



Universidad Nacional Autónoma
de México

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO QUIMICO DE RESIDUOS EN
LA PLANTA DE ALQUILACION DE
PEMEX

T E S I S

Que para obtener el título de
QUIMICO

P r e s e n t a

JOSE MARIA ISLAS MANZUR

México, D. F.

1978



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.

CLAS TESIS 1978
ASG M. E. ~~1977~~
FECHA _____
PROC _____
S _____

~~LIBRO~~ 234



2 1 2 2 1

le

C

AUTOM 2 1 2 2 1

PRESIDENTE;

PROF. HELIO FLORES RAMIREZ.

VOCAL;

PROF. GUILLERMO JAMES MOLINA.

SECRETARIO;

PROF. ENRIQUE BATRES ONTIVEROS.

1er. SUPLENTE;

PROF. ELOISA URIARTE NAVARRO.

2o. SUPLENTE;

PROF. BENJAMIN RUIZ LOYOLA.

REFINERIA " 18 DE MARZO "

JOSE MARIA ISLAS MANZUR _____.

DR. HELIO FLORES RAMIREZ _____.

A MIS PADRES :

I N D I C E .

| | Pág. |
|---|------|
| INTRODUCCION..... | 1 |
| CAPITULO I "ESTUDIO TEORICO"..... | 2 |
| CAPITULO II "ESTUDIO EXPERIMENTAL"..... | 21 |
| CAPITULO III "CONCLUSIONES"..... | 52 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 55 |

I N T R O D U C C I O N .

En el proceso de alquilación de olefinas con parafinas que se lleva a cabo en la planta de alquilación AU de la refinería " 18 de - Marzo "para la obtención de isooctano se obtienen subproductos de -- reacción o residuos como en la mayoría de las reacciones orgánicas.

Dichos residuos no se pueden ir almacenando, como es obvio, - pues con el tiempo no habría lugar para guardarlos.

Se han hecho varios intentos en la refinería para reprocesar - los residuos en diferentes formas, pero siempre se encuentra con el - problema de que contaminan los productos principales de las plantas - en donde se quieren reprocesar. La última alternativa que se ha pre-- sentado es la de quemar dichos residuos en un quemador de campo. Esto - último no representa ninguna anomalía para ningún producto de PEMEX, - pero si representa una seria contaminación ambiental, perjudicial pa- ra la población en general.

El propósito de este trabajo es la de conocer más a fondo las - características de dichos residuos para así tener estos residuos, pro- ductos de reacciones parásitas.

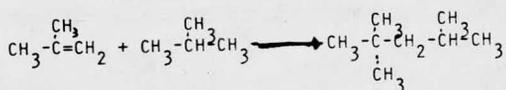
CAPITULO I
ESTUDIO TEORICO.

1.- Descripción de la alquilación.

La reacción de alquilación se lleva a cabo eficientemente cuando el isobutano líquido es agitado con ácido fluorhídrico y el isobutano es introducido a la mezcla en baja concentración dando por resultado una emulsión. La reacción se lleva a cabo en la fase ácida - especialmente en la interfase pues es ahí a donde tienen acceso las olefinas y las parafinas. Bajo estas condiciones y a 38°C, temperatura necesaria para la alquilación, las parafinas son esencialmente - inertes. En cambio las olefinas reaccionan rápidamente con el ácido-fluorhídrico para dar polímeros y compuestos orgánicos fluorados.

El fluoruro de butilo y otros fluoruros tienen puntos de ebullición muy cercanos a las correspondientes olefinas además de ser solubles en hidrocarburos y en ácidos fluorhídrico líquido. Estos compuestos orgánicos fluorados son convertidos a polímeros en el ácido fluorhídrico, o con metilpropano presente son alquilados y así destruidos.

La reacción principal en la alquilación de una olefina con una parafina, en ácido fluorhídrico se muestra a continuación:



La reacción no es completa al 100 % pues se forman parafinas -

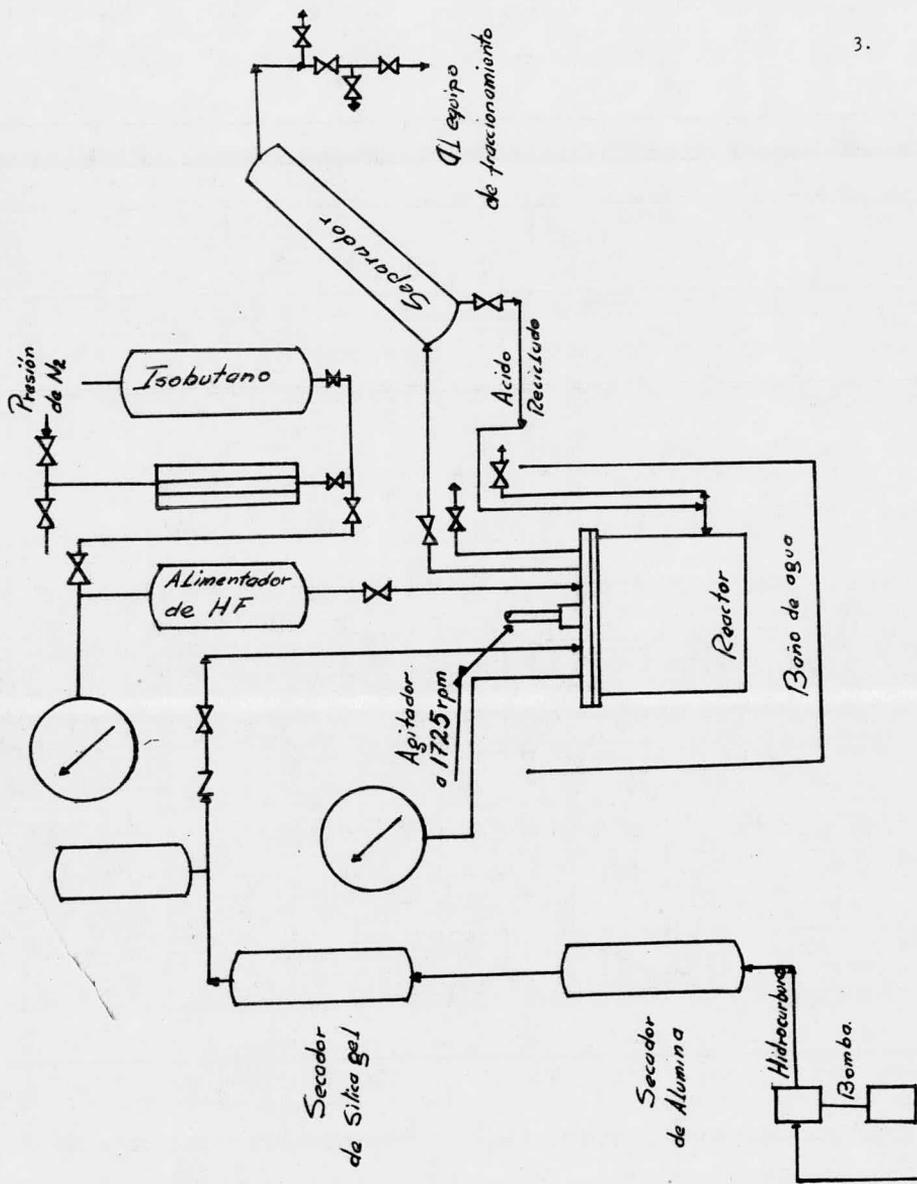
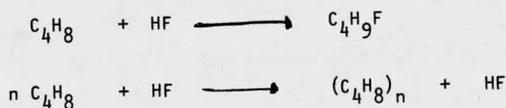


Fig. I Planta piloto de alquilación.

que tienen puntos de ebullición más altos y más bajos que el isooctano, lo que hace que el índice de octano de este último se reduzca.

La figura 1 nos muestra una planta piloto para alquilación con ácido fluorhídrico. La carga que consiste de una mezcla de butano e isobutano, pasa continuamente a través de un agente secante y llega al reactor en donde es agitada fuertemente formando una emulsión con el ácido fluorhídrico. Cuando la reacción se llevó a cabo la emulsión pasa a un tanque separador en donde el ácido fluorhídrico se separa al fondo del tanque por gravedad y la fase de hidrocarburos pasa al equipo de fraccionamiento, no mostrado, en donde se recobra el alquilado (isooctano). El ácido fluorhídrico sale contaminado y es entonces reemplazado con ácido fluorhídrico nuevo a una velocidad suficiente para mantener la actividad constante.

Bajo condiciones anormales se llevan a cabo reacciones anormales. Con ausencia de isobutano, las olefinas reaccionan directamente con el ácido fluorhídrico para producir fluoruros orgánicos los cuales son solubles en el hidrocarburo pero más en el ácido fluorhídrico líquido. Las olefinas son así polimerizadas por el ácido fluorhídrico para dar polímeros ligeros y pesados como se muestra en las siguientes reacciones:



Estos fluoruros orgánicos también pueden ser alquilados por el

----- isobutano en presencia de ácido fluorhídrico, como si fueran olefinas, para producir el alquilado desprendiendo ácido fluorhídrico. Por ejemplo el fluoruro de isobutil más isobutano de un buen producto de alquilación como es el isoootano.

II.- Variables de reacción de la alquilación.

Existen variables independientes en este proceso como en cualquier otro, y que deben tomarse en cuenta al realizar la reacción con el fin de evitar la formación de subproductos. A continuación se mencionaran las variables más importantes del proceso.

a).- Relación externa parafina - olefina. (1).

Esta variable de proceso se refiere principalmente a la relación olefina-parafina de la carga nueva más la carga reciclada (o sea la que se recupera en el equipo de fraccionamiento), que llega al reactor. Cuando la relación de parafina a olefina es alta (por ejemplo de 10: 1), el rendimiento de alquilado pesado, necesario en la gasolina para aviones, es muy bajo. Cuando la relación decrece hasta 2:1 el rendimiento de alquilado pesado se incrementa hasta un 14 %. El número de octano del alquilado para avión es cercano a 94 cuando se tiene una relación de 10: 1 ; 91 cuando es de 5: 1 y 87 cuando se tiene de 2:1. Este efecto se explica de la siguiente manera

El alquilado y el isobutano que se encuentran en la mezcla, compiten por reaccionar con el isobuteno, y si la concentración de olefina es baja, entonces la concentración de alquilado también sera

baja y por consiguiente será poco lo que se vuelva a alquilar para dar al final un alquilado secundario que tendrá un punto de ebullición alto y de menor calidad. Si por el contrario la reacción secundaria de olefinas con alquilado es mayor, entonces se tendrá la producción de compuestos de menor calidad. Esto último sucedería al tener una concentración de olefina alta.

