y se pesa.

El contenido total de S está dado por la suma del óxido a sulfato y que se quedó en la babcock, del que destiló y reaccionó con el AgNO_3 y el S como tiocresoles (Nafs).

Para determinar el S del tiocresol, a la capa aceitosa de los fenoles se le hacen tres extracciones con eter el que es después quemado en la bomba de Parr.

Se pudo observar que los fenoles se nitrificaron o -- sulfonaron, dando una resina de color rojo obscuro y más pesada que la solución. Su contenido se determinó extrayéndolo con -- eter y evaporándolo en una cápsula tarada y el agua a 90°C en -- la estufa. Hay que tener en cuenta que a esta temperatura pudo evaporarse algún compuesto de bajo punto de ebullición y que el valor no es propiamente el del contenido de fenoles sino el de su derivado nitrado o sulfonado.

1.- enfriando el babcock	3.096 gr/100 ml. de muestra regenerada.
2.- " " "	3.102
3.- sin enfriar	2.052
4.- " " "	2.185
5.- " " erlenmayer	1.348

(en los cinco casos se utilizó la misma muestra).

Desgraciadamente destilaron algunos de los NaSR y parte del Na_2S por lo que no se logra una oxidación completa, así como los de alto peso molecular que no destilaron y que al no --

ser oxidados dan en el filtrado de los sulfatos, reacción con - solución doctor y con $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; los mercaptanos y el sulfuro -- que destiló por reaccionar en diferente proporción con el AgNO_3 , no puede calcularse el % de S que representan y por consiguiente no es posible calcular el contenido total de S, por lo que - se desechó este método.

b.- Con objeto de hacer que el AgNO_3 reaccione directamente con los mercaptanos liberados al acidular y así hacer - sólo una determinación, la muestra el reactivo se colocan en - un earlenmayer tapado con un tapón bioradado que contiene un em budo de separación y un refrigerante a reflujo; se añade el --- agente oxidante (en este caso HNO_3 y agua de bromo). Se pone a hervir a reflujo hasta que la solución queda completamente clara y transparente y el precipitado de Ag_2SO_4 formado, completa-- mente blanco. Se deja enfriar un poco, se lava el refrigerante: primero con agua, después con eter con objeto de bajar los fenol que pudieran haberse adherido a sus paredes y luego nuevamente con agua.

La titulación se hace en el mismo matraz, usando ---- NH_4SCN 0.1 N y sulfato amónico férrico como indicador.

Los cálculos son como sigue:

$Z = \text{cm}^3 \text{AgNO}_3$ puesto en el erlenmayer - $\text{cm}^3 \text{AgNO}_3$ equivalente - al NH_4SCN usado en la retitulación o sea la cantidad de --- AgNO_3 que reaccionó con el sulfato formado por la oxidación.

$Y =$ Cantidad de Ag consumida.

1 cm^3 . de AgNO_3 0.1 N: 107.9 gr de Ag : : Z : Y

$2 \text{Ag} + \text{S} + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4$

$X =$ mg de S en 10 cm^3 de muestra:

215.8 : 32 : : 184.51 : X

$\frac{x}{10}$ = mgr de S en 100 cm³ de muestra =

3.25 gr de S en 100 cm³ muestra.

Con este método se obtuvieron los siguientes resultados:

Muestra 1.- 4,758 gr de S en 100 cm³ de solución.

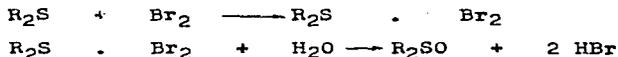
duplicado.- 4,703 " " " " " " " "

Muestra 2.- Entrada a la regeneradora 4,6445; salida 4,095

" " " " " " 3,250 " 2,736

c.- Agente Oxidante: agua de bromo y ácido nítrico:

Según Sachanen (The chemical constituents of Petro---
leum) la reacción teórica es la siguiente:



Se hierve la muestra con agua de bromo y como para li
berar el exceso de bromo debe acidularse, se escogió el HNO₃, -
por ser también oxidante.

Esta prueba fué desechada pues, aunque la reacción a
los mercapturos fué negativa y los sulfatos formados precipita-
ron con el BaCl₂, el filtrado dió reacción con el CdSO₄.

d.- Agente Oxidante: Perhidrol (H₂O₂ de 30 volúmenes.)

