

120
Ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EVALUACION DEL PROCESO DE OBTENCION,
MEDIDAS DE SEGURIDAD, TOXICIDAD Y
MANEJO DE MTBE.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

JOSE JUAN TAFOYA AVILA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



MEXICO, D. F.,

FEBRERO DE 1994



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

DEDICATORIA.

A MIS PADRES.

GRACIAS POR LA CONFIANZA Y EL APOYO QUE SIEMPRE HE RECIBIDO. DEDICO ESTE TRABAJO A USTEDES, CON EL CUAL FINALIZO MI CARRERA, YA QUE FUE POSIBLE GRACIAS A SU ESFUERZO; LOS QUIERO MUCHO.

A MIS HERMANOS.

GRACIAS IRMA, YOLANDA, SILVIA, RAUL Y GLORIA POR AYUDARME SIEMPRE Y SER TAN BUENOS CONMIGO, LE DOY GRACIAS A DIOS POR DEJARME COMPARTIR CON USTEDES ESTE MOMENTO TÁN IMPORTANTE PARA MI.

A MIS TIOS.

GRACIAS POR PREOCUPARSE SIEMPRE POR MI Y RECIBIR SU APOYO.

ALFREDO, SIEMPRE HAS SIDO PARA MI UN EJEMPLO A SEGUIR, YA QUE ERES UNA PERSONA EXCELENTE. MUCHAS GRACIAS POR TODO EL APOYO QUE RECIBI DE TI; ESTE EXITO QUIERO COMPARTIRLO CONTIGO IGUAL QUE CON TODOS MIS HERMANOS, Y ES QUE PARA MI ERES MI HERMANO MAYOR.

A MI ABUELITA.

GRACIAS POR SER TAN BUENA Y BRINDARNOS A MI Y A MI FAMILIA SIEMPRE TODAS TUS ATENCIONES.

A ADRIANA.

GRACIAS POR ESTAR CONMIGO Y APOYARME SIEMPRE. GRACIAS A TI, QUE CONTRIBUISTE MUCHO PARA LA PRESENTACION DE ESTE TRABAJO. ERES EXTRAORDINARIA Y SIMPLEMENTE TE AMO.

A DIOS.

GRACIAS POR BRINDARME SALUD TODO EL TIEMPO DE MI CARRERA, Y ASI PODER COMPARTIR ESTE MOMENTO TAN ESPECIAL CON TODOS MIS SERES QUERIDOS. MUCHAS GRACIAS POR TODO Y HABERME DADO LA OPORTUNIDAD DE SUPERARME.

AL PROFESOR EDUARDO MARAMBIO.

GRACIAS POR DARME LA OPORTUNIDAD Y CONFIANZA PARA PRESENTAR ESTE TRABAJO. ME SIENTO MUY CONTENTO DE HABERLE CONOCIDO.

A MIS COMPANEROS.

GRACIAS POR CONOCERLOS Y HABER CONVIVIDO MUCHO CON USTEDES; ESPERO QUE SIEMPRE SIGAMOS JUNTOS Y UNIDOS.

A MI UNIVERSIDAD.

GRACIAS A ELLA SOY AHORA LO QUE SOY Y NUNCA PODRE PAGARLE TODO LO QUE SE MERECE.

JURADO ASIGNADO

Presidente Prof. Jaime Medina Oropeza.

Vocal Prof. Eduardo Marambio Dennett.

Secretario Prof. Ramón Edgar Domínguez Betancourt.

1er. Suplente Prof. Uriel Uscanga Granadino.

2do. Suplente Prof. Mario Alberto Maldonado Tapia.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

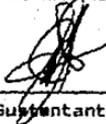
Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Química Experimental Aplicada (4-D) de la Facultad de Química, UNAM. (Coordinación de Seguridad, Prevención de Riesgos y Protección Civil)



Asesor del Tema

M.C. Eduardo Marambio Dennett



Suplente
José Juan Tafuya Avila

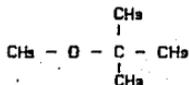
INDICE

	PAG.
CAPITULO 1.....	4
ANTECEDENTES.	
CAPITULO 2.....	8
PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.	
CAPITULO 3.....	12
USOS.	
CAPITULO 4.....	20
PROCESO DE OBTENCION.	
CAPITULO 5.....	42
CONTAMINACION AMBIENTAL.	
CAPITULO 6.....	58
TOXICIDAD.	
CAPITULO 7.....	69
SEGURIDAD.	
CAPITULO 8.....	87
CONCLUSIONES.	
CAPITULO 9.....	89
BIBLIOGRAFIA.	

CAPITULO 1
ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

El Metil Terbutil Eter (MTBE), fue sintetizado por primera vez (por la clásica síntesis de Williamson de éteres) y caracterizado en 1904.



METIL TERBUTIL ETER

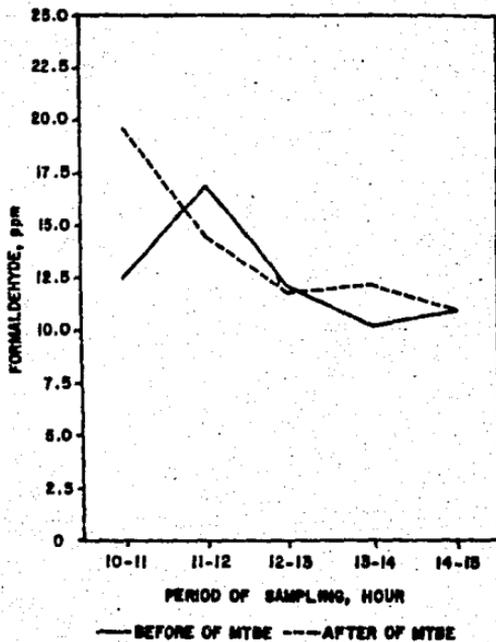
Estudios extensivos de E.U. durante la segunda Guerra Mundial, demostraron que las cualidades sobresalientes del MTBE como un componente de combustibles de alto octanaje, podría ser muy útil. A pesar de esto, no fue sin embargo hasta 1973 que la primera planta comercial arrancó en Italia.[1]

En años recientes la posibilidad de usar combustible oxigenados ha surgido para reducir las emisiones, tanto de hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y CO provocadas por los escapes de motor, así como también los niveles tan altos de ozono observados.

Una alternativa es la introducción del 15% de MTBE para mezclarla con gasolina, reduciendo así considerablemente la concentración de plomo, que es tan peligroso para la salud humana. Este cambio fue promovido por autoridades gubernamentales.

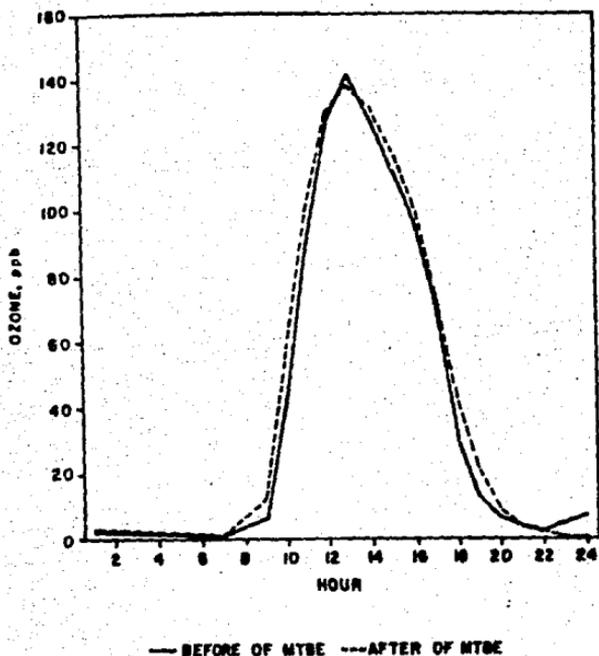
Sin embargo, las evidencias documentadas muestran que el uso del combustible oxigenado, puede ser una fuente potencial de emisión de aldehídos, siendo el formaldehído el más representativo. Es particularmente importante analizar con detalle este problema en el área metropolitana de la Ciudad de México. (Gráfica 1)

GRAFICA 1



La introducción del aditivo (MTBE), provoca un incremento en los niveles de formaldehído por la mañana. Las mediciones de ozono antes y después de la introducción de MTBE muestra en la gráfica 2 que el pico de ozono no cambia. Los datos indican que por la mañana y la tarde la actividad fotoquímica tiene un ligero incremento. [2]

GRAFICA 2



CAPITULO 2

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Propiedades Físicas.

El MTBE es un líquido incoloro, muy volátil con un olor terpenico característico, sus propiedades físicas más importantes son las siguientes (Tabla I). [1]

TABLA I

Propiedades Físicas del MTBE

Punto de fusión	-108.6 °C
Punto de ebullición	55.3 °C
Índice de refracción	1.3692
Tensión superficial (20°C)	20 mN/m
Calor específico (20°C)	2.18 KJ/Kg K
Calor de vaporización (55.3°C)	337 KJ/Kg
Calor de formación (25°C)	-314 KJ/mol
Calor de combustión	-34.88 KJ/Kg
Constante dieléctrica (20°C)	4.5
Viscosidad (20°C)	0.36 mPa seg
Flash point	-28 °C
Temperatura de ignición	460 °C
Límite de explosión en el aire	1.65-8.4 % v/v
Temperatura crítica	224 °C
Presión crítica	3.43 MPa

La presión de vapor, densidad y solubilidad en agua, así como la composición y los puntos de ebullición de azeótropos con agua y etanol, están dados en las tablas II y III. El MTBE tiene miscibilidad ilimitada con todos los disolventes orgánicos ordinarios y todos los hidrocarburos. [1]

TABLA II

Presión de Vapor, Densidad, y Miscibilidad

Temperatura °c	presión de vapor kPa	Densidad g/cm ³	Miscibilidad	
			Agua/MTBE % pp	MTBE/Agua % pp
0	10.8	0.7613	1.19	7.3
10	17.4	0.7510	1.22	5.0
12	---	0.7489	---	---
15	---	0.7458	---	---
20	26.8	0.7407	1.28	3.3
30	40.6	0.7304	1.36	2.2
40	60.5	---	1.47	1.5

TABLA III

Azeotropos Binarios con MTBE

Azeotropo	P.E. °C	MTBE % pp
MTBE-Agua (FORMA 2 FASES)	52.6	96
MTBE-Metanol	51.6	86
MTBE-Metanol (1.0 MPa)	130	68
MTBE-Metanol (2.5 MPa)	175	54

Propiedades Químicas.

El MTBE es muy estable bajo condiciones alcalinas o neutras, y debilmente ácidas. En la presencia de ácidos fuertes se rompen en metanol e isobuteno. Este último reacciona para formar oligómeros de isobuteno. [1]

CAPITULO 3

U S O S

USOS

El MTBE es usado exclusivamente como un aditivo para incrementar el octanaje de las gasolinas, con una demanda de 90,000 barriles/día. La relación de la mezcla en la gasolina, está entre 8 y 11%. [3]

Con el uso de gasolinas con MTBE el vehículo no presenta problemas en el carburador por ensuciamiento, consumo excesivo de combustible o pérdida de potencia en el motor. [13]

La reducción del contenido de plomo en gasolinas a mediados de los 70's, llevó a un drástico incremento en la demanda de aditivos (MTBE) para incrementar el octanaje y así poder sustituir el plomo. Actualmente, el MTBE es producido a partir de isobutileno y metanol. En 1987, la producción de MTBE fue de aproximadamente 1.6E6 ton/año y además fue registrado como el químico No. 32 en E.U. Las decisiones políticas referentes a la calidad de gasolinas (bajo contenido de aromáticos y baja presión de vapor), resultan en un incremento en la producción de MTBE.[1]

El MTBE puede ser también usado en la industria petroquímica, para la obtención de isobuteno. Este es el único uso a nivel industrial; la reacción consta de la ruptura del MTBE para la formación de isobuteno. [13]

Usos Micelaneos.

Disolución de calculos de colesterol in Vitro; Comparación del Metil Terbutil Eter con nuevos disolventes (ésteres).

La efectividad in vitro de 3 nuevos disolventes de cálculos de colesterol que tienen un potencial para el uso clínico (propionato de etilo, acetato de isopropilo y acetato de n-propilo) fueron comparados con el disolvente de colesterol, el MTBE.

Diez grupos de cálculos biliares iguales fueron pesados inicialmente, representados en una radiografía y por tomografía computarizada (CT) y analizadas por su contenido. Un cálculo de cada grupo fue incubado con cada uno de los cuatro disolventes a 37°C.

Los disolventes fueron cambiados en intervalos de 30 min. El estudio se paró cuando el cálculo estaba completamente disuelto o al finalizar 7 hrs. Ningún fragmento residual fue pesado, ni se le volvió a representar radiográficamente así como tampoco fue analizado su contenido.

No hubo diferencias estadísticas entre el tiempo de disolución de los cálculos puestos en MTBE y aquellos colocados en los 3 nuevos disolventes. El propionato de etilo y el acetato de n-propilo parecen ser tan eficaces como el MTBE en la disolución de los cálculos de colesterol y podrían ser alternativas atractivas.

Actualmente, el disolvente que está aprobado para la disolución de cálculos de colesterol por contacto es bueno, pero la principal desventaja es su largo tiempo de disolución. El MTBE disuelve rápidamente los cálculos pero tiene varios efectos secundarios y en E.U. no está permitido su uso prolongado en los conductos biliares. Los síntomas experimentados por los pacientes después de suministrar el MTBE en la vesícula biliar son: dolor, mal aliento, sedación y náuseas.

Este estudio ha mostrado que hay dos nuevos solventes del colesterol, etil propionato y el acetato n-propil, que en principio deben ser menos tóxicos que el MTBE, y sin embargo tienen casi la misma efectividad en la disolución de cálculos. [4]

Uso de mezclas gasolina-alcohol.

Las aproximaciones más simples para el uso de alcoholes en motores con encendido eléctrico (SI), es mezclar cantidades moderadas con gasolina. Los alcoholes anhidros (libres de agua) son miscibles en gasolina. La mezcla puede contener cerca del 20% en volumen como máximo. De esta manera muchas de las propiedades físicas y químicas de la gasolina, sobre la cuales el motor actual y el diseño de vehículos están basados, son aún predominantes.

La influencia ejercida sobre algunas propiedades del combustible mezclado por los alcoholes puede ser drástica, aún cuando las concentraciones de alcohol son relativamente bajas. La tabla IV muestra las propiedades físicas, químicas y térmicas importantes de dos alcoholes de bajo orden, del MTBE, gasolina, gasohol, una mezcla de 90% de gasolina sin plomo y 10% de etanol en volumen. La diferencia entre los hidrocarburos y los combustibles oxigenados son sustanciales en muchas áreas importantes.

Un uso relacionado de los alcoholes como materia prima, es en la manufactura de líquidos que son también usados para gasolina y componentes de mezclas. Esta técnica es ejemplificada en el uso de metanol para hacer metil ter-alquil éter como el MTBE. Los alcoholes pueden ser adicionados a los sistemas de gasolina con ciertos problemas potenciales, la separación de fases de la mezcla inducida están mejorando.

Desde una perspectiva de producción, la segunda opción más desafiante para fabricantes de automóviles, es usar los alcoholes esencialmente puros (lineales) como combustible de motor. Las propiedades físicas y químicas únicas de los alcoholes, que son fuertemente dominantes en combustibles que contienen el 75% en volumen o más del alcohol, la calibración simple de motor se ajusta para asegurar el buen funcionamiento y eficiencia deseado. Bajo esta opción de utilización es usado un rediseño motor/ vehículo más sustantivo.