Por otro lado si se tiene una relación baja como 4:1 o 2:1, habra mayor formación de compuestos orgánicos fluorados y por consiguiente mayor polimerización.

b).- Relación interna parafina-olefina.

Esta es otra variable de proceso. Una rápida circulación de los reactantes en la emulsión se realizará en el interior del reactor. Cuando la circulación es lenta el índice de octano baja. Esto se explica de la siguiente manera. Si la circulación es lenta entonces en un momento dado se tendrá una concentración alta de olefina en un punto del reactor. Esto hace que se lleven a cabo reacciones secundarias de polimerización y de fluoración. Por el contrario, si se tiene una buena circulación, la concentración de olefina será baja en cualquier punto del reactor y no existirán reacciones de polimerización ni fluoración que darían por consecuencia una baja calidad al producto final.

c).- Relación ácido - hidrocarburo en el reactor.

Variable de proceso. Arbitrariamente la mayoría de las plantas

piloto trabajan con relaciones de 1:1 con buenos resultados. Con una relación de 1:10 también se obtienen buenos resultados pero si la relación decrece hasta 1:25 la alquilación es incompleta, (1).

d).- Temperatura.

La reacción de alquilación es una reacción exotérmica y se ha encontrado que se lleva a cabo satisfactoriamente en el intervalo de 5 a 65°C y en la mayoría de las plantas la temperatura se mantiene a 46°C y algunas veces menores.

Esta es otra variable de proceso. Debido a la temperatura de reacción no es necesario el uso de un aparato de refrigeración, - teniendo suficiente con agua de enfriamiento para mantener la temperatura, (1).

e).- Tiempo de contacto.

Se entiende por tiempo de contacto al tiempo de residencia de carga nueva más insobutano reciclado al reactor (usualmente el 50 % del volumen del reactor es ocupado por el ácido fluorhídrico). Con el ácido fluorhídrico como catalizador se tiene una reacción rápido-

En la figura 11 se puede apreciar que de 5 a 25 minutos de tiempo de contacto no se tiene ningún cambio apreciable en la relación - de alquilado pesado - alquilado ligero, (1).

El contenido de compuestos orgánicos fluorados tiende a aumentar cuando el tiempo de contacto es corto. Esto se debe probablenmen

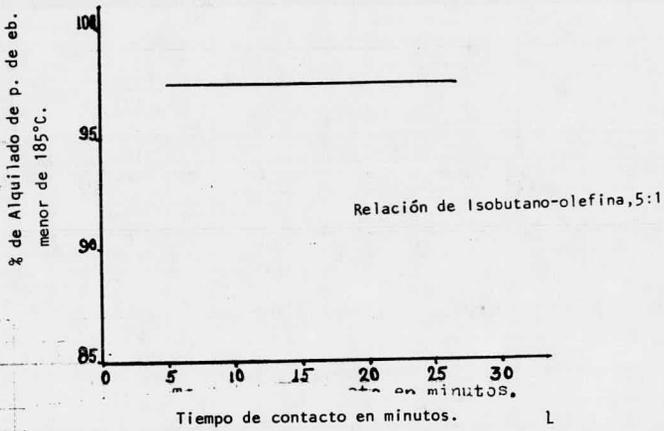


Fig. II Efecto del tiempo de contacto en el rendimiento de alquilado para avión, (1).

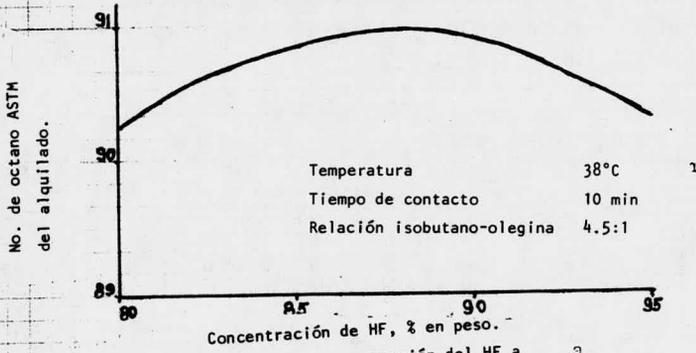


Fig. III Efecto de la concentración del HF a la calidad del alquilado, (1).

te a que el fluoruro de alquilo no se destruye alquilándose, lo -- que si sucedería si el tiempo de contacto se alarga.

f).- Agitación

Esta es otra variable de proceso. Como se mencionó anteriormente, la intensidad de agitación está relacionada con la proporción de reactivos. Una directa evaluación de este factor no se ha realizado (1). La moderada viscosidad del ácido fluorhídrico líquido y relativamente baja solubilidad del isobutano en el ácido fluorhídrico ha ce necesario una buena agitación para formar una emulsión y tener -- así mejor contacto entre fases.

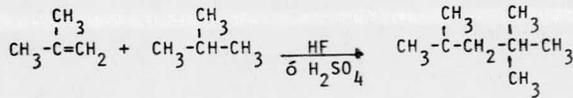
g).- Concentración del ácido.

Esta es una variable independiente. Conforme transcurre la alquilación, el ácido fluorhídrico se va contaminando gradualmente con impurezas orgánicas. Cuando la concentración del ácido fluorhídrico cae a bajo del 75 % en peso y 15 % de agua se tendrá una alta producción de compuestos orgánicos fluorados. La figura III muestra una serie de experiencias (1) donde la concentración del ácido fluorhídrico fué variada . En las condiciones señaladas, un tiempo de reacción de 10 minutos, el mejor índice de octano en el alquilado se obtuvo cuando la concentración usadas de ácido fluorhídrico era de 85- a 90 % el contenido de compuestos fluorados orgánicos fué de .02 % cuando la concentración del ácido fué de 95 % y 4.98 de agua se tuvo un .06 % de compuestos orgánicos fluorados cuando la concentración del ácido fué de 80 % y 19.94 % de agua.

Al igual que los contaminantes orgánicos, el agua también disminuye la actividad del ácido fluorhídrico. Cerca del 5 % de agua incrementa la formación de compuestos orgánicos fluorados lo que va a deteriorar seriamente el alquilado. Cuando se tiene un 2 % de agua - esto último no sucede, por lo que se debe cuidar que la concentración de agua no pase del 2 %. La figura IV. nos muestra la variación del número de octano del alquilado en relación a la cantidad de agua en el ácido.

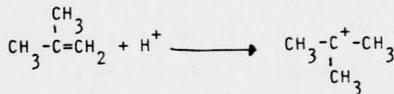
IV.- Química de la alquilación.

Cuando se alquila un alcano con un alqueno usando ácido fluorhídrico o ácido sulfúrico, la reacción principal es la siguiente (2)



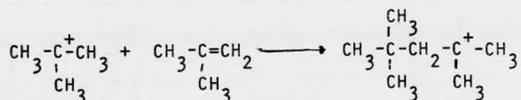
El mecanismo de reacción generalmente aceptado de la alquilación, se basa en el estudio de muchas reacciones relacionadas entre sí, y que envuelven la formación de iones carbonio.

El primer paso es la protonación de la doble ligadura



después es el ataque del ión carbonio formado sobre otra olefina para

formar un carbonio mayor.

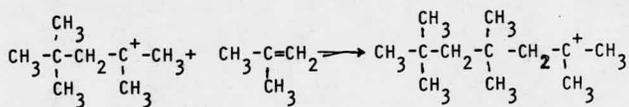


El tercer paso es la extracción de un átomo de hidrógeno con todo y sus dos electrones (un ión hidruro), para dar una molécula de isooctano y un nuevo carbonio que continuará la reacción.



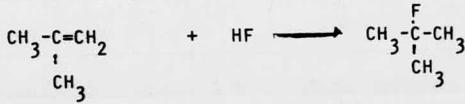
Quando se tienen condiciones anormales, las reacciones anormales se suceden. Una de éstas es la dimerización y consecuente polimerización de las olefinas. Esto sucede al tener una concentración alta de olefinas.

El mecanismo es esencialmente el mismo que el de la alquilación -- hasta el segundo paso. En el tercer paso, el carbonio formado reacciona -- con otra molécula de alqueno y la cadena crece a doce carbonos

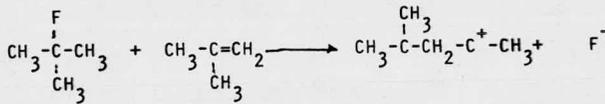


este ión carbonio se puede seguir polimerizando para dar alcanos de alto punto de ebullición.

Otra reacción anormal, aunque termodinámicamente poco favorable, - pero que sin embargo esta presente, es la adición del ácido fluorhídrico a la doble ligadura



Cuando el tiempo de contacto es largo estos fluoruros orgánicos se alquilan y así se destruyen.



Si por el contrario el tiempo de contacto es corto, entonces -- los fluoruros orgánicos que se forman no se destruyen, pasando a la fase ácida en donde pueden polimerizarse para dar fluoruros orgánicos de cadena larga.

V.- Descripción del proceso en una planta de alquilación.

La figura VI presenta el diagrama de flujo generalizado para la alquilación de olefinas, usando ácido fluorhídrico como catalizador.

Solo el equipo principal a sido incluido y solo las más importantes líneas del flujo son demostradas.

El flujo 1 conteniendo olefinas es mezclado con el flujo 2 de isobutano nuevo más isobutano reciclado, (flujo 3), para dar un flujo de carga combinada 4.

El flujo 4 es introducido al reactor, en donde es intimamente mezclado con el ácido fluorhídrico del flujo 5. Los flujos 4 y 5 son usualmente de volúmenes equivalentes. En la presencia del ácido, los hidrocarburos son alquilados desprendiéndose calor, por lo que se tiene que enfriar el reactor.

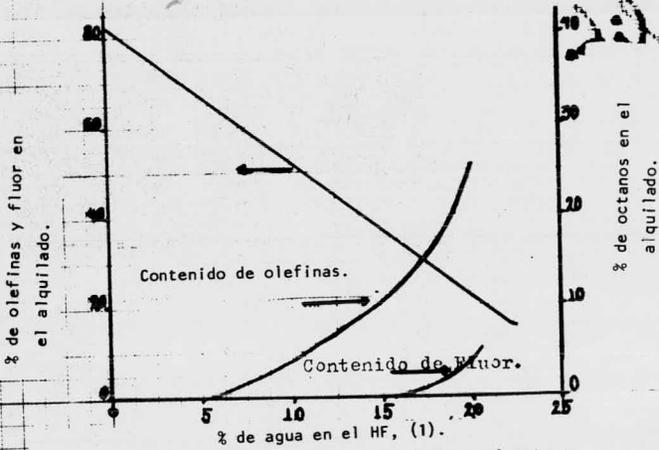


Fig. IV Efecto del agua en el ácido al octano, al contenido de olefina y al % de fluor en el alquilado, (1).