Se efectuó una prueba con mercapturo de sodio puro --
(butil mercaptano + sosa) y después de la oxidación dió reac---
ción negativa a los reactivos específicos, sin embargo no se --
consiguió el mismo resultado en la muestra de sosa gastada.

c.- Agente Oxidante: Oxilita (Na₂O₂).

La muestra se trató con oxilita primero en frío y lue

go en caliente (temperatura máxima de la solución 89°C,) hasta - que quedó perfectamente clara y transparente.

Se repitió esta prueba usando además agua de bromo y ácido nítrico, dando una oxidación perfecta pues dió reacción - negativa al $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ y al CdSO_4 , indicando la ausencia de mercapturos y sulfuros respectivamente. Los sulfatos obtenidos se cuantean precipitándolos con BaCl_2 , y calculando el valor del S por medio del factor gravimétrico

$$\frac{S}{\text{BaSO}_4} = 0.1373$$

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Muestra 1.-	5,026
duplicado.-	5,041

Muestra 2.- Entrada a la regeneradora 5.59 salida 4.38

Muestra 3.- " " " " 4.07 " 2.42

f.- Oxígeno O_2 , en la bomba de Parr.

Por último se pensó hacer una oxidación enérgica por medio de Oxígeno a presión en la Bomba de Parr. Se hizo una extracción con eter y se quemó, a 30 at. de presión con 10 cm. de alambre y 10 seg. de contacto. Como la muestra después de cuatro extracciones con eter todavía acusó presencia de mercaptanos, se pensó hacer la muestra combustible mezclándola en cantidades convenientes con alcohol etílico o éter, adoptándose el primero pues en el éter no es miscible en cambio con el alcohol dá una mezcla íntima.

Habiéndose hecho varias pruebas con butilmercapturo - de sodio puro, variando las proporciones de la mezcla, la canti

dad de oxígeno, la longitud del alambre y el tiempo de contacto para la ignición, se obtuvieron los mejores resultados para: Muestra.

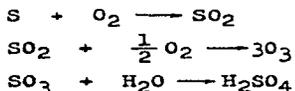
Se mezcla un cm³. de sosa con 10 de alcohol se pipetea 1 cm³. en el crisol de acero de la bomba, se completa su capacidad con alcohol y se vuelve a mezclar.

15 cm. de alambre de acero.

Oxígeno a 40 at. de presión.

y 20 segundos de contacto para la ignición.

La combustión tiene lugar en presencia del agua (aproximadamente 20 cm³) en la que se disuelven los productos de la oxidación.



Al terminar de pasar la corriente la presión es gradualmente desalojada de la bomba una vez fría y el contenido lavado con agua destilada en un vaso de precipitados.

En la cápsula quedó un residuo que al disolverlo da reacción alcalina; se hizo la prueba de volver a quemarlo sin obtener mejores resultados; como tanto el agua del lavado como la contenida en la bomba debe alcalinizarse y hervirse para precipitar el Fe(OH)₃ que después se filtra y se lava con agua caliente, en lugar de alcalinizar con Na₂CO₃ se utiliza Na₂O₂ cuya propiedad oxidante así como la del agua de bromo que se le agrega después aseguran la transformación del azufre a sulfato; se calienta hasta que la solución se decolora, se agrega ácido clorhídrico concentrado que desaloja al Bromo de sus sales no -

oxigenadas y que en estas condiciones e un oxidante enérgico. - Una vez eliminados los vapores amarillos del Bromo por ebullición de la solución se está ya en condiciones de cuantear el -- contenido total de S como sulfato.

Se ensayaron varios procedimientos siendo los más importantes los siguientes:

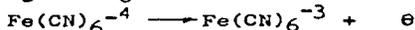
1.- Precipitación como $BaSO_4$:

La solución se calienta hasta la ebullición y se trata con solución caliente de $BaCl_2$ en exceso, se hierve y se deja digerir el precipitado durante algún tiempo, sobre una pequeña lámpara o a baño maría, procurando que no hierva, se filtra, se lava con agua caliente hasta eliminar reacción de Bario; se seca, se calcina y se pesa como sulfato de Bario. Los cálculos se hacen como en el método e.

