

29  
24.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

SINTESIS Y SEPARACION DE CATALIZADORES  
DE ENDULZAMIENTO POR METODOS  
CROMATOGRAFICOS.

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**Q U I M I C O**  
**P R E S E N T A :**  
**MARTIN MEDINA LOPEZ**



MEXICO, D. F.

1997.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

## JURADO ASIGNADO PARA EL TEMA :

**Presidente**

**Dr. Hugo Torrens Miquel**

**Vocal**

**Dr. José Antonio Chamizo Guerrero.**

**Secretario**

**Dr. Juventino García Alejandre.**

**1er. Suplente**

**Dr. Plinio Jesús Sosa Fernández**

**2do. Suplente**

**M. en C. Jorge Morgado Moreno**

**Lugar donde se desarrollo el tema :**

**Departamento de Química Inorgánica y Nuclear.**

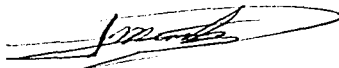
**División de Estudios de Posgrado.**

**Facultad de Química**

**Universidad Nacional Autónoma de México.**

**Asesor del tema : Dr. Juventino García Alejandre.**

**Sustentante : Martín Medina López.**



## DEDICATORIA

**A Papa a Mama :**

**y a mis hermanos:**

**Julian generoso y trabajador, un infinito agradecimiento.**

**Jorge simpático y optimista**

**Luis sereno y ecuánime**

**con quienes tuve la fortuna de compartir la vida, la lucha, el amor, la generosidad, la alegría  
y el mundo**

**A Bertha y Norma con cariño**

## **AGRADECIMIENTOS**

**A la Universidad Nacional Autónoma de México y en especial a los del laboratorio 208**

**Al Dr. Juventino García Alejandre por su acertada dirección, sus excelentes críticas, comentarios y su paciencia.**

**A mis maestros quienes fueron personas admirables, sabias, inteligentes y singulares en todos los aspectos humanos**

**Al Jurado por su revisión, comentarios y amables sugerencias**

**A la Dra. Ernestina Cervantes Flores por su desinteresada ayuda en el análisis e interpretación de los resultados de RMN-11.**

**A mis amigos y compañeros que hicieron de mi estancia en la Universidad un momento agradable.**

**Al Instituto Mexicano del Petróleo por la beca otorgada para la realización de esta tesis**

**Y con un agradecimiento muy especial para el M en C Sadott U Pacheco Alcalá quien en todo momento me demostró su apoyo, su entusiasmo y guía, pero sobre todo por su generosa amistad.**

**A mis amigos y compañeros de la ruda perfora.**

**A todos ellos mi agradecimiento sincero**

## **TABLA DE ABREVIATURAS:**

<b>Abreviatura</b>	<b>Significado</b>
<b>Pc</b>	Ftalocianina.
<b>PcM</b>	Ftalocianina metálica
<b>PcCo</b>	Ftalocianina de cobalto
<b>PcNa</b>	Ftalocianina de sodio
<b>RS'</b>	tiolato.
<b>M</b>	Metal.
<b>CoPcTs</b>	Ftalocianina de cobalto tetrasulfonada.
<b>M-Pc</b>	Complejo de Ftalocianina metálica
<b>RSH</b>	Mercaptano.
<b>RMN</b>	Resonancia magnética nuclear

## ÍNDICE

OBJETIVO.....	1
---------------	---

### CAPITULO 1

1.1	ANTECEDENTES .....	2
1.1.1	ESTRUCTURA.....	3
1.1.2	SISTEMAS ANÁLOGOS : PORFIRINAS .....	8
1.1.3	PROPIEDADES QUÍMICAS .....	10
1.2	PREPARACIÓN DE FTALOCIANINAS METÁLICAS.....	12
1.2.1	MÉTODO DEL ANHÍDRIDO FTÁLICO-UREA.....	14
1.2.2	MÉTODO DEL FTALONITRILLO .....	15
1.2.3	FTALOCIANINA EXENTA DE METAL .....	16
1.2.4	FTALOCIANINA DE COBALTO (II) : SULFONACIÓN .....	17
1.3	APLICACIONES CATALÍTICAS .....	18
1.3.1	CATÁLISIS.....	18
1.3.2	EXTRACCIÓN.....	21
1.3.3	ENDULZAMIENTO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	22
1.3.4	ENDULZAMIENTO DE LECHO-FLUIDIZADO.....	25
1.4	EQUILIBRIOS DE LA ACCIÓN CATALÍTICA.....	27

## CAPITULO 2

2.1	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	32
2.1.1	REACTIVOS E INSTRUMENTACIÓN	32
2.2	TÉCNICA EXPERIMENTAL	32
2.2.1	SÍNTESIS DE LA FTALOCIANINA DE COBALTO (II)	33
2.2.2	FTALOCIANINA DE COBALTO (II) MONOSULFONADA	34
2.2.3	FTALOCIANINA DE COBALTO (II) TETRASULFONADA	35
2.3	PURIFICACIÓN DE LA FTALOCIANINA DE COBALTO (II) SULFONADA	36
2.3.1	CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA HUMEDA	38
2.3.2	CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA SECA	39
2.4	EVALUACIÓN DEL CATALIZADOR	41

## CAPITULO 3

3.1	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
3.1.1	OBTENCIÓN DE FTALOCIANINAS DE COBALTO (II) SULFONADAS	43
3.1.2	RESULTADOS DE LA PURIFICACIÓN DE FTALOCIANINA DE COBALTO (II) SULFONADA	43
3.1.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	44
3.1.4	ESPECTROMETRÍA DE MASAS	49



3.1.5	RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	61
3.1.6	FLAMOMETRÍA Y ANÁLISIS ELEMENTAL .....	68
3.2.	DESCRIPCIÓN DE LOS METODOS ANALITICOS .....	70
3.2.1	PRUEBA DOCTOR .....	71
3.2.2	CORROSIÓN AL COBRE .....	71
3.2.3	ANÁLISIS DE DISOLUCIONES CÁUSTICAS USADAS EN REFINERÍA .....	72
3.2.4	TITULACIÓN POTENCIOMETRICA DE MERCAPTANOS .....	73
3.3	RESULTADOS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA .....	73
3.3.1	ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD CATALITICA .....	75

#### CAPITULO 4

4.1	CONCLUSIONES .....	77
4.1.1	SUGERENCIAS .....	78

#### CAPITULO 5

BIBLIOGRAFÍA .....	79
--------------------	----

## OBJETIVO

El proceso de endulzamiento de derivados del petróleo tiene como objetivo principal la transformación de los compuestos mercaptánicos a disulfuros. Entre otras razones, este proceso es deseable ya que los primeros son altamente corrosivos e imparten un olor desagradable a los hidrocarburos, es necesaria su transformación a compuestos mas inocuos para su posterior eliminación. Esta transformación se realiza tratando las corrientes del hidrocarburo con sosa caustica en presencia de oxígeno y de un catalizador a base de un metal de transición y un ligante quelato. La reacción global es la siguiente<sup>(1)</sup>



Siendo RSH el mercaptano donde R puede ser cualquier grupo alquilo o arilo y RSSR el disulfuro correspondiente. El proceso se puede llevar a cabo en un sistema liquido-liquido en donde el catalizador es soluble en medios alcalinos, básicamente un compuesto que es un derivado de una sal de cobalto que es insoluble en el hidrocarburo y que es soluble en la disolución de sosa caustica, por ejemplo la flalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada, o en sistemas solido-liquido con el catalizador anclado en un soporte e insoluble en alcalis, flalocianina de cobalto (II) monosulfonada. Sin embargo, al llevarse a cabo la sulfonación de la flalocianina de cobalto (II) se producen mezclas de flalocianinas de cobalto (II) mono, bi, tri y tetrasulfonada, por lo que resulta necesario su separación por metodos cromatograficos.

El único indicio que existe para la determinación del grado de sulfonación de estos compuestos es la prueba de solubilidad<sup>(2)</sup>, siendo la flalocianina de cobalto (II) monosulfonada insoluble en medios alcalinos y la flalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada altamente soluble en medios alcalinos. De la mezcla anterior de flalocianinas no existia un análisis específico que diera la certidumbre de que las estructuras de los catalizadores sintetizados anteriormente correspondiesen a compuestos puros de los mismos, por lo que el objetivo de este trabajo es sintetizar, separar, purificar y caracterizar con tecnicas analíticas dichos compuestos. En el Instituto Mexicano del Petróleo se han desarrollado un procedimiento para la preparación de catalizadores sulfonados para el endulzamiento de destilados ligeros e intermedios, los catalizadores denominados IMP-OM-1 e IMP-OM-4 para los procesos liquido-liquido y sólido-liquido, siendo el ingrediente activo la flalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada y flalocianina de cobalto (II) monosulfonada respectivamente. Debido a la escasa información relativa a la verdadera naturaleza, composición y pureza de los compuestos antes mencionados, se procedió a la síntesis, purificación, caracterización y evaluación, a escala laboratorio, de los mismos.

## 1.1 ANTECEDENTES

Las ftalocianinas son un grupo de compuestos inicialmente usados como colorantes, descubiertos en 1927 de manera casual. En 1927, De Diesbach y Von der Weid<sup>[1]</sup> describieron un sólido cristalino de color azul oscuro e insoluble, concluyeron que era algún complejo de sales aromáticas que se obtenía al calentar *O*-dibromobenceno, cianuro de cobre y piridina en un recipiente cerrado. Aun cuando consideraron que el compuesto era un complejo formado de los 5 ingredientes notaron que su estabilidad era mayor de lo que podía esperarse normalmente de tal complejo. Indudablemente era una ftalocianina de cobre, y su error en la determinación de la naturaleza del producto pudo deberse a las dificultades analíticas con que se encontraron al descubrir el nuevo material.

Al año siguiente, Dandridge, Dresher y Thomas patentaron en Gran Bretaña un compuesto orgánico insoluble y colorido, obtenido por la acción del amoníaco sobre anhídrido ftálico, ftalimida o ftalamida, en presencia de metales. Ellos no ofrecieron teorías acerca de su estructura, ni tampoco lo relacionaron con el descubrimiento de Diesbach y Von der Weid. Sin embargo, la primera aplicación de Dandridge, Dresher y Thomas reseña la preparación de ftalocianina de hierro, y continúa con un suplemento que describe las ftalocianinas de Cu y Ni y reconoce su valor como materiales pigmentarios.

En 1928 durante la fabricación de ftalamida en las instalaciones de la fábrica inglesa de colorantes SCOTISH DYES, LTD, donde se hacía pasar amoníaco gaseoso sobre anhídrido ftálico fundido se observó que varios lotes del producto resultaban en color azul debido a la presencia de hierro procedente de los reactores ya que el revestimiento de porcelana había comenzado a oxidarse.<sup>[4]</sup> El compuesto era una ftalocianina de hierro y la dicha empresa reconoció el valor potencial del pigmento y emprendió su desarrollo comercial.<sup>[5,6]</sup> Encargando a prestigiosos académicos la explicación de la estructura química de estos compuestos. De esta manera, el profesor J F Thorpe y el comité de investigación de colorantes, de la Imperial Chemical Industries, Ltd (ICI) tomaron a su cargo en 1929 el estudio de esta nueva sustancia.

Quien identificó realmente la estructura de los compuestos de Dandridge fue R P Linstead del Imperial Institute of Science and Technology, en Londres en 1932. A partir de 1933, Linstead y sus colaboradores presentaron una serie de publicaciones en las que se describen el desarrollo de métodos sintéticos de la nueva clase de compuestos coloridos, la determinación de sus propiedades y la extensión y posibles campos de aplicación de las ftalocianinas.<sup>[7]</sup>

Desde entonces han sido publicados un número considerable de artículos y patentes referidas al tema, asignadas a compañías muy importantes, no solo en el campo de pigmentos y colorantes, si no también en el área de catalisis.<sup>[8]</sup>

### 1.1.1 ESTRUCTURA

Los pigmentos de ftalocianina que deben su nombre tanto a su origen (a partir de un material ftálico), como a su color azul-verdoso, poseen una estructura cíclica formada por la condensación entre sí de 4 núcleos isoindólicos mediante enlaces de nitrógeno, en forma similar a las porfirinas. Una comparación notable es que las porfirinas, por ejemplo la hemoglobina y la clorofila (complejos metálicos de Fe y Mg respectivamente) se encuentran libres en la naturaleza, a diferencia de las ftalocianinas, que son compuestos completamente sintéticos no encontrados en forma natural.

Linstead en 1934 propuso la posible estructura con base en las evidencias de síntesis y descomposición. La estructura del núcleo de la ftalocianina, se dedujo de las siguientes consideraciones: las ftalocianinas pueden prepararse a partir de ácidos aromáticos o dicarboxílicos, sus amidas, imidas o nitrilos. Los grupos carboxilo pueden no estar separados por un átomo saturado o por un grupo no saturado o aromático, deben tener un doble enlace entre los átomos que soportan estos carboxilos o grupos ciano, o tener la posibilidad para un agrupamiento que forme un doble enlace, por lo tanto, la ftalocianina debía contener la siguiente estructura básica [figura 1]:

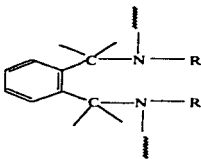


Figura. 1

Para lograr la unidad estructural anterior podría partirse de un anillo isoindólico con átomo de nitrógeno extracíclico [figura 2] o de un anillo de ftalazina [figura 3]

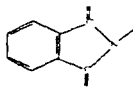


Figura 2

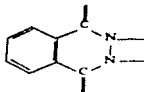


Figura 3

Algunos hechos estaban a favor de la primera estructura [figura 2], en primer lugar una oxidación controlada de una molécula de ftalocianina con sulfato cerico, consume un átomo de oxígeno y produce ftalimida cuantitativamente, la formación de este producto sugería la presencia del grupo isoindol [figura 2] en la molécula original. En segundo lugar se había probado que la 3-Iminofalimidina que contiene la estructura de isoindol se convertía fácilmente en ftalocianina en tanto que la 1-(2H)-ftalazona no lo hacía. Por último la 1,3-Diiminoisoindolina se podía convertir en ftalocianina de cobre o níquel con buen rendimiento, cuando se trataba con soluciones acuosas de sales de esos metales en presencia de mezclas de los disolventes convenientes.<sup>(9)</sup> La evidencia disponible se inclinaba más por la primera fórmula. Además, la intensidad en el color de las ftalocianinas sugería que su molécula no podía estar conformada exclusivamente de un solo anillo isoindólico, las determinaciones de peso molecular de varias ftalocianinas,<sup>(10)</sup> indicaban que la molécula poseía cuatro unidades estructurales. Existiendo 2 posibles agrupamientos de estas unidades para dar el grupo isoindólico o bien el grupo de la ftalazina.

Linstead demostró<sup>14)</sup> que la ftalocianina (abreviada Pc), consistía de cuatro anillos isoindólicos unidos por átomos de nitrógeno. Señaló que su estructura estaba relacionada cercanamente a la de las porfirinas, pero que presentaban enlaces de nitrógeno más que de enlace metino en las esquinas de unión de los grupos isoindólicos. Por lo que la molécula de ftalocianina debía estar compuesta de 4 núcleos de isoindol, esto se podía concebir uniéndolos en cadena abierta [figura 4], o en cadena cerrada como se muestra en las siguientes estructuras [figura 5 y 6]

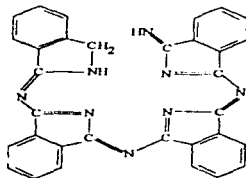


Figura 4

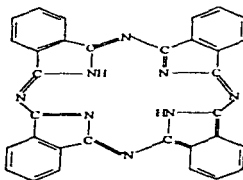


Figura 5

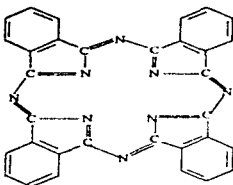


Figura 6

La cadena de estructura abierta [figura 4] resultaba poco probable, ya que no explica la fácil formación de los complejos metálicos, ni su notable estabilidad, la estructura de la figura 5 es más probable que la estructura de la figura 6, debido a la estabilidad de los derivados metálicos y a su comportamiento frente a la oxidación. La degradación de un compuesto del tipo 6 forma ftalimida y amoníaco en ausencia de oxígeno, lo que contrasta con la que se efectúa de un compuesto del tipo 5 que requiere un átomo de oxígeno y que coincide en forma definitiva con lo mencionado anteriormente sobre la oxidación controlada con sulfato cerico produciendo ftalimida lo cual sugería la presencia del grupo isoindol<sup>[11]</sup>. Considerando lo anterior, la gran facilidad con que pueden formarse los complejos metálicos se debe a los dos átomos centrales de hidrógeno de la estructura de ftalocianina libre de metal, que pueden ser reemplazados por un gran número de metales y metaloides, tal como se indica en la [figura 7]

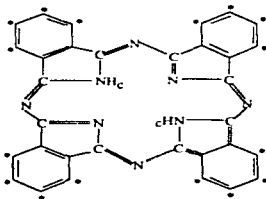


Figura 7

Hc= Hidrógenos que se pueden reemplazar por metales como Co, Fe, Ni, Ca, Ba, Zn, Cd, Mg etc

(\*)= Hidrógenos que se pueden sustituir por hidrógenos, grupos sulfonatos, grupos nitro, grupos alco etc

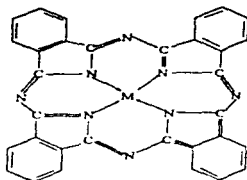


Figura 8

La estructura de la figura 8 representa un complejo metálico, donde M es un metal, por ejemplo el  $\text{Co}^{2+}$ , unido a la estructura por medio de enlaces covalentes y enlaces covalentes coordinados, lo que confiere una gran estabilidad a la molécula

Como analogías fundamentales entre porfirinas y ftalocianinas deben señalarse que se tratan de sistemas macrocíclicos a base de cuatro núcleos pirrólicos enlazados a través de uniones parecidas a un estabón y formando un sistema cerrado de dobles enlaces conjugados, que dan lugar a complejos metálicos intensamente coloreados y muy estables <sup>[12]</sup> Estos complejos tienen el átomo metálico unido por valencias principales a dos de los átomos de nitrógeno de los anillos pirrólicos y por valencias secundarias (coordinación) a los otros dos nitrógenos, las sustancias sin átomos metálicos también poseen color intenso pero mas débil y son relativamente menos estables

En cambio entre porfirinas y ftalocianinas se aprecian las siguientes diferencias. Las primeras son naturales y las otras sintéticas, unas con puente de  $=\text{C}-$  entre los pirróles otras con puentes de  $=\text{N}-$ . Unas con sustituyentes alifáticos en los carbonos 4 y 5 de los núcleos pirrólicos y otras con sustituyentes aromáticos <sup>[11]</sup>



### 1.1.2 SISTEMAS ANÁLOGOS: PORFIRINAS

Como se ha mencionado, las ftalocianinas tienen semejanza estructural con las porfirinas por ejemplo clorofila y hemoglobina en las que la unidad fundamental es la siguiente [figura 9] Quizá en los sistemas biológicos, el tipo de compuestos que contienen metal es aquel que comprende complejos entre iones metálicos y ligantes porfirínicos. Estos últimos son sistemas macrocíclicos tetrapirrólicos que contienen dobles enlaces conjugados y diversos grupos unidos a su perimetro. Las porfirinas pueden aceptar dos iones hidrógeno para formar el díacido +2 o donar dos protones y convertirse en el anión -2. Es de esta manera como las porfirinas forman complejos con iones metálicos, generalmente dipositivos, para dar lugar a complejos metalporfirínicos.