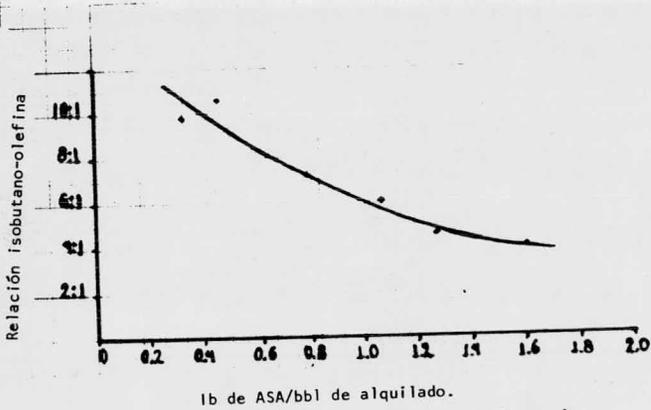


Fig. V Efecto de la relación isobutano olefina a la formación de ASA, (1).

La agitación en el reactor es de tal manera que se produce una emulsión de ácidos e hidrocarburos. El reactor debe tener el suficiente volumen para proveer a la reacción del tiempo de contacto necesario.

El flujo 6 sale del reactor. Conteniendo una mezcla de ácido -- fluorhídrico, alquilado e isobutano sin reaccionar, compuestos orgánicos fluorados e hidrocarburos de peso molecular elevado, así como butano normal que puede haber venido en los flujos 1, 2 y 3. El flujo 6 es alimentado a un tanque separado en donde se separa la fase ácida de la orgánica. La fase ácida es reciclada al reactor, flujo 7, y una parte es llevada a la unidad recuperadora de ácido, flujo 22.

El efluente de hidrocarburos, que sale del tanque separador, -- contiene ácido emulsionado y para removerlo, el flujo 8 se alimenta a una torre fraccionadora azeotrópica, en donde el ácido es removido como producto de despunte. Esta es una operación esencial. Los vapores de esta columna entran a un enfriador y después a un acumulador de reflujo. Aquí sucede una separación de fases, la ácida se regresa al reactor por el flujo 10 y la orgánica se regresa a la torre por el -- flujo 11.

Por otra parte, los productos del fondo de la torre prácticamente no contienen ácido libre, pero sí una cantidad considerable de compuestos orgánicos fluorados. La mayoría de estos fluoruros se remueven al pasar el flujo 12 por un tratador de bauxita. El efluente 13 -- que sale de la torre de bauxita, es alimentado a una torre fraccionadora en donde se separa el propano y metilpropano por destilación y -- pasan a una torre depropanizadora, flujo 14, en donde se separa el --

propano que va a dar a la planta de gases y el isobutano que se recircula al proceso, flujo 3.

Los productos del fondo de la torre debutanizadora, flujo 18 - son alimentados a la siguiente torre en donde se separa el n-butano que va dar a la de gases.

Los productos del fondo de esta torre (flujo 18), son hidrocarburos alquilados. Residuos que pudieran tener de fluoruros orgánicos se eliminan con otro tratador de bauxita a alta temperatura. El efluente 19 que sale del tratador esta prácticamente libre de fluor y es pasado a una fraccionadora de alquilados, en donde se separa el alquilado pesado del ligero.

Una parte del ácido se lleva a la unidad regeneradora de ácido, Esta unidad esta provista de un removedor de aceites solubles en ácido (ASA) y agua, de aproximadamente 500 barriles diarios de ácido. El equipo también tiene un extractor de butano con alquilado pesado, la fase orgánica se regresa al separador por el flujo 6.

El ácido separado en el extractor anterior es precalentado a 121°C y se hace llegar a la torre separadora de aceites solubles en ácido (ASA) en donde el ácido fluorhídrico se desprende de la mezcla. Esta torre esta provista de cuatro platos y trabaja a una presión de 4.4 Kg/cm^2 . En esta torre los ASA y materiales pesados no vaporizan y descienden al fondo en donde se mantiene una temperatura de 204°C . A esta temperatura el ácido disuelto y la mayoría de los fluoruros se --

descompone obteniéndose una máxima recuperación de ácido.

El ácido fluorhídrico y vapores de agua ascienden y salen por la parte superior de la torre y llegan a una torre "burbujeadora" de ácido en donde se obtiene relativamente puro el ácido que se vuelve a meter al proceso uniéndose al flujo 5. Los ASA que se van juntando en el fondo de la torre se alimentan constantemente a un tanque de almacenamiento de donde se sacan eventualmente para incinerarlos en un quemador de campo.

Este material residual (ASA), contiene pequeñas cantidades de fluor, tanto como ácido fluorhídrico como orgánicamente combinado. La siguiente tabla nos da más información acerca de dichos aceites. Los siguientes datos fueron recopilados de la literatura (1).

Aceites Solubles en Acido (ASA).

| | |
|--------------------|--------------------------------|
| Gravedad API* | 16.2 |
| Fluor | 0.1 % en peso |
| Destilación ASTM** | |
| Primera gota | 104°C |
| 5 % | 249°C |
| 10 % | 285°C |
| 30 % | 319°C |
| 50 % | 331°C |
| 60 % | 335°C |
| 70 % | 338°C sobreviene la pirolisis. |

* Norma establecida. Gravedad API= (141.5/Grav. Esp.)- 131.5

** Destilación llevada a cabo según las normas establecidas de la ASTM.

Como se puede apreciar en la tabla anterior, los ASA estan en el-

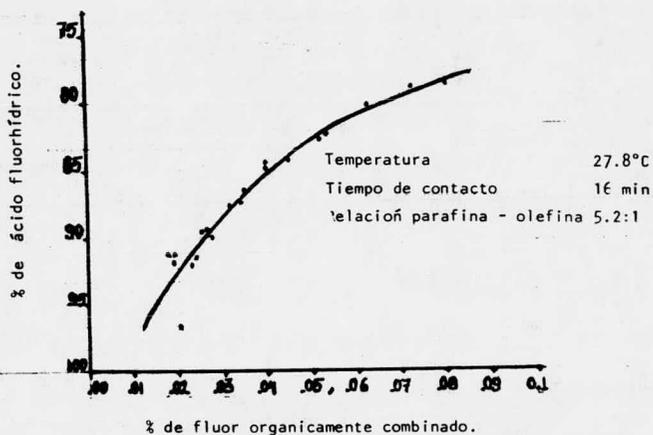


Fig. VII Efecto de la concentración de ácido fluorhídrico al fluor orgánicamente combinado en el fondo de la torre azeotrópica, (1).

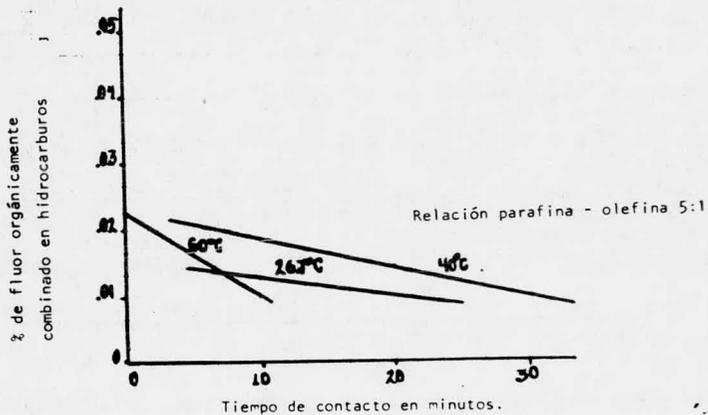


Fig. VIII Efecto del tiempo de contacto a la formación de fluoruros orgánicos, (1).

rango del " gasoleo " y son compuestos cíclicos grandes, como lo demuestra su baja gravedad API. El porcentaje de fluor combinado es - cercano al 1 % pero puede ser llevado hasta 0.01 % con un calentamiento más fuerte.

La cantidad del ácido fluorhídrico contaminado, excluido fiscalmente por disolución de hidrocarburos ligeros, es de 0.5 % aproximadamente del peso del alquilado producido.

VI.- Correlación de variables a la formación de ASA, (1).

a).- Efecto de la relación parafina - olefina a la formación de ASA.

La figura V nos muestra la formación de ASA cuando decrece la relación de parafina a olefina. Como se dijo anteriormente, si la concentración de olefina es alta entonces habrá mayor probabilidad de que se formen fluoruros orgánicos y por consiguiente habrá mayor polimerización

Los datos de esta gráfica fueron calculados usando los resultados del análisis del ácido reciclado y por estimación de la concentración -- del ácido en el sistema ácido, durante los periodos cuando la unidad regeneradora de ácido no trabajaba (1).

b).- Efecto de la concentración del HF.

La figura VII nos indica que para un tiempo de contacto de 16 minutos, una temperatura de reacción de 27.8°C y una relación de parafina a olefina de 5.2:1, el contenido de fluoruros orgánicos, en el fondo de la torre azeotrópica, decrece de 0.07 % a 0.027 % en peso cuando se -

incremente la concentración del ácido del 80 al 90 % en peso. Si esto sucede en el efluente de los hidrocarburos (se está hablando de la - torre azeotrópica), entonces en el efluente del ácido el efecto será mayor y habrá mayor formación de compuestos orgánicos fluorados en el ASA.

c).- Efecto del tiempo de contacto a la formación de ASA.

Como se dijo anteriormente, si se tiene un tiempo de contacto - breve, entonces los compuestos orgánicos fluorados que se forman no - se destruirán por alquilación, y se irán a la fase ácida y de ahí a - los ASA. La figura VIII nos demuestra el efecto del tiempo de contacto a la formación de compuestos orgánicos fluorados. Si por el contrario el tiempo de contacto se alarga, los compuestos orgánicos fluorados se alquilarán y así se destruirán. Entonces con un tiempo de contacto corto se incrementa la formación de ASA, (1).