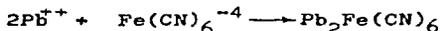
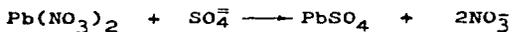
Considerando que la determinación en forma de $BaSO_4$ - es muy tardada y que los resultados pueden ser altos o bajos dependiendo de las condiciones de la precipitación, se ensayaron los siguientes métodos con miras a reducir a un mínimo el - tiempo de trabajo, conservando suficiente exactitud, teniendo en cuenta que sólo se trata de un análisis de control.

2.- Titulación potenciométrica por medio del Titrómetro Fisher, usando electrodos de Pby Pt, solución valorada de nitrato de plomo para la titulación por precipitación, cuyo punto final se determina por las oscilaciones del bulbo electrónico, "ojo mágico" que posee el aparato, teniendo en cuenta que se debe sensibilizar poniendo en el cuadrante el valor medio de las lecturas - en la máxima apertura sensible del ojo y al cerrarse completamente.

La muestra se prepara agregándole 5 mg. de ferrocianuro de potasio, 50 mg. de ferricianuro de potasio y la quinta -- parte del volumen en alcohol para hacer más sensible el aparato al punto final.



$$E = e_0 + 0.059 \log \frac{Fe(CN)_6^{-3}}{Fe(CN)_6^{-4}}$$



$$E_{Fe(CN)_6^{-4}} = e_0 - 0.059 \times 2 Pb$$

El potencial debe caer en el punto equivalente de la reacción:



La muestra presentó dos variaciones que se registra--

ron:

	Entrada		Salida	
	A	B	A	B
1.-	13.12	21.00	1.21	16.25
2.-	9.50	21.00	3.50	12.50
3.-	4.50	22.5	9.25	16.50
4.-	11.00	22.50	7.0	15.00
	5.00	22.00		
5.-	10.50	21.50	2.20	15.50
	4.20	6.90		
6.-	11.50	15.00	0.20	12.50
7.-	1.75	17.50	4.00	13.00

Se encontró que tanto la coloración (de la solución) como el punto final de la precipitación varían de acuerdo con el pH; se hicieron pruebas con cantidades conocidas de sulfatos

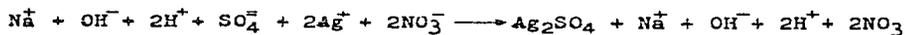
del indicador preparado precisamente antes de la titulación, di solviendo 0.015 gr. de rodizonato en 5 cm³ de agua. Se agrega un volumen conocido y en exceso de solución 0.2N de BaCl₂ se -- agita la mezcla con fuerza para que precipiten todos los sulfatos como BaSO₄ quedando un exceso de cloruro de bario, el que -- se titula con solución 0.2N de K₂SO₄ hasta decoloración de la -- muestra, debido a la mayor solubilidad del rodizonato de bario en comparación con el sulfato; así es que tan pronto como todo el bario ha sido precipitado como BaSO₄ la solución cambia de -- color al amarillo si es neutra, o incolora si es ligeramente -- clorhídrica.

Nota: La adición de 5 cm³. de alcohol favorece la percepción -- del final de la reacción.

Cálculo: Del volumen de solución 0.2N de BaCl₂, se -- resta el volumen de solución 0.2N de sulfato de K o Na; la dife -- rencia corresponde a los centímetros cúbicos equivalentes al -- ión sulfato contenido en la muestra analizada.

1 cc. de sol N de BaCl₂ = 0.48 gr. SO₄⁼
que multiplicado por el factor $\frac{S}{SO_4}$ da el contenido total de S.

b.- Titulando los sulfatos solubles por precipitación con AgNO₃ en exceso y retitulación con NH₄SCN, utilizando como indicador K₂CrO₄ que al terminar la precipitación del Ag₂SO₄ precipita a -- su vez como Ag₂CrO₄ de color rojo intenso. Este método no es -- específico para los sulfatos, pues no corresponde a la constan -- te de su producto de solubilidad.



c.- Utilizando el método anterior pero como indicador una solu -- ción de sulfato amónico férrico, que como en el caso del crom-

to de potasio no es un indicador apropiado por precipitar con el reactivo dando Ag_2SO_4 , que impide precisar el final de la reacción.

d.- La modificación del método de Widenstein para la determinación de sulfatos por titulación con BaCl_2 y K_2CrO_4 , dió errores muy grandes, debido a que la muestra después de oxidada queda ligeramente amarilla y el final de la titulación lo indica precisamente el color amarillo que aparece cuando se ha precipitado el exceso de BaCl_2 con K_2CrO_4 , y unas cuantas gotas de él están libres en la solución.