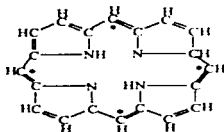


Figura 9

La estructura anterior está compuesta de 4 núcleos pirrólicos unidos en la posición alfa por grupos metinos marcados con (\*). Resulta posible sustituir en el ordenamiento de la estructura de la figura 9 los grupos metinos por átomos de nitrógeno, obteniéndose una molécula conocida como azoporfirina. Dicho compuesto es llamado porfirazina o tetraazoporfirina al incluirse 4 átomos de nitrógeno [figura 10].

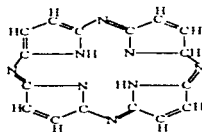
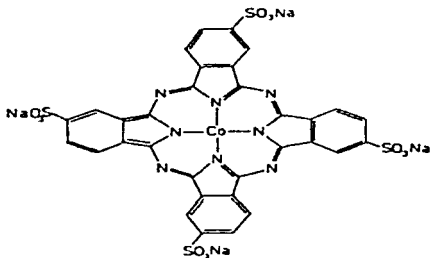


Figura 10

Es claro que cada par de hidrógenos externos en la porfirazina pueden ser, al menos teóricamente substituidos por diversos grupos -R, incluso por grupos que formen un sistema ciclico de anillos condensados. Al sistema de anillos en el que los cuatro sustituyentes son grupos aromáticos es el grupo de las ftalocianinas. De ahí que las ftalocianinas puedan ser llamadas tetrabenzotetraazaporfirina o tetrabenzoporfirinas.



FTALOCIANINA DE COBALTO (II) TETRASULFONADA

Figura 11

A su vez los hidrógenos de los anillos bencénicos de las ftalocianinas son susceptibles de ser reemplazados por diversos radicales y de hecho son substituidos por grupos sulfónicos, alcóxidos, amino y aminosustituidos, fenilos, nitros, azo y también por halógenos [Figura 11]. Se conocen una amplia variedad de derivados con metales como Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Ni, Mn, Co, Cr, Pb, Cu, Hg, Sn, Fe, Al, entre otros, que han substituido a los dos hidrógenos centrales para formar la respectiva ftalocianina metálica<sup>[14]</sup>. Algunos metales solo pueden llegar a formar un solo complejo metálico con la ftalocianina libre de metal, y algunos otros metales pueden llegar a formar dos o más complejos metálicos.

La siguiente tabla periódica ilustra [figura 12] la presencia de complejos metálicos con ftalocianina<sup>[13]</sup>.

H																	B	C	N	O	F
Li	Be															Al	Si	P	S	Cl	
Na	Mg																				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I					
Cs	Ba	La	Hr	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At					
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U																

Figura 12

### 1.1.3 PROPIEDADES QUÍMICAS

Las ftalocianinas son estables a la oxidación atmosférica a temperaturas de 100°C o más, dependiendo del derivado metálico. En presencia de humedad, o de agentes oxidantes fuertes se pueden transformar en ftalimida. Una oxidación moderada conduce al rompimiento del anillo, generándose una gran variedad de subproductos. La mayoría de ellos son térmicamente estables<sup>[16]</sup> y pueden sublimar sin cambio de su estructura a 400°C/10<sup>-6</sup> mm.

Los derivados metálicos pueden ser divididos en dos clases: iónicos y covalentes. Las ftalocianinas de metales con enlaces iónicos son aquellos complejos que se forman con los metales alcalinos y alcalino-térreos, son completamente insolubles en disolventes orgánicos y no son volátiles. Cuando se tratan con ácidos minerales acuosos, y en algunos casos con alcohol o simplemente con agua, algunos metales pueden ser removidos, generándose así la ftalocianina libre de metal. Los complejos de Na, K, Ca, Ba, pertenecen a esta clase. La ftalocianina de Li es una excepción notable, ya que se solubiliza en alcohol y puede intercambiar el metal con sales de otros metales aun a temperatura ambiente<sup>[17]</sup>. Las ftalocianinas con enlaces covalentes son más estables que las ftalocianinas de metales con enlaces iónicos, no son desmetalizadas por la acción de ácidos minerales y subliman a temperaturas que oscilan entre los 400°C y 500°C, utilizando vacío o atmósfera inerte. El enlace covalente les confiere un carácter de dobles enlaces conjugados a sus moléculas<sup>[18]</sup>, los complejos de Cu, Ni, Zn, Co, Al, Pt, Fe y V son de este tipo.

Estos compuestos son usualmente insolubles en disolventes comunes, pero son ligeramente solubles en disolventes de tipo aromático de alto punto de ebullición, como quinolina, clorobenceno, cloronaftaleno, estos complejos son compuestos con intensos colores como púrpura, azul, verde y rojo.<sup>[1]</sup> De menor estabilidad son los compuestos de Be, Pb, Mn, Sn y Mg, las ftalocianinas de estos últimos compuestos si son desmetalizadas por ácidos minerales. Se cree que este comportamiento resulta de la disparidad entre el radio atómico de los metales en cuestión, y las limitaciones espaciales de la molécula de ftalocianina.<sup>[14]</sup>

De acuerdo a los datos de difracción de Rayos-X, el espacio central en la molécula de ftalocianina es de aproximadamente 1.35 Å. Todos los metales de los complejos que resisten al ataque de los ácidos minerales poseen un radio normal efectivo (como átomos neutros) del orden de magnitud anterior. En cambio los compuestos de átomos más pequeños o más grandes como manganeso con 1.18 Å, y plomo con 1.75 Å respectivamente resultan fácilmente desmetalizados.<sup>[20]</sup> Las ftalocianinas frecuentemente presentan dos o más formas polimórfas, las cuales pueden ser distinguidas por difracción de rayos-X, han sido caracterizadas tres formas polimórfas, con diferencias en el arreglo cristalino, la ftalocianina libre de metal por ejemplo existe en tres formas polimórficas ( $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ ), sin embargo la mayor parte de las ftalocianinas metálicas existe en 2 formas ( $\alpha$  y  $\beta$ ), la forma  $\beta$  es la más estable.<sup>[21]</sup> Tomando en cuenta el fenómeno de polimorfismo, la forma  $\alpha$  no estable a la acción de los disolventes aromáticos y la forma  $\beta$  si es estable a la acción de los mismos.<sup>[14]</sup>

El estado de oxidación de la gran mayoría de los iones metálicos centrales en las ftalocianinas es II, son también conocidos algunos complejos metálicos en estado de oxidación de 0 a (VI), por ejemplo en los complejos de ftalocianina de manganeso son conocidos los estados de oxidación 0, I, II, III y IV.<sup>[22]</sup>

Prácticamente todas las ftalocianinas se atacan por agentes oxidantes fuertes tales como el ácido nítrico o una solución acuosa de permanganato de potasio, el producto final de oxidación es la ftalimida [figura 13].<sup>[19]</sup> La ftalocianina de cobre se oxida muy rápidamente y cuantitativamente por sulfato cérico en ácido sulfúrico concentrado, este método se ha usado para la determinación cuantitativa de ftalocianina de cobre. Las soluciones de ácido sulfúrico de ftalocianina se oxidan rápidamente con cloro, la ftalocianina de cobre se ataca por una disolución de hipoclorito sódico, pero el ataque es lento porque el pigmento es poco soluble, es notable la acción del ácido nítrico en nitrobenzono y la de bromo en metanol dando productos de oxidación solubles que se pueden reducir a ftalocianina metálica por un tratamiento adecuado, esto se aplica principalmente a las ftalocianinas de cobalto y cobre, así que tiene lugar un fenómeno reversible de oxido-reducción.<sup>[14]</sup>

Muchos pigmentos de ftalocianina tienen una definida afinidad catalítica para sufrir reacciones de oxidación. Esto no es sorprendente, debido a que su estructura química está relacionada con las porfirinas naturales, probablemente la ftalocianina de cobalto (II) es la de mayor actividad oxido-reductora, pero también lo son las de hierro y níquel. Se prefieren las de cobalto por que pueden recuperarse sin sufrir transformación en su estructura.<sup>[20]</sup>

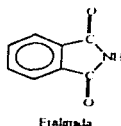


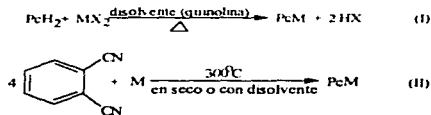
Figura. 13

## 1.2 PREPARACIÓN DE FTALOCIANINAS METÁLICAS

Los principales métodos de síntesis de las ftalocianinas metálicas son:

1. El proceso del anhídrido ftálico-Urea.<sup>[21]</sup>
2. El proceso del ftalonitrilo.<sup>[21]</sup>

Consideradas las únicas alternativas más importantes técnicamente. Sin embargo se han realizado una considerable cantidad de esfuerzos en la modificación y refinamiento de estos procesos, debido a que tienen importantes usos, no solo como colorantes comerciales, si no también como materiales eléctricos y catalizadores<sup>[14]</sup> [figura 14]



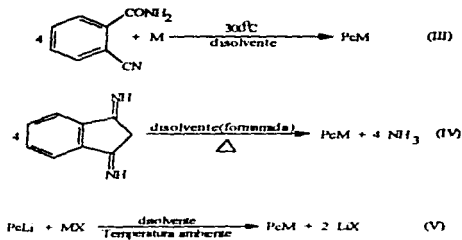


Figura. 14

Las reacciones (II) y (III) pueden ser llevadas a cabo sin las respectivas sales metálicas u óxidos metálicos. La falocianina libre de metal puede ser preparada por varias rutas, entre las cuales están ejemplificadas las siguientes reacciones. [figura 15]

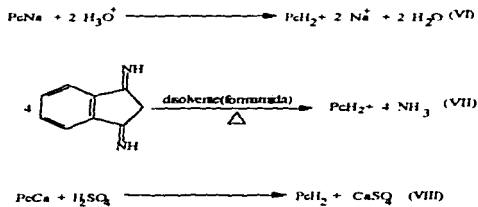


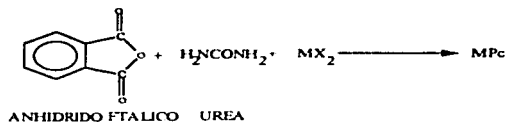
Figura. 15

Las ecuaciones (I) a (VIII) ilustran los métodos básicos de preparación, pero son usadas muchas variantes, particularmente en la industria, para que su obtención sea lo más económica posible. El ácido ftálico, la ftalamida, ftalimida, y anhídrido ftálico junto con urea, son frecuentemente usados en vez del ftalonitrilo, y pueden ser empleados catalizadores como molibdato de amonio o tetracloruro de circonio. La reacción entre el ftalonitrilo y metales (finamente divididos) es usualmente muy vigorosa a 250°-300°C, generándose suficiente calor para mantener la temperatura de la reacción. Esto ilustra la facilidad con la cual la estructura de la ftalocianina puede ser formada, aun es más sorprendente el hecho que el paladio y el oro se disuelven en ftalonitrilo fundido<sup>(1)</sup>. La reacción (II) entre ftalonitrilo y un metal finamente dividido, hidruro metálico, óxido, o cloruro es el método más empleado. Para los complejos metalicos de ftalocianinas que son inestables como los de plata, la reacción de doble descomposición, reacción (V) de la página anterior, es preferida. La purificación de los productos es efectuada por sublimación a 400°C en vacío. Sin embargo no todas las ftalocianinas subliman, la recristalización a partir de clorobenceno, quinolina, o cloronafaleno pueden ser empleadas. Ciertas ftalocianinas más solubles pueden ser purificadas en un equipo Soxhlet al ser extraídas con solventes de bajo punto de ebullición<sup>(14)</sup>.

### 1.2.1 ANHÍDRIDO FTÁLICO-UREA

El primer proceso industrial desarrollado para la obtención de ftalocianinas metálicas a gran escala, fue el del anhídrido ftálico-urea<sup>(21)</sup>. Las condiciones de este proceso [figura 16] involucran el calentamiento de una mezcla de anhídrido ftálico (4 moles), urea (16 moles), la sal adecuada del metal (1 mol), y una cantidad catalítica de molibdato de amonio en disolventes de alto punto de ebullición, como keroseno, nitrobenenceno, o triclorobenceno que se calientan lentamente hasta llegar a una temperatura final de 190°C a 200°C, la reacción es complicada e indudablemente pasa a través de más de una etapa intermedia; la formación del producto empieza a unos 180°C y se puede completar después de cuatro horas de reacción a 190°C-200°C.

El rendimiento varía del 85 a 98% y depende de las condiciones en que se efectúe la reacción. Esta puede adaptarse a muchas variantes, se pueden emplear anhídrido ftálico, ftalimida, ftalamida o sus productos de sustitución. La urea se puede reemplazar por ácido sulfámico, sulfato amónico, dicianodiamida o cianoguanidina.<sup>(22)</sup> La presencia de un catalizador adecuado es necesario para la propia marcha de la reacción entre los más usados están el ácido bórico, sales del ácido molibdico, pentóxido de arsénico y el cloruro ferrico anhídrido.<sup>(23)</sup> El uso de disolventes inertes en la reacción es ventajoso pero no necesario, la urea que se emplea frecuentemente en exceso puede actuar como un disolvente para la reacción.



Donde Pc representa el anión de ftalocianina ( $C_{12}H_8N_4$ )<sup>2-</sup> y M representa el ión metálico.

Figura 16

### 1.2.2 MÉTODO DEL FTALONITRILLO

En el proceso de ftalonitrilo<sup>[22]</sup> [figura 17], las ftalocianinas metálicas son fabricadas calentando ftalonitrilo con una cantidad apropiada de sal metálica, en la presencia de una base orgánica (piridina) como disolvente. Linstead y sus colaboradores<sup>[21]</sup> prepararon un considerable número de ftalocianinas metálicas calentando porciones considerables de varios metales con exceso de ftalonitrilo, el cual sirve a la vez como reactivo y como disolvente de reacción. En la manufactura industrial, el ftalonitrilo se mezcla íntimamente con el metal adecuado o sales metálicas en un disolvente inerte como nitrobenzeno, la mezcla en polvo fino se calienta hasta la temperatura inicial de la reacción. Tiene lugar una reacción exotérmica vigorosa y la ftalocianina metálica se forma directamente.<sup>[22]</sup>

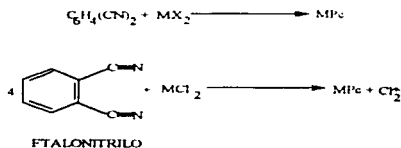


Figura. 17



La preparación del ftalonitrilo a partir del anhídrido ftálico es una reacción que no se lleva a cabo en un solo paso. Requiere de la formación de dos derivados intermedios la ftalimida y la ftalamida respectivamente. <sup>(21)</sup>[figura 18]

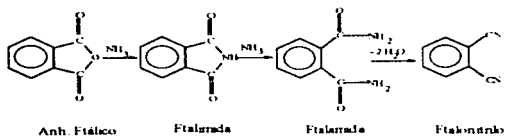


Figura 18

### 1.2.3 FTALOCIANINA EXENTA DE METAL

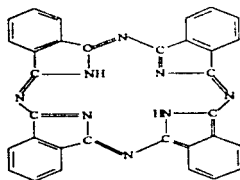


Figura 19

Generalmente, el más simple de los miembros de una serie de colorantes ó pigmentos es el que recibe la atención comercial preferente [figura 19]. Sin embargo, en el caso de las ftalocianinas, la ftalocianina misma, más conocida como ftalocianina no-metálica ó exenta de metal sólo se le ha concedido atención después de que el derivado de cobre fue obtenido, por lo que fue necesario idear varios métodos para preparar el pigmento sin metal.

Se han informado varias preparaciones de la ftalocianina exenta de metal <sup>(1)</sup> Estas son de dos tipos.