TABLA IV

	GASOLINA	GASOHOLA	METANOL	ETANOL	MTBE
PROPIEDADES FISICAS					
Gravedad Específica	.7-.78	.7-.79	.796	.794	.747
Densidad (lb/ft ³)	≈46.2	≈46.5	48.8	49.3	46.6
Presión de Vapor (psia)					
100°F (Reid)	7-15	8-16	4.6	2.5	7.8
77°F	≈ .3	-	2.31	0.85	4.7
Punto de Ebullición (°F)	80-440	80-440	149	173	131
Punto de Congelación (°F)	-70	-	-144	-173	-162
Solubilidad en agua					
combustible en agua	240 ppm	-	∞	∞	6.9%
agua en combustible	80 ppm	≈0.5%	∞	∞	1.4%
Constante dieléctrica	1.8-2.6	-	32.6	24.3	-
Viscosidad (100°F) cst	0.37	-	0.47	0.85	≈0.31
Resistividad Específica	2E16	-	14E4	3E5	-
PROPIEDADES QUIMICAS					
Formula	C ₄ -C ₁₂	-	CH ₄ O	C ₂ H ₆ O	C ₅ H ₁₂ O
Peso Molecular	variable	variable	32	46.1	88.1
% Carbono	85-88	83-86	37.5	52.1	68.1
% Hidrógeno	12-15	12-15	12.6	13.1	13.7
% Oxígeno	≈0	3.5	49.9	34.7	18.2
Relación C/H (masa)	5.6-7.4	-	3.0	4.0	5.0
PROPIEDADES TERMICAS					
Valor menor Calentamiento					
BTU/lb	18,900 ^b	18,200 ^b	8,600	11,500	15,100
Calor de Vaporización					
BTU/lb	150	-	506	396	138
Límites de Flamabilidad					
(% en vol. en aire)	1.4-7.6	-	6.7-36	4.3-19	-
Calor Específico BTU/lb°F	0.48	-	0.60	0.60	0.51
Autoignición (°F)	450-900	450-900	878	685	-
Punto de Inflamación(°F)	-50	-	52	70	-

a = Mezcla de POM en volumen de gasolina y 10% de etanol.

b = Valor Promedio.

Economía del Combustible.

Las medidas antidetonantes de metanol y etanol son esencialmente iguales y considerablemente mayores a aquellas de las gasolinas comunes, disponibles comercialmente. Un índice alto de octano no tiene el mismo beneficio directo de economía de combustible. Un motor con relación de compresión alto, que demanda un combustible de alto octano, es simplemente más eficiente que uno con una relación de compresión más baja y por lo tanto proporciona una economía de combustible mayor. Como una consecuencia de estos efectos la eficiencia térmica del motor aumenta el 10% usando combustibles de metanol puro.

Debido a que los alcoholes de bajo orden son considerablemente menos energéticos que los hidrocarburos de petróleo (tanto en base a masa y a volumen), es necesario, para salidas de motor iguales, medirlos en cantidades significativamente mayores que la gasolina. Por ejemplo la gasolina tiene aproximadamente 2.05 veces la energía del metanol por unidad de volumen, que predice que la economía del combustible con metanol será cerca de la mitad.

Ciertas propiedades de los alcoholes hacen viables los cambios del diseño del motor que puede producir un motor apreciablemente más poderosos.

1. Calores latentes de vaporización altos.- Pueden proporcionar enfriamiento de carga combustible-aire e incremento de densidad, así una masa por arriba mayor.
2. Valores altos de octano.- Pueden permitir incrementos significantes de relación de compresión y/o anticipo de chispa, ambas medidas incrementan directamente la eficiencia y el poder.

3. Expansión molar más favorable en el proceso de combustión (de reactivos o productos) que la gasolina.- Mayor trabajo de expansión por unidad de carga de entrada de aire.

Puede esperarse un contenido volumétrico de energía menor de una mezcla MTBE-gasolina, comparada con una gasolina pura, la economía de combustible MTBE-mezcla (7%) es usualmente de 1 a 3% menor que la economía de combustible de gasolina.

Capacidad de manejo.

El término "Capacidad de manejo" incluye generalmente la sensibilidad de un vehículo a entradas del acelerador por el chofer. Los problemas de capacidad de manejo son usualmente más severos cuando el motor está frío y mientras se calienta.

La capacidad de manejo de vehículos de combustible con mezclas de MTBE a bajo nivel en gasolinas es usualmente más pobre que las gasolinas puras, pero las diferencias son pequeñas y a menudo insignificantes.

El MTBE es menos propenso a crear problemas de capacidad de manejo debido a la separación de fase de agua inducida. Su solubilidad en agua es mucho menor que la del metanol y por tanto sus mezclas con gasolinas son más estables.

La agresividad química de combustibles de alcoholes sobre materiales metálicos puede ser alterada drásticamente por la presencia de agua disuelta y aún más por la presencia de una fase separada alcohol-agua. Además, ya que los alcoholes son mucho mejores conductores de la electricidad que la gasolina, ellos pueden ser considerablemente más agresivos como medio de corrosión galvánica. Por otra parte, los inhibidores de corrosión estándar efectivos en gasolina parecen, en algunos casos, incrementar la corrosión metálica de sistemas de combustible.

Los combustibles de alcohol también exhiben variedad de grados de agresividad sobre los no metales. Hay considerable evidencia que indica que las mezclas metanol-gasolina son más agresivas sobre materiales elastoméricos que mezclas etanol-gasolina.

Entre los atributos más atractivos de los metil teralquil éteres está su falta de agresividad sobre sistemas de combustibles metálicos y no metálicos. Las investigaciones no revelan problemas de compatibilidad con otros materiales. [12]

CAPITULO 4

PROCESO DE OBTENCION

PROCESO DE OBTENCION

Recursos y materia prima.

En el presente, el isobuteno de las siguientes fuentes es usado como materia prima para producir MTBE.

1) El isobuteno en forma de refinado I (tabla V) es obtenido de los gases del craking, el 40% de este flujo es empleado como materia prima del MTBE (ésto corresponde al 30% del isobuteno empleado para la producción del metil terbutil éter).

TABLA V

COMPUESTO	REFINADO I % pp	FCC-BB, % pp
Isobutano	4	36
n-Butano	12	13
Isobuteno	44	15
1-Buteno	24	12
cis-2-Buteno	6	9
trans-2-Buteno	9	14
1,3-Butadieno	0.5	0.3
Balance	0.5	0.7

2) Isobuteno en forma de las fracciones butano-buteno (B/B), obtenido de los productos líquidos provenientes del craking catalítico (FCC). Esta corriente principalmente contiene una buena relación de butanos y butenos (FCC-B/B), resultando así el 60% de la materia prima utilizada para obtener el MTBE, una composición típica esta reportada en la tabla V.

3) Isobuteno de la deshidrogenación de isobutano que es obtenido tanto en refinerías como de fuentes de butano (5% de la materia prima del MTBE).

4) Isobuteno por deshidratación de terbutanol, un coproducto de síntesis de óxido de propileno (proceso alcoon/ARCO) (5% de la materia prima del MTBE).

A medida que la demanda del MTBE aumenta, la primera fuente para ser explotada probablemente serán las corrientes que provienen del FCC-B/B. Las fuentes de butanos / butenos, crecerán más en importancia, ya que es la corriente que principalmente proporciona la materia prima.

El refinado I y el FCC-B/B, puede ser utilizado directamente para la síntesis de MTBE. Por otra parte el isobutano debe ser deshidrogenado. Lo mismo ocurre para la fuente de butanos, después de la isomerización de la fracción de n-butanos a isobutanos. Varios procesos industriales pueden ser usados para esto. Para la isomerización de butanos primarios, el proceso Butaner, es el más común. Para la deshidrogenación de isobutanos, los procesos Catofin y Oleflex, y en la URSS el proceso LIT/SP, son hoy en día de importancia industrial.

Para producir MTBE a partir de terbutanol, el isobuteno debe ser obtenido por eliminación de agua del alcohol antes de que la olefina pueda ser utilizada para la producción del éter. La síntesis de MTBE de isobutanol, que es disponible del gas de síntesis, es principalmente de interés académico.

El metanol, es el segundo reactivo para llevar a cabo la síntesis de MTBE, es producido a una pureza mayor de 99%, y es usado directamente para la síntesis del éter sin purificaciones adicionales. Las capacidades disponibles hoy en día pueden soportar un incremento en la producción de MTBE de 14E6 ton/año, un nivel que probablemente será alcanzado para 1993. [1]

Descripción del Proceso.

El MTBE puede ser obtenido por adición de metanol a isobuteno con catálisis ácida. Los catalizadores apropiados son ácidos sólidos como Bentonitas y, especialmente, resinas de intercambio iónico ácidas macroporosas. La reacción es ligeramente exotérmica con un calor de reacción de -37000 KJ/mol; la reacción ocurre en una mezcla líquido-gas o en fase líquida exclusivamente.

Las constantes de equilibrio a distintas temperaturas han sido también determinadas. Por ejemplo, sólo la conversión del 92% se puede lograr con cantidades equimolares de isobuteno y metanol. Un exceso de metanol no sólo incrementa la producción de isobuteno sino que también elimina su dimerización. Un exceso de metanol tan bajo como el 10%, nos proporciona una selectividad para el MTBE prácticamente del 100%. [1]

En México se hizo un estudio a nivel planta piloto para la obtención de MTBE; éste se obtiene a partir de isobutileno contenido en el corte butanos-butilenos de unidades catalíticas FCC y metanol, utilizando como catalizador una resina catiónica ácida fuerte que puede ser de estireno o divinil benceno. En nuestro país se produce el catalizador (Rohm & Hass de México S.A. de C.V.) como las cargas (Petróleos Mexicanos). [13]

Sección de reacción. Todos los procesos tienen en común la reacción de isobuteno con un cierto exceso molar de metanol sobre un intercambiador iónico ácido macroporoso, en un intervalo de temperatura de $50-90^{\circ}\text{C}$. En los algunos procesos la presión en la sección de reacción es establecida para que los reactivos estén sobre el catalizador completamente en fase líquida (1-1.5MPa). Esto promueve la selectividad para la formación del MTBE y alarga la vida útil del catalizador. En la planta localizada en Marl, el primer catalizador cargado en 1978 esta aún en servicio.

El diseño de la sección de reacción esta gobernado por el calor de reacción que es removido y por la concentración del isobuteno en la alimentación. El calor de reacción es removido por evaporación parcial de hidrocarburos C₄ en el reactor. Una conversión de isobuteno final de aproximadamente 97% se lleva a cabo por una subsecuente destilación catalítica.

En la destilación catalítica una cierta parte de la torre de destilación es llenada con catalizador para aumentar la conversión de los reactivos.

Sección de Refinación. En la eliminación de hidrocarburos C₄ no convertidos del MTBE por destilación (Debutanización), el exceso del metanol aparece en el destilado como un azeotropo que depende de la presión (a 0.6MPa) el azeotropo contiene de 2 a 4% pp de metanol, dependiendo de la composición de C₄. Este metanol puede ser removido completamente y recuperado con un baño de agua.

Si las pérdidas de metanol de 200 ppm son aceptables, es apropiado recuperar el metanol del destilado con mallas moleculares. Este metanol residual de 200 ppm junto con el dimetil éter también formado en cantidades trazas, puede ser separado de la fracción de butenos en una unidad de absorción subsecuente de malla molecular.

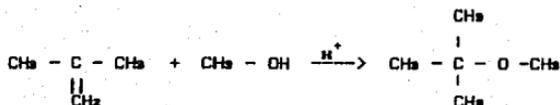
Un exceso mayor de metanol naturalmente aumenta la conversión de isobuteno, sin embargo el exceso de metanol se queda en el MTBE inevitablemente. Puede sin embargo, ser recuperado por destilación, por ejemplo como un azeótropo pobre en metanol con MTBE. Esto no sólo da MTBE con una pureza mayor de 99.7%.

En muchas plantas industriales la conversión de isobuteno va de 95-97% y ésto es suficiente. Los butenos residuales son principalmente utilizados para la manufactura de gasolinas alquílicas, reciclados al reactor del craking o simplemente quemados.

Si son utilizados para otros propósitos químicos como la producción de 1-buteno grado polímero, el grado de conversión del isobuteno puede incrementarse significativamente. [1]

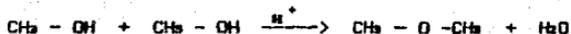
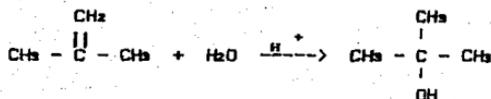
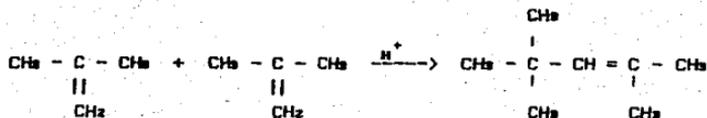
El proceso de obtención de MTBE de una planta piloto, que próximamente será instalada en Cd. Madero, Tamaulipas, se basa en la reacción en fase líquida entre metanol e isobutileno en presencia de una resina de tipo ácido.

REACCION PRINCIPAL



El equilibrio de la reacción favorece la formación de MTBE a bajas temperaturas (de 50 a 100°C) y la presión necesaria para mantener el sistema en fase líquida. Se utiliza un ligero exceso de metanol en la reacción con respecto al requerimiento estequiométrico (10 a 30%). La reacción es totalmente selectiva, siendo el isobutileno la única olefina C₄ que reacciona en estas condiciones. El agua presente en los reactivos reacciona preferentemente con el isobutileno formando alcohol terbutílico, por lo cual normalmente se controla el contenido de agua en las cargas. En el reactor se forman también pequeñas proporciones de dímero de isobutileno, particularmente a altas temperaturas. Dado que la reacción es exotérmica, es necesario incorporar en el reactor un sistema de remoción de calor de reacción para favorecer la producción de MTBE y minimizar la formación de dímeros.

REACCIONES LATERALES



La corriente de butanos-butilenos de carga al proceso se mezcla con metanol fresco y con el metanol de recirculación y se precalienta con vapor de baja presión hasta una temperatura adecuada para iniciar la reacción, pasando a continuación al sistema de reactores de lecho fijo, constituido por dos o tres reactores en serie en un solo recipiente con interenfriadores para bajar la temperatura de la mezcla reaccionante antes de pasar a otra etapa de reacción. El efluente del último reactor se precalienta intercambiando calor con el MTBE producido y pasa a la torre de fraccionamiento, donde se obtiene por fondos el MTBE y por domos el metanol de exceso, los butano y butilenos lineales y el isobutileno no reaccionado. El MTBE obtenido en esta columna (pureza mínima 96%) contiene como impurezas alcohol terbutílico, dímeros de isobutileno y bajas proporciones de metanol y de butilenos, y puede utilizarse directamente como aditivo en gasolina. Para usos petroquímicos puede obtenerse un MTBE con 99% de pureza utilizando una columna de purificación adicional.

La corriente de domos de la torre de fraccionamiento pasa al lavado con agua a temperatura ambiente a fin de eliminar el metanol contenido en los hidrocarburos, utilizando un sistema de recirculación de agua de lavado y, si es necesario, un lavado directo con agua se puede sustituir por una columna de absorción. Los butenos-butilenos pasan a secado y se envían a almacenamiento. El agua de lavado con metanol se envía a una torre de separación metanol-agua, donde se obtiene por el domo metanol, que se recircula a la carga al sistema de reactores, y por el fondo; el agua que se envía al sistema de lavado butano-butilenos, figura 1. [13]

Materiales de construcción.