El estudio que nos ocupa se refiere al análisis de estos resi-- duos, Aceites Solubles en Acido (ASA), para ampliar nuestro conoci- miento sobre ellos, y así poder eliminarlos sin afectar en nada el medio ambiente.

CAPITULO II

ESTUDIOS EXPERIMENTALES.

Las determinaciones analíticas que comunmente se le aplican a los ASA son de tipo rutinario. Se le determina la cantidad de ácido fluorhídrico titulando con hidróxido de sodio de normalidad conocida y es común encontrar resultados en el orden de trazas de ácido fluorhídrico en el ASA. El problema es que no solo el ácido fluorhídrico reacciona, sino también los fluoruros orgánicos y entonces el resultado no se puede reportar como ácido fluorhídrico, sino como fluor total en los ASA.

Por lo demás, es la única determinación que tiene importancia en la refinera a nivel de proceso. La cantidad de ácido fluorhídrico libre en el ASA es solo un dato acerca de ella, pero no nos da mayor información en cuanto a su composición química.

1.- MUESTREO.

La muestra de ASA se puede tomar en el tanque acumulador de ASA. La ventaja que tiene el muestrear aquí, es que los ASA ya están a temperatura ambiente. El inconveniente que existe el muestrear en este punto es que, a ese mismo tanque llegan ASA de otra planta.

En la planta donde preparan el dodecibenceno también se obtienen ASA como residuos del proceso y que van a dar al acumulador de ASA. Entonces si muestreamos en la purga del tanque acumulador de ASA, tendremos una mezcla de diferentes ASA, lo que complicaría aún más -

el trabajo de análisis.

Se puede muestrear en las purgas del fondo de la torre regeneradora de ácido (torre fraccionadora de ASA), el problema aquí es la peligrosidad de la operación, en el fondo de la torre se tiene -- una temperatura de 204°C y una presión de 1.49 atm y si tomamos en cuenta que los ASA son peligrosos estando fríos, debido al ácido --- fluorhídrico que tiene disuelto, su peligrosidad aumenta al tenerlas en esas condiciones de operación.

Al realizar la operación de muestreo en estas purgas, se tuvo - que emplear un traje completo de neopreno, guantes de neopreno y careta, además de estar alejados de la purga debido a los vapores de ácido fluorhídrico que se desprenden.

La muestra de ASA se recibió primero en un recipiente de metal y ya que se enfrió la muestra se transvasó a un recipiente de polietileno en donde se mantuvo en el transcurso del análisis.

II.- PRUEBAS FISICAS EFECTUADAS.

a).- Examen Físico.

Es un líquido de color verde muy oscuro y olor fuertemente irri tante. Arde a la flama sin ningún color especial.

b).- Densidad.

La densidad se determinó usando el método del picnómetro capilar a una temperatura de 20°C. El picnómetro se calibró antes con una muestra de agua destilada obteniéndose una densidad de 0.8576 g/ml.

c).- Punto de ebullición promedio.

El punto de ebullición promedio se determinó usando el método de Siwoloff con capilar (3), dando un punto de ebullición promedio de 185°C corregido a una atmósfera.

d).- Pruebas de solubilidad.

Es insoluble en agua, bases y ácidos diluidos. Soluble en ácido sulfúrico concentrado. Insoluble en metanol, parcialmente soluble en etanol y soluble en propanol. Es soluble en solventes orgánicos clásicos como denceno, éter, cloroformo, etc. Estos resultados se puede inferir que tiene alquenos y otros grupos que den reacción con ácido sulfúrico con concentrado.

III.- PRUEBAS QUIMICAS EFECTUADAS.

a).- Análisis elemental.

A una pequeña muestra de ASA se le aplicó la fusión alcalina de acuerdo con la técnica descrita por Shriner, Fuson y Curtin (3), la solución resultante de la fusión alcalina se filtró y al filtrado se le hicieron las siguientes determinaciones.

Para la determinación de fluor cualitativamente se preparó papel de zirconio-alizarina, que tiene su característico color rojo, pero al ponerlo en contacto con una solución acética de fluoruros cambia su color a amarillo. Esta prueba dió positiva para fluor en los ASA''

Para determinación de azufre, el filtrado de la fusión alcalina se hizo reaccionar con una solución de acetato de plomo en --

ácido acético. La ausencia del precipitado negro de sulfuro de plomo fué indicio de que no había azufre en el ASA.

Para la determinación de nitrógeno se aplicó la prueba del sulfato de fierro y amonio descrito en la literatura (3). La prueba - resultó negativa.

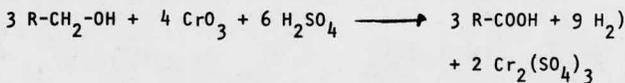
b).- Pruebas culitativas para grupos funcionales.

Al confirmarse la existencia de fluor en el ASA se planteó la disyuntiva de que el fluor podría estar como ácido fluorhídrico disuelto en el ASA u orgánicamente combinado.

Para resolver este problema se hizo lo siguiente: una muestra de ASA se atacó con una solución de sosa caustica al 20 % durante 20 minutos y con una agitación fuerte. Esto fué con el fin de hidrolizar los fluoruros orgánicos para obtener alcoholes y fluoruros de sodio.

La mezcla se dejó reposar y con ayuda de un embudo de separación se aisló la fase acuosa. La fase orgánica se lavó varias veces con agua destilada hasta que las aguas de lavado no dieran pH básico.

Ya así lavada el ASA se tomó una gota y se diluyó con acetona Q.P., para hacerla reaccionar con una gota de anhídrido crómico en ácido sulfúrico. Esta solución de anhídrido crómico presenta una coloración café rojiza, pero en presencia de un alcohol primario o secundario el cromo se reduce presentando una coloración verde según - la siguiente reacción.



Al agregarle la gota de anhídrido crómico a la solución de ASA

en acetona, la mezcla presentó una coloración verdosa lo que indicó la presencia de alcoholes.

De este resultado podemos inferir que en el ASA original existían compuestos orgánicos fluorados y estos al hidrolizarse con sosa diluida dieron origen a los alcoholes identificados.

Con respecto a las insaturaciones que pudieran existir en los ASA se diluyó con cloroformo seco y se le agregó una gota de bromo en tetracloruro de carbono. Si en los ASA existieran compuestos insaturados el bromo se adionaría a las ligaduras y su color café rojizo característico desaparecería. Se observó, al realizar la prueba, que la mezcla conservaba la coloración café rojiza del bromo. Este resultado concuerda con lo esperado, que era la ausencia de insaturaciones en el ASA.

Al haberse probado la existencia de compuestos orgánicos fluorados en el ASA, se plantea la pregunta de que si son fluoruros primarios, secundarios o terciarios. Para contestar la siguiente pregunta se realizó, el siguiente ensayo.

A una muestra de ASA se atacó con una solución de sosa caústica al 20 % durante 20 minutos con fuerte agitación. La mezcla se dejó reposar en un embudo de separación en donde se desechó la fase acuosa y la orgánica se lavó con agua destilada varias veces hasta que el agua de lavado no diera reacción básica al papel pH.

Ya que el ASA fué hidrolizada y lavada, se atacó con una solución de anhídrido crómico al 15 % en ácido sulfúrico por espacio de 30 minutos y con una fuerte agitación cuidando que el café rojizo del reactivo siempre se conservara. La mezcla se dejó reposar en un embudo de separación para aislar la fase orgánica de la acuosa -

crómico y después de hacer el extracto con sosa diluida, se le aplicó la prueba de la 2,4, dinitro fenil hidrazina para checar la existencia de grupos carbonilo, productos de la oxidación de alcoholes secundarios. La prueba resultó positiva, al obtenerse las hidrazonas de las cetonas como aceites más ligeros que el etanol, solvente empleado en la prueba. Entonces podemos asegurar que en el ASA original existían fluoruros secundarios.

Los alcoholes terciarios no sufren ninguna oxidación con las condiciones empleadas y quedan como tales en la fase orgánica. Se presume que si hay alcoholes terciarios puesto que la adición de ácido fluorhídrico a dobles ligaduras sigue la regla de Markovnikov obteniéndose el fluoruro más substituido.

c).- Determinación de ácido fluorhídrico en el ASA.

La cantidad de ácido fluorhídrico libre en el ASA se determinó titulando una muestra exacta con potasa etanólica de normalidad conocida. Como indicador se usó fenolftaleína y la muestra se disolvió en propanol - agua la determinación se realizó por triplicado y de cada muestra se titularon 5 alicuotas. El porcentaje de ácido fluorhídrico puede ser calculado usando la siguiente fórmula.

$$\% \text{ HF} = \frac{N \times V \times 20}{W \times 10}$$

en donde N es la normalidad de la potasa usada, V son los mililitros de potasa gastados y W es el peso de la muestra tomando en cuenta los aforos y las alicuotas. EL resultado obtenido fué de 0.303 % en-

peso de ácido fluorhídrico en el ASA.

d).- Determinación de fluor orgánicamente combinado.

Para llegar a conocer este dato se desarrolló el siguiente ensayo. Una muestra de ASA se hidrolizó con sosa caustica al 20 % durante media hora. La mezcla se dejó reposar para después desechar la fase orgánica se lavó repetidas veces con agua destilada ligeramente -- acidulada con ácido clorhídrico hasta eliminar toda la sosa emulsionada y después se lavó con agua destilada hasta que las aguas de lavado dieran reacción neutra al papel pH. El ASA hidrolizada contiene alcoholes debido a la sustitución del fluor por un hidroxilo. En este momento -- la cantidad de hidroxilos puede ser cuantificada usando el método descrito en el AOAC para la determinación de hidroxilo en grasas y aceites vegetales, (4).

Dicho método consiste en hacer reaccionar el alcohol con un exceso conocido de anhídrido acético. De esta forma el alcohol se esterifica y el exceso de anhídrido acético se hidroliza para posteriormente titular el ácido acético usando una base de normalidad conocida.

La técnica empleada fue la siguiente: se pesa exactamente una pequeña muestra de la materia a analizar y se le agregan 5 ml. del reactivo I. Este reactivo se prepara mezclando tres volúmenes de piridina Q.P. y un volumen de anhídrido acético. Después de agregar el reactivo I se agita ligeramente y se coloca a reflujo en baño de vapor y con -- agitación continua. Paralelamente a esto, se prepara un blanco usando 5 ml del reactivo I y llevando a las mismas condiciones que el matraz de la muestra, o sea, a reflujo en baño de vapor durante una hora.