Muestra 0.1049 gr Na_2SO_4 titulados 0.085827 gr.

Teniendo en cuenta que los métodos anteriores no llenaron los requisitos para ser considerados como métodos de control cuya misión es indicar con una aproximación razonable, pero inmediatamente, las condiciones en las que se encuentra trabajando la planta, para saber si debe seguir así o si es necesario reducir la carga para aumentar el tiempo de contacto, variar la presión o calidad del vapor, etc. para mejorar la regeneración de la sosa, saber si tiene ya una concentración tan alta de compuestos indeseables cuya regeneración no es ya costosa o en fin si no es útil ya para el tratamiento de la gasolina; se estudiaron los siguientes.

El contenido total de azufre aunque da una idea bastante clara de "lo gastado", no puede indicárnoslo con precisión, ya que algunos compuestos de S no son perjudiciales en la gasolina y por consiguiente no interesa que sean eliminados o -

no; además el no saber en que forma se encuentra un compuesto - que por contenerlo el hidróxido de sodio estaba en la gasolina, la forma en que permanece en él después de su regeneración; y - además que no solamente los compuestos de Azufre determinan el grado de agotamiento, sino que hay que tener presentes a los fenoles, pues un hidróxido de sodio de bajo contenido de S y alto en fenoles es impropio para el tratamiento ya que como vimos anteriormente los regresa a la gasolina y el sodio liberado --- reacciona con el sulfhídrico o mercapturos que ésta pudiera contener. La inversa puede o no ser cierta, es decir, cuando la sosa es baja en contenido de fenoles y alta en Azufre, pues como se dijo, depende de la forma en que éste esté contenido.

Como se vé no es necesario un análisis de la sosa que determine cada uno de los diferentes compuestos que la forman, - sino que basta conocer el contenido de NaOH total y el de NaOH libre para juzgar en que momento se debe cambiar la sosa de la planta de tratamiento y saber si hubo regeneración o no, ya que un aumento en el contenido de NaOH libre en relación con el NaOH combinado determina su eficiencia.

VI.- La necesidad de un método de análisis que proporcione datos precisos y característicos, y más sencillo y rápido que - los métodos anteriores, la llena satisfactoriamente el método - elaborado por el Ing. Mario Gutiérrez Contreras de Petróleos Mexicanos, que a continuación se explica:

Se utiliza una solución de yoduro doble de mercurio y potasio $(\text{HgI}_4)\text{K}_2$, que no forma precipitado con los iones $\text{CO}_3^{=}$ y $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}^-$, en cambio precipita los iones $\text{S}^{=}$, HS^- , $\text{C}_6\text{H}_6\text{S}^-$ (tiofenólico NaFs), en forma de sus correspondientes sales de sodio dando un

precipitado café claro, y queda en la solución todo el NaOH libre, el Na_2CO_3 el $\text{C}_6\text{H}_6\text{ONa}$ (que antes hemos llamado NaFO), NaI y el exceso de reactivo que por doble titulación con fenolftaleína y anaranjado de metilo como indicadores podemos determinar el contenido de sosa y carbonato; el contenido de fenoles se determina como % en volumen separándolos de la sosa por acidulación en un frasco Babcock, y midiéndola directamente después de centrifugar y aumentar la densidad de la solución si es necesario, con NaCl, con objeto de que los fenoles queden en la parte graduada del frasco. Si la sosa gastada contiene tiosulfato de sodio, que en la mayoría de los casos es despreciable y que por no tener verdadera significación en este método se ha omitido su determinación, pero que puede hacerse fácilmente, filtrando la solución en la que se ha titulado hidróxido y carbonato después de agregar el $(\text{HgI}_4) \text{K}_2$ pues por no precipitarlo permanece en la solución en la que se puede cuantear por titulación yodométrica.