1. La preparación de pigmentos directamente de la ftalocianina bajo ciertas condiciones catalíticas, como son por calentamiento del ftalonitrilo con bases como piperidina y ciclohexilamina cuando el proceso opera en la presencia de un disolvente de bajo punto de ebullición como monoclórobenceno o una mezcla de xilenos, y como catalizador el molibdato de amonio dando buenos rendimientos de ftalocianina libre de metal (80%)

2. Preparación de varias ftalocianinas metálicas seguida de la supresión del metal. El proceso comercial que más se usa es el último conocido como método indirecto. Donde puede quitarse el metal fácilmente de muchas de las ftalocianinas metálicas, especialmente para la ftalocianina de magnesio, de plomo, de estaño y sodio. Generalmente el tratamiento con ácidos es el procedimiento más simple, aunque se sabe que las ftalocianinas metálicas alcalinas también se transforman en ftalocianinas libres de metal por la acción del metanol <sup>(14)</sup>

## 1.2.4 FTALOCIANINA DE COBALTO (II): SULFONACIÓN

Las ftalocianinas en disolución exhiben una gran estabilidad hacia el ácido sulfúrico concentrado. Virtualmente todos sus complejos metálicos son solubles en este ácido, pero algunas ftalocianinas como las de Cu y Ni precipitan sin cambio en su estructura, mientras que otras, como por ejemplo, las ftalocianinas de Ca y de Na, son desmetalizadas. En tanto que la ftalocianina libre de metal (PcH<sub>2</sub>), es por sí misma descompuesta lentamente por el ácido sulfúrico concentrado <sup>(1)</sup>

Las ftalocianinas que son generalmente solubles en ácido sulfúrico concentrado, también lo son en ácido clorosulfónico y ácido fosfórico, menos en ácido tricloroacético. La sulfonación puede ser controlada para dar un rango de derivados con el ácido sulfúrico, entrando principalmente en la posición 3-( $\alpha$ -). La ftalocianina de cobalto (II) es parcialmente sulfonada, de tal manera que contenga del 60 al 85% de ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada, esto se logra en condiciones suaves de reacción y empleando oleum al 10%. La ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada, puede también ser preparada por la reacción del ácido 4-sulfotálico, sulfato de cobalto, molibdato de amonio y urea seguido por la adición de anhídrido itálico a la mezcla anterior y calentando por 6 horas <sup>(22)</sup> La ftalocianina de cobalto (II) disulfonada, se prepara por sulfonación en una atmósfera inerte (Ácido sulfúrico concentrado por 8 horas a 120°C o con oleum al 26%, por 18 horas de 20 a 30°C, bajo una atmósfera de CO<sub>2</sub>) <sup>(24)</sup> La ftalocianina de cobalto tetrasulfonada (II) es preparada a partir de la sal de amonio y ácido 4-sulfotálico por el proceso de la urea <sup>(25,26)</sup>

## 1.3 APLICACIONES CATALÍTICAS

La oxidación de mercaptanos en las fracciones destiladas del petróleo han sido objeto de un gran número de patentes debido al gran interés de la industria petrolera. En el proceso de oxidación, los mercaptanos son oxidados a disulfuros en medio alcalino en la presencia de un catalizador. Esta técnica es conocida comúnmente como endulzamiento, el proceso combina la extracción química del ácido sulfhídrico y de algunos mercaptanos, con la conversión catalítica de los mercaptanos residuales a disulfuros. En estudios efectuados en catalizadores de óxido-reducción para el endulzamiento de hidrocarburos, relacionados con compuestos tipo quelatos como la bis-salicilaldehído de cobalto (II) y sus derivados, como los quelatos de histidina de cobalto (II), se demostró que las ftalocianinas con metales de transición eran los catalizadores más eficientes para el endulzamiento, más que cualquier otro tipo de quelato orgánico. Algunas ftalocianinas metálicas pueden incluir V, Cu, Fe, Ni, Mn, Mo y Cr, sin embargo la ftalocianina más empleada es la ftalocianina de cobalto. Las ftalocianinas de cobalto sulfonadas y otras ftalocianinas metálicas sulfonadas también son utilizadas como catalizadores en la oxidación de mercaptanos y otros compuestos que contienen azufre en el petróleo.<sup>[27]</sup>

Siendo los alquil y aril mercaptanos los compuestos azufrados más abundantemente distribuidos en el petróleo. Dichos derivados son los causantes del mal olor y son sumamente corrosivos. El proceso de oxidación de los mercaptanos, además de ser eficiente, debe ser un proceso catalítico económico para el tratamiento químico de las diversas fracciones del petróleo. Este proceso es usado para el tratamiento de las fases líquidas, como las de gas licuado de petróleo (LPG), líquidos del gas natural (NGL), naftas, gasolinas, kerosinas, combustible para jets, aceites diesel y aceites para automoviles. También puede ser utilizado para el endulzamiento de gas natural y gas de síntesis.<sup>[28]</sup>

### 1.3.1 CATALISIS

La ausencia de un catalizador en el medio alcalino de reacción, origina que la oxidación de los mercaptanos sea una reacción muy lenta, que puede durar varios días, en particular para aquellos mercaptanos de alto peso molecular, cuando la reacción emplea un catalizador este favorece la formación del tiolato (RS<sup>-</sup>), que es la especie reactiva.<sup>[29]</sup> El catalizador es la sustancia que se utiliza durante una reacción química, pero que se recupera al final sin que haya sufrido cambios químicos (aunque pueden presentarse cambios físicos)<sup>[31]</sup>.

La cantidad de este compuesto debe ser la misma al principio que al final de la reacción. Y solo se requiere una pequeña cantidad de catalizador para llevar a cabo la reacción (la proporción en que se adiciona el catalizador es del orden  $10^{-2}$  -  $10^{-4}$  molar). Ya que este regresa a su composición original, y es posible que vuelva a ser utilizado. De hecho permite que la reacción se produzca en una trayectoria de energía más baja que si dicho catalizador no se encontrara presente. Su función general es la de suministrar un mecanismo adicional, por medio del cual los reactivos puedan transformarse en productos. Este mecanismo alternativo debe tener una energía de activación menor que la del mecanismo en ausencia del catalizador, de manera que la reacción catalizada se lleva a cabo más rápidamente, sin que esto indique que a través del otro mecanismo no ocurra la reacción. Ambos mecanismos se presentan simultáneamente, siendo la velocidad de la reacción la suma de las velocidades de ambas reacciones.<sup>[11]</sup>

La catálisis es la clave de un proceso químico eficiente, se pueden distinguir 2 clases de reacciones catalíticas, dependiendo de si hay una interfase entre reactivos y catalizador. La catálisis homogénea, es aquella donde el catalizador está en la misma fase que la mezcla de reacción. Esto generalmente significa que la mezcla de reacción es líquida y el catalizador ha sido disuelto en ella. Al estar en disolución las moléculas catalíticas pueden interactuar más eficazmente que si estuvieran en otra fase. Esta situación les da una serie de propiedades que resultan de suma importancia, a saber:

Su actividad aumenta al no haber una interfase, cada molécula catalítica es capaz de interactuar con los reactivos de manera que se aprovecha mejor el catalizador. La selectividad aumenta: al estar en disolución los compuestos catalíticos pueden de acuerdo a su estructura y propiedades electrónicas, hacer una distinción entre moléculas de tal forma que las reacciones se vuelven altamente selectivas. Estas reacciones pueden ser<sup>[11]</sup>:

- 1) Quimioselectivas: puede seleccionar cierta estructura o posición para llevar a cabo la reacción
- 2) Regioselectivas: pueden determinar la estructura del producto, según el catalizador a partir de un mismo reactivo
- 3) Estereoselectivas: se puede favorecer la formación de un estereoisómero sobre otro.

Fácil estudio: el uso de técnicas analíticas (IR, HPLC y RMN) permiten tener un mayor conocimiento de los compuestos y sus estructuras presentes en disolución permitiendo profundizar en la comprensión del mecanismo.

En contraste, existe la catálisis heterogénea, donde el catalizador y la mezcla de reacción están en fases diferentes. En estos procesos las moléculas reaccionantes son absorbidas sobre la superficie del catalizador y la reacción se verifica sobre esta. La quimisorción o adsorción química se presenta en este tipo de catálisis, donde las moléculas se mantienen en la superficie por enlaces similares en fuerza a los de un enlace químico. Cuando se forman estos enlaces, las moléculas absorbidas sufren modificaciones electrónicas, de manera que algunos enlaces se debilitan y otros se fortalecen, cuestión que ayudará a realizar una reacción en particular.<sup>[11]</sup>

Generalmente en estas reacciones el catalizador suele estar en fase sólida, mientras que los reactivos están en fase líquida o gaseosa. Entre las ventajas que presenta este tipo de catálisis, tenemos que resulta bastante sencillo separar el catalizador de los productos y que los catalizadores resultan bastante estables a estas temperaturas.

Las principales características de ambos sistemas se resumen en la siguiente tabla 1 comparativa entre catálisis homogénea y heterogénea.<sup>[11]</sup>

	<b>Homogénea</b>	<b>Heterogénea</b>
Actividad	Excelente	Regular
Tiempo de uso	Horas-Días	Meses-años
Facilidad de separación	Difícil	Generalmente fácil
Estabilidad	Posible desactivación por descomposición	Estable en un intervalo amplio de temperatura
Facilidad de estudio	Fácil Métodos espectroscópicos comunes	Difícil de estudiar
Transferencia de masa y calor	Buena Agitación suave	Regular Restringida, agitación violenta
Temperatura de operación	Baja Temperatura ambiente a 200°C	Alta Temperaturas mayores a 200°C

Tabla 1

la selección de un catalizador depende del trabajo a realizar, del riesgo de que los productos o las impurezas de la mezcla de reacción lo envenenen y de las consideraciones económicas relativas a su costo y vida útil.<sup>[10]</sup>

### 1.3.2 EXTRACCIÓN

En el proceso de extracción [figura 20], El ácido sulfhídrico y los mercaptanos ligeros son removidos por una disolución de sosa cáustica, es deseable extraer la mayor cantidad de ácido sulfhídrico y mercaptanos tanto como sea posible, antes de la conversión catalítica de estos últimos a sus disulfuros <sup>[27]</sup>



Este proceso reduce el contenido total de azufre y es adecuado para el tratamiento de gases, LPG, y fracciones ligeras e intermedias de gasolinas. La presencia de mercaptanos en la gasolina es indeseable debido al olor, entre algunas otras cosas.

La reacción es reversible y con el incremento del peso molecular del hidrocarburo hay una aguda caída en la formación del tiolato correspondiente (RS<sup>-</sup>), es por eso que los mercaptanos ligeros y de cadena lineal son más fácilmente extraíbles que aquellos mercaptanos más pesados y de cadena ramificada.

En esta sección, la corriente del hidrocarburo a procesar se mezcla con la disolución de hidróxido de sodio para la remoción del ácido sulfhídrico y de los mercaptanos fácilmente extraíbles formando sulfuros y mercapturos de sodio respectivamente, los cuales son solubles en la disolución de sosa. La corriente total, hidrocarburo-disolución de sosa cáustica, pasa a un separador en donde por la parte superior sale el destilado libre del ácido sulfhídrico y mercaptanos ligeros, por la parte inferior la disolución de sosa cáustica con sulfuros y mercapturos de sodio que se recicla hasta agotarse, procediendo entonces a desecharla reponiendo un volumen equivalente para recuperar la alcalinidad de esta disolución <sup>[28]</sup>

La disminución en la temperatura de extracción favorece la remoción de los mercaptanos, así como un incremento en la concentración de la disolución de hidróxido de sodio, también mejora la extracción pero no en proporción al incremento de la concentración de iones hidróxido, ya que un rango de concentraciones que va más allá de 2 a 3N de hidróxido de sodio, disminuye la efectividad de la extracción. <sup>[32]</sup>

### UNIDAD DE EXTRACCIÓN DE H<sub>2</sub>S Y MERCAPTANOS

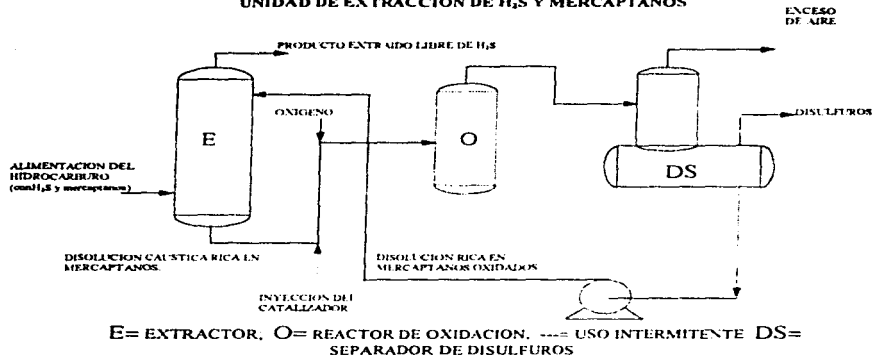
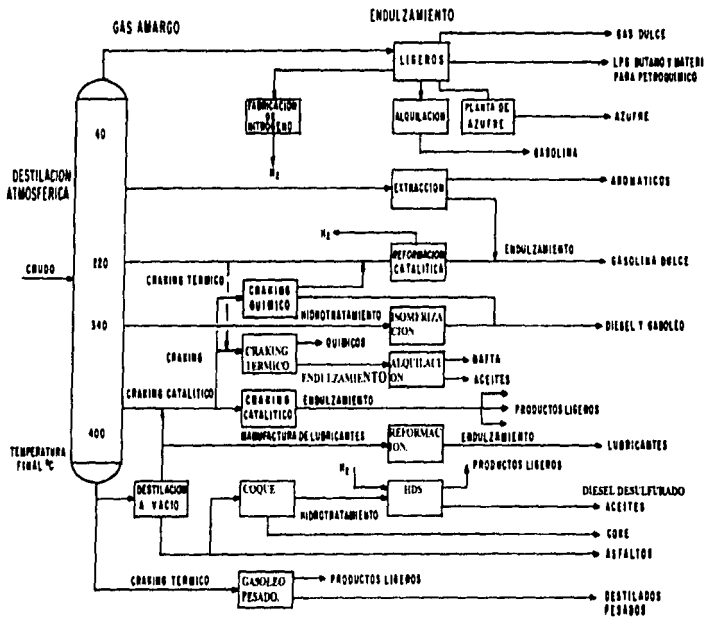


Figura 20

### 1.3.3 ENDULZAMIENTO LÍQUIDO-LÍQUIDO

El objetivo principal de este proceso en la refinería (Diagrama 1) es para el tratamiento de compuestos de azufre de productos petrolíferos domésticos e industriales, tales como gas licuado del petróleo (LPG), gasolina base de las gasolinas comerciales y otros combustibles como kerosinas y turbosinas.

En este proceso el hidrocarburo alimentado al reactor debe estar libre de H<sub>2</sub>S (figura 21), la corriente de oxígeno y la disolución cáustica que contiene el catalizador, florcianina de cobalto (II) tetrasulfonada, disperso en disolución son simultáneamente puestos en contacto en un mezclador, donde los mercaptanos son convertidos a disulfuros, los cuales son relativamente inocuos y menos corrosivos, permaneciendo disueltos en el producto.