Después de la hora de calentamiento se agregan 10 ml de agua -
atravez del refrigerante tanto al matraz de muestra como al blanco -

Se continua el calentamiento durante 10 minutos más agitando -
continuamente . Pasados los 10 minutos se enfrían los matraces y ya-
fríos se agrega a travez del refrigerante 12.5 ml de butanol, se --
quita el refrigerante y las mezclas de reacción se enjuagan con otros
12.5 ml de butanol y se juntan con las mezclas de reacción en los ma-
traces aforados. De los matraces aforados se sacan alícuotas las cua-
les se titulan con potasa etanólica de normalidad conocida usando fe-
nolftaleína como indicador.

Antes de ensayar esta técnica en una muestra de ASA el método-
se probó con metanol que previamente había sido secado con hidroxido
de sodio y después con sodio metal. De esta manera el metanol se con-
sideró reactivo analítico.

Para calcular el porcentaje de hidroxilos en la muestra se usó
la siguiente relación.

$$\% \text{ OH} = \frac{17 \times N}{W \times 10} \left[\frac{V \times A}{P.A} - \frac{V \times A}{P.A} \right]$$

en donde N es la normalidad de la potasa etanólica, W es el peso de la
muestra, V son los mililitros usados para titular el blanco, A y P.A.-
son el aforo y la parte alícuota del blanco, V es el volumen usado pa-
ra titular la muestra, A y P.A. son el aforo y la parte alícuota de la
muestra .

Al realizar la prueba del método con el metanol, se obtuvo un re-
sultado de 52.44 % de hidroxilos lo que equivale a 98.72 % de metanol-

en la muestra.

Al realizar la prueba del método con el metanol, se obtuvo un resultado de 52.44 % de hidroxilos lo que equivale a 98.72 % de metanol en la muestra.

Como se puede observar el método tiene un error muy bajo y por consiguiente se puede usar para la determinación que nos ocupa.

Hecha la prueba del método se llevó a cabo la determinación sobre el ASA hidrolizada. obteniéndose los siguientes resultados: la prueba se realizó por triplicado dando 5.57 % , 4.40 % y 5.11 % de hidroxilos con un promedio de 5.02 % lo que equivale a un 6.23 %, 4.92 % y -- 5.71 % de fluor combinado con un promedio de 5.62 %. La equivalencia se hace relacionando el peso atómico del fluor 19, con el peso molecular del OH, 17.

A manera de ensayo se procedió a realizar la determinación de OH en una muestra de ASA sin hidrolizar. El resultado esperado era la ausencia de grupos OH, o si acaso una cantidad ínfima pues se podría pensar que algunos fluor alquilados se hidrolizaran con la humedad del ambiente. El resultado que se obtuvo fué de 0.534 % de OH lo que coincide con lo esperado.

Estos últimos resultados traen consigo la pregunta de que porcentaje de fluoruros de alquilo son primarios secundarios o terciarios. Para contestar esta pregunta se llevó a cabo la oxidación del ASA hidrolizada como se describió anteriormente, con anhídrido crómico en ácido sulfúrico, pero ahora en forma cuantitativa.

Se trató de hacer la oxidación con una solución de permanganato-

de potasio, pero cuando se trataba de separar la fase acuosa de la orgánica era casi imposible de lograrla debido a que se formaba una emulsión muy difícil de romper. Es por eso que se prefirió usar el anhídrido crómico como agente oxidante.

Una muestra de 80 ml de ASA se mezcló con un exceso de solución de anhídrido crómico en ácido sulfúrico. La mezcla se agitó fuertemente a temperatura ambiente durante 20 minutos. Se consideraba que existía un exceso de anhídrido crómico cuando se notaba que su color café rojizo se mantenía al paso del tiempo. Pasados los 20 minutos de agitación la mezcla se dejó reposar hasta que se separó la fase acuosa de la orgánica.

Ya separadas las dos fases, la orgánica se extrajo con una solución de sosa caustica al 10 % varias veces. El extracto acuoso básico se lavó con hexano y después se llevó hasta un pH de 1 a 2 usando ácido clorhídrico al 10 %. Se extrajo con cloroformo varias veces, el extracto de cloroformo se secó con sulfato de sodio anhidro y se concentró quedando un residuo de apariencia oleosa y de color café rojizo que pesó 0.1733 g.

Dicho aceite se disolvió en su totalidad en etanol al 95 % y se aforó a 25 ml. Se tomaron alícuotas de 5 ml y se titularon usando una microbureta con solución valorada de potasa etanólica y usando fenolftaleína como indicador. Esta titulación se llevó a cabo con el fin de conocer el equivalente descrita por Shriner y Fuson, (3).

$$\text{Equivalente de Neutralización} = \frac{W \times 1000 \times \text{P.A.}}{V \times N \times A}$$

en donde W es el pesos total del ácido, V son los mililitros de potasa gastados, N la normalidad de la potasa, P.A. y A la parte alícuota y el aforo. El equivalente de neutralización en este caso fué de 245.05, y si suponemos que por cada molecula de hidrocarburo hay un grupo carboxilo entonces se puede suponer un peso molecular promedio de 245.05 lo que equivale a pensar en moleculas de 15 carbonos.

Otro resultado interesante que podríamos sacar de la titulación del ácido sería el porcentaje de grupos carboxilo en el ASA oxidada.

Este dato se puede sacar usando la siguiente relación, que es el resultado de varias reglas de tres juntas.

$$\% \text{ de COOH} = \frac{M \times V \times N \times A}{W \times 10 \times \text{P.A.}}$$

en donde M es el peso molecular del grupo carboxilo, 45, V son los mililitros de potasa gastados, N es la normalidad de la potasa, W el peso de la muestra, A y P.A. el aforo y la parte alícuota. Lo que nos dá un resultado de 0.046 % de COOH en el ASA oxidada.

Si consideramos que el grupo carboxilo proviene de la oxidación de un alcohol primario y este último del fluoruro de alquilo primario en la muestra de ASA original, entonces se puede afirmar que existe un 0.02 % de fluor como cloruro de alquilo primario.

El ASA que quedó de residuo en la oxidación con anhídrido crómico se lavó varias veces con solución de ácido clorhídrico al 1 % hasta que el agua de lavado diera reacción ligeramente ácida al papel pH, y-

después se siguió lavando con agua destilada hasta que las aguas salieran neutras. Ya que se tenía el ASA nuetra se le determinó el porcentaje de hidroxilos por el método antes descrito, obteniéndose un resultado de 3.25 % de OH lo que equivale a decir un 3.64 % de fluor como fluoruro de alquilo.

Este 3.64 % de fluor debe corresponder a fluoruros de alquilo-terciarios ya que los alcoholes procedentes de la hidrolisis de fluo-ruros terciarios no se oxidan con las condiciones empleadas y tampoco pueden sufrir deshidratación porque para que sso suceda se necesi-tan temperaturas altas y una concentración de ácido mas alta.

Si existen en el ASA hidrolizada alcoholes secundarios estos -al oxidarse darán cetonas que se identificaron por medio de la prueba de la 2.4 dinitro fenil hidrazina. La prueba, como se dijo anterior-mente, fué positiva para cetonas de alto peso molecular.

Por diferencia se puede saber el porcentaje de fluoruros secun-darios resultando un 1.96 % de fluor como fluoruro de alquilo secundá-rio.

Estos resultados son lógicos ya que la adición de ácido fluorhí-drico a una doble ligadura sigue la regla de Markovnikov y por eso es de esperar un mayor porcentaje de fluoruros terciarios. Se podría pen-sar que el porcentaje de fluoruros secundarios es alto, pero si se observa la procedencia de las materias primas empleadas, (proceden de-la planta de desintegración catalítica), se puede sugerir, y de he-cho hay, la existencia de propenos y butanos normales en la carga de-metilpropenos.

e). - Destilación del ASA.

La destilación fraccionada del ASA hidrolizada se llevó a cabo primero a presión ambiente y después a presión reducida. Era de esperar que se obtuvieran una infinidad de fracciones, desde C_7 hasta C_{20} .

Se pesaron 275.6 g del ASA hidrolizada y se colocaron en el aparato de destilación fraccionada usando una columna Vigrauz para fraccionar. Es obvio que la destilación no se podía realizar con una muestra de ASA sin hidrolizar debido a que el equipo de vidrio se dañaría por la presencia de ácido fluorhídrico en la muestra.

La temperatura del fondo del matraz se fue incrementando lentamente a razón de $2^{\circ}C$ por cada 5 minutos. Los cortes de las diferentes fracciones se hicieron cuando la temperatura de destilación y la del fondo cambiaban abruptamente.

También me basé en los puntos de ebullición de los diferentes hidrocarburos reportados en la literatura para realizar los cortes.

La destilación se llevó a cabo a presión ambiente, primero colectándose dos fracciones y se detuvo cuando el termómetro del domo marcaba una temperatura de $150^{\circ}C$. El destilado corresponde a un 17.8 % en peso.

Al residuo de destilación se le determinó el porcentaje de hidroxilos con el siguiente resultado: 4.49 % de OH lo que equivale a 5.02 % de fluor orgánicamente combinado. Este último resultado sugiere que los fluoruros de alquilo son de peso molecular elevado ya que si el resi-

duo de destilación tiene un 5.02 % y el total del ASA tiene un 5.62 % entonces es practicamente nulo lo que destila quedando todo en el residuo de destilación.

La destilación se continuó a presión reducida. El residuo de -- destilación a presión ambiente se colocó en el aparato de destilación a presión reducida lograndose en el una presión de 20 mm de Hg. La -- temperatura del fondo del matraz se fué incrementando a razón de 1.5°C por cada 5 minutos. Lo mismo que en la destilación a presión ambiente, aquí los cortes se hicieron cuando la temperatura de destilación cambiaba abruptamente. Se colectaron 3 fracciones principalmente llegando la temperatura de destilación hasta 165°C y la del fondo hasta 177°C, manteniendose constante la presión de 20 mm de Hg.