Debido a que el medio no es muy corrosivo y no hay desintegración del catalizador, la planta puede ser fabricada de acero standard. Además bajo condiciones de operación normal, las emisiones de residuos sólidos, aguas residuales de proceso y emisiones de gases se forman en pequeña cantidad.[1]

Método Analítico Para Determinación de MTBE Por Cromatografía de Gases.

Un método de análisis para la determinación de alcoholes y MTBE que normalmente es usado es cromatografía de gases con detector de infrarrojo.

La mejoría en el aumento de octanaje en gasolinas, por adición de compuestos oxigenados ha recibido considerable atención recientemente. Son usados comúnmente alcoholes ligeros como metanol, etanol, propan-2-ol, terbutanol y también MTBE. Estos son adicionados a un nivel de porcentaje bajo.

Existe un método específico de análisis para cada uno de los aditivos, pero en este caso sólo se trata el que es de nuestro interés. Los alcoholes pueden ser aislados de las gasolinas por extracción acuosa y subsecuente inyección en un cromatógrafo de gases que tiene un detector de ionización de flama. El MTBE e isopropanol, pueden ser separados por absorción con sílica gel, seguida por una desorción con metanol y determinación subsecuente por cromatografía de gases (GC).

La cromatografía de líquidos en fase inversa seguida por una detección refractométrica ha dado buenos resultados pero requiere que se purgue la columna con acetonitrilo por 5 minutos para remover los residuos de gasolina antes de que cualquier muestra pueda ser inyectada. Otros investigadores han usado CG con un procedimiento que tiene una columna variable.

La combinación del poder de separación de CG con la detección selectiva de un detector infrarrojo, parece dar unas bases prometedoras para el análisis rápido de estas muestras, sin la necesidad de un pretratamiento. Este reporte describe el método y su evaluación.

El uso de detección por infrarrojo con una separación CG sobre una columna Porapak Q/ Porapak N, permite una identificación y determinación de una clase de alcoholes y de MTBE en gasolinas. No se requiere preparación de muestras más que la dilución con gasolina libre de alcohol. [5]

Especificaciones de Calidad.

La pureza usual del MTBE comercial es del 98 al 99% pp. Los subproductos (terbutanol, di-isobutenos y metanol residual) no tienen un efecto importante sobre el octanaje en el uso del MTBE. Dependiendo de la calidad de la mezcla de alimentación de C₄, el MTBE producido puede también contener hidrocarburos C₅ y C₆; generalmente no es necesaria la remoción de éstos por destilación.

Una composición típica de MTBE adaptada ampliamente para el uso en el sector de los combustibles esta dada en la tabla VI. [1]

TABLA VI

MTBE.	98-99% pp
Alcoholes (metanol, terbutanol).	0.5-1.5% pp
Hidrocarburos (C ₅ , C ₆ , di-isobutenos).	0.1-1.0% pp
Agua.	50-1500 ppm
Azufre (max).	10 ppm
Residuos en evaporación.	10 ppm

Recuperación de la inversión.

El tiempo de recuperación de la inversión de una unidad de MTBE es menor de un año. Los estudios han mostrado que aún en refinerías donde los flujos del domo del debutanizador van directamente a la alquilación, el tiempo de recuperación de la inversión para una unidad de MTBE reinstalada en este flujo es aún por arriba de un año. La presencia de Ca no afectan a una unidad de MTBE, ya que son inertes pero incrementarían la presión de diseño de la unidad.

Los requerimientos de espacio de terreno, el costo de capital y los consumos de servicios son todos relativamente modestos. El MTBE producido es vendido aproximadamente a 75-90 ¢/gal [3], que es significativamente mayor que la materia prima de los hidrocarburos valuada de aproximadamente 20-25 ¢/gal. La recuperación ha sido calculada de 1 a 1.5 años para varios proyectos evaluados con grado de detalle.[3]

La instalación de una unidad de MTBE, puede beneficiar la operación de una unidad de alquilación de varias maneras. El número de octano de los alquilados producidos de 1-buteno y 2-buteno residuales es un poco mayor que el producido del isobutileno removido en la reacción de MTBE.

El uso del catalizador de hidrogenación trifuncional, permite a los dienos como a los butadienos ser hidrogenados simultáneamente a la esterificación del isobutileno. Esta característica también beneficia la conversión de la unidad de alquilación reduciendo significativamente el consumo ácido, y también reduce las tendencias de ensuciamiento y formación de goma. El catalizador trifuncional también isomeriza una porción del 1-buteno al 2-buteno, que aumenta el octanaje del producto alquilado.

Una unidad de MTBE, puede ser diseñada tanto con mallas moleculares o con un sistema de agua de lavado/destilación para recuperar el metanol que no reaccionó. Este acceso de destilación es económico sólo si la corriente de metanol de la unidad es el grado técnico puro menor que contiene sodio y hierro, por lo tanto se requiere de destilación para la purificación. Típicamente, una unidad moderna de MTBE no requerirá una columna de destilación de metanol si el grado comercial es disponible.

Generalmente, la opción económica esta para diseñar la unidad con camas de mallas moleculares para remover metanol residual de los hidrocarburos C₄ efluentes que van a la unidad de alquilación. Estas camas de mallas son regeneradas usando el flujo de C₄ a la unidad para desorber el metanol absorbido, de este modo se recircula el metanol recuperado al sistema de reacción de MTBE. La alternativa mas cara, de acceso de recuperación de metanol es un lavado de agua de los efluentes de hidrocarburos C₄ que fluyen a la unidad de alquilación, y entonces se recupera el metanol del agua por destilación.[1]

Alternativas de Eteres para Aumentar el Octano de las Gasolinas.
(MTBE, TAME y ETBE)

Las configuraciones de proceso que se plantean, muestran como una unidad básica de MTBE, usando un nuevo sistema catalítico multifuncional, puede producir un rango de éteres alifáticos para mezclarlos con gasolinas modernas. Los éteres alifáticos aumentan el octanaje de las gasolinas, la mezcla se caracteriza por tener una presión de vapor baja de Reid. Estos éteres pueden ser fácilmente fabricados por la reacción de metanol o etanol con olefinas terciarias que son productos de una unidad FCC.

Los éteres apropiados para esta aplicación incluyen MTBE, TAME y ETBE (Metil Terbutil Eter, Metil Teramil Eter y Etil Terbutil Eter respectivamente). El nuevo sistema catalítico se extiende al rango efectivo de olefinas reactivas para producir mezclas de MTBE y TAME a

fin de maximizar el volumen de éteres. El propósito es mostrar que la refinería tiene disponibilidad para un rango amplio de opciones de esterificación, algunas de las cuales pueden ser más benéficas en ciertas situaciones que sólo la manufactura del MTBE.

Regulaciones de la EPA.

El paso ha sido tomado para la utilización de los éteres alifáticos, para que eleven el grado de octano debido a la reciente salida del plomo de las gasolinas. La EPA ahora permite un rango amplio de éteres alifáticos, para ser mezclados con gasolina, tomando ciertas restricciones.

Una refinería puede mezclar hidrocarburos, éteres alifáticos y alcoholes (excepto metanol) con gasolina en cualquier cantidad, la gasolina final no contiene más de 2% pp de O₂. El metanol puede ser mezclado con gasolinas por arriba de 0.3% en volumen sin usar un cosolvente para mayores concentraciones. Los límites de las mezclas de metanol con cosolvente no están definidas.

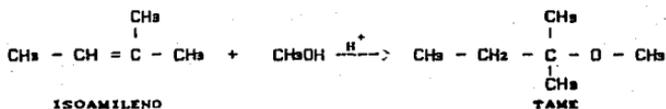
Estas regulaciones permiten a la refinería producir (o comprar) y mezclar otros éteres alifáticos que no sea el MTBE en gasolinas sin aplicación de renuncias, aunque puede necesitarse un aviso de la EPA para cumplir con el Acta de Control de Sustancias Tóxicas (TSCA). Las consideraciones principales para el uso de éteres superiores son de otra naturaleza comercial.

Reacción de esterificación.

En la reacción de esterificación, el metanol se combina con un reactivo olefínico para producir un éter.

La reacción más conocida es la de isobutileno con metanol para formar MTBE.

Las olefinas reactivas (por ejemplo las que son susceptibles a eterificación) contienen la misma estructura activa olefínica como el isobutileno. específicamente, dos grupos alquilo unidos a un carbón olefínico. Las olefinas de C₅, C₆ y C₇ en gasolina ligera de FCC incluyen muchas olefinas reactivas que pueden ser convertidas a los correspondientes metil teralquil éteres. Por ejemplo:



Los isoparafinos mayores reaccionan similarmente para formar éteres mayores.

Los catalizadores de eterificación son resinas de intercambio iónico ácidos.

Catalizador Multifuncional.

Quando el flujo de alimentación contiene niveles significantes de dienos, un catalizador multifuncional puede ser usado para remover éstos y simultaneamente eterificar. El catalizador multifuncional, es una resina ácida de intercambio iónico, impregnado con un metal noble. Adicionando una pequeña corriente de H₂ al primer reactor, los dienos en la alimentación de hidrocarburos, son selectivamente hidrogenados bajo condiciones suaves de reacción de eterificación.

El catalizador multifuncional también isomeriza olefinas normalmente no reactivas, por lo tanto se incrementa el rendimiento total de éteres. Un beneficio adicional del catalizador es que isomeriza al 1-Buteno en 2-Buteno de la alimentación dando calidad de los alquilados producidos de las olefinas de cuatro carbonos.

Opción del MTBE.

La producción del MTBE es una opción de "caso base" para propósitos de comparación. Uno de los beneficios principales en la producción de MTBE, es que puede utilizar efectivamente un exceso de isobutileno obtenido en una unidad FCC. Muchas de las unidades de FCC existente en E.U. fueron construidas cuando los catalizadores producían bajos rendimientos de olefinas y actualmente catalizan altamente. Los gases ligeros del craking, fueron utilizados típicamente en los sistemas de combustibles con olefinas de 3 y 4 carbonos, que se recuperaron para usarlas como alimentación a una unidad de alquilación.

La capacidad de la unidad de alquilación era comparada con los rendimientos de olefinas C₃ y C₄, producidas por el catalizador de la unidad FCC existente. A finales de los 70's y los 80's, el desarrollo de los catalizadores de FCC de alto octanaje, se adaptó con las expansiones de unidades FCC resultantes no sólo de gasolinas producidas en esta unidad de alto octano, sino también de la producción de más ligeros, incluyendo rendimientos considerablemente altos de olefinas C₃ y C₄.

La flexibilidad para mezclar butenos en exceso será de impacto si las regulaciones de la EPA reducen la presión de vapor de Reid permitible de gasolinas de motor. La falta de capacidad para producir butenos, re-encaminará a las olefinas en exceso de las mezclas de gasolinas en sistemas de combustible para que estén de acuerdo con las regulaciones propuestas por la EPA. Con los butilenos en el precio de la gasolina hay una oportunidad de pago para una planta de MTBE.

Una unidad de MTBE es rápidamente instalada en una refinería existente. La fig. 2 presenta un diagrama de flujo para una refinería típica con una unidad de alquilación de C₃ y C₄. El flujo de olefinas ricas en C₃/C₄ provenientes del domo de la columna debutanizadora del FCC, es tratado y secado antes de la columna depropanizadora.

Cantidades pequeñas de compuestos sulfurados pueden ser tolerados en la unidad de MTBE. Los compuestos alcalinos de nitrógeno en la alimentación de butanos a la unidad de MTBE reaccionarán con la resina de intercambio iónico débilmente ácida desactivando los sitios ácidos necesarios para la reacción de esterificación.

Opción de MTBE/TAME.

Adicionalmente a la opción básica de MTBE, hay otras opciones de esterificación que pueden adaptarse mejor a situaciones específicas de la refinería. Una de estas es la opción de MTBE/TAME. El TAME es un éter mezclado con gasolina, con una presión de vapor de Reid más baja, punto de ebullición mayor y casi tan alto su número de octano en la mezcla como el MTBE. TAME puede ser fácilmente coproducido con el MTBE en el mismo equipo usando el sistema catalítico multifuncional probado comercialmente. La línea de alimentación para coproducir MTBE y TAME puede ser obtenida elevando la temperatura del domo del debutanizador, para llevar al domo los iso-amilenos con las olefinas C₄-C₆.

El iso-amileno reacciona con el metanol para producir TAME debido a su átomo terciario carbono reactivo, similares a el átomo de carbono terciario reactivo en el isobutileno. Una unidad MTBE/TAME, puede ser instalada en una refinería existente, como se muestra en la fig. 2, pero con un flujo de alimentación de C₄-C₆ en lugar de ser sólo C₄. Como se muestra, el diagrama de proceso la unidad es así muy similar al de la síntesis de MTBE, sin embargo con pequeñas diferencias en las temperaturas de reacción para lograr las condiciones óptimas fig. 3.

La principal diferencia es que el producto del fondo del debutanizador en esta opción es una mezcla de MTBE y TAME más C₆ sin reaccionar e hidrocarburos. La opción MTBE/TAME proporciona a la refinería un incremento en los barriles-octano para la mezcla con gasolina más que en una unidad que produce sólo MTBE. Ajustando el grado de corte del debutanizador, la refinería puede fácilmente oscilar entre producción de MTBE o la combinada de MTBE/TAME.

RETROALIMENTACION TIPICA DENTRO DE
UNA PLANTA FCC

FIGURA No.2

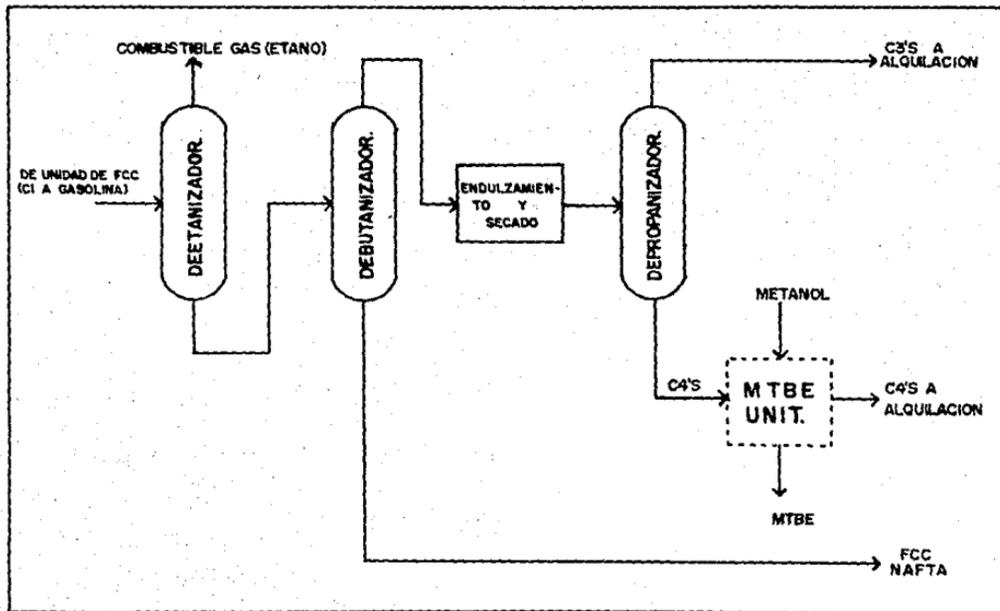
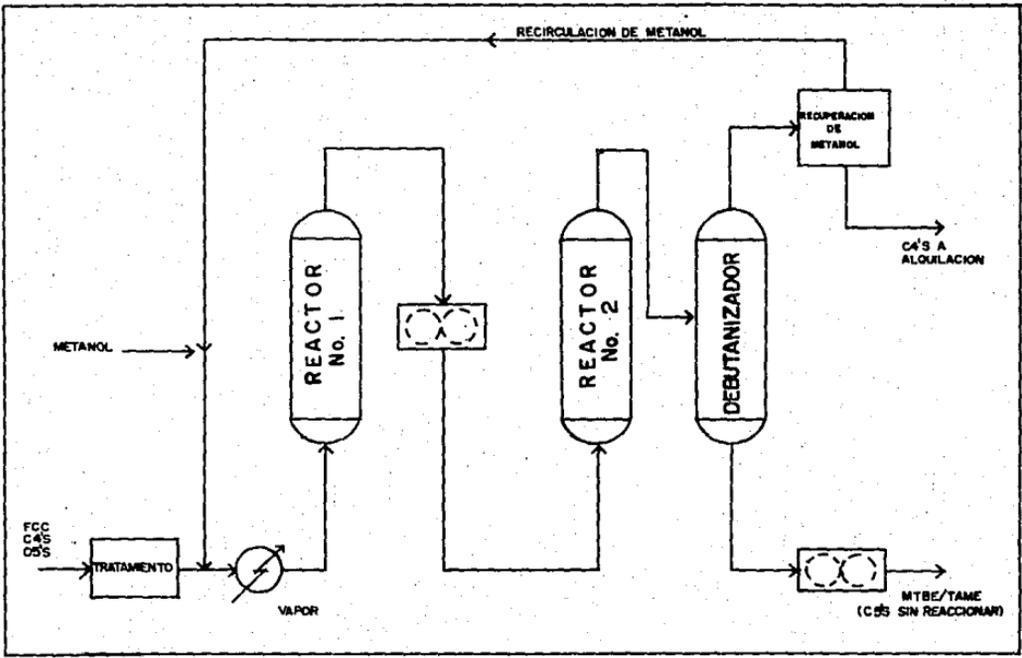