## PROCESO DE REFINACION

DIAGRAMA I



No habiendo una reducción en el contenido total de azufre del producto final. La mezcla es enviada a un colector y después a un separador de fases, donde se recupera por la parte superior el destilado "dulce" y por la parte inferior la disolución de sosa cáustica que se regenera y recircula continuamente. Una pequeña cantidad de catalizador es adicionada periódicamente para mantener la actividad catalítica.<sup>[27]</sup> El proceso de endulzamiento líquido-líquido es aplicable a mercaptanos fácilmente oxidables y fracciones ligeras e intermedias de la destilación del petróleo, así como de gasolinas ligeras que han sido craqueadas térmicamente, como también de aquellas gasolinas craqueadas catalíticamente.<sup>[28]</sup>

#### UNIDAD DE ENDULZAMIENTO LIQUIDO-LIQUIDO

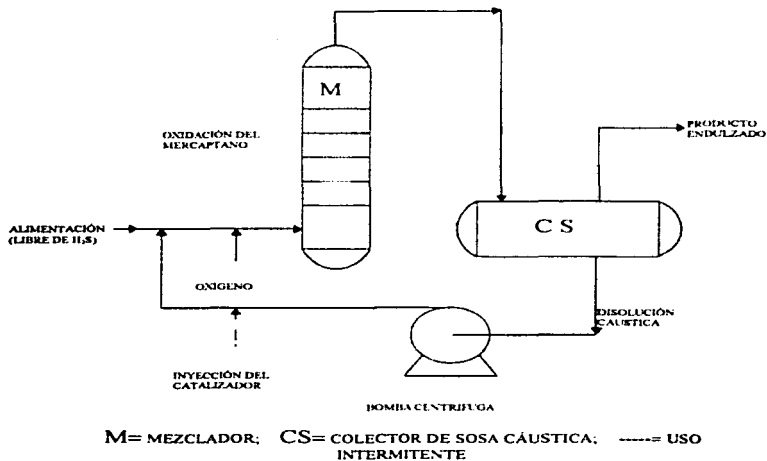


Figura 21

### 1.3.4 ENDULZAMIENTO DE LECHO FLUIDIZADO

La unidad de endulzamiento en el proceso de lecho fluidizado consiste de un reactor que contiene carbón activado impregnado [figura 22] con el catalizador, en este caso ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada para la oxidación de los mercaptanos y humedecido con disolución caustica

El hidrocarburo es alimentado al reactor junto con una corriente de oxígeno, y es aquí cuando el mercaptano es oxidado a disulfuro. La corriente tratada es enviada a un colector para la separación de la corriente "endulzada" y la disolución caustica

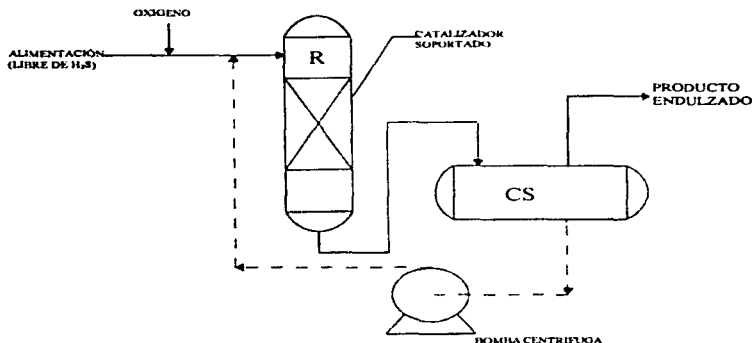
La disolución caustica separada es circulada intermitentemente para mantener el lecho del catalizador húmedo. Recientemente <sup>[27]</sup> se ha propuesto que para mejorar el proceso de endulzamiento, la disolución de sosa caustica es filtrada a través de un lecho de carbón vegetal para remover las impurezas, que disminuyan la superficie activa del catalizador. Esto mantiene la actividad del catalizador soportado en el lecho fijo por un mayor tiempo

El proceso de endulzamiento por medio de lecho fluidizado es usado para el tratamiento de corrientes de hidrocarburos que han sido craqueadas previamente, cuyo punto de ebullición va más allá de 140°C, como keroseno, combustible para aviones, aceite para automóviles. Los mercaptanos de alto peso molecular y muy ramificados son ligeramente solubles en disoluciones cáusticas y son difíciles de oxidar, por lo tanto el proceso de lecho fluidizado, el cual provee un mayor contacto y tiempo de residencia del hidrocarburo en el reactor, es el adecuado para la oxidación de esta clase de mercaptanos, que se encuentran en las fracciones pesadas de la destilación del petróleo <sup>[28]</sup>

Los procesos de endulzamiento de mercaptanos puede ser usados individualmente o en combinación con el proceso de extracción dependiendo de el tipo y contenido de mercaptanos, y de las especificaciones finales del producto <sup>[14]</sup>

A las disoluciones cáusticas finales, de cualquiera de los dos procesos anteriores, se les da un tratamiento posterior para remover mercaptanos y disulfuros residuales. Este consiste en la adición de N-(tiociclohexilo)-N-fenilbencenosulfonamida que se ha encontrado que es tan efectivo que puede llevar a cabo la remoción de niveles de trazas de mercaptanos mayor a 4000 ppm. Las fracciones endulzadas son separadas y enviadas a un colector, para su uso posterior <sup>[29]</sup>

### UNIDAD DE ENDULZAMIENTO LECHEO FLUIDIZADO



R= REACTOR; CS= COLECTOR DE SOSA CÁUSTICA, ----= USO INTERMITENTE.

Figura 22

La ftalocianina de cobalto monosulfonada es usada como el principal componente en el proceso de lecho-fluidizado. Sin embargo el uso de ftalocianina de cobalto (II) disulfonada, y en algunos casos una mezcla de ambas ftalocianinas mono y disulfonadas pueden ser empleadas como catalizadores en dicho proceso. En el proceso en fase heterogénea, es esencial mantener el catalizador en la forma de una mezcla sólida (lecho del catalizador) en el reactor. Dicha mezcla consiste de un absorbente adecuado el cual es impregnado con la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada como catalizador y usualmente con un agente químico llamado promotor. El rol del absorbente es el de proveer un soporte adecuado a las moléculas del catalizador de tal manera que estas se encuentren uniformemente dispersas y disponibles en toda la matriz de la mezcla para que se lleve a cabo la oxidación de los mercaptanos.<sup>[29]</sup>

El éxito industrial de este proceso se debe a los catalizadores empleados, consistentes en una mezcla de ftalocianina de cobalto (II), monosulfonada y disulfonada, poseen un tiempo de uso de aproximadamente 5 años. Las ftalocianinas de cobalto (II) y vanadio son los catalizadores preferidos debido a su gran actividad catalítica y estabilidad química, y a que no son solubles en las fracciones de petróleo destilado.<sup>122)</sup>

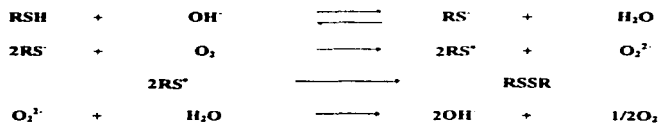
La impregnación del catalizador sobre el soporte es hecha *in situ* usando metanol o amoniaco como disolvente. Generalmente se usa un exceso de catalizador (agente oxidante), para que la oxidación se complete totalmente, la presión tiene que ser lo suficientemente alta para asegurar que todo el oxígeno usado se disuelva en el hidrocarburo.<sup>123)</sup> En algunas unidades no es necesario mantener la disolución de sosa cáustica circulando sobre el catalizador todo el tiempo. Aun cuando las ftalocianinas son muy activas como catalizadores para efectuar la reacción de oxidación y el catalizador posee una extensa vida, el tratamiento con agua limpia, o el uso de agua caliente, pueden ser empleados para restaurar la actividad del catalizador, que fue perdida debido a la acumulación del material adsorbido, por lo que el soporte tiene que ser impregnado con ftalocianina adicional como catalizador (reimpregnado), cuando el lavado con agua no es lo suficientemente efectivo para restaurar la actividad catalítica.<sup>124)</sup>

#### 1.4 EQUILIBRIOS DE LA ACCIÓN CATALÍTICA

Los primeros equilibrios propuestos para la oxidación de mercaptanos en medio alcalino en la presencia de complejos metálicos de transición fueron publicados por Wallace et al.<sup>125)</sup> El cual sugirió el siguiente esquema de reacciones



El esquema involucra la activación de oxígeno molecular por el catalizador metálico seguido por la reacción del catalizador con el sustrato para producir el radical  $RS^{\bullet}$ . En la presencia de una base pero sin la presencia de un catalizador la oxidación de los mercaptanos a disulfuros probablemente sigue el mecanismo<sup>140</sup>:

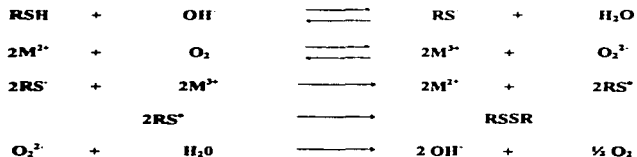


La reacción completa es :



Este mecanismo indica que el tiolato  $RS^-$  es la especie reactiva la cual reacciona con el oxígeno para generar el radical libre  $RS^{\bullet}$  el cual se dimeriza para producir disulfuros

En los sistemas convencionales que usan un compuesto que contenga un metal de transición como catalizador, el mecanismo sugerido es :



En ambos mecanismos para las reacciones no catalíticas y catalíticas muestran que la velocidad de oxidación depende sobre todo de la cantidad y reactividad del tiolato. Por lo que los factores que promueven la formación de  $RS^{\cdot}$  contribuyen a mejorar la velocidad de la reacción.

La oxidación de mercaptanos catalizada en la presencia de un catalizador de óxido-reducción ocurre por un mecanismo de radicales aniónicos, después de que la ionización inicial del mercaptano ha ocurrido el oxígeno puede reaccionar con el catión por una reacción de transferencia de un electrón, para producir el ion peróxido, y los siguientes y superiores estados de oxidación de el catión, mientras que la regeneración de el catalizador ocurre por una transferencia de electrones entre el tiolato y el catión oxidado. El radical resultante que está dimerizado reacciona entre sí y el ion peróxido es destruido por su reacción con agua.

La estequiometría completa de la reacción requiere de 0.25 mol de oxígeno por mol de mercaptano convertido a disulfuro.

El complejo está presente en cantidades catalíticas, la proporción de oxígeno consumido varía con la proporción de  $RSH$ -catalizador empleado, y la misma estequiometría es observada en la ausencia de un catalizador. Por lo que es razonable suponer que la velocidad de estas 2 reacciones depende de la naturaleza del ligante inorgánico y del catión específico empleado.<sup>(15)</sup>

Recientemente<sup>(27)</sup> se ha sugerido que la oxidación de los mercaptanos catalizada por una ftalocianina metálica, el tiolato se coordina y que por un intercambio de ligantes, la oxidación directa a disulfuro ocurre vía la formación de un complejo<sup>(27)</sup>. Los autores sugieren que el catalizador en forma de dímero participa en la reacción de oxidación que involucra dos pasos principales. El primer paso:

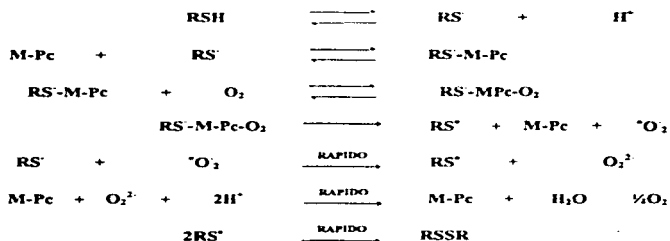


mientras que el segundo paso determinante, determinante de la reacción involucra la transferencia electrónica de el tiolato a el  $Co(II)$ ,



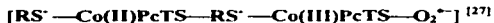
El producto del mecanismo de los dos pasos anteriores es una mezcla del dímero de la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada, cobalto (I) y el radical ( $RS^{\cdot}$ ), este último se dimeriza posteriormente para formar disulfuro.

Algunos autores<sup>179</sup> que han estudiado el mecanismo de oxidación de los mercaptanos en la presencia de CoPcTS (ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada), sintetizada por el procedimiento descrito por Boyce et al<sup>179</sup>, que emplea sal de amonio y sal trisódica del ácido 4-sulfotálico el cual difiere del proceso industrial de la obtención de los derivados de la ftalocianina de cobalto, por sulfonación directa. Proponen un esquema esencialmente similar a la reducción del catalizador CoPcTs que involucra varias reacciones principales:

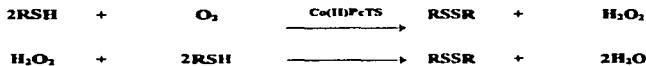


La reacción inicia con en el enlace del catalizador dimerico con oxígeno molecular, seguido por la complejación del sustrato por el dimero oxigenado, y los subsecuentes pasos de transferencia de electrones. La transferencia de electrones de el centro metálico del Co (II) cuando se enlaza al oxígeno, es el paso determinante en la velocidad de reacción.

El enlace del oxígeno molecular procede del tiolato, el cual estabiliza al enlace del Co (II)-con el enlace de oxígeno. Datos de ESR y susceptibilidad magnética sugieren la formación de un superóxido de cobalto, durante el curso de la oxidación catalítica. Esta evidencia indicaba la formación del complejo:



Como la principal especie reactiva en el ciclo catalítico. La formación del radical  $\text{RS}^{\cdot}$  fue demostrada por la formación de otros intermediarios, como el peróxido de hidrógeno, su presencia fue confirmada por estudios de fluorescencia<sup>177</sup>. Esta estequiometría completa de la oxidación de los mercaptanos fue sugerida como sigue:



Debido a todo esto la oxidación de mercaptanos catalizada por ftalocianina de cobalto tetrasulfonada procede via la formación de un complejo terciario en el cual  $\text{RS}^-$  y el oxígeno molecular se coordinan reversiblemente con el metal central por encima de los anillos aromáticos de la ftalocianina metálica para formar el enlace disulfuro

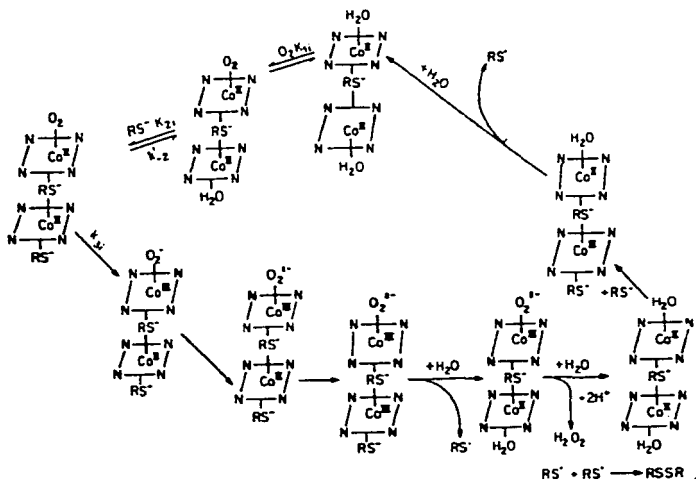


DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL MECANISMO PROPUESTO PARA LA OXIDACION DE MERCAPTANOS CATALIZADOS POR CoPcTS<sup>(11)</sup>



## **2.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

En este capítulo se describen las técnicas experimentales mediante las cuales se llevaron a cabo las diversas reacciones, así como la instrumentación para el análisis y caracterización de estos compuestos

### **2.1.1 REACTIVOS E INSTRUMENTACIÓN**

Los reactivos y disolventes utilizados en la parte experimental fueron grado analítico y usados tal y como fueron recibidos. Los equipos que se usaron para la caracterización de la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada y la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada, fueron los siguientes

1. Los difractogramas fueron obtenidos en un equipo de difracción doble de rayos-X para polvos marca Siemens-D-500, del Instituto de Investigaciones de Materiales de la U.N.A.M.

2. Los espectros de masas en un espectrómetro Jeol-JMS-SX102A, del Instituto de Química de la U.N.A.M.

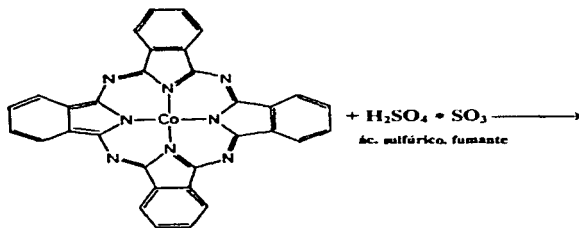
3. Los espectros de RMN fueron se obtuvieron en un equipo Varian Unity de 500 MHz, del Instituto de Química de la U.N.A.M.

4. La flamometría y el microanálisis elemental fueron realizados por el servicio de análisis de la Universidad de Sheffield, Reino Unido

## **2.2 TÉCNICA EXPERIMENTAL**

La síntesis de las ftalocianinas de cobalto (II) sulfonadas fue llevada a cabo usando la patente en trámite del Instituto Mexicano del Petróleo, del "Procedimiento para la preparación de catalizadores sulfonados para el endulzamiento de destilados ligeros e intermedios" expediente IMP-OM-1, 955159 e IMP-OM-4, 962305, debido a que este procedimiento de síntesis permite el control en el grado de sulfonación de la ftalocianina de cobalto (II), por medio de las condiciones de reacción, de tal manera que se puede obtener desde una ftalocianina de cobalto (II) parcialmente sulfonada, como la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada, hasta la obtención de ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada, como se describe a continuación.

La sulfonación de la ftalocianina de cobalto (II) [figura 23] se efectúa de acuerdo a la reacción:



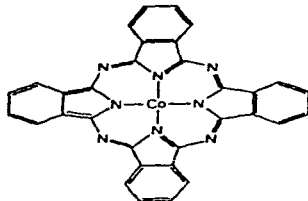
ftalocianina de cobalto (II)

Figura 23

## 2.2.1 SÍNTESIS DE FTALOCIANINA DE COBALTO (II)

En un matraz de tres bocas, provisto de un agitador mecánico, un embudo de adición y un termómetro, se le añade urea (Merck) para síntesis (96.09g, 16 mmol) y ácido bórico como catalizador (0.5g), la mezcla se introduce en un baño de aceite caliente a una temperatura de 180°C. Una segunda mezcla finamente pulverizada de anhídrido ftálico (Merck) para síntesis (59.24g, 4 mmol) con cloruro de cobalto (II) (Merck) (12.9g, 1 mmol) se añade a la mezcla caliente y se eleva la temperatura hasta 200°C por 16 horas que es el tiempo requerido para efectuar la síntesis.

El compuesto obtenido, se pulveriza finamente y se lava con hidróxido de sodio (1N), agua, ácido clorhídrico (10%) y se vuelve a lavar con agua nuevamente, para eliminar las impurezas en la ftalocianina de cobalto (II). El compuesto se seca a una temperatura de 110°C por 8 horas, se pulveriza y se prepara para sulfonación. De este producto se obtuvieron 45.71g (0.8 mmol) que equivale al 80% de rendimiento (se reporta <sup>[23]</sup> 85 a 98%). [figura 24]



FTALOCIANINA DE COBALTO (II)

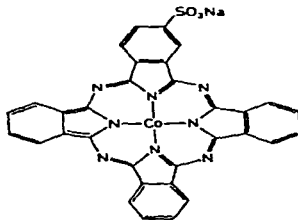
Figura 2-4

### 2.2.2 FTALOCIANINA DE COBALTO (II) MONOSULFONADA

El proceso de síntesis es el siguiente. En un matraz de tres bocas, provisto de un agitador magnético, un embudo de adición y un termómetro, se introduce ftalocianina de cobalto (II) (11.42 g, 0.2 mmol) y cloruro de mercurio  $HgCl_2$  (0.1g) como catalizador, el ácido sulfúrico fumante se adiciona lentamente por al menos 1 hora (12 ml de Oleum al 10%) manteniendo una temperatura de  $10^{\circ}C$  con agitación constante. En el matraz debe circular una corriente de gas nitrógeno, esto con la finalidad de eliminar los gases tóxicos que se desprenden de la reacción.