Este método posee además las siguientes características:

- a.- El reactivo no interfiere en la titulación.
- b.- Los cm^3 de HCl 0.1 N gastados en la titulación de la sosa después de la adición del reactivo y empleando fenolftaleína como indicador, son proporcionales al peso de la muestra tomada e indican el contenido de NaOH libre.
- c.- Determina directamente el NaOH total, o sea el que se encuentra en forma de NaOH, Na_2CO_3 , Na_2S , NaSR y NaFO, por medio de una titulación directa con HCl usando anaranjado de metilo como indicador, que vira cuando ha reaccionado todo el NaOH tanto libre como combinado, por lo que su relación con el valor de

NaOH libre y por 100 nos da el % del NaOH total como NaOH libre.

Si llamamos NaOH total al que se halla en forma de -- NaOH libre Na_2CO_3 , Na_2S , NaSf al fenolato de sodio, que es lo que se determina al titular con HCl y anaranjado de metilo; si designamos como NaSf a los tres últimos compuestos que son los indeseables, y que se eliminan al tratar con $(\text{HgI}_4)\text{K}_2$ se calcula la composición de la sosa gastada que se reporta en la siguiente forma:

	Base: sosa gastada	Base: NaOH total
% NaOH libre	15.4	83.0
% NaOH como Na_2CO_3	1.0	5.0
% NaOH como NaSf	2.2	12.0
% NaOH total	18.6	100.0

Como dato adicional el % en volumen de fenoles = 95

Los cálculos se hacen como sigue:

$v_1 = \text{cm}^3$ de HCl 0.1 N que se gastan para titular 1 gr. de la sosa gastada, después de agregar $(\text{HgI}_4)\text{K}_2$, hasta el vire con fenolftaleína.

$v_2 = \text{cm}^3$ de HCl 0.1 N que se gastan para titular 1 gr. de la sosa después de agregar $(\text{HgI}_4)\text{K}_2$, desde el vire con fenolftaleína hasta el vire con anaranjado de metilo.

$v_3 = \text{cm}^3$ de HCl 0.1 N que se gastan para titular 1 gr. de sosa, directamente hasta el vire con anaranjado de metilo.

% NaOH libre	$0.4 \times (v_1 - v_2)$	} Base: sosa gastada.
% NaOH como Na_2CO_3	$0.8 \times v_2$	
% NaOH como NaSf	$0.4 \times (v_3 - v_1 - v_2)$	
% NaOH libre	$(v_1 - v_2) \times 100/v_3$	} Base: NaOH total.
% NaOH como Na_2CO_3	$v_2 \times 200/v_3$	
% NaOH como NaSf	$(v_3 - v_1 - v_2) \times 100/v_3$	
% NaOH total	100	

APARATOS:

1 bureta de 50 cm³.
4 matraces Erlenmayer de 300 cm³.
1 probeta graduada de 50 cm³.
1 probeta graduada de 10 cm³.
1 frasco gotero.

REACTIVOS:

Solución alcohólica de fenolftaleína.
Solución acuosa de naranjado de metilo.
Solución de (HgI₄)K₂ que se prepara disolviendo 100 g. de HgI₂ y 200 g. de KI, en 1 lt. de agua destilada.
Solución 0.1 N HCl.

PROCEDIMIENTO:

Póngase la sosa por analizar en el frasco gotero, pésele y transfírase a los cuatro matraces Erlenmayer numerados del 1 al 4 sendas muestras de la sosa que deberán pesar cerca de 0.5 g. haciendo las pesadas por diferencia. Agréguese por medio de la probeta, 50 cm³. de agua destilada a cada uno de los matraces. A los matraces 1 y 2 agréguese 10 cm³ de la solución de (HgI₄)K₂ y unas gotas de fenolftaleína. Titúlese en cada caso el contenido de los matraces hasta el vire de la fenolftaleína, con la solución 0.1N HCl. Anótese el volumen gastado y a continuación agréguese unas gotas de la solución de anaranjado de metilo, para continuar la titulación con la solución 0.1N HCl hasta el vire del indicador. Anótese el volumen gastado para la segunda parte de la titulación.

A los matraces 3 y 4 agrégueseles unas gotas de la solución de anaranjado de metilo y titúlese el contenido de la solución 0.1 N de HCl hasta el vire del indicador. Anótese el volumen gastado.