En la figura IX se puede apreciar el porcentaje en peso de cada fracción y de ahí se puede deducir los siguientes resultados:

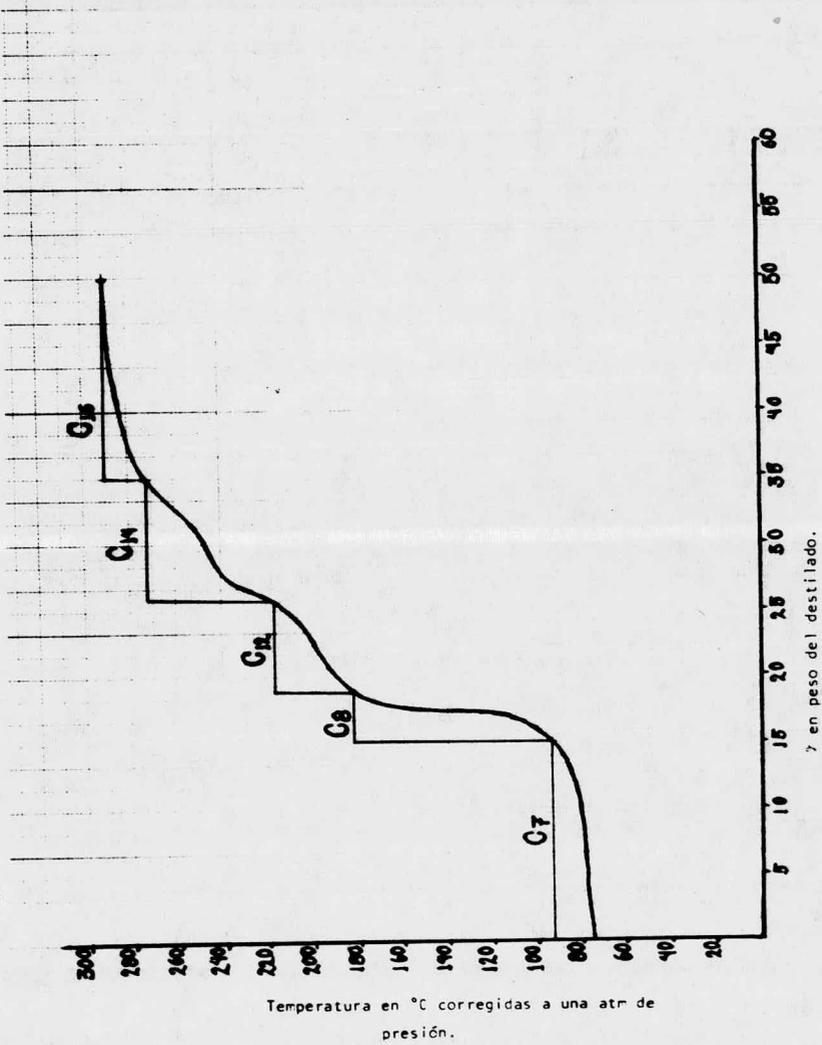
C-7=14.9 %, C-8=2.9 %, C-12=7.5 %, C-14=8.3 %, C-16=20.1 %

Las temperaturas de destilación a presión ambiente se corrigieron a una atmósfera, usando la fórmula de Sydney-Young, (5).

$$^{\circ}\text{C}_{760 \text{ mm Hg}} = 0.00012 (760 - P_{\text{ob.}}) (273 + T_{\text{ob.}})$$

Las temperaturas de destilación a presión reducida se corrigieron usando las tablas de conversión de temperatura, presión descritas en el - ASTM D-2892, (6).

El residuo que quedó en el matraz equivale a un 43.9 % del ASA total. A este residuo se le determinó el porcentaje de OH dando un 2.74 %, lo que equivale a un 3.06 % de fluor orgánicamente combinado. De esto último se puede sugerir que el 1.96 % de fluor está combinado con hidrocarb



buros de peso molecular promedio de 216 g-mol puesto que eso fué lo que eso fué lo que destiló.

Al residuo de destilación se le determinó su peso molecular -- promedio siguiendo el método descrito en el ASTM D-2502, (7).

El método consiste en determinar la viscosidad cinemática del aceite a 37.8°C y a 99.7°C. Una función H se establece al determinar la viscosidad a 37.8°C, el valor de H se puede encontrar en una tabla en donde viene tabulado el valor de H contra la viscosidad a 37.8°C.

En la figura X se encuentra la tabla de la función H. Con el valor de H y el valor de la viscosidad a 99.7°C se estima el peso molecular del aceite usando la tabla de la figura XI. El ASTM reporta - que el método tiene un 95 % de confiabilidad.

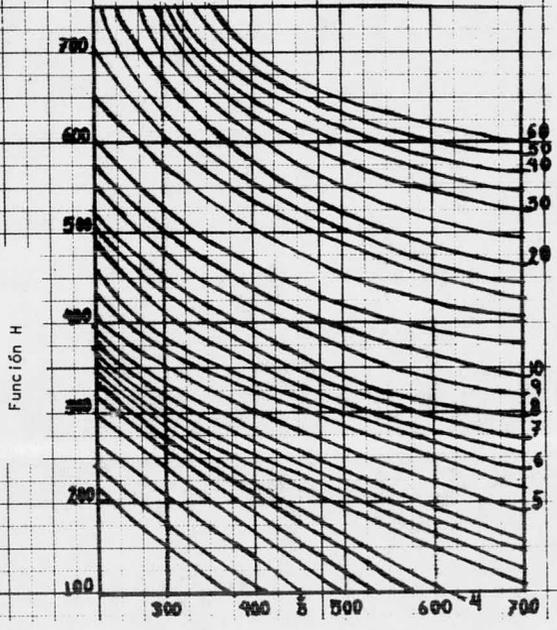
Para determinar las viscosidades se usaron baños de aceite cristal usando viscosímetros Cannon-Fenske calibrados con un factor de 0.01451 a 37.8°C y 0.01444 a 99.7°C, dando una viscosidad de 14.5061 centistokes (cSt), y de 2.8292 cSt a 99.7°C. Usando adecuadamente estos datos se obtiene un resultado de 265 g-mol de peso molecular promedio lo que equivale a pensar en una molécula de 19 carbonos.

Los resultados anteriores sugieren que los fluoruros de alquilo son de peso molecular elevado (entre 12 y 19 carbonos principalmente), y por consiguiente los alcoholes que den origen son también de peso molecular elevado. Si estos alcoholes se sulfatan dan origen a los sulfatos de alquilo de la forma siguiente



Fig. X Tabulación de la función H (7).

| Viscosidad cinematica a 100°C en cSt | H | | | | |
|--|-----|------|------|------|------|
| | 0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 |
| | 2 | -178 | -151 | -126 | -104 |
| 3 | -67 | -52 | -38 | -25 | -13 |
| 4 | 1 | 9 | 19 | 28 | 36 |
| 5 | 44 | 52 | 59 | 66 | 73 |
| 6 | 79 | 85 | 90 | 96 | 101 |
| 7 | 106 | 111 | 116 | 120 | 124 |
| 8 | 128 | 132 | 136 | 140 | 144 |
| 9 | 147 | 151 | 154 | 157 | 160 |
| 10 | 163 | 166 | 169 | 170 | 175 |
| 11 | 178 | 180 | 183 | 185 | 188 |
| 12 | 190 | 192 | 195 | 197 | 199 |
| 13 | 201 | 203 | 206 | 208 | 210 |
| 14 | 211 | 213 | 215 | 217 | 219 |
| 15 | 221 | 222 | 224 | 446 | 227 |
| 16 | 229 | 231 | 232 | 234 | 235 |
| 17 | 237 | 238 | 240 | 241 | 243 |
| 18 | 244 | 245 | 247 | 248 | 249 |
| 19 | 251 | 252 | 253 | 255 | 256 |
| 20 | 257 | 258 | 259 | 261 | 262 |
| 21 | 263 | 264 | 265 | 266 | 267 |
| 22 | 269 | 270 | 271 | 272 | 273 |
| 23 | 274 | 275 | 276 | 277 | 278 |
| 24 | 279 | 280 | 281 | 281 | 282 |
| 25 | 283 | 284 | 285 | 286 | 287 |



Líneas de viscosidad a 210°C, (99. 7°C)
en cSt.

Peso Molecular aproximado.

Fig. XI Carta de viscosidad contra peso molecular, (ref. 7).

y si este se neutraliza con sosa caustica se forma la sal de sodio correspondiente, que en forma general se les conoce como sulfatos - de alquila sodio.

Estos sulfatos tienen propiedades de surfactante o tensoactivos. Esto quiere decir que disminuyen la tensión superficial de líquidos y que son capaces de emulsionar solventes tan distintos como agua y cloroformo.

Se trató de extraer los alcoholes del residuo de hidrocarburos usando mezclas de disolventes como etanol-agua, metanol-etanol-agua en diferentes proporciones con resultados negativos por lo que se pensó en preparar el surfactante dentro de la mezcla de hidrocarburos. Para lo cual se hizo reaccionar una muestra del ASA hidrolizada de 20.5 ml con 10 ml de ácido sulfúrico concentrado y cuidando que la temperatura de la mezcla de reacción no subiera mas de 25°C ya -- que se terminó de adicionar el ácido, se subió hasta 50°C la temperatura la reacción durante 15 minutos y con agitación continua.

Hecho de anterior, se volvió se enfriar a 5°C y se diluyó con - agua destilada, cuidando que la temperatura no pasará de 10°C. Esta última precaución es necesario tomarla ya que si la temperatura se - eleva demasiado se corre el riesgo de que los sulfatos de alquilo se hidrolizen dando de nueva cuenta los alcoholes



Una vez diluida la mezcla de reacción, se adicionaron 50 ml de hexamo para lograr una mejor separación entre la fase acuosa y la orgánica que no se sulfató. Esta fase orgánica que no se sulfató consiste de alcanos alifáticos de peso molecular variable.

Cuando se logró la separación de las dos fases, la acuosa se lavó con hexano. Como es de esperarse los sulfatos de alquilo son su mamente solubles en agua debido a su grupo polar $-SO_4H$. después de lavada la fase acuosa, se neutralizó hasta pH aproximadamente de 7 - usando una solución de sosa caustica al 10 %. En este paso también se tuvo la precaución de que la temperatura de reacción no pasará de $10^{\circ}C$ por las mismas razones antes expuestas. El sulfato de alquil - sodio que se forma al neutralizar el sulfato de alquilo se vé contaminado con sulfato de sodio debido a los excesos de ácido y base que se usan



Este sulfato de alquilo es soluble en agua y para poder obtenerlo en forma pura, es necesario concentrar la solución anterior a sequedad. La concentración se llevó a cabo usando el rotavapor al cual se le fué agregando pequeñas porciones de la solución, pues de otra manera era imposible debido a la gran cantidad de espuma que se forma al encontrar la solución.