Al término de la hora, se eleva la temperatura a  $80^{\circ}C$  por al menos 6 horas, que es el tiempo necesario para que se efectúe la reacción, hasta que dos gotas de la mezcla se disuelven en una disolución de bicarbonato de sodio 1N caliente, la mezcla de reacción se enfría lentamente y con agitación constante se le agrega agua. Esta disolución se enfría a temperatura ambiente, y es parcialmente neutralizada agregando cuidadosamente pequeñas proporciones de la disolución de bicarbonato de sodio 1N, finalmente se le adiciona cloruro de sodio y se calienta nuevamente hasta que la sal se disuelve. La disolución se filtra en caliente a través de un embudo Buchner (previamente calentado en una estufa), el filtrado caliente se transfiere a un vaso deprecipitado y se enfría rápidamente (en un baño con agua-hielo) con agitación.

Se filtra la disolución y el sólido retenido en el papel filtro del embudo Buchner es el compuesto deseado, el cual se lava con una disolución saturada y filtrada de cloruro de sodio. El compuesto se pulveriza y seca a una temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$  por 8 horas, se enfría y se procede a su purificación. De este producto se obtuvieron 9.23 g (0.13 mmol) que equivalen a un rendimiento del 65% (se reporta un rendimiento <sup>1221</sup> del 60 al 85%) [Figura 25]



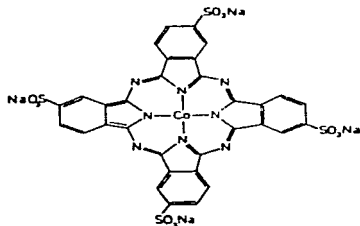
FTALOCIANINA DE COBALTO (II) MONOSULFONADA

Figura.25

### 2.2.3 FTALOCIANINA DE COBALTO (II) TETRASULFONADA

El procedimiento de síntesis es esencialmente similar al anterior. En un matraz de tres bocas, provisto de un agitador magnético, un embudo de adición y un termómetro se introduce ftalocianina metálica (11.42 g, 0.2 mmol) y cloruro de mercurio  $\text{HgCl}_2$  (0.1g) como catalizador, el ácido sulfúrico fumante se adiciona lentamente por 1 hora (25 ml de Oleum al 33%) a una temperatura de  $10^{\circ}\text{C}$  con agitación constante. En el matraz debe circular una corriente de gas nitrógeno, esto con la finalidad de eliminar los gases tóxicos que desprende la reacción. Al término de la hora, se eleva la temperatura a  $110^{\circ}\text{C}$  por al menos 18 horas, hasta que dos gotas de la mezcla se disuelven en una disolución de bicarbonato de sodio 1N caliente, la mezcla de reacción se enfría lentamente y con agitación se le agrega agua.

Esta disolución se enfría a temperatura ambiente, y es parcialmente neutralizada agregando cuidadosamente pequeñas proporciones de la disolución de bicarbonato de sodio 1N, finalmente se adiciona cloruro de sodio y se calienta nuevamente hasta que la sal se disuelve. La disolución se filtra en caliente a través de un embudo Buchner (previamente calentado en una estufa), el filtrado caliente se transfiere a un vaso deprecitado y se enfría rápidamente (en un baño con agua-hielo) con agitación. Se filtra la disolución y el sólido retenido en el papel filtro del embudo Buchner es el compuesto deseado, el cual se lava con una disolución saturada y filtrada de cloruro de sodio. El compuesto se pulveriza y seca a una temperatura de 110° C por 8 horas, se enfría y se procede a su purificación. De este producto se obtuvieron 11.18g (0.12 mmol) que equivale a un rendimiento del 60% ( se reporta <sup>[22]</sup> un rendimiento del 80 al 95%) [figura 26]



FTALOCIANINA DE COBALTO (II) TETRASULFONADA

Figura 26

### 2.3 PURIFICACIÓN DE FTALOCIANINA DE COBALTO (II) SULFONADA

El método seleccionado para la purificación de la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada y el de la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada fue el de la técnica de cromatografía en columna, debido a que la técnica de columna ha demostrado ser el más útil y amplio método usado para la rutina de purificación de una gran variedad de compuestos orgánicos. La cromatografía en columna además permite separar mezclas de compuestos aprovechando, la polaridad inherente de las especies que la componen.

La selección de los disolventes para cromatografía, se hizo solo de acuerdo al criterio de pruebas de solubilidad de las ftalocianinas, lo que permitió escoger el disolvente más adecuado, para la obtención de compuestos puros

El propósito de esta prueba era garantizar que junto con la adecuada elección del disolvente, y la polaridad correcta del adsorbente empleado en la columna cromatografica se lograse una buena separación del producto. Las pruebas de solubilidad [tablas 2 y 3] se hicieron empleando disolventes grado analítico (Merck), y se utilizaron tal como fueron recibidos. Obteniéndose los siguientes resultados:

#### FTALOCIANINA DE COBALTO (II) MONOSULFONADA

DISOLVENTE	TOTALMENTE SOLUBLE		PARCIALMENTE SOLUBLE		TOTALMENTE INSOLUBLE	
	frio	caliente	frio	caliente	frio	caliente
ACETONA	NO	NO	NO	NO	SI	SI
ACETATO DE ETILO	NO	NO	NO	NO	SI	SI
HEXANO	NO	NO	NO	NO	SI	SI
CLOROFORMO	NO	NO	NO	NO	SI	SI
ETANOL	NO	NO	SI	SI	NO	NO
METANOL	SI	SI	—	—	—	—
AGUA	NO	NO	NO	NO	SI	SI

Tabla.2

### FTALOCIANINA DE COBALTO (II) TETRASULFONADA

DISOLVENTE	TOTALMENTE SOLUBLE		PARCIALMENTE SOLUBLE		INSOLUBLE	
	frio	caliente	frio	caliente	frio	caliente
ACETONA	NO	NO	NO	NO	SI	SI
ACETATO DE ETILO	NO	NO	NO	NO	SI	SI
HEXANO	NO	NO	NO	NO	SI	SI
CLOROFORMO	NO	NO	NO	NO	SI	SI
ETANOL	NO	NO	SI	SI	NO	NO
METANOL	NO	NO	NO	NO	SI	SI
AGUA	SI	SI	-----	-----	-----	-----

Tabla.3

### 2.3.1 CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA HÚMEDA

La cromatografía en columna húmeda fue empleada para la purificación de la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada. La columna es preparada suspendiendo en alcohol metílico, la suficiente cantidad de silica gel S-60 (200g) con un tamaño de malla de 35-70, grado ASTM, y agregándolo a una columna de vidrio de 2 centímetros de diámetro por 2 metros de largo. El alcohol metílico que se utiliza como disolvente es drenado de la columna, evitando que la columna quede seca [figura 27]. En la parte superior de la columna se coloca una capa de zelita, otra del compuesto, y por último otra capa de zelita. La elución se inicia con etanol al 100 % en volumen, donde por polaridad y solubilidad se deberán eluir las impurezas más polares que contaminan a la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada, debidas a los derivados tri y tetrasulfonados.

Posteriormente se va disminuyendo la proporción de alcohol etílico, con la siguiente relación en volumen (volumen/volumen) (tabla 4)

alcohol etílico	alcohol metílico
10	1
9	1
8	1

Tabla 4

Con este volumen se extraen las últimas impurezas de ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada.

alcohol etílico	alcohol metílico
4	1
3	1
2	1
1	1

Tabla 5

Hasta llegar a un 100% de metanol [tabla 5], que es el disolvente menos polar y es el que sirve para la extracción de la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada.

### 2.3.2 CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA SECA

El procedimiento consiste en agregar sílica gel S-60 malla 35-70 (250 gramos) dentro de la columna de vidrio que posee las mismas características de la columna antes descrita, y debido a que no se emplea ningún disolvente, se puede empaquetar una mayor cantidad de sílica gel, para asegurar un adecuado empaque de la columna esta es conectada a la toma de vacío por 3 horas, se coloca en la parte superior de la columna una capa de zeolita, una del compuesto y otra capa de zeolita. El compuesto dentro de la columna es eluido con agua desionizada 100% (v/v). Para esta purificación solo se colectaron las primeras fracciones, debido a que las pruebas de solubilidad mostraron que la ftalocianina tetrasulfonada era muy soluble en agua, mientras que la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada, la bi y la trisulfonada eran poco solubles.



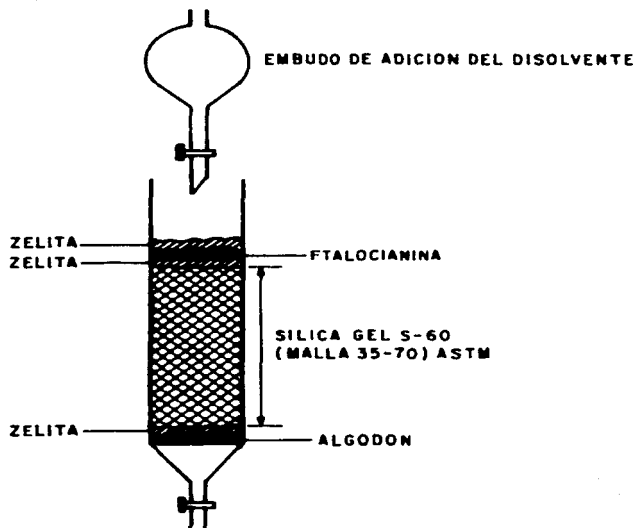


Figura 27

## 2.4 EVALUACIÓN DEL CATALIZADOR

La evaluación de los catalizadores, se efectúa llevando a cabo la operación de endulzamiento en el laboratorio. Este procedimiento es usado por que permite a los técnicos en la refinería conocer de manera simple y rápida, la cantidad de azufre presente como mercaptanos o de sulfuro de hidrógeno, que aún se encuentran presentes en las fracciones del petróleo que han sido endulzadas con ftalocianinas de cobalto (II) sulfonadas como catalizadores, y posteriormente llevar a cabo los análisis de los correspondientes productos en la sección analítica del laboratorio. El proceso de endulzado se inicia agregando en un matraz de tres bocas, 100 ml de hidróxido de sodio al 10% en peso, y el catalizador, que para esta evaluación en particular, fue con la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada y con ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada sin purificar, comparando con respecto a la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada y ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada purificadas por cromatografía en columna.

Las ftalocianinas de cobalto (II) sulfonadas son puestas en contacto con la nafta que será endulzada y que contiene cantidades conocidas de n-Butil Mercaptano, evaluando cada catalizador de manera individual. El sistema de reacción [figura 28] debiera estar provisto con un agitador mecánico, termómetro y un tubo burbujeador para un óptimo dispersado de aire. Posteriormente el matraz se sumerge en un baño María para controlar la temperatura de operación a 40°C. Se inicia la agitación y la adición de aire, manteniendo estas durante el tiempo requerido. Se separan las dos fases y se lava con agua la parte orgánica endulzada, hasta pH neutro y se analiza en cuanto a contenido de mercaptanos, mercapturo de sodio, prueba doctor y corrosión al cobre, estas últimas se describen mas adelante.

CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL PROCESO DE ENDULZAMIENTO	
TEMPERATURA	40°C
RELACIÓN NaOH / HIDROCARBURO	1 / 2
CONCENTRACIÓN NaOH	10 % EN PESO
TIEMPO DE CONTACTO	AL MENOS 5 MINUTOS
CONCENTRACIÓN DEL CATALIZADOR	200 ppm ( respecto al peso de NaOH )

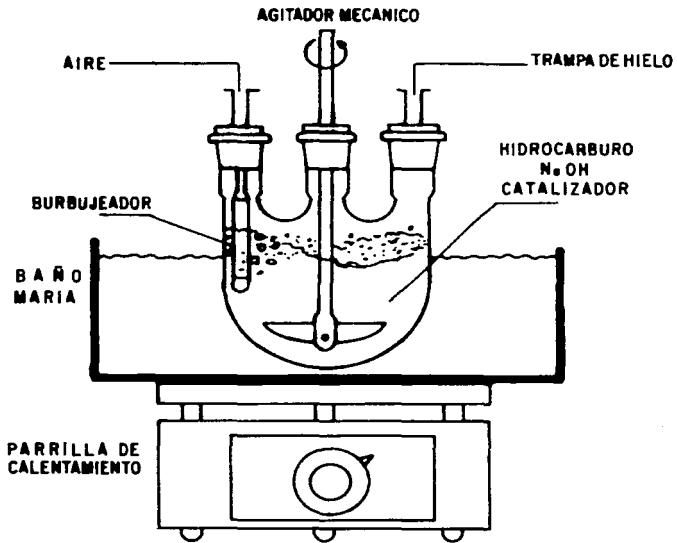


Figura.28

### 3.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se discuten los resultados experimentales y se hace un análisis y discusión de los espectros de los compuestos puros.

#### 3.1.1 OBTENCIÓN DE FTALOCIANINAS DE COBALTO (II) SULFONADAS

Típicamente los métodos preparativos utilizados en el Instituto Mexicano del Petróleo, conducen a mezclas de ftalocianinas de cobalto (II) en diversos grados de sulfonación, los compuestos obtenidos son sólidos de color azul marino con tonalidad negra para la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada y para la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada respectivamente, que no permite identificar a los compuestos visualmente. Sin embargo para los estudios de caracterización y evaluación del catalizador se requería que el compuesto a ser analizado estuviera aislado adecuadamente, para ello se desarrolló un método analítico que se basara en las propiedades fisicoquímicas del compuesto. En la revisión bibliográfica no se encontró ningún método específico de separación y purificación de las ftalocianinas de cobalto (II) sulfonadas, obtenidas por este método. Por lo que necesario el empleo de columnas cromatográficas para la purificación de las respectivas ftalocianinas y se pudieran obtener compuestos lo suficientemente puros para ser analizados.

Tradicionalmente se han usado las pruebas de solubilidad<sup>(1)</sup> para establecer el grado de sulfonación deseado, asumiendo la hipótesis de que la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada es ligeramente soluble en soluciones alcalinas, mientras que la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada debería ser muy soluble en soluciones alcalinas. Sin embargo dichas pruebas no garantizaban que las estructuras de los compuestos sintetizados correspondiesen a compuestos puros de los mismos, y debido a la escasa información de la verdadera naturaleza de los catalizadores se decidió purificarlos, y caracterizarlos con técnicas analíticas más precisas como se refiere a continuación.

#### 3.1.2 RESULTADOS DE LA PURIFICACIÓN DE FTALOCIANINA DE COBALTO (II) SULFONADA

De las anteriores pruebas de solubilidad [tablas 2 y 3], se seleccionó al metanol como el disolvente más conveniente para eluir a la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada en la columna cromatográfica. Debido a que fue el disolvente en que presentó mejor solubilidad, por eso solo basta lavar la columna con metanol como eluyente.

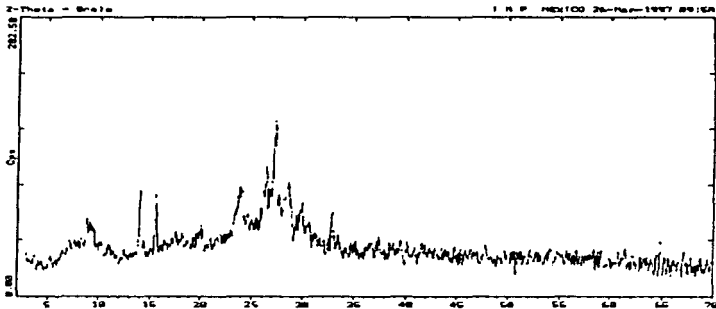
La flalocianina de cobalto (II) monosulfonada tiene poca afinidad por la fase estacionaria y mayor afinidad por la fase móvil por lo tanto se movería con mayor rapidez a lo largo de la columna, recuperando en las primeras fracciones al compuesto puro. Las impurezas que presentan mayor afinidad por la fase estacionaria se moverían con mayor lentitud tanto por polaridad como por solubilidad adsorbiéndose en la columna, esto permitiría la separación de las impurezas que generalmente son flalocianinas de cobalto (II) bi y trisulfonadas, las cuales no son solubles en metanol. Se empleó etanol solo para eliminar flalocianinas parcialmente solubles, debidas a flalocianinas de cobalto (II) bi y trisulfonadas, que pudiesen presentar un comportamiento intermedio de solubilidad y ser parcialmente solubles en metanol. Finalmente se encontró que la flalocianina de cobalto (II) monosulfonada purificada por este método era un compuesto sólido de color azul-cielo, muy distinto en tonalidad al del compuesto inicial.

Para la flalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada el disolvente más adecuado fue el agua desionizada, y siguiendo una estrategia similar, se decidió llevar a cabo la purificación de la flalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada con agua desionizada, las primeras fracciones solo corresponderían a flalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada pura, que es un compuesto sólido de color azul marino sin tonos negros. Las flalocianinas de cobalto (II) sulfonadas obtenidas por este método son lo suficientemente puras para realizar su análisis y caracterización.

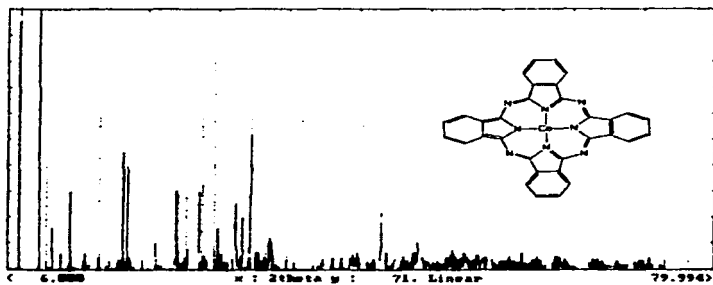
Se utilizó la sílica gel como fase estacionaria, por que además de ser útil para el trabajo en gran escala resulta ser el adsorbente más adecuado para poder retener las impurezas de estos compuestos.