DIAGRAMA DE FLUJO TÍPICO PARA OBTENCIÓN DE MTBE/TAME

FIGURA No. 3

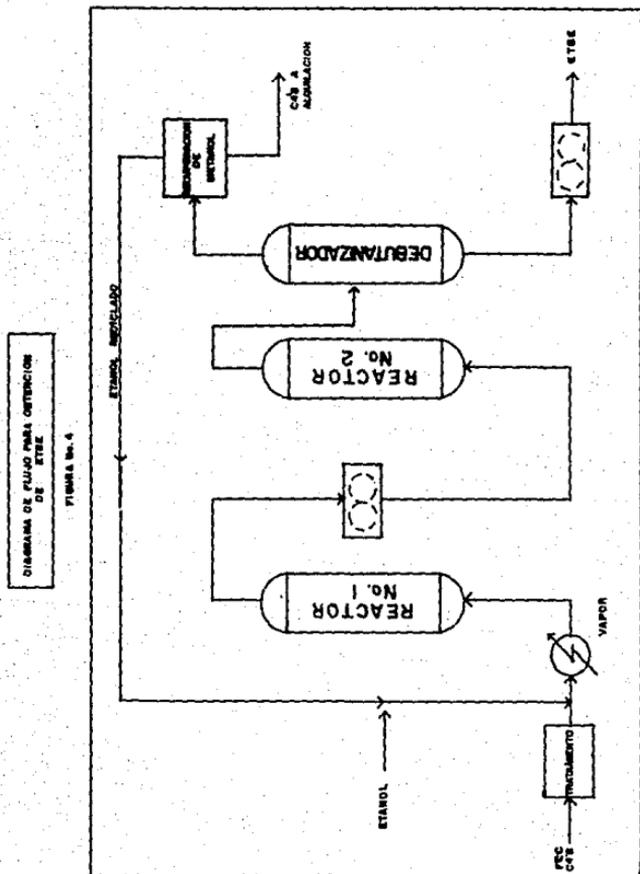
83



Opción de EIBÉ.

Otra opción de proceso que está logrando incrementar la atención, es la manufactura de EIBÉ. Como se muestra en la Fig. 4, esta opción sustituye flujo de alimentación de etanol por metano: en la reacción de esterificación con isobutieno.

FIGURA 4



El éter alifático resultante, ETBE, tiene tanto un mayor número de octano en la mezcla como menor presión de vapor de Reid que el MTBE como se muestra en la tabla VII.

TABLA VII

Propiedades de éteres alifáticos puros

	ETBE	TAME	MTBE
RONC	118	112	117
MONC	105	99	101
$\frac{R+M}{2}$	111.5	106.5	109.5
RVP, PSI	2.5	3.2	7.8
NBP, °C	72.8	86.3	55.2
M W	102	102	88

RONC= NÚMERO DE OCTANO TEÓRICO
 MONC= NÚMERO DE OCTANO MEDIBLE
 R+M/2= NÚMERO DE OCTANO DE MEZCLA

RVP= PRESIÓN DE VAPOR REID
 NBP= PUNTO EBULLICIÓN NORMAL
 M W= PESO MOLECULAR

El ETBE es un poco más caro para producirlo que el MTBE, sin embargo, debido a la conversión por pasos tiende a ser menor, y la línea de alimentación de etanol en costos son considerablemente más altos. Además, a diferencia del metanol, el etanol forma un azeótropo con agua, que puede complicar la recuperación del alcohol y reciclarlo, incrementándose tanto los costos fijos como de operación.

El principal incentivo para producir ETBE mayor que el MTBE es el impuesto federal potencial de los E.U. acreditados para las mezclas de gasolinas con etanol derivando al éter. Las refinerías de E.U. que mezclan etanol con gasolina corrientemente tienen un crédito de impuesto federal de 6 ¢/galón, además de los numerosos impuestos estatales. El gobierno federal de E.U. está considerando actualmente

extender un impuesto al ETBE. Si es así, la economía de la producción de ETBE requerirá mayor examinación. Es probable que una unidad MTBE/ETBE pueda ser diseñada para poder producir ambos por conveniencia. Este proceso está aún en etapas de desarrollo sin una demostración comercial completa.

Opción de Eteres Superiores.

Un número significativo de refinerías han instalado unidades de dimato, para polimerizar olefinas C_4 y C_5 que no pueden ser alimentados a la unidad de alquilación. El dimato resultante es bajo en octano, pero es altamente olefinico con un enlace insaturado. Las agencias regulatorias, como la de California, han sugerido reducir el contenido de olefinas en gasolinas de motor. El dimato C_5 es susceptible a eterificarse a partir de isolefinas de 6 carbonos, ya que contiene átomos de carbono terciarios reactivos. Principalmente, el diseño de una unidad MTBE-TAME, puede ser extendida para que entre en el flujo de alimentación de gasolina un dimato o polímero ligero con alimentación olefínica C_4/C_5 de FCC para obtener barriles de octano adicional para mezclar con la gasolina. Esta mejora es benéfica para reducir el "bromuro" de la alimentación de la mezcla de gasolina manteniendo niveles de octano alto.

La tecnología de eterificación proporciona opciones flexibles para producir una amplia gama de éteres alifáticos además del MTBE, básicamente con facilidades similares. La mejor opción para un proyecto dado sería un diseño flexible en la unidad de eterificación para producir un número de productos alternativos para mezclar con gasolina, dependiendo del alcohol disponible, de las olefinas disponibles y de los objetivos de mezcla de la refinería particulares. Esta consideración puede permitir una unidad básica de MTBE que sirva para una variedad de propósitos, por lo tanto se mejoraría el mercado de gasolina. [3]

CAPITULO 5

CONTAMINACION AMBIENTAL

CONTAMINACION AMBIENTAL POR USO DE MTBE.

Destino Terrestre.

Si el MTBE es liberado en la tierra, estará sujeto a volatilización (basado en un reporte de la constante de la ley de Henry, de 5.87×10^{-4} atm m³/mol y una presión de vapor de 249 mmHg a 25 °C). Se espera que muestre una alta movilidad en la tierra y, por lo tanto, este pueda lixiviar en el manto acuífero. No se espera que hidrolice en la tierra. Basados en los datos de un estudio usando lodo inoculado activado se encontró que el MTBE puede ser resistente a la biodegradación. Muchos éteres son conocidos por ser resistentes a la biodegradación. [6]

Destino en el agua.

Si el MTBE es liberado en el agua, no se espera una absorción significativa a los sedimentos o a las partículas de materia suspendida, bioconcentraciones en organismos acuáticos, fotólisis directa o fotooxidación, por la vía de la reacción fotoquímica produce radicales hidroxilos en el agua, basados en las propiedades fisicoquímicas o en otras estructuras análogas relacionadas con éteres alifáticos. El MTBE en la superficie del agua puede estar sujeto a una alta volatilización.

En mantos acuíferos el MTBE ha sido detectado en concentraciones por arriba de .05 ppm en el Old Bridge Acuífero debajo de una planta industrial en el sur de Brunswick, New Jersey (no hubo datos específicos de muestras), un sistema de disminución de contaminación instalado en ese sitio, incluyendo 7 pozos de extracción y una instalación de tratamiento de agua, redujo la concentración de MTBE en un 26%. [6]

Quando la gasolina que contiene MTBE penetra a los mantos acuíferos, el componente MTBE se disuelve más fácilmente en el agua y se dispersa más lejos del área contaminada por gasolina. La presencia de MTBE parece también incrementar la solubilidad de gasolina en agua.[6]

La constante de la Ley de Henry indica que el MTBE en agua, sobre la superficie se volatilizará a la atmósfera con una vida media aproximadamente de 9 horas. El lodo activado no biodegrada al MTBE fácilmente, pero las mezclas de gasolina con MTBE son fácilmente biodegradadas, aún cuando el MTBE permanece bajo.

Las pruebas de toxicidad con Alburns, Alburns Nitroca Spinipes [6], sugieren que el MTBE tiene un rango de toxicidad de "ligeramente tóxico" en estos organismos. La toxicidad del MTBE fue menor que la del combustible actual o sus mezclas.

En una prueba de flujo con pecesillos de río, el MTBE presentó un LC50 = 706 mg/l. También la rana Temporalis mostró un LC50 = 2500 mg/l en una prueba de flujo

Destino en el Aire.

Si el MTBE es desechado a la atmósfera, se espera que exista totalmente en fase vapor, basado en su presión de vapor tan baja. Esto será susceptible a foto-oxidación en su fase vapor, con la cual produce radicales hidroxilo fotoquímicamente con una vida media estimada de 5.6 D por este proceso. La fotólisis directa no es un proceso importante porque los éteres alifáticos no absorben luz con una longitud de onda mayor de 290 nm. La ruta más probable de exposición para la población en general al MTBE es la vía de inhalación por la contaminación del aire. La exposición a través de la piel puede ocurrir. Este tipo de exposiciones ocurren en los sitios de trabajo.[6]

Biodegradación.

Ningún dato concerniente a la biodegradación del MTBE en el medio ambiente fue localizada. En un estudio de protección con lodo acuoso activado se encontró que el componente fue biodegradado muy lentamente con una demanda bioquímica de oxígeno (DBO) teórica de 1% siendo medida después de 21 días de incubación. Estos resultados de la prueba sugieren que el MTBE puede ser resistente a la biodegradación en el ambiente.

Estudios de tres procesos de tratamientos biológicos (proceso convencional de lodos activados, un proceso de sedimentación activada respaldado por el poder del carbón activado en el tratamiento (PACT) y el proceso PACT en combinación con la regeneración del aire húmedo) indicaron que la mayoría de los componentes pudieron ser removidos del agua de desecho por el tratamiento, pero esto no fue determinado si la liberación fue debida a una actividad biológica o algunos otros procesos tales como volatilización o absorción. [6]

En la producción del éter, pequeñas cantidades de subproductos en MTBE, no necesitan ser removidos si el producto es usado para gasolinas. El catalizador es regenerado, y su eliminación no provoca problemas ambientales.

Debido a que el MTBE es soluble en agua se deben tener precauciones convenientes, en caso de fuga, contra la contaminación a mantos acuíferos en su transportación y almacenaje. [1]

Evaluación durante la Migración de la Gasolina sin Plomo.

La gasolina sin plomo está compuesta por más de 100 químicos. La evaluación estratégica del riesgo propone identificar benceno, tolueno, etilbenceno, (o-, m-, p-) xilenos, n-hexano y MTBE como los

principales componentes que afectan la salud de los humanos, desde la migración de la gasolina sin plomo a los mantos acuíferos hasta otras fuentes potenciales de agua potable. Los modelos de mezclas para exposición humana con agua potable contaminada con gasolina sin plomo propone indicar que la mayor proporción del riesgo total en la salud se debe al cáncer ocasionado por el benceno.

La migración extensiva de la gasolina que tiene MTBE en los mantos acuíferos indica que la exposición da la pauta para proteger la salud humana. Se ha propuesto un nivel máximo de .2 μg de MTBE/l en los mantos acuíferos para protección del sistema nervioso central (SNC), de una depresión potencial y otro tipo de toxicidad.

De aproximadamente 12500 casos de incidentes por productos químicos denunciados en E.U., ocurridos entre 1970 y 1984 más del 70% fueron debidos a la gasolina sin aditivo (USEPA, 1986). Hay reportados 1.4 millones de tanques de almacenamiento subterráneo con productos derivados del petróleo, principalmente.

La producción, el almacenamiento, el uso y la eliminación de gasolina da como resultado una cantidad desconocida de emisiones de hidrocarburos dentro de los mantos acuíferos y en el aire procedentes de refineries, plantas químicas, gasolineries, tanques, sitios peligrosos de desecho y otras operaciones industriales (Marraro, 1982; Godish, 1985). [7]

La gasolina puede ser la causa más frecuente de contaminación a los mantos acuíferos, comprobado con un millón de galones encontrados en los mantos cada año (Tangley, 1984) [7]. Down (1984) [7] estimó, que de 1.5 millones de tanques de almacenamiento subterráneos usados en los E.U. por lo menos 500,000 pueden tener fugas de productos derivados del petróleo provocando así la contaminación a los mantos acuíferos.

Hartley y Ohanian (1990) [7] definieron la composición de la gasolina sin plomo, con el propósito de valorar el riesgo, con una mezcla de hidrocarburos que consiste de aproximadamente 56% de alcanos, 34% de aromáticos, 10% de alquenos y <1% de hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAHs) más las cantidades variables de aditivos que aumentan el octanaje tabla VIII.

El aditivo frecuentemente reportado fue el MTBE. Este es empleado más que otros hidrocarburo oxigenados, como un compuesto que aumenta el octanaje y por sus propiedades antidetonantes. Potter (1990) [7] reportó que la concentración de MTBE en seis gasolinas regulares sin plomo del área de Amherst, Massachusetts tuvieron concentraciones individuales de MTBE en un rango de 0.1 a 50.9 gm/L.

TABLA VIII

CLASE DE HIDROCARBURO	PORCIENTO DE VOLUMEN TÍPICO
Hidrocarburos alifáticos	
n-Parafinas (C ₉ -C ₁₀)	10
Isoparafinas (C ₄ -C ₁₁)	42
Cicloalcanos	
Cicloparafinas (C ₅ -C ₁₂)	4
Parafinas Totales	56
Alquenos	
mono-olefinas (C ₂ -C ₁₂)	10
Hidrocarburos Aromáticos (C ₉ -C ₁₂)	34
PAH (Naftalenos)	<1

Mantos Acuíferos y Agua Potable.

Identificación de peligros y exposición.

La contaminación de los mantos acuíferos con gasolina sin plomo es poco probable y no es una vía relevante de exposición. En tal caso, los componentes muy insolubles migrarían hacia la parte superior de la mezcla y le dejaría al agua un sabor desagradable. La vía más probable de exposición es la migración de la gasolina desde las instalaciones de producción y de almacenamiento, incluyendo tanques de almacenamiento subterráneo de las gasolineras, a los mantos acuíferos usados como abastecimiento de agua potable.