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

1.- Considerando que el principal motivo que existe para llevar el control de operación de una planta es el poder juzgar la eficiencia con la que se encuentra trabajando y en caso necesario adoptar de inmediato las medidas conducentes a mejorar la operación o corregirla, los datos de los métodos de laboratorio no son suficiente materia para juzgar, sino que deben compararse con los que aporten las condiciones de trabajo de la planta, para lo que es indispensable que los registros y controles de temperatura, presión, etc., funcionen correctamente.

2.- El método analítico que se adopte tendrá que reunir además de la exactitud y sensibilidad necesarias, suficiente rapidez para poder aprovechar inmediatamente los datos que reporten; así no es aconsejable analizar las muestras tomadas 24 horas antes como se hace actualmente en la refinería "18 de Marzo", pues en un proceso continuo la calidad de la muestra -- puede variar considerablemente de un día para otro y en estas condiciones los resultados se obtienen fuera de tiempo cuando la sosa a la que corresponde la muestra se ha usado nuevamente o ha sido desechada.

3.- Por consiguiente, las muestras deben ser tomadas poco antes del cambio de turno, de manera que al iniciar el siguiente sus labores, sea de las primeras cosas que analice, con objeto de que el superintendente de operaciones al recibir los datos oportunamente pueda determinar las condiciones en las que debe trabajar la planta regeneradora de inmediato, e indicar si la sosa regenerada está en condiciones de volver a ser usada en el tratamiento y en que proporción debe ser mezclada con sosa fresca.

4.- De acuerdo con este criterio y basándose en el -- cuadro siguiente se obtienen las consideraciones que se anotan a continuación:

Método	Datos que reporta Número de yodo.	No. de- termi- nacio- nes.	Observaciones	Tiempo
Phillips Petroleum Co.	N Sodio total M Tiosulfato N Sulfuro % S mercaptánico N Carbonato Moles de S de NapS _x % vol. ac. Cresílicos N Tio cresoles	9		21 horas
Phillips Petroleum Co. (Modificado)	Na formando Na ₂ S ₂ O ₃ g/l " " Na ₂ S " " NaSR " " NaFo " " NaFs " " Na ₂ CO ₃ " " NaOH	7		12 a 16 horas.
Colorimétrico	RSH S ⁼	2	No sigue la ley de Beer por efecto de las reacciones secundarias.	
Oxidación	S Total	2		2 horas
U.O.P.	RSH S ⁼	2	Oclusión de los RSH por los S ⁼ , cuando existen en gran -- cantidad.	30 minutos.
Ing. Gutiérrez C., M.	% NaOH libre % NaOH como Na ₂ CO ₃ % NaOH como NaSf % NaOH total	2	Da los resultados - con base sosa gastada y con base sosa total.	20 minutos
Nota:	Los términos NaFo y NaFs de la modificación al método de la Phillips, así como el NaSf del método del Ing. Gutiérrez, se refieren a las sales de sodio de los ácidos orgánicos cresílicos y tio cresílicos.			



El método de la Phillips Petroleum Co. y su modificación, presentan un gran número de manipulaciones, prestándose - cada una de ellas a error por las causas que al describir el método se asentaron; el tiempo necesario para una determinación - completa es demasiado para el objeto que se persigue y los re- - sultados deben ser estudiados cuidadosamente antes de poder dar - les una interpretación práctica.

El método colorimétrico no es aplicable, pues debido a reacciones secundarias la coloración de la muestra es fugaz.

El método Potenciométrico de la UOP presenta como in- - conveniente principal su límite de aplicación que lo determina el contenido de sulfuros como anteriormente se indicó. Sin em- - bargo en cuanto a exactitud es un método que da, en los casos - en que es aplicable, resultados consistentes y rápidos.

Para la determinación de azufre total la oxidación - por medio de la bomba de Parr y cuanteo posterior como sulfato, da resultados exactos y es de aplicación universal, pero el nú- - mero de manipulaciones es grande y el tiempo total considerable.

El método del Ing. Mario Gutiérrez Contreras, de Pe- - tróleos Mexicanos, llena satisfactoriamente los requisitos de - exactitud, rapidez y sensibilidad, dando datos precisos y carac- - terísticos de modo que por simple vista de los resultados se co- - noce el grado de agotamiento de la solución y la efectividad -- del proceso antes y después de la regeneración.