### 3.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

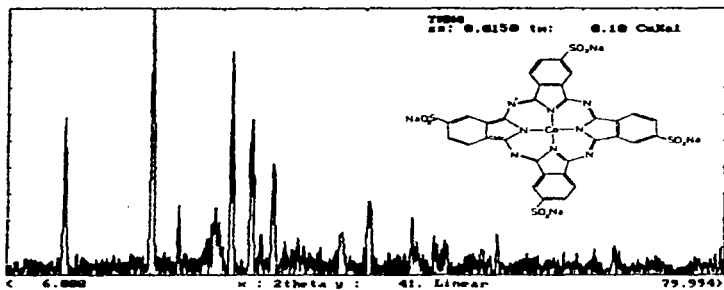
En el Instituto Mexicano del Petróleo, lugar donde se han desarrollado los catalizadores sulfonados para el endulzamiento de destilados ligeros e intermedios, donde el ingrediente activo es la flalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada y la flalocianina de cobalto (II) monosulfonada, no se disponían de los patrones de difracción de rayos-X de los anteriores catalizadores, como compuestos puros, por lo que después de haber purificado las flalocianinas de cobalto (II) sulfonada, se determinó el difractograma de estos dos compuestos. El interés del Instituto Mexicano del Petróleo por estos patrones de difracción se debe a que la difracción de rayos-X, es un método físico de análisis químico sumamente exacto y confiable para la identificación de compuestos puros o de mezclas cristalinas. Comparado con el análisis químico ordinario, el método de difracción tiene la ventaja de ser muy rápido y de requerir de muy poca muestra, además de ser un método no destructivo. Una substancia, analizada por el método de difracción, si es un compuesto cristalino, produce un difractograma característico.



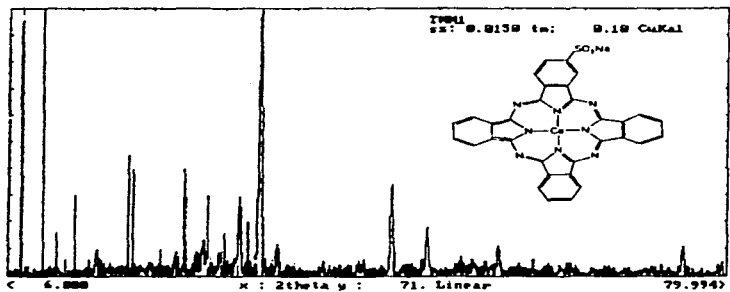
*Espectro 1. Difractograma de la mezcla de la ftalocianina de cobalto (II) sulfonada*



*Espectro 2. Difractograma de la ftalocianina de cobalto (II)*



*Espectro 3. Difractograma de la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada*



*Espectro 4. Difractograma de la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada*

## ÁNGULOS 2θ CARACTERÍSTICOS DE LOS CATALIZADORES PURIFICADOS

Isiocianina de cobalto monosulfonada	Isiocianina de cobalto tetrasulfonada
7 3453°	7 3453°
14 9689°	11 8298°
23 0410°	20 7987°
25 2832°	23 4894°
26 1801°	23 9379°
27 5255°	27 5255°
29 7677°	29 3193°
32 0100°	31 5615°
33 8038°	33 8038°
38 7367°	34 7006°
45 4634°	36 9429°
49 4994°	40 9789°
52 6386°	43 6696°
53 9839°	48 1541°
55 3293°	50 3963°
56 5746°	51 7417°
60 2622°	55 3293°
75 9579°	56 6746°
	59 8138°
	63 8498°
	65 1951°
	66 9889°
	69 2312°

Tabla 6



De los difractogramas obtenidos para la ftalocianinas de cobalto (II) monosulfonada y la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada respectivamente, se obtuvieron sus ángulos 2 $\theta$  característicos, esto es importante, por que permitirá un análisis rápido y seguro de cada compuesto [tabla 6]

Del difractograma que se obtuvo de la mezcla de ftalocianina de cobalto (II) sulfonada, se puede afirmar que por la presencia de impurezas, no resulta posible asignar posiciones angulares a los picos característicos de un componente en particular dentro de la mezcla, debido a que se produce el enmascaramiento de picos importantes, por traslapamientos y absorciones ocasionados por impurezas. En esta clase de mezclas, típica de estos catalizadores sulfonados, desaparecen todos o cuando menos la mayor parte de los picos más importantes correspondientes a cada componente individual, no importa que las intensidades de los picos en cada uno de ellos sea muy grande. Por todo esto, las mezclas de ftalocianinas de cobalto (II) sulfonadas, no pueden ser adecuadamente caracterizadas por la técnica de difracción de rayos-X.

De los difractogramas de la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada y la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada puras se deduce que los catalizadores si pueden ser adecuadamente caracterizados por difracción de polvos de rayos-X, debido a que cada compuesto produce su difractograma con sus picos y ángulos característicos, que es particular para cada uno de ellos, esto se debe a un patrón de arreglo de los átomos diferente en cada compuesto, lo que se refleja en un conjunto de centros de dispersión distinto y en un arreglo periódico diferente para cada compuesto puro lo que nos genera picos con distintas intensidades, que garantizan una adecuada caracterización.

El difractograma de la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada, muestra al menos seis picos característicos para este compuesto, que corresponden a sus ángulos 2 $\theta$  en 20 7987°, 31 5615°, 36 9429°, 40 9789°, 43 6696° y 51 7417°, cuyos picos no están en los difractogramas de la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada ni en el de la ftalocianina de cobalto (II) sin sulfonar.

La ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada, presenta una semejanza mayor en cuanto a la cantidad de picos con la ftalocianina de cobalto (II) sin sulfonar, sin embargo tiene cuatro picos característicos en sus ángulos 2 $\theta$  correspondiente a 38 7367°, 52 6386°, 53 9839° y 55 3293°, que no están en la ftalocianina de cobalto (II), lo que permite caracterizarla adecuadamente por esta técnica.

El difractograma de la ftalocianina de cobalto (II) sin sulfonar fue obtenido y comparado con el del banco de datos del equipo de difracción de rayos-X, el cual cuenta con un archivo de más de 16,500 fichas de compuestos puros.

### 3.1.4 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

De los espectros de masas obtenidos para la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada y de ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada, es evidente que la fragmentación de estos compuestos, que en su estructura química son muy complejos, produjeran un gran número de iones con diferentes masas, resultando espectros de gran complejidad. Para la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada y la ftalocianina de cobalto (II) el ion molecular se encontró y asignó al pico cuya masa nos diera el peso molecular en congruencia con el propuesto teóricamente para las ftalocianinas de cobalto (II). Esto fue debido a que se identificaron algunos picos que iban más allá del peso molecular esperado, debidos quizá a pequeñas impurezas de mayor peso molecular, lo que pudo producir estos picos más intensos que los esperados para el pico del ion progenitor de estos compuestos.

De los respectivos espectros de masas para la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada y de la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada se pueden mencionar los siguientes puntos:

El peso encontrado por medio de espectrometría de masas asignado al ion molecular para la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada, congruente con la estructura planteada corresponderían a la siguiente fórmula molecular  $C_{24}H_{12}N_4O_{12}Na_4Co$  que es el peso molecular más cercano a un ion  $M^+$   $m/z = 972$  unidades de masa atómica, que corresponde al peso molecular teórico esperado para una ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada pura, en la que no hubiesen moléculas de agua.

Para la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada el ion molecular encontrado, que es congruente con la estructura de este compuesto, correspondería al de un ion  $M^+ + 1$   $m/z = 674$  unidades de masa atómica, cuya fórmula molecular  $C_{23}H_{13}N_4O_5SNaCo$  correspondería al peso molecular esperado para la estructura de un compuesto puro y sin moléculas de agua. Los otros rompimientos de los espectros de masas, son los que corresponden a pérdidas de grupos funcionales, desmetalización de la molécula y rompimientos de porfirinas y metaloporfirinas que son los compuestos predecesores de las ftalocianinas.

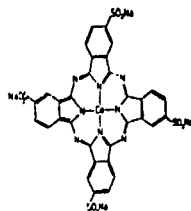
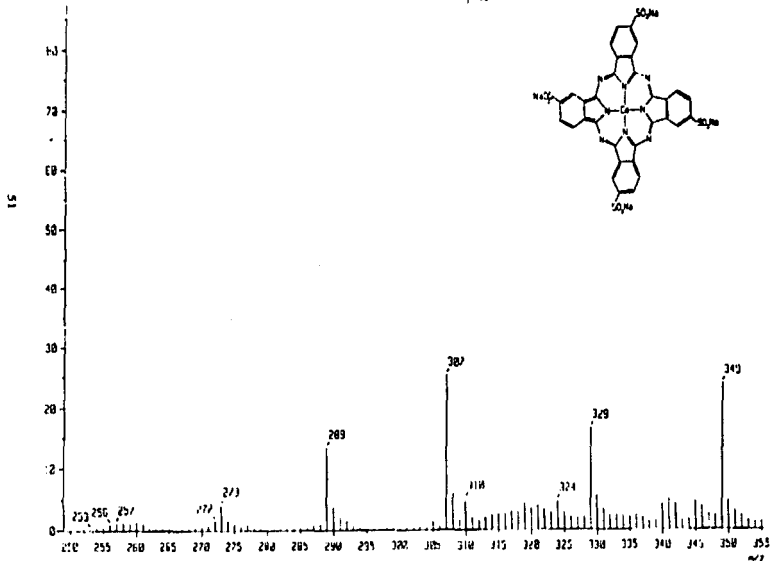
El pico a  $m/z = 525$  unidades indica la presencia de una ftalocianina libre de metal, mientras que un pico base a  $m/z = 454$  indica el rompimiento del anillo de la porfirina, los picos base entre  $m/z = 176$  y  $m/z = 130$  corresponden a una gran variedad de subproductos, la mayoría de ellos derivados del anhídrido ftálico. Esto se muestra [tabla 7], en la abundancia y respuesta de fragmentos de los picos que corresponden al peso molecular esperado para dichos compuestos.

Sustancia	Teórico	Experimental	Espectros
Anh ftálico	156	154	5c, 6a y 6f
Ftalamida	176	175	6a y 6f
Ftalonitilo	136	136	4f

Tabla 7

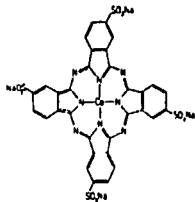
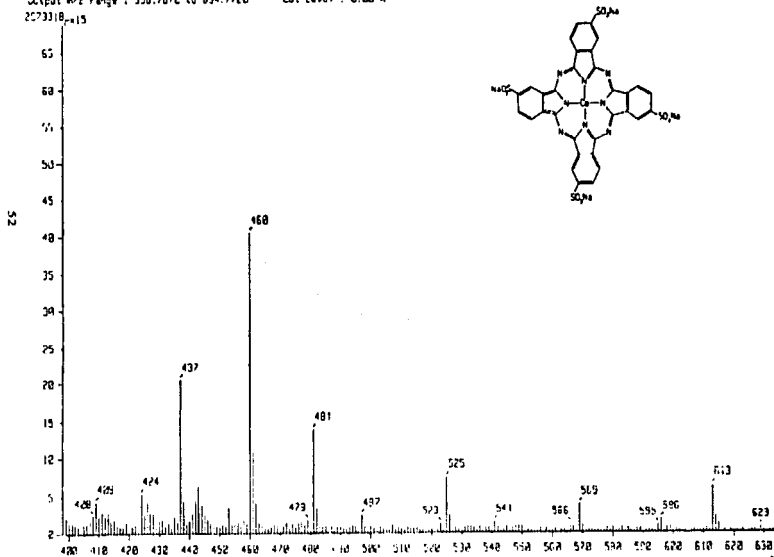
El patrón de fragmentación, que le sigue en abundancia de picos, es el que corresponde a los derivados de la porfina, principalmente al de la estructura base de estos anillos macrocíclicos, que son los grupos isoindólicos, que corresponden a los picos bases entre  $m/z = 117$  y  $m/z = 468$ . Se puedan observar ciertas diferencias para cada ftalocianina de cobalto (II) sulfonada atribuibles a su estructura química en particular. Por ejemplo la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada muestra fragmentos en la zona  $m/z = 600$  a  $m/z = 900$ , debido a que posee un peso molecular mayor que la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada. Los picos a  $m/z = 826$ , 766 y 674, serían los correspondientes a los picos esperados para las ftalocianinas, tri, bi y monosulfonadas.

[ Mass Spectrum ]  
 Date : 1994  
 Sample: Dr-Cecilia  
 Note : Julio-7  
 Inlet : Direct Ion Mode : FPD+  
 Spectrum Type : Regular (MF-Lines)  
 RI : 1.00 min Score : (6.7) Temp : 51.3 deg.C  
 BP : m/z 156.0000 Int. : 356.75  
 Output m/z range : 249.3228 to 355.4698 Cut Level : 0.00 %  
 3267188



Espectro de masas de la ftalocianina de cobalto (II) tetrametoxada

[ Mass Spectrum ]  
 Date : 9/94  
 Sample : Dr-Cecilio  
 Note : Julio  
 Inlet : Direct Ion Mode : FFB+  
 Spectrum Type : Regular (MF-Linear)  
 RT : 1.00 min Scan# : (6,7) Temp : 51.9 deg.C  
 BP : m/z 150.0000 Int. : 356.75  
 Output m/z range : 330.7670 to 634.7720 Cut Level : 0.00 X  
 2273318\_115



Espectro 5b. Espectroscopia de masas de la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada

( Mass Spectrum )

Data : Dr-C-Riveros

Sample: 80264

Met: July-7

Inlet: Direct

Ion Mode : FPD+

Spectrum Type : Regular (NF-Linear)

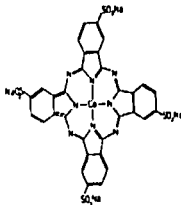
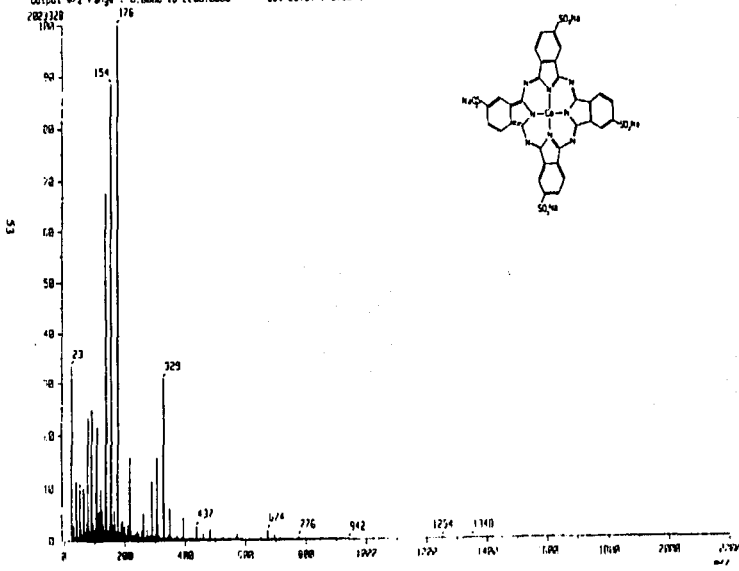
RT : 1.22 min Scan# : (6,0)

Temp : 45.6 deg.C

SP : m/z 176.0000 Int. : 152.96

Output w/z range : 0.0000 to 2280.0000

Cut Level : 0.00 x



Espectro Jr: Espectroscopia de masa de la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada

[ Mass Spectrom ]

Date : 1994

Sample: D=Cncristo

Note: Jufico?