La solución de los componentes de la gasolina que se involucran en la valoración del riesgo deberían ser basados en la probabilidad de la migración de los componentes a través del suelo a la capa freática (solubilidad y estabilidad acuosa), toxicidad y la frecuencia en los mantos acuíferos. Se han evaluado los componentes de la gasolina sin plomo más comunes que migran a las fuentes de agua potable. La tabla IX proporciona un resumen de estos compuestos involucrando la solubilidad en agua y los efectos tóxicos críticos.

Dosis-Respuesta

La mejor fuente de información sobre dosis-respuesta para químicos [7], específicos es el Sistema de Información Integrada al Riesgo (IRIS) de la Agencia de Protección al Medio Ambiente de E.U. (EPA). Un resumen sobre la información de dosis-respuesta tomada de IRIS (1990) sobre la toxicidad oral de los componentes críticos de la gasolina sin plomo es encontrada en la Tabla X.

TABLA IX

COMPUESTO	SO LUBILIDAD ACUOSA (mg/L)	PORCIENTO DE GASOLINA EN PESO	EFECTOS A LA SALUD
Benceno	1740-1860	1.94	SNC, Cancer
Tolueno	500-627	4.73	SNC, Sangre
Etil benceno	131-208	2.00	SNC, Hgado Rifon
o-Xileno	167-231	2.27	SNC, Hgado Peso corporal
m-Xileno	134-196	5.66	SNC, Hgado Peso corporal
p-Xileno	-	-	SNC, Hgado Peso corporal
n-Hexano	9	0.83-1.32	SNC, Peso corporal
MTBE	>10000	7-15% (volumen)	SNC

TABLA X

COMPONENTE	DO SIS DE REFERENCIA mg/Kg/dia (RFD)	ESTANDAR DE AGUA POTABLE (mg/L)
Benceno	No RFD Factor de cancer 0.029 mg/Kg/dia	Nivel de contaminante Mximo (NCM) = 0.005
Tolueno	0.02	NCM propuesto = 2.0
Etil benceno	0.01	NCM propuesto = 0.7
(o,m,p)Xileno	No reportado	NCM propuesto =10.0
n-Hexano	No reportado	Valor mximo aconsejable a la salud (VAS) = 14.3
MTBE	Reportado en otro sitio	

Los componentes químicos n-hexano y MTBE son los que frecuentemente se plantean en pruebas de dosis-respuesta. Se propuso una modificación al Valor Máximo Aconsejable a la Salud del n-hexano (por un tiempo mayor a siete años de exposición permisible) sugiriendo un VAS provisional de 0.3 mg/l.

La toxicidad del MTBE ha sido revisada por Hartley, Ohanian y Robinson. En la mayoría de los casos los estudios fueron hechos "in Vivo" con animales sub-crónicos, posiblemente útiles para determinar una dosis de referencia oral (RfD) o una dosis diaria aceptable (ADI), también se han hecho estudios por inhalación. En cuanto a la toxicidad en humanos, en exposiciones médicas con MTBE usando como agente coelitolítico dió como resultado reacciones no adversas.

Propusieron un VAS provisional de 0.40 mg/l de MTBE en el agua potable basados en estudios de inhalación sub-crónica conducidas por Greenough et al (1980) [7].

En otros estudios hechos por estos mismos investigadores, los cálculos son presentados y respaldados por la sugerencia de un nivel máximo revisado de 0.2 mg/l en el agua potable basados en la evaluación de dosis respuesta hecha por Robinson, en los cuales a las ratas Sprague-Dawley les fue administrado MTBE en un garage, 5 días/semana por noventa días. El estudio con la dosis más alta (1200 mg/kg) dio como resultado anestesia (CNS). En el estudio con la dosis de 100 mg no se observaron efectos adversos con este nivel (NOAEL). Dosis más altas produjeron un incremento relativo en el peso de los riñones en ratas hembras comparadas con las de control.

Caracterización del Riesgo en la Salud.

Los compuestos aromáticos y el aditivo MTBE predominan en los mantos acuíferos y en el agua potable. No hay estudios que hablen específicamente de los efectos combinados en la salud por la exposición a la mezcla de benceno, tolueno, etilbenceno, (o-, m-, p-) xilenos, n-hexano y MTBE.

Es desconocido si estos químicos actúan aditivamente o de una forma sinérgica o antagonista, o si las interacciones toxicológicas de los químicos se cambian con la proporción relativa de cada componente en la mezcla. Usando los lineamientos en la valoración del riesgo de las mezclas del USEPA (1986), un modelo de aditivo tóxico puede ser propuesto basándose en la depresión común del Sistema Nervioso Central por los químicos. Sin embargo, el benceno podría ser excluido del aditivo modelo ya que está basado en la protección de la población general del cáncer (leucemia) y no de los efectos depresivos del SNC.

Hartley y Dhanan (1990) propusieron un modelo de adición similar pero excluyeron al aditivo MTBE. Considerando el incremento del uso y la contaminación de los mantos acuíferos con MTBE y una nueva información de toxicidad oral, esto debería ser considerado como un componente ordinario de la gasolina sin plomo. El Índice de Peligro (H.I.) con la modificación para la inclusión de MTBE sería el siguiente:

$$\text{H.I.} = [\text{tolueno}]/2 \text{ mg/L} + [\text{xilenos}]/10 \text{ mg/L} + \\ [\text{etilbencenos}]/0.07 \text{ mg/L} + [\text{n-hexano}]/0.3 \text{ mg/L} + \\ [\text{MTBE}]/0.2 \text{ mg/L}$$

donde [] = concentración del componente de gasolina en los mantos acuíferos.

Si el H.I. es menor o igual a 1.0, o ligeramente mayor, no había riesgo significativo a los efectos adversos de depresión del SNC. El benceno no debe exceder el valor del NCM para una adecuada protección de los efectos cancerígenos. El NCM de 0.005 mg/L reduce el riesgo del cáncer en un rango de 10^{-6} a 10^{-5} basado en el factor de la pendiente del cáncer presentado en la Tabla IX.

Aire Ambiental.

Hay menos datos sobre los componentes de hidrocarburos de los esperados que estuvieron presentes en el aire en los sitios de desechos peligrosos. Los datos limitados de muestreo en las gasolineras indican que prevalecen más los componentes altamente volátiles, de bajo peso molecular. Los datos indican que los hidrocarburos predominantes fueron componentes C₄-C₆.

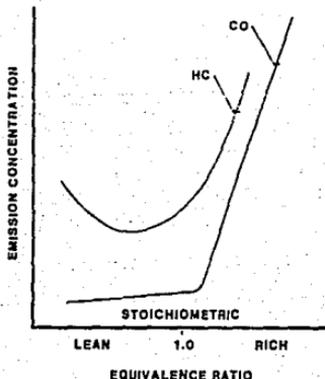
Esta información nos lleva a que la exposición a los productos del petróleo en sitios de desechos peligrosos puede resultar en toxicidades diferentes dependiendo de la ruta de exposición y de las mezclas de hidrocarburos resultantes. [7]

Implicaciones Ambientales por el uso de mezclas gasolina-alcohol.

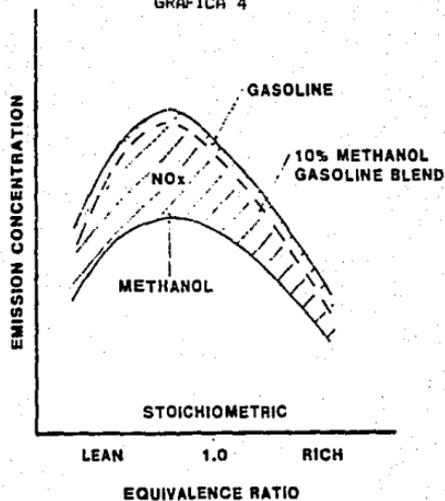
Emisiones de Escape y Evaporación.

Se han observado efectos significativos sobre el comportamiento del motor de encendido eléctrico SI provocados por los alcoholes y otros oxigenados en las áreas de combustión y emisiones por evaporación del combustible. Las gráficas 2 a 4 describen la tendencia general en las emisiones de combustión.

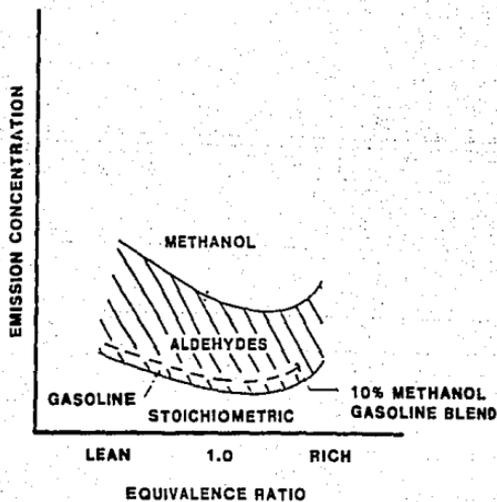
GRAFICA 3



GRAFICA 4



GRAFICA 5

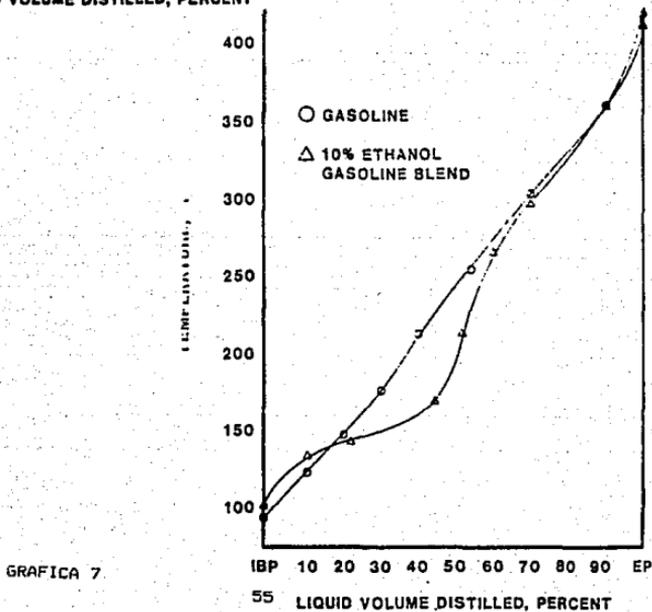
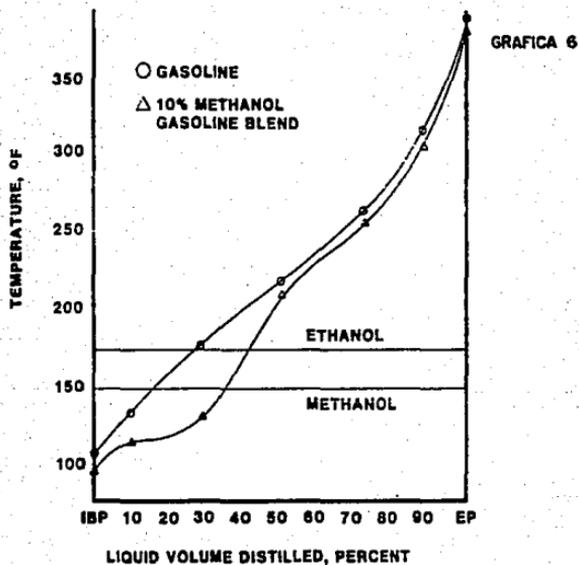


Bajo la existencia de estándares de emisión de vehículos pequeños descritos por la autoridad de la Acta del Aire Limpio, tres especies de emisiones de combustión gaseosa pueden ser controladas. Estas son hidrocarburos (HC), CO, NOx.

Los hidrocarburos representan combustible no quemado (UBF) en el caso de combustibles derivados de petróleo. Las emisiones de combustible no quemado, de los motores de combustibles oxigenados, incluye algunos hidrocarburos verdaderos, aproximadamente en la proporción de la concentración de oxigenados en el combustible, las emisiones UBF serán ellas mismas oxigenadas, para lo cual no hay estándares existentes.

En mezclas alcohol-gasolina, el efecto del componente alcohol sobre el UBF es pequeño. La volatilidad incrementada al inicio y fin de vida a las reacciones azeotropicas entre el alcohol y los componentes de hidrocarburo puede causar algun incremento de UBF. Las figuras 5 y 6 muestran los efectos de adición de metanol y etanol a la gasolina en sus curvas de destilación y claramente muestran incremento en la volatilidad. (Las gráficas 5 y 6 no muestran la respuesta de la misma gasolina base a las adiciones de metanol y etanol. El comportamiento general que ellos muestran, sin embargo es representativo de todos los combustibles mezclados).

Para otras características además del valor antidetonante, la influencia del etanol es menor que la del metanol. Así el etanol se comporta mejor con la gasolina que el metanol y es por lo tanto más dócil para usarse en motores SI. En motores de combustible optimizado, por otro lado, varias características del metanol pueden proporcionar mayores beneficios que el etanol.



Los combustibles de alcohol en general y el metanol en particular son inherentemente altos productores de aldehídos. Los aldehídos son fotoquímicamente reactivos y altamente irritantes a las membranas mucosas. Estas especies no son los constituyentes principales de las emisiones de gasolina por escape y por lo tanto no son reguladas comúnmente. El uso general de combustibles de alcohol, sin embargo, puede ocasionar una necesidad de controles específicos. Las emisiones de aldehídos de metanol puro (principalmente formaldehído) pueden ser de 2 a 4 veces las de la gasolina, sin embargo un incremento de 10 veces ha sido reportado [12]. Los catalizadores de escape parecen ser bastante efectivos en el control de aldehídos. Los resultados de pruebas similares indican que el aldehído dominante de la combustión de etanol es el acetaldehído.

Se ha notado que los combustibles de alcohol reducen la emisión de hidrocarburos polinucleares aromáticos (PNA) en escapes de automóvil. En mezclas metanol/gasolina el efecto tiende a ser menor e inconsistente, y a menudo enmascarado por variabilidad de vehículo a vehículo y de prueba a prueba.

El MTBE reduce las emisiones de CO; se han reportado rangos de 10 a 35% para oxidaciones de modelos recientes y vehículos con catalizador que usan mezclas de MTBE de 7 y 15% en volumen. La influencia de las mezclas MTBE-gasolina sobre NO_x es también generalmente pequeña. El MTBE tiene sólo un pequeño impacto en la emisión de aldehídos, realmente, tiene la influencia más pequeña en aldehídos que cualquier oxigenado comúnmente usado o considerado como aditivo de gasolina.

Los gases químicos obtenidos de los productos del gas del escape de dos gasolinas lineales y de una que contiene el 15% de MTBE muestran que todos los combustibles producen emisiones evaporativas y de escape de la misma reactividad. Los humos también fueron similares en la irritación de los ojos.

Las emisiones evaporativas de los combustibles de mezclas de alcoholes son típicamente mucho más altas que aquellas de gasolina lineal. Esto es debido a la volatilidad incrementada del combustible y en parte a una pérdida acumulativa de adsorptividad en los tipos comunes de carbón activado usado para el control de emisión evaporativa. Según datos disponibles, una mezcla del metanol al 10% con gasolina con un rango de ebullición de combustible completo puede incrementar las emisiones evaporativas de 130 a 220% y una mezcla de etanol al 10% de 49 a 62%.

El MTBE tiene relativamente un efecto pequeño sobre las emisiones evaporativas de combustible comparadas con las producidas por alcoholes de bajo orden. Los incrementos típicos son de menos del 10%.