El problema que trae consigo la concentración de sulfato de alquilo es la contaminación del producto con sulfato de sodio y sosa caustica. En la literatura se encuentra informado un método para cuantear las sales inorgánicas en detergentes en etanol, contra la insolubilidad de las sales inorgánicas como el sulfato de sodio.

Basandome en este método, el residuo solido que quedó al concentrar la solución se disolvió en una mezcla de etanol al 95 % con benceno al 0.5 %, se calentó a reflujo por 30 minutos con agitación con-

tinua, despues se dejó enfriar y se filtro.

El extracto etanólico se concentró a sequedad y el solido resi dual se llevó a 100°C en una estufa durante 3 horas, despues de lo cual se dejó enfriar en un desecador.

El polvo presentaba una ligera coloración amarilla, bien soluble en agua, dando una solución que hace facilmente espuma. Se estu vieron 9.3554 g del surfactante y si se sugiere que la parte alifática de él tiene un promedio de 15 carbonos, se llega a la conclusión de que se tiene un 37.1 % de alcoholes en el ASA hidrolizada.

Este último dato se logra haciendo la siguientes relaciones: si la densidad del ASA es de 0.85 g/ml y se usaron 20.5 ml del ASA entonces se partió de 17.42 g de muestra. Si el peso molecular de un alcohol de 15 carbonos es de 228 y el peso molecular del sulfato co rrespondeente es de 330, entonces 9.3554 g del sulfato vinieron de 6.46 g del alcohol. Y si 17.42 g es el 100 % entonces 6.46 g del al cohol equivale al 37.1 % en peso.

Otra muestra de ASA, de 20 ml se volvió a atacar con ácido sulfú rico concentrado repitiendose las mismas condiciones que la muestra anterior. En esta segunda ocación se obtuvo 8.9781 g del surfactante que equivale a un rendimiento de 36.48 %.

Una tercera muestra de ASA se atacó con ácido sulfúrico pero - en esta ocación se subió la temperatura hasta 80°C todos los pasos siguientes se llevaron a cabo igual que en las otras dos muestras.

En esta ocación el producto final no fué un polvo sino una jalea sumamente viscosa, sin embargo dicha jalea era soluble en agua y al agitarse formaba espuma . De esto se puede desprender que en -

dicha jalea existían productos de polimerización debido a las condiciones tan drásticas de operación.

Para completar el estudio sobre el detergente obtenido se realizaron una serie de determinaciones que comunmente se llevan a cabo a detergentes de esta naturaleza, como son el abatimiento de la tensión superficial de líquidos, conductividad equivalente de soluciones del detergente, porcentaje de OH, materia inerte y materia orgánica no sulfonable.

a).- Determinación del porcentaje de OH.

Para conocer el porcentaje de OH como NaOH se titularon soluciones del detergente con una solución de ácido clorhídrico de normalidad conocida, usando una microbureta. Aplicando en la siguiente fórmula los datos encontrados empíricamente se obtiene un resultado de 10.7 % de NaOH

$$\% \text{ de NaOH} = \frac{M \times V \times N \times A}{10 \times W \times P.A.}$$

en donde M es el peso molecular del NaOH, V es el volumen gastado de ácido, N es la normalidad del ácido, A y P.A. son el aforo y la parte alícuota y W es el peso de la muestra.

Este resultado de 10.7 % es bastante alto, pero no es de extrañarse ya que para esta determinación se usó el detergente obtenido en la primera experiencia y cuando se neutralizó la mezcla sulfúrica se usó un exceso de base la cual es soluble en etanol al 95 %. En la segunda experiencia, la neutralización se realizó más cuidadosamente y al determinar la cantidad de sosa en el detergente se encontró un 2.5 % en pesos de NaOH en el detergente.

b).- Materia inerte.

En lo que respecta a la materia inerte presente en el detergente, o sea sulfato de sodio, debe considerarse nula, esta consideración se puede asumir debido al método usado para purificar el detergente, ya que el sulfato de sodio es insoluble en etanol-agua-benceno. No obstante se determinó la cantidad de sulfato de sodio usando el método descrito anteriormente, (8). El resultado obtenido coincidió con lo esperado, trazas de sulfato de sodio.

c).- Materia orgánica no sulfonable.

Con respecto a la materia orgánica no sulfonable también debe considerarse nula ya que esta se eliminó cuando se lavó la solución resultante de la sulfatación, con hexano.

Uno de los datos mas significativos en lo que respecta a detergentes es el conocimiento de su concentración micelar crítica, CMC, (9).

Las soluciones de surfactantes tienen propiedades físicas no usuales. En soluciones diluidas se comportan como electrolitos normales pero a una concentración dada y bien definida ocurren cambios en sus propiedades. La figura XII muestra la gráfica de la conductividad equivalente y tensión superficial de soluciones de sulfato de lauril sodio en función de su concentración. La CMC del sulfato de lauril sodio es de 0.2 %.

McBain (10), explicó este comportamiento anormal asumiendo la formación de micelas, o sea agregados de los iones del surfactante con la cadena del hidrocarburo hacia adentro y el grupo hidrofílico hacia afuera, en contacto con el medio acuoso. La concentración

Concentración Micelar
Crítica C.M.C.

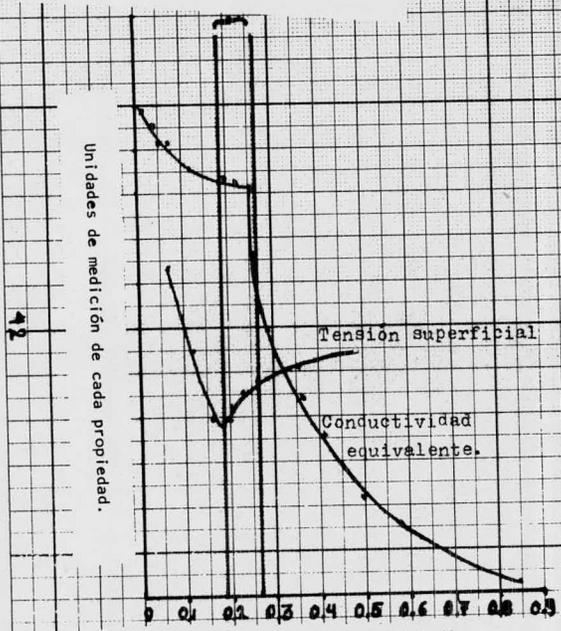


Fig. XII Curvas de propiedades físicas de soluciones de sulfato de lauril (().

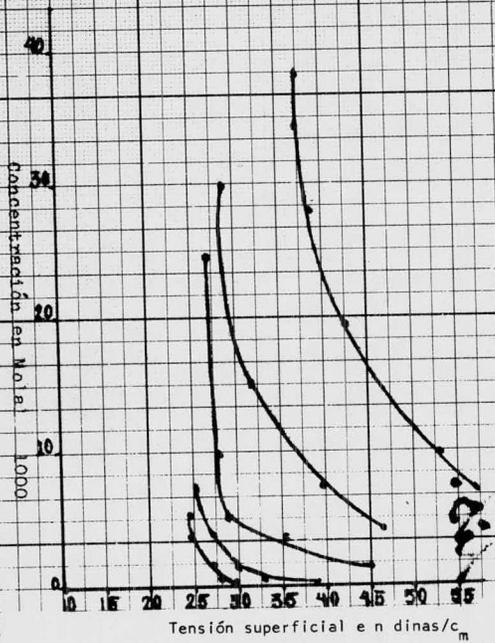


Fig. XIII Tensión superficial de soluciones de diferentes sulfatos de alquil sodio a - 25°C, (11).

a la cual la formación de micelas es apreciable se le denomina Concentración Micelar Crítica y como puede verse en la gráfica de la figura XII es justamente a esa concentración a la cual ocurren los cambios bruscos en las propiedades de sus soluciones.

Como es de esperarse, la CMC dependera de la estructura del de tergente y principalmente de la longitud del grupo hidrofóbico. Se ha notado (12), que cuando la cadena hidrofóbica aumenta en longi tud la CMC decrece. De aquí se desprende que la CMC será caracterís tica de cada detergente, pero en general los valores serán similares como se puede observar. la CMC es un área y mientras la cadena sea más larga el área de la CMC será más chica y los cambios en la tensión superficial serán mas drásticos, fig. (13).

d).- Determinación del poder tensoactivo (13).

Para realizar la determinación se usó el método del anillo de Nouy (11, 13). Este método consiste en medir la fuerza necesario para levantar un anillo de alambre colocado en la superficie del líquido. La tensión superficial se puede calcular usando la fórmula

$$\gamma = \frac{F}{2 \times L} = \frac{F}{2 \pi \times d}$$

en donde F es la fuerza necesaria para levantar el anillo, L la cir conferencia del anillo y d el diametro de él.

Para la determinación se uso un tensiometro Company No. 70535- de la Central Scientific calibrado con un factor de 0.893 y el anillo con una circunferencia de 6 cm. El factor anterior se calcula usando las gráficas de corrección del aparato. La tensión superficial de las diferentes muestras se obtiene multiplicando la lectura del

tensiometro por factor.

La tensión superficial tiene una gran dependencia con respecto a la temperatura. La finalidad de medir de la tensión superficial - no es de encontrar un dato absoluto sino una serie de datos que nos ayuden a determinar la CMC . Es por eso que las determinaciones se hicieron a temperatura ambiente con el solo cuidado que la temperatura de cada solución fuera exactamente la misma que la de las demas-

Los resultados obtenidos se especifican a continuación:

| Muestra | % en P/V | Tensión medida | Tensión superficial (γ) en dinas/cm |
|---------|----------|----------------|--|
| 1 | 0. | 68.55 | 61.21 |
| 2 | 0.0197 | 57.48 | 51.32 |
| 3 | 0.0394 | 53.56 | 47.83 |
| 4 | 0.0591 | 51.90 | 46.35 |
| 5 | 0.0986 | 45.30 | 40.45 |
| 6 | 0.1972 | 41.72 | 37.26 |
| 7 | 0.3945 | 39.56 | 35.33 |
| 8 | 0.5917 | 37.24 | 33.26 |
| 9 | 0.7890 | 36.00 | 32.15 |
| 10 | 0.9863 | 33.16 | 29.61 |

En la gráfica de la figura XIV se puede apreciar la variación de la tensión superficial con la concentración del producto obtenido.

e).- Conductividad equivalente, (9).