Por consiguiente el método más apropiado para el con- - trol de la regeneración del NaOH que se emplea en el tratamien- - to de gasolina, es sin duda alguna el presentado por el Ing. Ma- - rio Gutiérrez Contreras, técnico de la Refinería "18 de Marzo"- de Petróleos Mexicanos.

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

- American Society for Testing Materials. 1948, 1949.
- Anales de la Sociedad Española de Fisicoquímica 31. 267, 1933.
- Day T., David PH. D.- Handbook of the Petroleum Industry.
John Wiley and sons Inc.
- Field, H. W. The Caustic-Methanol Mercaptan Extraction Process. Oil and Gas Journal, Septiembre - 25, 1941.
- Fisher Instructivo y fundamento del Titrimetro.
- Foster, Arch L. Petroleo Interamericano. Mayo y Junio 1944.
- Griffin Theoretical Methods of Analysis. Mc Graw.
- Gutiérrez C., M. Análisis Químico Cuantitativo E.S.I.Q.E., I.P.N.
- Gutiérrez C., M. Apuntes para el estudio de la Química del Petróleo E. S. I. A., I.P.N. 1949.
- Kalichevsky Stranger.- Chemical refining of Petroleum. 1933, 1942.
- Kolthof Text Book of Quantitative Inorganic Analysis. The Mc Miland.
- Lowry jr. C.D. Egloff.- Sulfur Limits in Gasoline. Folleto 249 U. O. P. Agosto 22, 1941.
- Lowry jr. C.D. Dryer C. G., Wirth III, Charles, Suther--- land R. E. Factors in Doctor Sweetening -- Abril 17, 1938.
Folleto U. O. P. 230.
- Mason, C. F. Bent R. D. Mc Cullough.- Naphta Treating "Pays its Way". Fo lleto 250 de la - U. O. P.
- Mason, C. F. The answer to the refiner's Mercaptan problem.

Merck Index 1940.

Moriarty F. C. The Refining of Permian Basin High Sulfur Crudes. Folleto U.O.P. 253. Octubre 19 -- 1943.

Moriarty F. C. Units for Caustic Treatment of Light Oils Folleto U. O. P. 256.

Moriarty F. C. Soda-methanol reagent removes mercaptans quantitatively at Big West Oil Co. Folleto U.O.P. 255, reimpresso del Oil and Gas Journal, Marzo 30, 1944.

Nelson Petroleum Refinery Engineering Mc Graw-Hill 1936.

Oil and Gas Journal. Indice de Cobre o Azufre Mercaptánico en Aceites de Petróleo. Julio 27 1937.

Orozco F. Análisis químico cuantitativo. 1944. Imprenta Universitaria.

Phillips Petroleum Company. Condiciones de Operaciones y Pruebas Analíticas para el Control de la Unidad Perco - de Endulzamiento Cúprico Sólido. Boletín - 209.

Reedy J. H. Teorical Qualitative Analysis. Mc Graw-Hill 1938.

Science of Petroleum Vol. III.

Scott Standard Methods of Chemical Analysis. Van Nostrand.

Shreve R. N. The Chemical Process Industries. Mc Graw--- Hill, 1945.

Tec. Manual for Inspectors of Petroleum 234, - edition 100.

Tredwell Hall Analitical Chemistry.- John Wiley and sons.

U.O.P. The doctor Sweetening of gasoline. Copper sweetening plants.

U. S. Bureau of Standard Method (520.3) Bulletin 232-B.

Wenzke H. y Moriarty F.C. Refining of West Texas Crude Oil. Folleto U. O. P. 256, reimpresso del Oil and Gas Journal, Octubre 14. 1943.

TESIS:

- Bellato M., H. Refinación de la Kerosina cruda con Plum-
bito de Calcio.
- Luna O., L. C., Aplicación del Proceso Unisol para el tra-
tamiento de gasolina Dubbs producida en la
refinería 18 de Marzo. 1949.
- Olloqui. Ricardo Formación de costos de Refinería.
- Orozco R. S., Y. Método del metanol y sosa cáustica para re-
finar gasolinas. 1947.
- Romero A., A. Determinaciones potenciométricas en el pe-
tróleo crudo y productos derivados. 1949.
- Valle F., S. El uso de inhibidores en la gasolina de de
sintegración térmica. 1949.

BIBLIOTECA CENTRAL
U. N. A. M.