Inlet: Direct

Spectrum type: Regular [HF-Lines+], Ion Mode: FTO

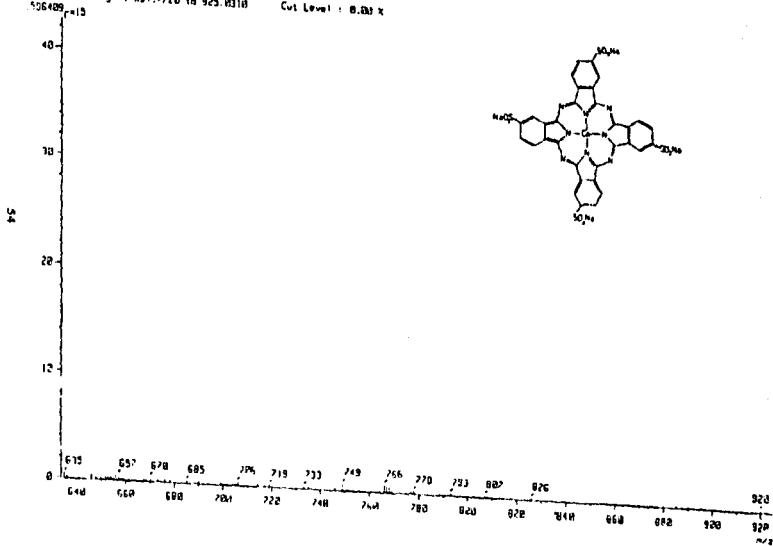
RT: 1.00 min Scan: 18,7

SP: m/z 154.0000 Int: 136.75

Temp: 31.9 deg.C

Output m/z range: 64.7220 to 923.8310

Cut Level: 0.00 x



Espectro *SM* Espectroscopia de masas de la fialocianina de cobalto (II) tetrasulfonada

[Mass Spectrum]

Date: 1988

Sample: D-Cacitio

Note: Julio-7

Inlet: Direct

Ion Mode: FIB+

Spectrum Type: Regular (MF-Linear)

Temp: 51.8 deg.C

RT: 1.00 min Scan: 16,71

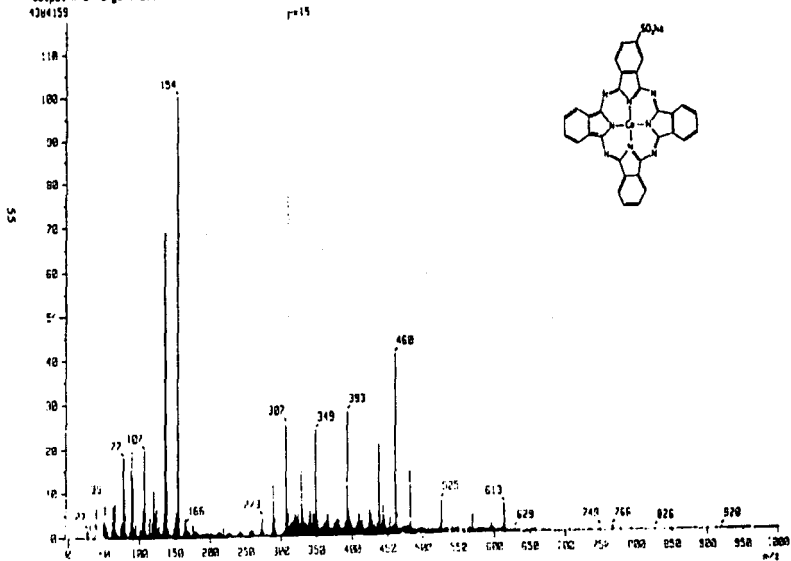
BP: m/z 154.0000 Int.: 356.75

Output m/z range: 0.2000 to 1000.0000

Cut Level: 0.00 x

4384159

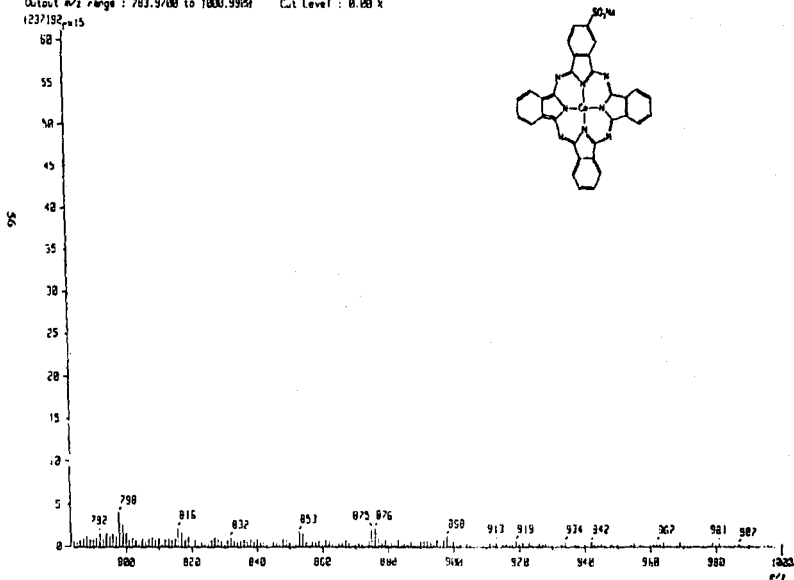
p=15



Espectro 6a. Espectroscopia de masas de la ftalocianina de cobalto (II) monofluorada

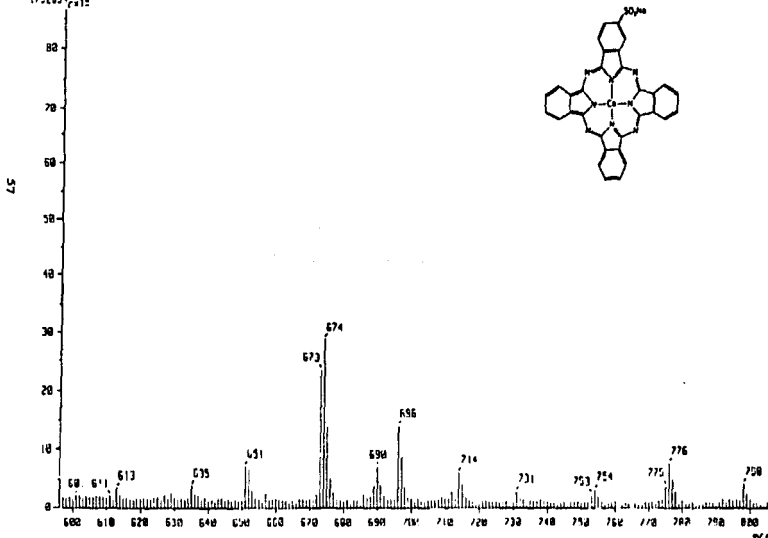


( Mass Spectrum )  
 Date : De-C-Rivera  
 Sample: 191  
 Note : Julio-7  
 Inlet : Direct Ion Mode : FID  
 Spectrum Type : Regular (MF-Linear)  
 RT : 1.20 min Scan# : (6,8) Temp : 49.6 deg.C  
 BP : m/z 176.0000 Int. : 192.96  
 Output m/z range : 783.9700 to 1000.9999 Cut Level : 0.00 k  
 (237)92-15



Espectro de. Espectroscopia de masas de la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada

( Mass Spectrum )  
 Date : Dr-C-Riveros  
 Sample: PMI  
 Note : Julio-7  
 Inlet : Direct Ion Mode : FID+  
 Spectrum Type : Regular (rf-Linear)  
 RT : 1.28 min Scan# : (8,8) Temp : 49.6 deg.C  
 SP : m/z 175.0000 Int. : 132.16  
 Output Avz range : 556.7948 to 825.6728 Cut Level : 0.00 x  
 1752594



Espectréc: Espectroscopia de masas de la ftalocianina de cobalto (II) monometilada

[ Mass Spectrum ]

Date : Dr-C-Riveraz

Sample : PPI

Note : Julio-7

Inlet : Direct

Ion Mode : FID+

Spectrum Type : Regular [PT-Linear]

RT : 1.23 min Scan# : (5,8)

Temp : 49.6 deg.C

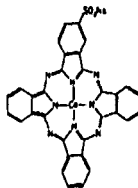
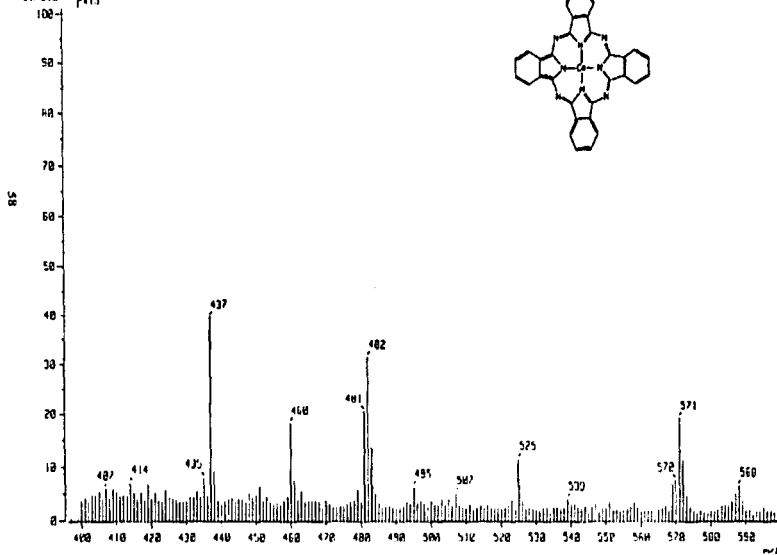
BP :  $m/z$  176.0930

Int. : 192.35

Output  $m/z$  range : 396.0548 to 599.5876

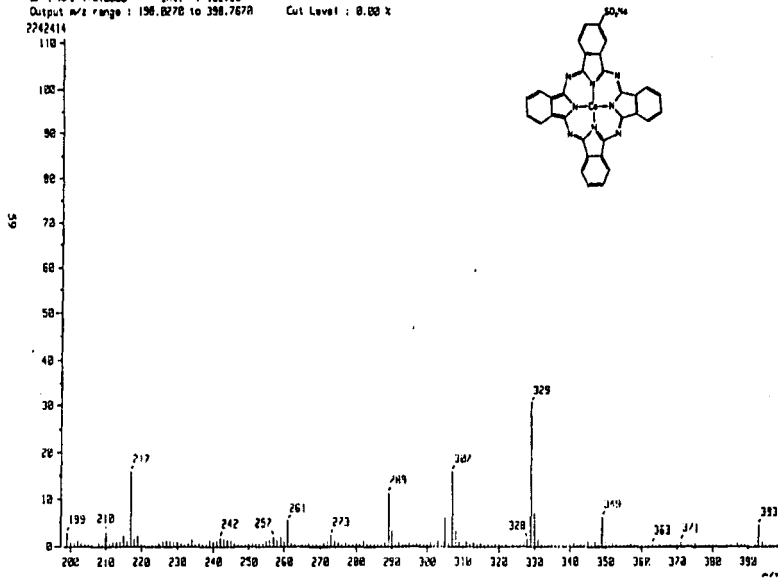
Cut Level : 0.00 %

Z(49)184



Espectro 6d. Espectroscopia de masas de la fitolacina de cobalto (II) monometilada

[ Mass Spectrum ]  
 Date : Dr-C-Alvarez  
 Sample: 991  
 Note : Julio-7  
 Inlet : Direct In Mode : FPD  
 Spectrum Type : Regular (MF-Linear)  
 RT : 1.20 min Scan# : (6,8) Temp : 49.6 deg.C  
 BP : 176.0000 Int. : 192.56  
 Output m/z range : 196.8278 to 398.7678 Cut Level : 0.00 %  
 2742414



Espectro 6c. Espectroscopía de masas de la ftalocianina de cobalto (II) monometilada

[ Mass Spectrum ]

Date : Dr-C-Rivera

Sample: PMI

Note : Julio-7

Inlet : Direct

Ion Mode : FPG+

Spectrum Type : Regular 1F-Linear

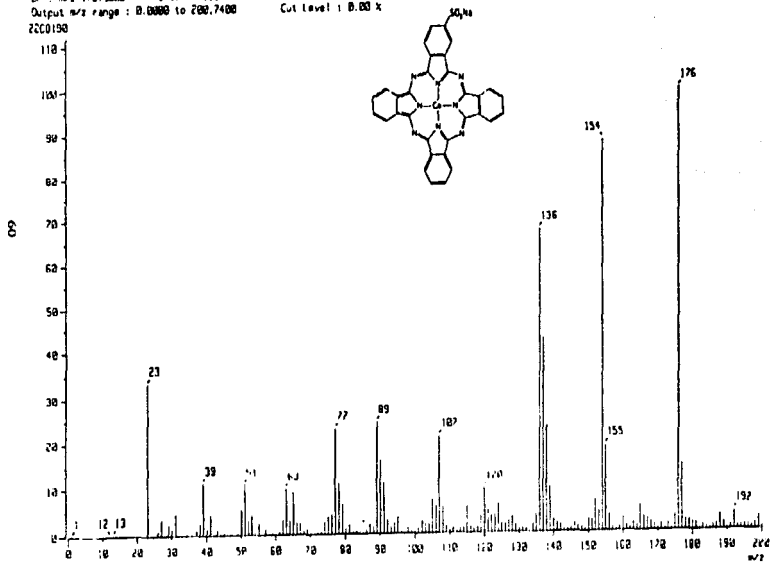
Temp : 49.6 deg.C

RT : 1.20 min Scan : 16.81

Q1 : m/z 176.9388 Int. : 192.96

Output m/z range : 0.0000 to 200.7400

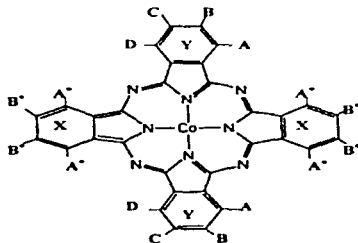
Cut Level : 0.001 x



Espectro 6f. Espectroscopia de masas de la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada

### 3.1.5 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

De los espectros de RMN  $^1\text{H}$  que se obtuvieron para la ftalocianina de cobalto (II) y las ftalocianinas de cobalto (II) sulfonadas, se pueden mencionar los siguientes puntos, sobre la estructura de estos compuestos



Ftalocianina de cobalto (II)

Figura.29

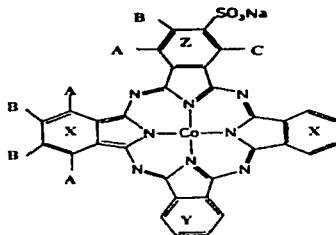
El análisis del espectro [7a] de RMN  $^1\text{H}$  de la ftalocianina de cobalto (II) sin sulfonar, cuya estructura es conocida [figura 29].<sup>[27]</sup> La estructura presenta 2 tipos de anillos aromáticos marcados con X, con un sistema de protones  $A_2B_2$ , mientras que los otros dos anillos restantes de la molécula etiquetados como Y muestran un sistema ABCD. La zona aromática del espectro [7 a] de RMN  $^1\text{H}$ , de la ftalocianina de cobalto (II) comercial (Aldrich), y que es la más importante en estos compuestos es la zona  $\delta = 8.70-7.30$  ppm.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  la zona que probablemente corresponde al sistema de protones  $\text{A}_2$  y  $\text{B}_2$  [figura 29] de los dos anillos aromáticos X, son las señales simétricas de los dos tripletes en la zona  $\delta = 8.74\text{-}8.68$  ppm y  $\delta = 8.12\text{-}8.04$  ppm con una  $J = 4.95$  Hz para ambas señales del espectro, y con constante de acoplamiento semejantes

En el espectro [7 a] de RMN  $^1\text{H}$  de la ftalocianina de cobalto (II) los protones A, B, C y D de dos anillos aromáticos restantes Y, se observan en los siguientes desplazamientos, para el protón A corresponde un doblete en la zona  $\delta = 8.24\text{-}8.20$  ppm con una  $J = 7.51$  Hz de un protón orto. El protón B corresponde a un triplete en la zona  $\delta = 7.50\text{-}7.48$  ppm con dos constantes de acoplamiento  $J = 7.51$  Hz y  $J = 7.32$  Hz para dos protones orto, la señal en para no se ve. El protón C triplete en la zona  $\delta = 7.72\text{-}7.68$  ppm, con dos constantes de acoplamiento  $J = 7.51$  Hz y  $J = 6.78$  Hz respectivamente, para dos protones orto, y finalmente el protón D como doblete en la zona  $\delta = 7.66\text{-}7.64$  ppm con una  $J = 7.69$  Hz.

En la zona  $\delta = 7.84\text{-}7.78$  ppm del espectro [7a], se observan dos multipletes muy intensos, que solo pueden corresponder a impurezas que den señal en la zona aromática, probablemente residuos de algún derivado del anhídrido ftálico.

Aunque hay dobletes y dos tripletes simétricos las  $J$  de acoplamiento son diferentes y la separación entre ellos hace que este no pueda ser un sistema  $\text{A}_2\text{B}_2$ , como se podría esperar en una molécula plana con un sistema de protones simétrico.

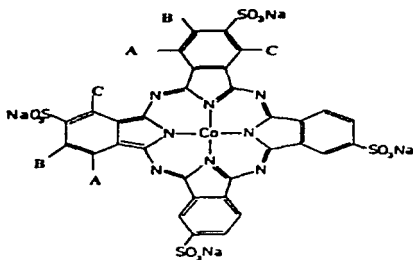


Ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada

Figura.30

El análisis de el espectros [8 a] de RMN  $^1\text{H}$  de la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada condujo a la estructura propuesta [figura 30]: los protones aromáticos en los anillos bencénicos, marcados con X, corresponden a dos tripletes en la zona  $\delta= 7.44-7.30$  ppm del espectro [8 a], donde la presencia de la sal de sodio del grupo sulfónico, produce un ligero desplazamiento de las señales en la zona aromática con respecto a la ftalocianina de cobalto (II) sin sulfonar. Las constantes de acoplamiento en el triplete  $\delta= 7.44-7.40$  ppm son  $J = 7.33$  Hz y  $J = 7.69$  Hz respectivamente, que probablemente corresponde al protón A de uno de los dos anillos aromáticos en los que no hay grupos sulfónicos y solo protones orto, el triplete en  $\delta= 7.38-7.30$  ppm con constantes de acoplamiento  $J = 7.69$  Hz y  $7.51$ Hz corresponde al protón B de los anillos aromáticos sin sulfonar. Las señales que pueden corresponder a los protones del anillo aromático etiquetado como Y son el cuadruplete en la zona  $\delta= 7.60-7.52$  ppm. Las constantes de acoplamiento en el cuadruplete en  $\delta= 7.60$  ppm son  $J = 7.51$  Hz y  $7.51$  Hz para un sistema de protones A,B; respectivamente. Finalmente la señal de cuadruplete en el espectro [8 a]  $\delta= 8.10-8.00$  ppm corresponde a los protones del anillo aromático Z, donde se encuentra el grupo sulfónico, que desplaza las señales a campo bajo



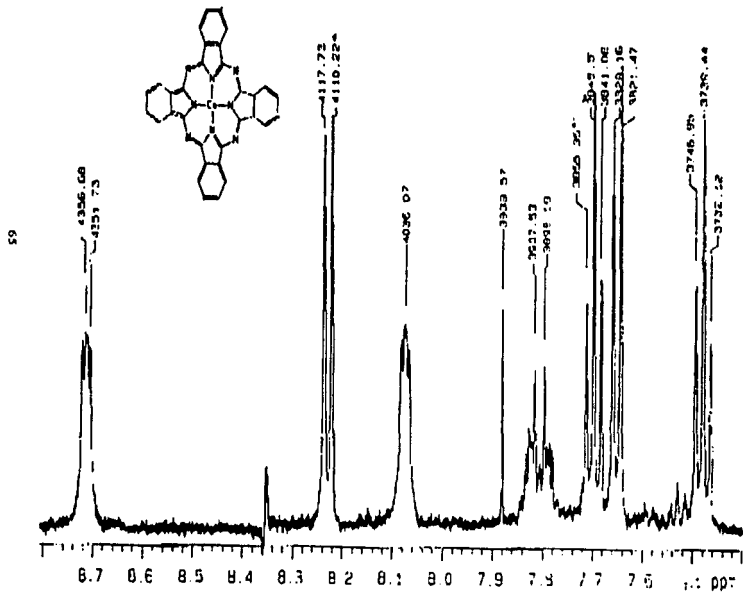


Ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada

Figura 31

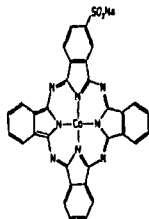
El espectro [9 a] de RMN  $^1\text{H}$  muestra que la respuesta de los protones aromáticos en los anillos de benceno de la molécula de la ftalocianina de cobalto tetrasulfonada (II) se ve influenciada por la presencia de los 4 grupos sulfónicos de sodio en el compuesto, lo que produce un fuerte desplazamiento de las señales a campos bajos del espectro, con respecto a la ftalocianina de cobalto (II) y la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada cuya respuesta fue en  $\delta = 8.70\text{-}7.30$  ppm. Las señales de los protones aromáticos que probablemente corresponden a esta molécula son los picos en la zona  $\delta = 8.40\text{-}7.30$  ppm y que corresponden a un multiplete en  $\delta = 9.87\text{-}9.60$  ppm, dos tripletes en  $\delta = 9.00\text{-}8.85$  ppm y un multiplete  $\delta = 8.84\text{-}8.65$  ppm, que se asignarían a un sistema de protones aromáticos A, B y C.