Para determinar la conductividad equivalente de soluciones de detergente se usó un conductímetro marca Yellow Springs modelo 31 - de la Instruments Co. Ins. y usando una celda de platino con una constante de celda de 0.1. La conductividad equivalente, Λ , se determina usando la fórmula

$$\Lambda = K_m \times \frac{1000}{N}$$

en donde K_m es la conductividad medida en el aparato, K_c es la constante de la celda y N es la normalidad de la solución. Para determinar N se necesita el peso molecular del soluto. Para esto se determinó un peso molecular ponderado de 218.16 usando los resultados obtenidos en el fraccionamiento del ASA. Los resultados obtenidos en la medición de la conductividad se presentan a continuación.

| Muestra | Normalidad | K_m en mhos | en $\text{cm}^2 \text{mho/eq.}$ |
|---------|----------------|---------------|---------------------------------|
| 1 | 0 | 32.2 | 0 |
| 2 | 0.9 10^{-3} | 695 | 76.96 |
| 3 | 1.8 10^{-3} | 1500 | 83.33 |
| 4 | 2.7 10^{-3} | 1970 | 72.69 |
| 5 | 3.6 10^{-3} | 2680 | 74.23 |
| 6 | 4.5 10^{-3} | 3280 | 72.56 |
| 7 | 6.8 10^{-3} | 4770 | 70.35 |
| 8 | 9.1 10^{-3} | 6454 | 71.35 |
| 9 | 18.1 10^{-3} | 13100 | 72.37 |
| 10 | 22.6 10^{-3} | 15400 | 68.14 |
| 11 | 45.2 10^{-3} | 25700 | 56.84 |

En la gráfica de la figura XIV se aprecia la relación de la conductividad equivalente y la concentración del detergente y en la misma gráfica se puede apreciar la CMC del detergente. La CMC del producto, 0.066 %, se encuentra muy semejante a la CMC de un detergente con 15 carbonos informado en la literatura, (12).

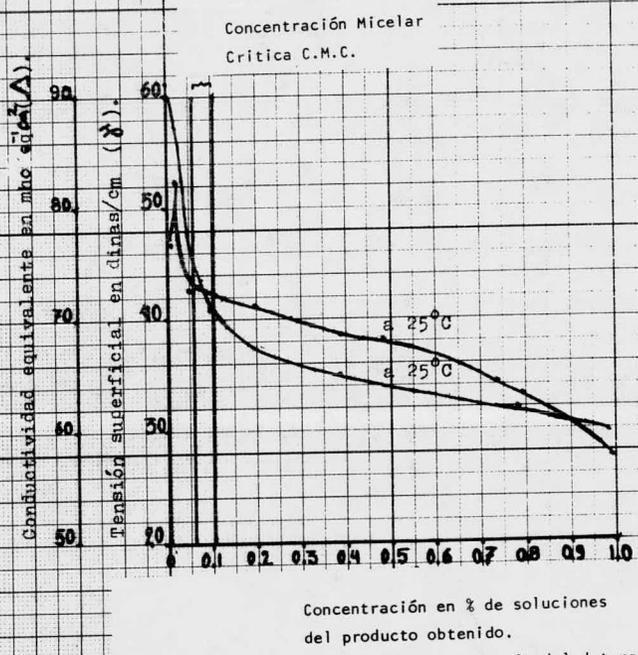


Fig. XIV Determinación de la C.M.C. del detergente obtenido.

IV.- RESUMEN DE LOS RESULTADOS.

| | |
|---|---|
| a).- Densidad | 0.8576 g/ml |
| bb).- Punto de ebullición promedio: | 180°C |
| c).- Solubilidad en agua: | insoluble |
| Solubilidad en ácidos o bases diluïdos: | insoluble |
| Solubilidad en tetracloruro de carbono, cloroformo, eter y benceno: | soluble |
| Solubilidad en ácido sulfúrico concentrado en frio: | soluble |
| d).- Analisis elemental: | fluor presente azufre auscente nitrógeno auscente |
| e).- Por ciento de ácido fluorhídrico libre: | 0.303 % |
| f).- Por ciento de fluor organicamente combinado: | 5.62 % |
| g).- Según equivalente de neutralización, peso molecular promedio: | 245.05 g-mol |
| h).- Por ciento de fluor como fluoruro de alquilo primario: | 0.02 % |
| i).- Por ciento de fluor de como fluoruro de alquilo terciario: | 3.64 % |
| k).- Resultados de la destilación | |
| C-7 | 14.9 % |
| C-8 | 2.9 % |
| C-12 | 7.5 % |
| C-14 | 8.3 % |
| C-16 | 20.11 % |
| C-19 | 43.9 % |
| l).- Reddimiento al sulfonar: | 37.1 % |
| M).- Por ciento de sosa caustica en el detergente: | 2.5 % |

- | | |
|---|---------|
| n).- Por ciento de sulfato de sodio en el detergente: | trazas |
| o).- Por ciento de materia orgánica en el detergente; | trazas |
| p).- Concentración Micelar Crítica | 0.066 % |

CAPITULO III

CONCLUSIONES .

De los resultados obtenidos se desprende que el ASA analizada con tiene una alta concentración de fluor, tanto combinado con compuestos-orgánicos como en forma de ácido fluorhídrico. La presencia de tal can tidad de fluor en los ASA se debe a que cualquier variable del proceso repercute en la formación de ASA como se vió al principio de este trabajo cuando se estudiaron las variables del proceso.

La meta final, como se comentó anteriormente, es evitar el quemado de los ASA ya que al hacer esto, el fluor contenido en estos se des prende como ácido fluorhídrico causando una seria contaminación. Si se pensara industrializar los ASA para evitar quemarlos, a mi criterio, - no sería económico ni reeditaría dividiendo el montar una fábrica para la manufactura de detergentes a partir de los ASA.

Para una industria que ya tuviera instalaciones para la fabrica-ción de detergentes le sería fácil procesar el ASA para llegar al deter-gente, y la materia orgánica no sulfonable del ASA (aprox. el 60 %), se podría destilar y obtener diferentes fracciones que pueden ser utiles comercialmente.

Esto último convendría a Petroleos Mexicanos pues de esta manesa -- la refinería se deshace de estos residuos que representan, además de con taminar, un gasto por concepto de mantenimiento del quemador de ASA ya que cada determinado tiempo se le tiene que cambiar el tabique refractario.

Otra forma de evitar el quemado de los ASA es neutralizarlos con sosa caustica y ya neutra el ASA se puede reprocessar en la plantas primarias o que sirviera como diluyente para el combustible (fracción de hidrocarburos muy pesada que se usa de combustible, pero que, debido a su alta viscosidad, debe ser diluida para facilitar su manejo).

Sí se usara sosa caustica fresca, ya sea concentrada o diluida, para neutralizar el ASA la operación no sería costeable debido al precio de la sosa. En todo caso se usaría una sosa ya usada, pero no agotada, en Petroleos Mexicanos y así se ahorraría por dos conceptos: primero, se elimina el fluor de los ASA y segundo se agota completamente la sosa que se usa en otros procesos como en el caso de la sosa caustica con que se lava el propano para quitarle el ácido sulfhídrico y los mercaptanos. La sosa entra con un 40 % aproximada de NaOH y sale con un 2.4 % de mercapturo de sodio y un 12 % de NaOH. Ese doce porciento de sosa remanente se puede aprovechar para neutralizar los ASA. Un inconveniente que existe es que el nutralizador los asa con sosa se produce fluoruro de sodio que puede ir destruyendo las cañerías de cemento, por lo tanto, las aguas de lavado de los ASA se tendría que hacer reaccionar con hidroxido de calcio o de magnesio, con carbonato de calcio o de magnesio o silice para que a fin de cuentas se formara el fluoruro de calcio o de magnecio o el fluorosilicato de sodio y de esta manera sustraer el fluor de las aguas de lavado, precipitandolo.

Los hidroxidos y carbonatos de calcio o magnesio se pueden obtener facilmente pues son los lodos de deshecho de la planta de tratamiento de aguas, en la misma refinería .

También el fluoruro de sodio se puede eliminar por tratamiento con arena y así proteger la cañería.

Ya así eliminado el fluor del ASA, tanto combinado con compuestos orgánicos como en forma de ácido fluorhídrico, la fase orgánica se puede usar como se dijo anteriormente, en el combustible o ser materia prima en la manufactura de tensoactivos.

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

- 1.- " HYDROFLUORIC ACID ALKYLATION ", a Phillips Petroleum Company Publication. Bartlesville, Oklahoma. (1946).
- 2.- " ORGANIC CHEMISTRY ", Morrison R. T. , Boyd R. M. ed. Allyn - and Bacon, Inc. (1973).
- 3.- " IDENTIFICACION SISTEMATICA DE COMPUESTOS ORGANICOS ", Shriner R. L. , Fuson R. C. , Curtin D. Y. ed. Limusa. (1974).
- 4.- Métodos oficiales analíticos de "THE ASSOCIATION OF OFFICIAL -- ANALYTICAL CHEMISTS, (AOAC)"" , método 28.016 "Indice de Hidro-- xilos", pág. 487.
- 5.- Método oficial del "ASTM", número ASTM-D86-62.
- 6.- Método oficial del "ASTM", tablas de conversión de temperaturas a una atmosfera, ASTM-D2892.
- 7.- Método oficial del "ASTM", número ASTM-D2502.
- 8.- Monsanto Technical Bulletin. 1-148. (Junio 1955).
- 9.- " ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY ". Kirk-Othmer. Vol. 19. pág. 507-92. (1969).
- 10.- McBain. Coloid Science. Heath (1950).
- 11.- " FISICOQUIMICA DE SUPERFICIES Y SISTEMAS DISPERSOS ", ed. Bilbao Urmo. pág. 62 (1973). Toral M. T.
- 12.- Dreger E. E., Keim G. I., Miles G.D., Shelousky L., Ross J. -- "Sodium Alcohol Sulfates". Industrial and Engineering Chemistry. (36). 7. 610-7. (July 1944).
- 13.- " FISICOQUIMICA DE SUPERFICIES Y SISTEMAS DISPERSOS", Toral M.T. ed. Bilbao Urmo. pág. 23. (1973).

A G R A D E C I M I E N T O .

Agradesco la colaboración para realizar este trabajo al Ing. E. Arnaez y al Ing. I. López al proporcionarme los medios de trabajo en el laboratorio de la refinería "18 de Marzo". Así mismo quiero hacer patente mi agradecimiento al profesor G. James por sus valiosos consejos, y por supuesto agradezco profundamente toda la ayuda desinteresada que demostró el Dr. Helio Flores al asesorarme en la realización del presente trabajo.