Hay pocos datos disponibles sobre el uso del MTBE como un combustible puro. Un trabajo ha sido hecho con una mezcla éter-alcohol propuesto para simular un producto de gas de síntesis de carbón. el proceso propuesto para la manufactura de este combustible basado en éter no es comunmente económico debido a las limitaciones de funcionamiento de los catalizadores disponibles.

La disponibilidad del MTBE es restringida por las olefinas de petróleo α -ramificadas adecuadas (principalmente isobuteno) para la reacción con metanol. Por lo tanto es deseable que el MTBE sea usado sólo como aditivo antidetonante para gasolina al 2% de oxígeno de combustible como autoriza la EPA. [12]

CAPITULO 6
T O X I C I D A D

TOXICIDAD

Toxicidad en Animales.

Evaluación en ratas y ratones.

El LC50 por 4 horas de exposición en ratas Sprague-Dawley es aproximadamente de 35000 ppm; cuando 3000 ppm de MTBE es administrado 6 horas/día, 5 días/semana durante 9 días; signos de anestesia (una falta de respuesta a estímulos) fueron ocasionalmente observados. Además, irritación nasal e inflamación del hígado fueron observados cuando los animales fueron sacrificados. La irritación, congestión e inflamación localizada de la cavidad nasal y tracto respiratorio fueron también reportadas cuando las ratas en estudio fueron expuestas a 1000 ppm de MTBE por 13 semanas; los signos de anestesia ligera ocurrieron durante los periodos de exposición.

El MTBE ha sido probado para efectos tóxicos en concentraciones de 10 a 15% (v/v) en gasolinas de alto octanaje. La adición de MTBE no incrementa la toxicidad aguda de la gasolina, pero alarga el tiempo del efecto de anestesia provocado por barbitúricos, reduce espontáneamente la actividad motora y causa pequeños disturbios en la coordinación de ésta.

El MTBE no fue mutagénico usando ensayos de microsomas de Salmonella; no indujo intercambios significantes de cromatina o aberraciones cromosomales en células ováricas de Hamster Chinos en probeta. Además el MTBE no fue mutagénico en los ensayos de linfoma del ratón L5178Y, sin activación cromosomal, indujó mutaciones significantes en la presencia de una fracción S9 microsomal. Se supuso que un metabolito, posiblemente el formaldehído fue el agente mutagénico, más que el propio MTBE.

Se han estudiado ratas y ratones embarazados en contacto por inhalación con MTBE, en una cámara. La dosis suministrada fue 0, 250, 1000 y 2500 ppm con recirculación, manteniendo una temperatura y una humedad constantes. Se concluyó que no existe, toxicidad maternal, embriotoxicidad o teratogenicidad con las dosis suministradas a ratas y ratones, la vía de entrada al organismo fue por inhalación.

Se hizo otro estudio de una sola generación de ratas, el MTBE fue administrado por inhalación por 6 h/d, en 5 d/semana, en un periodo de 12 semanas antes y después del apareamiento.

Se administraron dosis de 0, 300, 1300 y 3400 ppm. No se vieron diferencias significativas entre los animales expuestos en los controles con respecto a la mortalidad de los padres, pesos corporales, índice de apareamiento, índice de fertilidad del macho, tiempos de embarazo, longitud de gestación, índices de tamaño de la camada y supervivencia de la camada, relaciones del sexo de los cachorros, pesos de los órganos fetales o del cachorro. Sólo se vieron diferencias significantes en la baja de la supervivencia de la primera camada, incrementándose en la segunda camada y un incremento en la incidencia en la dilatación de la pelvis renal.

En ratón hembra también expuesta a concentraciones de 1, 250, 1000 y 2500 ppm durante los días 6 a 15 de gestación, no hubo un decremento significativo en los índices de reproductividad, índices de desarrollo o índices teratogénicos. Sin embargo, a niveles de 4000 a 8000 ppm, cuando la toxicidad maternal se notó, hubo un decremento en las implantaciones viables, decremento en el peso fetal y un incremento en la incidencia de paladar hendido. El NOEL para la toxicidad de desarrollo en ratas fue de 1000 ppm. Un NOEL similar fue determinado para el conejo. [8]

MacFarland et al. (1984) [7] expusieron ratones y ratas a los vapores de gasolina sin plomo en un estudio crónico de dos años en concentraciones de 50 a 2000 ppm. Hubo una reducción del peso corporal en ratas hembras a dosis altas y tumores renales en ratas macho en todas las dosis. Hubo también un incremento en la incidencia de tumores hepatocelulares en ratones hembras a altas concentraciones. La relación de los tumores de riñon en ratas macho con el cáncer humano está actualmente bajo revisión por la EPA. Los mecanismos de producción de los tumores de riñon en ratas macho y de otros efectos renales quizá pueden estar relacionados con una formación excesiva de gotas cristalinas.[7]

Las pruebas de toxicidad aguda en ratas de laboratorio resultaron en hipoactividad, debilitamiento muscular hiperpnea, lagrimación y postración. La necropsia reveló inflamación del estomago y del intestino delgado en muchos animales.[6]

La tabla XI proporciona una lista de valores de toxicidad aguda para el MTBE.

TABLA XI

RUTA/ESPECIE	TIPO	VALOR
Oral/Rata	LD50	40 ml/Kg
Inhalación/Rata	LC50	86 mg/l 4h
Dérmica/Conejo	LD50	>10 ml/Kg

Toxicidad en Humanos.

Las personas están expuestas durante los procesos de manufactura, distribución y mezclado del MTBE; el potencial mayor por exposición, sin embargo, es el de la inhalación de los vapores de gasolina en las estaciones de reparto.[6]

El MTBE tiene un olor característico, pero un bajo grado de toxicidad aguda. Es ligeramente irritante a los ojos, las membranas mucosas y en forma despreciable irritante al contacto con la piel [1].

Los choferes en ciudades de Estados Unidos, donde el aire a mediados de los 80's excedió el estandar federal para la contaminación de monóxido de carbono, han notado un cambio desde el 1° de Noviembre de 1992. De acuerdo con una nueva medida del Acta de Aire Limpio, sus combustibles adquirieron concentraciones mayores de un aditivo oxigenado (MTBE) y un nuevo olor.

Pero en Fairbank Alaska, la gente protestó más por el olor de sus gasolinás. Durante las primeras dos semanas que las bombas de gasolina repartieron los nuevos "oxicombustibles", más de 200 residentes del área se quejaron de dolores de cabeza relacionados con el combustible, mareos, deficiencia en la respiración, erupción de la piel, entumecimiento y nauseas.

Sobrevino una protesta de toda la ciudad. A principios de Diciembre, el Gobernador Walter Hickel decidió suspender el uso de aditivos basados en metanol en Fairbanks, estando pendientes nuevos estudios de toxicidad.

Realizando un seguimiento del problema, oficiales de los centros para Control de Enfermedad y Prevención (CDC) en Atlanta, confirmaron que han encontrado MTBE y sus metabolitos en la sangre de 18 residentes de Fairbanks, que les hicieron pruebas. Las 18 personas estaban expuestas por trabajo a vapores de gasolina o escape de motor de vehículos.

Debido a otras búsquedas epidemiológicas preliminares por CDC, también sugieren "una relación posible entre las concentraciones de MTBE y las quejas de salud".

Los productores de gasolina de E.U. han adicionado el MTBE en los combustibles de automóviles (principalmente en sus grados Premium), para aumentar el grado de octanaje, eliminando así el plomo como agente antidetonante.

Desde 1979, ellos han vendido más de 100 billones de galones que contienen de 2 a 11% de MTBE. La gasolina debe contener MTBE al 15% en volumen para calificarlo como un combustible oxigenado. El incremento en oxígeno resultante prevé eficiencia en la combustión de la gasolina, especialmente a temperaturas bajas, por lo tanto baja las emisiones de monóxido de carbono drásticamente a 10 y 20%.

Además de las vastas complicaciones a la salud relacionadas con el MTBE de Fairbanks, "complicaciones similares han surgido" en Montana, Colorado y Nueva Jersey, hace notar el senador Tom Harkin (D-Iowa), quien presidió una audiencia del Subcomité de Servicios Laborales de Salud y Humanos, "mientras se supone que el MTBE limpia el aire, me preocupa que sea actualmente un contaminante para los seres humanos". Además él argumenta, "hay evidencias suficientes de la CDC para indicar que el MTBE sea una seria amenaza para la salud pública".[9]

Raymond A. Lewis, presidente del Instituto de Metanol Americano en Washington D.C. permanece menos convincente. "Es mucha coincidencia, él exorta que muchos de los problemas de la salud vienen de Alaska, donde el precio de la gasolina sube gradualmente, cuando empezó el programa de oxcombustibles". Además, dice él, estas complicaciones a la salud "pararon inmediatamente después de que el gobernador anunció un fin al programa de combustibles oxigenados, aún cuando el 70% de la gasolina tuvo MTBE" por varias semanas.[9]

Los reportes de dolores de cabeza y náuseas también "son inconsistentes con nuestra experiencia sobre seguridad del uso de MTBE durante los pasados 13 años y en muchas partes de nuestro país en este año", hace notar John J. Kneiss, director de la Asociación de Combustibles Oxigenados (OFA) en Washington D.C.[9]

La OFA ha gastado 3.5 millones de dolares en pruebas de toxicidad del MTBE. En algunos de estos 11 estudios se han expuesto animales a concentraciones "10,000 veces mayor que los niveles medidos en Fairbanks" hace notar Kneiss. El dice "que la investigación en animales de laboratorio no determinan objeción a los olores o a las reacciones como dolores de cabeza y náuseas, las pruebas sugieren que el MTBE no causa riesgos adversos a la salud a los niveles de exposición que se han medido en Alaska.

Sometidos a la presión de Alaska y del Congreso, tanto la industria de combustibles oxigenados y la Agencia de Protección al Ambiente, han prometido conducir estudios en humanos dirigidos a resolver la toxicidad del MTBE.

Otras pruebas de la EPA intentarán identificar ya sea las alteraciones de la química del MTBE debidas al clima de invierno en Fairbanks, o la reducción en su capacidad del MTBE para limitar las emisiones de monóxido de carbono o por su incremento.

Sin embargo los reportes de la EPA de Febrero de 1993, sobre las complicaciones de salud ligadas a la gasolina mezclada con MTBE, pueden rastrear a otra cosa que no sea el aditivo. Por ejemplo, "el incremento de las emisiones del formaldehído típicas de la oxigenación del MTBE puede ser uno de los varios factores que contribuyen a las complicaciones agudas a la salud". En otro estudio de la EPA, usando oxicomustibles en 20 regiones la primera vez, las lecturas del monóxido de carbono excedieron el estándar 2 veces entre Noviembre y Enero y estuvieron por abajo las 43 veces restantes durante el mismo período al año previo.[9]

Es compleja la valoración de la salud humana cuando implica la exposición de mezclas de hidrocarburos que provienen de la gasolina sin plomo debido a las diferentes composiciones de las mezclas de hidrocarburos que se encuentran en el agua potable y a las que se encuentran en el aire, que son a las que se están expuestos. [7]

Su uso general y aceptación fueron justo un complot antes de que la tecnología media estuviera disponible para evaluar y apreciar completamente sus peligros y toxicidad. Esta desventaja no existe en el caso de oxigenados ahora bajo la consideración de suplementar y/o reemplazar los combustibles de motor derivados del petróleo. Como un resultado, estos combustibles oxigenados han recibido y continuarán recibiendo una revisión muy cuidadosa debido a sus peligros tóxicos. [12]

Las siguientes conclusiones están basadas en los resultados de monitoreo y experiencias de manejo con MTBE. [11]

1. Las quejas de los empleados parecen ser ocasionadas principalmente por olor, dolor de cabeza y náuseas. La mayoría de las quejas han sido a concentraciones altas de MTBE en aire.

2. La preocupación de los empleados ha sido aliviada por comunicación adicional de riesgo y monitoreo del aire. Las quejas han disminuido siguiendo la introducción inicial de MTBE en una instalación, sin embargo pocas acciones han sido tomadas para las concentraciones de aire afectadas directamente.

3. Las concentraciones mayores de MTBE están asociadas con lavado de recipientes y llenado manual de tanques de almacenamiento. Las exposiciones durante el lavado de recipientes, pueden ser controladas con prácticas de trabajo y controles de Ingeniería. Cuando el llenado manual involucra mezclas de gasolina, se requiere usualmente de protección respiratoria para otros hidrocarburos, como benceno antes de que la concentración de MTBE exceda 100 ppm.

4. Una norma de 100 ppm de nivel de exposición del medio ambiente en el lugar de trabajo habría sido excedida en sólo 1 de 171 casos de personas de un turno completo expuestos a MTBE.

La inhalación de MTBE a 1000 ppm, produce anestesia ligera. La respiración laboral esta asociada con efectos anestésicos.[6]

El MTBE puede ser venenoso si es inhalado o absorbido a través de la piel. Los vapores pueden causar mareo o sofocación. El contacto puede incitar o quemar la piel y los ojos. El fuego puede producir gases incitantes o venenosos. El destino final del control del fuego puede causar contaminación en el agua. [6]

Efectos clínicos. La ingestión oral de MTBE no ha sido reportada en humanos. Estudios realizados en la vesícula usando MTBE y de la ingestión oral en animales, se han reportado comunes náuseas, vómito y sedación, seguida de adormecimiento general (depresión del Sistema Nervioso Central "SNC" y del sistema respiratorio). Pruebas en el funcionamiento anormal del hígado han sido observadas en animales, debidas a una administración intraductal. La ingestión de la mezcla de gasolina-MTBE puede dar como resultado en aspiración neumónica. La inhalación del MTBE produce anestesia en animales. La inhalación crónica causa inflamación nasal y de la tráquea. [6]

Aparato Respiratorio. La respiración forzada e irregular fue asociada con efectos anestésicos en ratas. La aspiración neumónica es posible seguida de las mezclas de gasolina-MTBE.

Sistema Neurológico. Después de la administración intraductal de tan sólo 8 ml fué observada somnolencia, con sedación después de 140 ml. Administración oral o inhalación a animales experimentales indican que el MTBE tiene propiedades sedativas anestésicas, lo que indica una depresión del SNC. El NOEL para sedación en ratas fue la dosis más baja probada o 800 ppm.

Aparato Gastrointestinal. Han sido observados vómitos y náuseas, en animales y humanos.

Higado. Una elevación de transaminasas y fosfato alcalino en suero han sido observados después de una administración intraductal de MTBE.

Dermatológicamente. El MTBE no es un irritante primario de la piel. Un eritema e irritación ligera se han observado en animales cuando es aplicada sobre la piel lacerada, o bajo la ropa apretada.

Absorción, Metabolismo y Excreción: Los valores orales de inhalación o absorción dérmica para el MTBE, no han sido determinadas, sin embargo, cuando el material es suministrado intraductalmente en la bilis de humanos o perros, se absorbe del 70 al 75%. Mediante una inyección peritoneal un promedio de 91% del MTBE administrado aparece como MTBE en el aire expirado de ratas y 7.5% en monos; y aproximadamente el 2.5% aparece como ácido fórmico en los desechos de orina. Aproximadamente el 95% del MTBE administrado, fue eliminado 48 horas después de ser administrado.

Los pacientes que están expuestos a MTBE deben ser revisados cuidadosamente cuando se presente depresión respiratoria y apnea. EL apoyo respiratorio debe estar presente todo el tiempo.

Si el paciente esta tosiendo todavía cuando llega la ayuda médica, la aspiración probablemente acaba de ocurrir. El monitoreo de gases en la sangre y asegurar una adecuada ventilación, se debe realizar en caso de neumonitis.[6]

Ingestión. La ingestión oral del MTBE, puede producir náuseas, vómito, tos, bronquitis y sedación. La depresión del SNC, Apnea y Respiratorio puede también ocurrir. La introducción en la vilis ha resultado en daños al hígado manifestado por niveles de enzimas del hígado anormales. La ingestión de gasolina y MTBE pueden resultar en riesgo para la aspiración y neumonitis.

Contacto con la piel: el MTBE es considerado como un irritante de la piel primario. Las pruebas con conejos indican, que se produce un ligero eritema e irritación cuando se le es aplicado.

Contacto con los ojos: Se observaron conjuntivitis, quemesis y opacidad de la córnea, con la prueba de Draize para irritación ocular.[6]

CAPITULO 7

SEGURIDAD Y MANEJO

SEGURIDAD.

En común con todos los demás combustibles de motor SI, los oxigenados como un grupo son altamente inflamables. Además, poseen peligro particular al fuego debido a sus propiedades únicas. Los límites del rango de inflamabilidad del metanol y etanol, relativo a la gasolina, combinados con su comportamiento de presión de vapor, causan mezclas vapor-aire en equilibrio, tal como en tanques de gasolina, que están de acuerdo con el rango de explosión a temperatura normal ambiental. [12]

El uso de nuevos combustibles puede ocasionar efectos ambientales, debido a emisiones provocadas por combustión y evaporación puesto que, como un prerequisite para uso final en vehículos de alta velocidad los combustibles deben de ser transportados, almacenados y distribuidos. La posibilidad de que ocurran derrames, incendios, ingestión accidental, y otras formas de exposición humana esta presente, ya que no se tiene mucho conocimiento sobre los combustibles tradicionales de hidrocarburos. Los oxigenados presentan peligros únicos que no son típicos de la gasolina convencional, y por tanto a largo plazo los usuarios podrian mostrar un cierto grado de desprecio.[12]

Transportación (manejo).

Regulaciones para transporte. Ninguna persona puede transportar, ofrecer, o aceptar un material peligroso para la transportación en el comercio, a menos que el material este adecuadamente clasificado, descrito, empacado marcado, etiquetado y en las condiciones que el envío requiera o se lo hayan autorizado previamente por las regulaciones de materiales peligrosos (49 CFR 171-177) [49 CFR 171.2 (10/1/87)]. Regulaciones NFPA fig. 6

Envíos químicos por aire del MTBE. IMO clase 3.0 UN-2398. Etiquetados con peligro Primario: Líquido Flamable (paquete del grupo II).

Envios químicos Internacionales por barco del MTBE. IMD clase 3.2, líquidos inflamables UN-2398. Paquetes del grupo II. Etiquetas requeridas: líquidos inflamables.[6]

Cualquier combustible que entra en comercio a gran escala tarde o temprano será derramado en un accidente significativo o a bajos niveles. Las consideraciones ambientales, de salud y seguridad (además de las emisiones de escape) para mezclas oxigenadas/gasolina provienen principalmente de la distribución de los oxigenados puros, ya que será necesario producirlos y transportarlos sueltos sin importar la composición final del combustible.

Las miscibilidades del metanol y etanol con agua pueden causar varios problemas ambientales. En caso de un derrame marino a gran escala, ningún alcohol puede ser limpiado o colectado por técnicas originalmente intentadas para derrames de productos del petróleo. [12]

Almacenamiento.

Guía de los Puntos de Emergencia. Fuego o Explosión: inflamable/material combustible; puede ser encendido por calor, chispas o flama. Los vapores pueden viajar a una superficie de ignición y provocar un incendio. Los recipientes pueden explotar con el calor del fuego. La explosión puede presentarse dentro o fuera de la planta, o bien en las alcantarillas que contengan vapores. La acumulación de estos vapores en las alcantarillas puede crear fuego o una explosión muy peligrosa.[6]

Acciones de emergencia. Mantener alejada a la gente que no sea necesaria; aislar el área de peligro y prohibir la entrada, mantenerse en contra del viento, mantenerse alejado de áreas bajas o estrechas. Se deberá usar mascarás para respirar y la ropa protectora contra incendio, ésto los protegerá por tiempo limitado. Evacuar en todas direcciones si un tanque o camión es envuelto por el fuego. Si la contaminación del agua ocurre, se debe informar a las autoridades correspondientes.[6]

Si ocurren fuegos pequeños, se recomienda usar: Polvo químico seco, CO₂, Halón, agua en forma espreada o alcohol en espuma. Si ocurren fuegos grandes, se recomienda usar: agua en forma espreada, niebla o alcohol en espuma.[6]

Las técnicas de combate de fuego requieren también modificaciones en el caso de varios combustibles oxigenados. Comúnmente, las espumas son usadas para sofocar fuegos derivados de petróleo y evita que los vapores inflamables salgan del combustible que se está quemando. Las burbujas de aire de las espumas están formadas de agua y un líquido espumante. Con alcohol puro, la formación de estas burbujas pueden ser impedidas ya que el agua y el alcohol tienden a mezclarse. Sin embargo el uso de combustible de mezclas de alcohol puede causar problemas, ya que las espumas pueden ser inefectivas debidas al contenido de alcohol y agua sola. También, el distinguir entre un fuego de gasolina pura y un fuego de una mezcla que contiene un alcohol de bajo peso molecular puede ser difícil.[6]

Mover los contenedores fuera del alcance del fuego (si se puede hacer sin riesgo). Los contenedores fríos que son expuestos al fuego, pueden ser controlados con agua hasta que el incendio sea controlado (permaneciendo alejados de los tanques).

Para fugas excesivas en la zona de carga y descarga, usar manguera o un monitor de boquilla, si esto es posible, apartarse del área y dejar que el fuego termine, alejarse inmediatamente en caso de que aumente el sonido proveniente del mecanismo de ventilación de seguridad o por cualquier coloración del tanque debida al fuego.

Derrames o Fugas. Desconectar las fuentes de ignición, no encender fuego, no acercarse a flamas, no fumar y no provocar chispas en las áreas de peligro. Detener el derrame o fuga, si se puede hacer sin ningún riesgo. El agua espreada puede reducir considerablemente los vapores que se llegaran a producir; pero esto no puede prevenir la ignición en espacios cerrados.

Cuando se lleguen a presentar derrames pequeños, el material se puede absorber con arena o con otro material absorbente no combustible. Estos materiales absorbentes, deberán ser almacenados en recipientes para que posteriormente sean eliminados. Cuando se lleguen a presentar derrames excesivos, es recomendable colocar un dique alrededor del líquido derramado para una eliminación posterior.[6]

Primeros Auxilios.

En caso de que ocurra intoxicación mover a la víctima hacia el aire fresco y llamar a los servicios médicos de emergencia, si no respira, se recomienda darle respiración artificial; si la respiración se dificulta, entonces proporcionarle oxígeno. Cuando se tenga contacto con los ojos, se recomienda lavar con agua, durante 15 minutos aproximadamente. Si el contacto es en la piel, se recomienda lavar el área afectada con agua y jabón, finalmente si la ropa fue contaminada es preferible aislarla del lugar.

Exposición por Inhalación.

Descontaminación. Mover al paciente al aire fresco. Monitorear por algún problema respiratorio; si se presenta tos o dificultad para respirar, evaluar la irritación del tracto respiratorio, la bronquitis o neumonitis. Administrar oxígeno al 100% humificado con ventilación asistida como sea requerida.

Exposición Ocular.

Descontaminación. Cuando hay exposición de los ojos, estos deben ser limpiados con agua tibia por lo menos durante 15 minutos. Si la irritación, el dolor, la inflamación y las lágrimas persisten, el paciente deberá recibir asistencia médica.

Exposición Dérmica.

Descontaminación. Lavar el área expuesta a fondo con agua y jabón. Si persiste el dolor y la irritación del área un médico deberá revisar al paciente.

Sistema de Seguridad Contra Incendio para una Planta Típica de MIBE (Fig. 5)

La planta cuenta con 10 monitores, para un gasto de 1900 LPM; estos a su vez cuentan con 2 tomas para manguera de 2 1/2" de diámetro, alimentado por tubería de 6" de diámetro. Los monitores están distribuidos de la siguiente manera:

En el área de proceso se cuenta con 7 monitores y en el área de almacenamiento de acetaldehído tiene sólo 3.

Además, cuenta con 7 hidrantes con dos tomas cada uno para manguera de 2 1/2" de diámetro, alimentado por tubería de 6". Estos hidrantes están distribuidos en la periferia del terreno con que cuenta la planta.

En el perímetro del terreno también se cuenta con 4 hidrantes para camión contra incendio de 6" de diámetro, alimentado por tubería de 12".

En total los 11 hidrantes están a 1 m de altura aproximadamente.

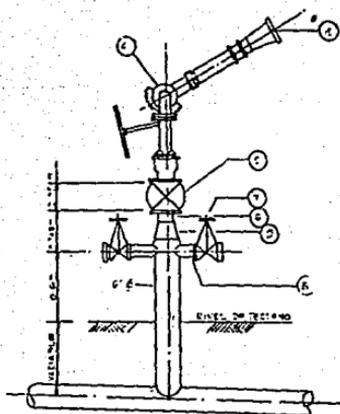
Existen dos hidrantes elevados (7.5 m de altura) para un gasto de 1900 LPM con un diámetro de 6" alimentado por tubería de 12" en el área de almacenamiento de acetaldehído.

Cuenta con 13 válvulas de bloque con registro, con un diámetro de 12".

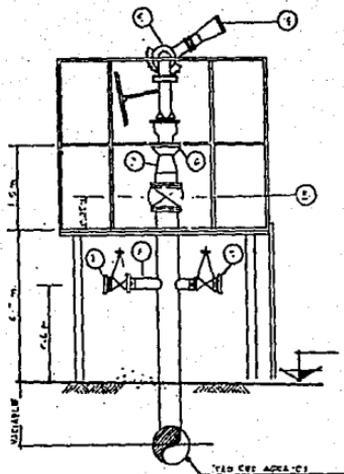
Los equipos de procesos cuentan con 3 válvulas automáticas de 6" de diámetro.

Los recipientes de almacenamiento también cuentan con 3 válvulas automáticas de las mismas características.

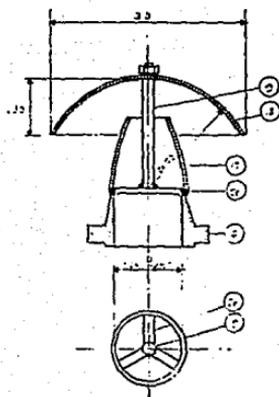
FIGURA 5



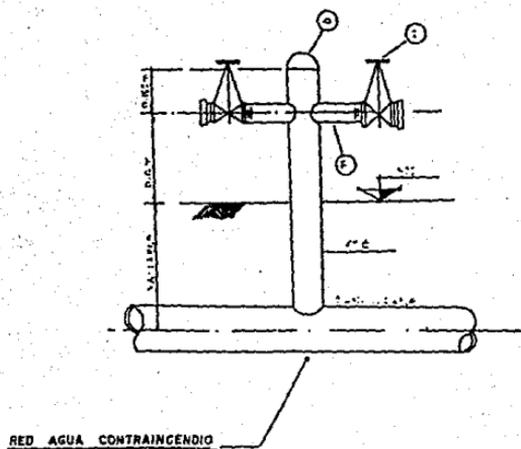
MONITOR A NIVEL DE PISO



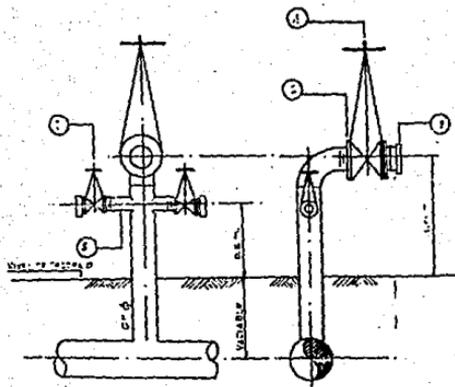
MONITOR ELEVADO (M-21 y M-22)



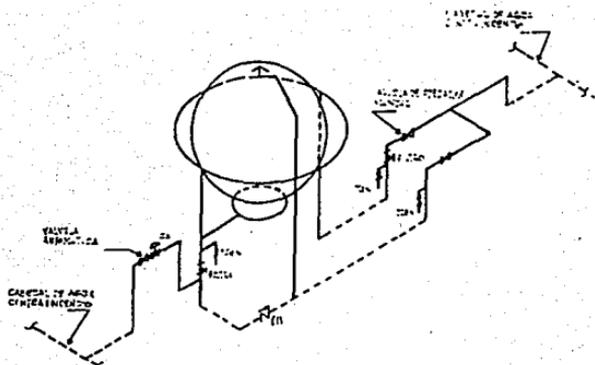
DEFLECTOR DE ASPERSION EN ESFERAS



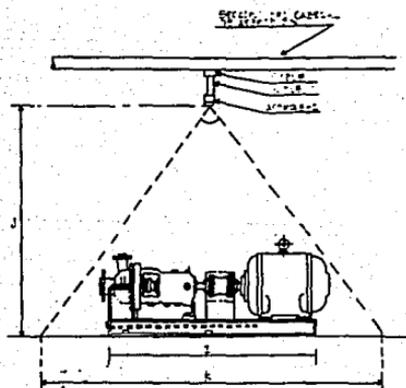
HIDRANTE



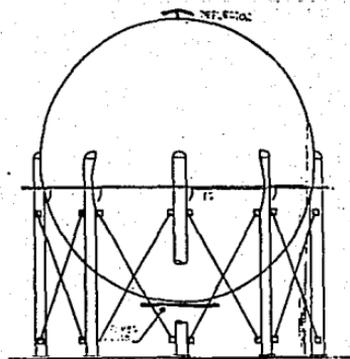
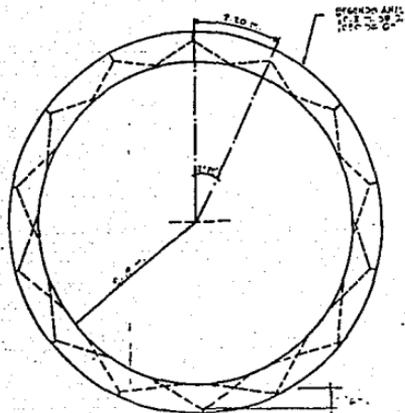
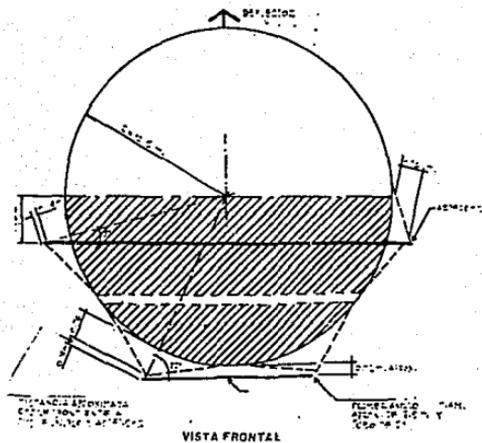
HIDRANTE PARA CAMION CONTRAINCENDIO
H-8, H-9, H-10 y H-11



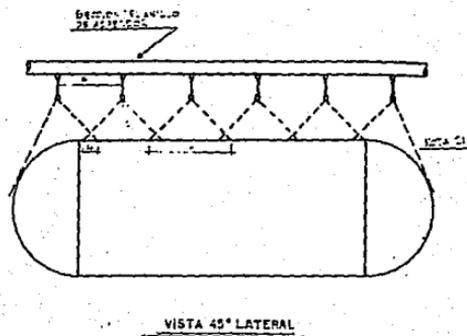
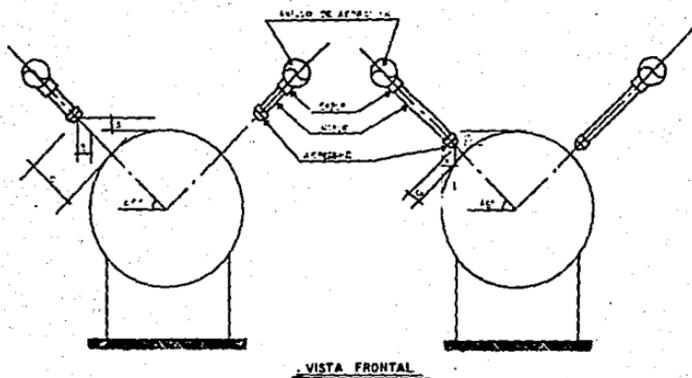
ARREGLO TÍPICO DEL SISTEMA DE ASPERSION PARA
LOS TANQUES DE ALMACENAMIENTO



SISTEMA DE ASPERSION EN BOMBAS.

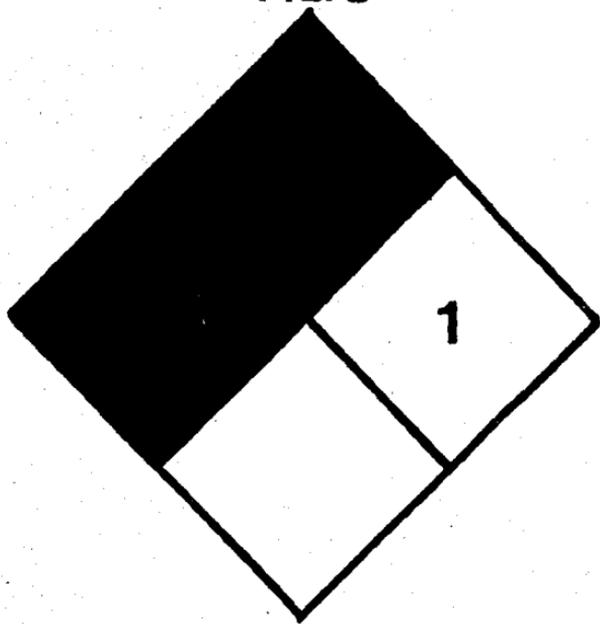


DISTRIBUCION DE ASPERORES EN TANQUES DE ALMACENAMIENTO



DISTRIBUCION DE ASPERSORES EN RECIPIENTES HORIZONTALES

FIG. 6



Las válvulas automáticas abrirán a falla de aire y serán actuadas por detección de temperatura (flama), mediante fusibles y desde un tablero.

La planta también cuenta con 6 válvulas de bloqueo superficial con un diámetro de 6"; 3 en el área de proceso y 3 en el área de almacenamiento.

Finalmente el sistema de aspersión está distribuido en toda la planta, principalmente en todos los equipos de proceso, almacenamiento y maquinaria fig.

Estos sistemas cuentan con un filtro, además de una purga en la parte más baja para mantenerlos vacíos mientras no se operen.

Los aspersores son alimentados por una tubería de 4" y éstas a su vez son alimentadas por tubería de 6", finalmente el cabezal principal alimenta a la tubería anterior y es de un diámetro de 12".

Las boquillas aspersoras localizadas en los extremos de los anillos deberán desviarse 60° con respecto a la horizontal de manera que se logre mayor aprovechamiento del agua.

Toda la tubería está hecha de acero al carbón sin costura (ASTM-A53) cédula 40 y 80 de diferentes diámetros y rosca en los extremos.

El área clase 1 división 1 localizadas en las copas de drenaje y venteo de los equipos que así lo requieran, tendrán un radio de 1.5 metros más en todas direcciones.

Los gases, vapores o sustancias que se manejan en esta planta, forman atmósferas peligrosas clase 1 división 1 y 2 clase D.

El equipo que normalmente produce arcos eléctricos en áreas división 1 y 2, deberán ser a prueba de explosión.

El equipo que no produce arcos eléctricos en áreas división 1 deberán ser a prueba de explosión y en áreas división 2 deberán ser a prueba de vapor.

El área de llenadores de autotanques y carrotanques cuentan con 10 monitores de boquilla regulable de 2.5" de diámetro, alimentado por tubería de 12" de diámetro.

En el área de llenadores se cuenta con esferas de almacenamiento y éstas deben cumplir con los siguientes requisitos:

* Los soportes metálicos de las esferas deberán recubrirse con un material resistente al fuego por lo menos 4 horas en lo que se logra controlar el siniestro.

* El piso del área de las esferas será impermeable, con una pendiente de 2.5% para desalojar el producto hacia una fosa adyacente en caso de fuga.

* Las boquillas regulables de los monitores deberán tener un alcance de 30 m con niebla ancha.

* Las cuatro esferas tienen una capacidad de 20,000 bl; por lo cual se requiere un gasto de 12,800 LPM para proteger cada una de las esferas.

* El cono distribuidor o deflector superior debe colocarse a una altura de 2 m aproximadamente, de manera que la niebla de agua cubra totalmente las válvulas, conexiones y registros.

* El piso de la plataforma será de preferencia rejilla tipo Irving, de material resistente a la corrosión que permita al agua cubrir directamente el hemisferio superior del tanque.

* Se considera que las esferas cuentan con unas válvulas en la entrada y salida para cierre automático en caso de emergencia.

Respecto a las válvulas automáticas se tendrán las siguientes propiedades:

- a) Abrirán a falla de aire.
- b) Su conexión al aire de instrumentos será de plástico.
- c) Serán actuados por detección de temperatura mediante fusibles y además a control remoto desde el tablero de control.
- d) Se localizan lo más cerca posible del tanque que protegen.

Disposiciones Regulatorias.

Hay pocos éteres que tienen valores límites regulados de exposición, por OSHA. El MTBE no tiene límites de control. No se ha encontrado ninguna regulación específica que gobierne el uso o distribución de este compuesto. OSHA o ACGIH no han establecido ningún valor límite de exposición ocupacional. [10]

Ensayo con un aditivo para combustibles.

Uno de los problemas que han tenido mayor atención, como se observa de la revisión presentada, es el de emisión de contaminantes por combustibles. De las múltiples opciones se presenta a continuación la evaluación de una nueva opción que ha tenido impacto en algunos sectores.

Si se observa con atención la reducción de contaminantes tiene dos líneas básicas de ataque al problema:

- a) Modificación de la composición del combustible.
- b) Convertidores catalíticos.

En la primera opción cae la adición de alcoholes y éteres a las gasolinas normales, creando así las gasolinas oxigenadas (Capítulo 3).

La opción (b) ha tenido mayor atención, en especial con el uso de gasolinas oxigenadas, ya que la gasolina con plomo tiene el inconveniente de envenenar los catalizadores, disminuyendo la vida útil de éstos, y en consecuencia, elevar los costos, lo que lo haría inoperable. Por otro lado, los vehículos fabricados en México anteriores a 1985 no tienen las condiciones óptimas para utilizar combustibles oxigenados, ya que éstos tienen características específicas que tienen defectos de flamabilidad en la cabeza del pistón y válvulas.

En conjunto con la Compañía EXYTREN Inc. Norteamericana, se realizaron un serie de ensayos tendientes a evaluar un aditivo que ha demostrado tener cierta efectividad en reducir los niveles de emisión de contaminantes en motores de combustión interna, el aditivo básicamente es un complejo organometálico de Rodio disuelto en isopropanol que opera bajo el fundamento de que al estar presente trazas del metal en la cámara de combustión, éste actúa como promotor de oxidación "In-Situ". Las pruebas se realizaron adicionando el aditivo al tanque de combustibles de gasolina y diesel de vehículos controlados.

La disolución original que contenía 1 g/l del complejo se diluyó hasta tener una concentración final de 0.03 ppm aproximadamente, en isopropanol "grado químico".

Resultados.

Cuatro camiones con motor diesel fueron usados:

Camión 1 Dina Mod. 1986.

Camión 2 Dina Mod. 1991.

Camión 3 Dina Mod. 1979 con motor 1988.

Camión 4 International Mod. 1987.

Los camiones 1 al 3 se les adicionó el aditivo en proporción de 30 ml/galón, y el camión 4 sólo se le adicionó alcohol isopropílico en la misma proporción (blanco) y todos hicieron un recorrido de 500 Km. Se midió la opacidad y consumo de combustible.

La primera prueba efectuada (recorrido de 200 Km) se realizó con un camión adicionándole aditivo al combustible y otro sin aditivo, pero ante los datos contradictorios se optó por realizar la prueba observando el efecto posible del isopropanol, ya que se conocían los datos previos de los vehículos Tabla XII.

Tabla XII

No de Camión.	Opacidad inicial	100	200	300	400	500 (Km)
1	32%	30%	31%	29%	28%	27%
2	52%	48%	51%	47%	39%	38%
3	75%	80%	82%	68%	40%	18%
4	60%	59%	55%	58%	51%	53%

Los resultados mostrados en la gráfica B nos llevan a la siguiente observación:

En general los motores de los camiones mostraron una disminución en el porcentaje de opacidad, esta tendencia se ve claramente reflejada en el camión No 3.

El consumo de combustible en camiones diesel mejoró en promedio en un 30%.

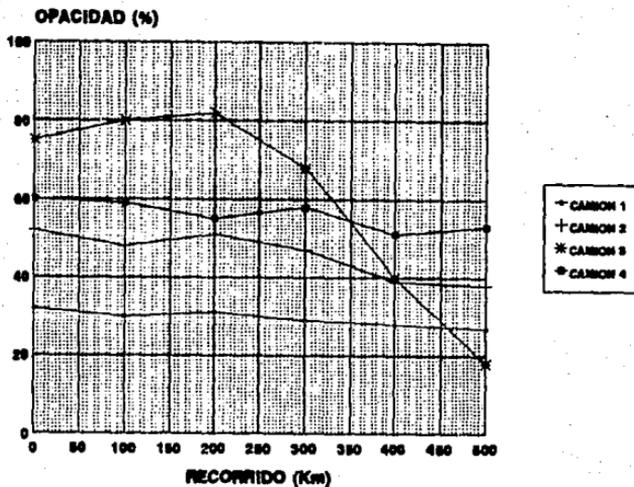
Se realizó una prueba en un vehículo de gasolina, cargado con 750 Kg marca Combi V.W. Mod. 1980 con motor 1986 (1600 c.c.) con un recorrido de 959 Km sin aditivo y 863 Km con aditivo (tabla XIII), observando un ligero incremento en el rendimiento del combustible de 12% aproximadamente (Gráfica 9).

TABLA XIII

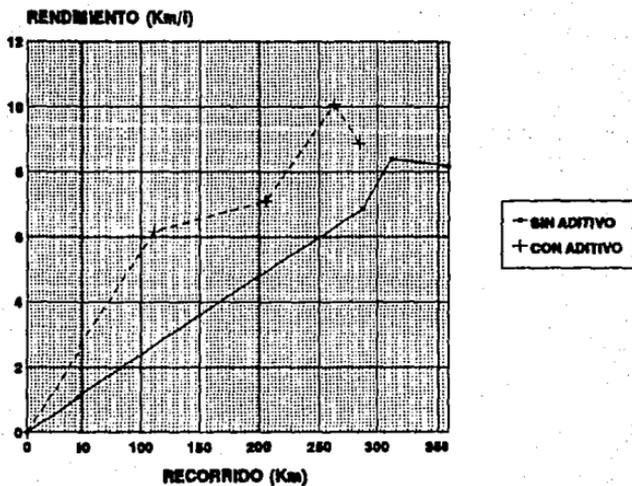
RECORRIDO (Km)	CONSUMO DE COMBUSTIBLE (l)	RENDIMIENTO (Km/l)
(SIN ADITIVO)		
312	37.27	8.38
287	41.80	6.87
360	44.00	8.18
(CON ADITIVO)		
111	18.00	6.16
206	29.00	7.10
284	32.00	8.87
262	26.00	10.07

También se midió emisión de contaminantes (HC, CO, CO₂), antes y después de la prueba, comprobando así una interesante reducción de estos. Se anexa el comprobante de verificación.

GRAFICA 8



GRAFICA 9



CAPITULO 8
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.

- 1.- Se presenta una revisión de la información relacionada con el manejo en planta y toxicidad de MTBE.
- 2.- Se presentan algunas opciones de aditivos para gasolinas oxigenadas diferentes al MTBE, tales como Etil Terbutil Eter (ETBE) y Metil Teramil Eter (TAME).
- 3.- Se presenta el estudio de un aditivo comercial para combustibles con resultados positivos, que permite establecer bases para un estudio más detallado.
- 4.- La información encontrada nos lleva a señalar, que aún cuando el MTBE es ligeramente tóxico, los efectos de éste son sensibles aún a bajas concentraciones, lo que crea la necesidad de un estudio más profundo y detallado.

CAPITULO 9

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- [1] ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, ED. WOLFGANG GERHARTZ, ET.AL. VOL A-16, P.P. 543-550.
- [2] BRAWOH H. A., CAMACHO R. C., ET.AL., "ANALYSIS OF THE CHANGE OF ATMOSPHERIC URBAN FORMALDEHYDE AND PHOTOCHEMISTRY ACTIVITY AS A RESULT OF USING METHYL-T-BUTYL-ETHER (MTBE) AS AN ADITIVE IN GASOLINES OF THE METROPOLITAN AREA OF MEXICO CITY", ATMOSPHERIC ENVIRONMENT, VOL 25 B: 285-288, (1991).
- [3] BECKMAN R.F., CHAPEL, D.G., ET.AL., "MTBE OPTIONS FOR A MODERN REFINERY", TECNOL. CIENCIA ED. (IMIQ), 7 (1): 3-9, (1991).
- [4] LONG C.A., TEPLICK S.K., ET.AL., "IN VITRO CHOLESTEROL GALLSTONE DISSOLUTION: COMPARASION OF METHYL TERT-BUTYL ETHER WITH THREE NEW ESTER SOLVENTS", RADIOLOGY 180: 47-49, (1991).
- [5] COCHRANE R.A., HILLMAN D.E., "DIRECT GAS CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF ALCOHOLS AND METHYL TERT-BUTYL ETHER IN GASOLINE USING INFRARED DETECTION", J. CHROMATOGR., 287: 197-201, (1984).
- [6] "DANGEROUS PROPERTIES OF INDUSTRIAL MATERIALS REPORT", VOL 12 (3): 361-394, (1992).
- [7] HARTLEY W. R., ENGLANDE J., MAT. SCI. TECH., VOL 25 (3): 65-72, (1992).
- [8] CONAWAY C.C., SCHROEDER R.E., "TERATOLOGY EVALUATION OF METHYL TERTIARY BUTYL ETHER IN RATS AND MICE", J. TOXICOL. ENVIRON. HEALTH, 16: 797-809 (1985).
- [9] SCIENCE NEWS, MARCH VOL 143 (12): 182, (1993).
- [10] J. APPL. TOXICOL, VOL 12 (1): 73-74, (1992).

- [11] TEXACO'S EXPERIENCE WITH METHYL TERTIARY-BUTYL ETHER WITH COVER LETTER, EPA/OTS (1991).
- [12] ECKLUND E. E., TIMBARIQ T. J., "ENVIRONMENTAL IMPLICATIONS OF THE USE OF ALCOHOL-FUELED HIGHWAY VEHICLES", PROCEEDINGS OF THE 75TH ANNUAL MEETING OF THE AIR POLLUTION CONTROL ASSOCIATION, VOL. 4, 82-68.3; 2-25, (1982).
- [13] VAZQUEZ B. I., RANGEL V. M., ET.AL., "PROCESO DE OBTENCION DE MTBE" IMP.