L. N. A. H. JERNICHOLO PP. QUIMICA  
 J. Orosio 196-10 en Metanol 3d  
 500 MHz

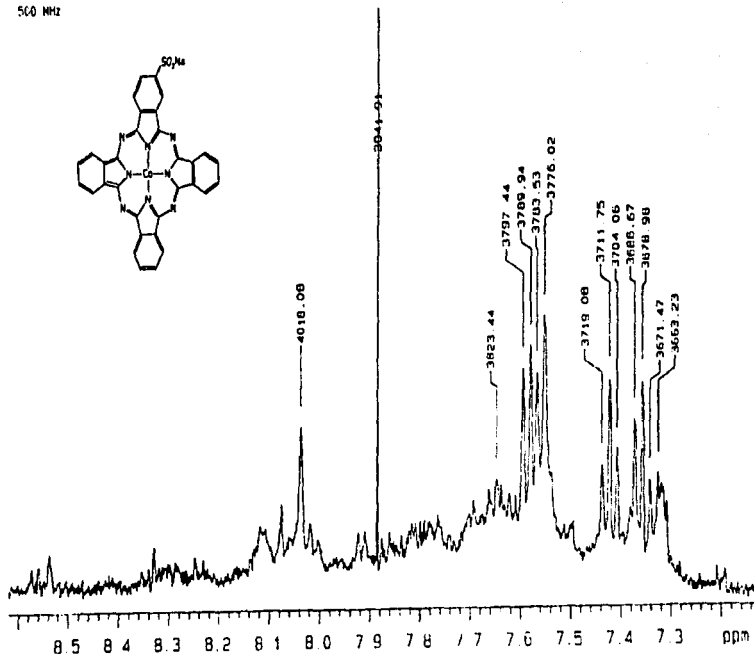


Espectro 7a. Espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H de la ftalocianina de cobalto (II)

U. N. A. M. Instituto de Química  
J. García MM-1 en metanol D4  
500 MHz



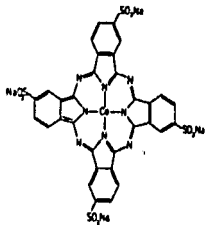
99



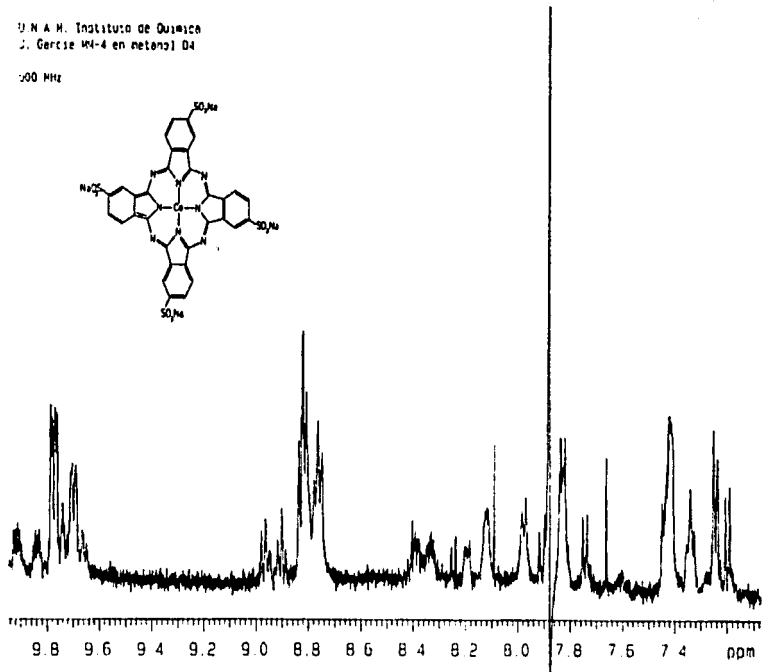
Espectro 84. Espectroscopía de RMN <sup>1</sup>H de la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada.

I. N. A. M. Instituto de Química  
J. García MI-4 en metanol D4

300 MHz



67

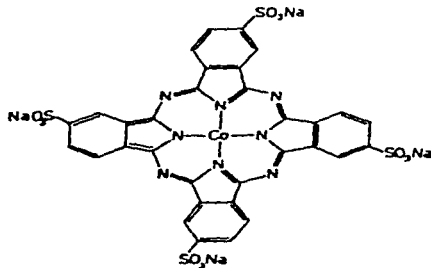


Espectro 9a. Espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  de la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada.

### 3.1.6 FLAMOMETRÍA Y ANÁLISIS ELEMENTAL

Estas técnicas, sirvieron para conocer la composición de carbón, hidrógeno, nitrógeno, azufre y sodio. La evaluación de la concentración exacta de sodio en las ftalocianina de cobalto (II) sulfonadas, fue de tipo cuantitativo, debido a que debería existir una relación de un sodio para la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada, y de cuatro sodios en la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada, la presencia de impurezas puede modificar esta relación porcentual. Las ftalocianinas fueron secadas al alto vacío ( $25^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-2}$  mm de Hg), y conservadas en atmósfera de argón, para ser analizadas. En el análisis elemental de los compuestos se encontró la siguiente composición.

**Ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Na}_4\text{Co} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$**



Peso Molecular = 1015.66g/mol.

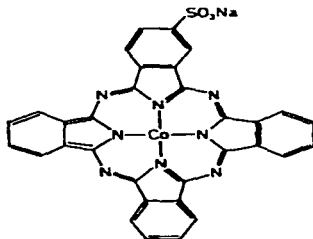
Figura 32

En el análisis elemental de la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada la composición encontrada fue: [tabla 8]

Análisis	Teórico	Experimental
C	37.84%	37.70%
H	1.59%	1.60%
N	11.03%	11.10%
S	12.63%	12.70%
Na	9.05%	9.10%

Tabla 8

Ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada  $C_{37}H_{15}N_5O_5SNaCo \cdot 2 H_2O$



Peso Molecular = 709.04g/mol.

Figura 33

En el análisis elemental de la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada la composición fue: [tabla 9]

<b>Análisis.</b>	<b>Teórico.</b>	<b>Experimental.</b>
<b>C</b>	54 17%	54 20%
<b>H</b>	2 70%	2 80%
<b>N</b>	15 79%	15 70%
<b>S</b>	4 52%	4 60%
<b>Na</b>	3 24%	3 35%

Tabla 9

### 3.2 DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS

La parte orgánica de las fracciones ligeras de la destilación del petróleo que fueron endulzadas con las ftalocianinas de cobalto (II) sulfonadas puras, como con aquellas fracciones ligeras endulzadas con ftalocianinas de cobalto (II) sulfonadas no purificadas, fueron analizadas en el departamento de petróleo y derivados del Instituto Mexicano del Petróleo donde se les sometió a los siguientes análisis

1. Prueba doctor <sup>[43]</sup>
2. Corrosión al cobre <sup>[44]</sup>
3. Análisis potenciométrico de las disoluciones cáusticas usadas en refinería <sup>[45]</sup>
4. Titulación potenciométrica de H<sub>2</sub>S y azufre presente en mercaptanos <sup>[46]</sup>

Estas pruebas son un conjunto de técnicas analíticas usadas en la refinería que sirven para medir el contenido de azufre en las fracciones endulzadas y también sirven para medir de manera indirecta la eficiencia del catalizador

### 3.2.1 PRUEBA DOCTOR

Este método<sup>[44]</sup> de prueba está diseñado para la detección de mercaptanos en diesel para motores de camiones, mercaptanos en gasolinas para automóviles, kerosinas, y productos similares del petróleo. La prueba emplea un tubo de ensayo de 10 ml al que se le agregan 5 ml del hidrocarburo que fue endulzado y 5 ml de disolución de plumbito de sodio, esta mezcla se agita vigorosamente por aproximadamente 15 segundos. Se agrega una pequeña cantidad de azufre en polvo completamente seco, de tal manera que todo el azufre flote prácticamente sobre la interface entre el disolvente y la disolución de plumbito de sodio después de agitar. Se agita nuevamente por 15 segundos. Se deja reposar y se observa a los 2 minutos. La presencia de mercaptanos o sulfuro de hidrógeno o ambos es indicada por la decoloración de el azufre flotando en la interfaces hidrocarburo-agua o por la decoloración de alguna de las 2 fases.

Si la disolución está descolorida o si el color amarillo de la película de azufre está notablemente descolorida, se considera la prueba doctor positiva y se reporta el hidrocarburo como amargo. En cambio si la muestra no presenta un cambio en el color y la película de azufre es amarillo brillante o está ligeramente descolorida con tonos grises o momentáneamente con tonos negros, se considera la prueba negativa y se reporta el hidrocarburo como endulzado. Un resultado negativo en la prueba doctor asegura que la concentración de estos compuestos es insuficiente para causar algún problema en un uso normal.

No existe valores de repetibilidad, reproducibilidad o de precisión para este método que puedan ser señalados en cierto rango debido a que la prueba detecta solamente la presencia o ausencia de azufre activo, en la forma de sulfuro de hidrógeno o mercaptanos como especies activas.

### 3.2.2 CORROSIÓN AL COBRE

Este método<sup>[44]</sup> cubre la detección de la corrosión al cobre del combustible para turbinas de avión, gasolina para automóviles, gasolina natural u otros hidrocarburos que tienen una presión de vapor que no va más allá de 18 psi, como disolventes que se usan en la limpieza de grasas, Queroseno, aceite diesel, hidrocarburos destilados, aceites lubricantes, y otros productos del petróleo. El análisis consiste en una lámina de cobre pulida y limpia que es inmersa en una cantidad dada de la muestra, calentada a una temperatura y por un tiempo característico del material que será probado. Al final de este periodo la tira de cobre es removida, lavada, y comparada con los estándares de ASTN<sup>[44]</sup> para la corrosión de tiras de cobre.



La interpretación de la corrosividad debe coincidir con la apariencia de las tiras estándar de cobre de ASTM<sup>(44)</sup> para la prueba de corrosión al cobre. La cual se reporta en concordancia con la clasificación listada de acuerdo a los patrones de tiras de cobre ASTM<sup>(44)</sup> Por ejemplo:

**1a** = significa que el proceso de endulzamiento fue adecuado, debido a que la tira de cobre no ha sufrido ningún ataque corrosivo, lo que indica que la concentración de azufre en forma de mercaptanos o de sulfuro de hidrógeno es demasiado baja para causar problemas de corrosión

**1b** = La tira de cobre solo muestra un ligero oscurecimiento, pero no presenta problemas de corrosión por que la concentración de azufre en forma de mercaptanos o de sulfuro de hidrógeno aun sigue siendo baja y es aceptable

**1c** = La tira de cobre empieza a presentar corrosión en la superficie por lo tanto la concentración de azufre en forma de mercaptanos o de sulfuro de hidrógeno ya es significativa y el hidrocarburo puede empezar a causar problemas de corrosión. La concentración de mercaptanos ya no es aceptable

**1d** = El hidrocarburo no fue bien endulzado por lo tanto la concentración de mercaptanos es demasiado alta, lo que ocasiona que la tira de cobre presente serios problemas de corrosión. El hidrocarburo se reporta amargo

**1f** = La tira de cobre se corroe totalmente debido a la alta concentración de azufre presente en alguna de las formas anteriormente descritas. El hidrocarburo se reporta amargo

Al igual que en la prueba doctor no existe valores de repetibilidad, reproducibilidad o de precisión para este método que puedan ser señalados en cierto rango debido a que la prueba detecta solamente la presencia o ausencia de azufre activo, en la forma de sulfuro de hidrógeno o mercaptanos como especies activas

### 3.2.3 ANÁLISIS DE DISOLUCIONES CÁUSTICAS USADAS EN REFINERÍA

Este método<sup>(45)</sup> es para determinar bases fuertes y de bases débiles (de disoluciones cáusticas gastadas en el proceso de endulzamiento) y alcalinidad total de disoluciones cáusticas usadas en refinería<sup>(45)</sup>. Se emplea una titulación para determinar la concentración de azufre presente como sulfito de sodio y como mercapturo de sodio que puede también ser determinado por este método<sup>(45)</sup>. El método es aplicable a sosa cáustica prelavada y sosa cáustica que circula en el proceso de oxidación de mercaptanos. La técnica consiste en que las bases fuertes, bases débiles, y alcalinidad total son determinadas por titulación con una solución valorada de ácidos usando método potenciométrico, y que sirven para determinar la concentración de azufre presente como sulfito de sodio y como mercapturo de sodio<sup>(45)</sup>

### 3.2.4 TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE MERCAPTANOS

Este método es para la determinación del azufre en forma de sulfuro de hidrógeno y de mercaptanos en hidrocarburos líquidos, como gasolina, nafta, aceites cíclicos ligeros y destilados similares. Es aplicable a muestras que contienen cantidades tan pequeñas a 1 00 ppm de sulfuro de hidrógeno<sup>(40)</sup>. En esta técnica la muestra de hidrocarburo líquido es titulada potenciométricamente en alcohol isopropílico amoniacal usando nitrato de plata como titulante. Un electrodo de vidrio como referencia y un electrodo indicador de plata. Una estimación de el contenido de azufre en forma de sulfuro de hidrógeno y de azufre como mercaptano es obtenido por medio de las curvas de titulación que se obtienen y comparan con las curvas estándar del método. El azufre libre puede ser una fuente de interferencias para este método<sup>(47)</sup>.

### 3.3 RESULTADOS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Los resultados [tablas 10, 11, 12 y 13], de los análisis que se efectuaron a las fracciones orgánicas endulzadas con las ftalocianinas de cobalto (II) sulfonadas puras y sin purificar fue el siguiente:

#### 1. Ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada sin purificar.

DETERMINACIÓN	MÉTODO	NAFTA DE ENTRADA	NAFTA DE SALIDA	NaOH SALIDA
RSH, ppm	UOP-163 <sup>(46)</sup>	350-400 ppm	< 1 0 ppm	-
RSNa, ppm	UOP-209 <sup>(45)</sup>	-	-	< 1 0 ppm
PRUEBA DOCTOR	ASTM-D-4952 <sup>(44)</sup>	POSITIVA	NEGATIVA	-
CORROSIÓN AL COBRE (3 horas a 50°C)	ASTM-D-130 <sup>(44)</sup>		1a	
REMOCIÓN DE MERCAPTANOS	% EN PESO		99 0%	

Tabla.10

### 2. Ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada purificada

DETERMINACIÓN	MÉTODO	NAFTA DE ENTRADA	NAFTA DE SALIDA	NaOH SALIDA
RSH, ppm	UOP-163 <sup>(46)</sup>	350-400 ppm	< 10 ppm	-
RSNa, ppm	UOP-209 <sup>(47)</sup>	-	-	<10 ppm
PRUEBA DOCTOR	ASTM-D-4952 <sup>(48)</sup>	POSITIVA	NEGATIVA	-
CORROSIÓN AL COBRE (3 horas a 50°C)	ASTM-D-130 <sup>(49)</sup>		1a	
REMOCIÓN DE MERCAPTANOS	% EN PESO		99.0%	

Tabla 11

### 3. Ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada sin purificar

DETERMINACIÓN	MÉTODO	NAFTA DE ENTRADA	NAFTA DE SALIDA	NaOH SALIDA
RSH, ppm	UOP-163 <sup>(46)</sup>	350-400 ppm	< 40 ppm	-
RSNa, ppm	UOP-209 <sup>(47)</sup>	-	-	<40 ppm
PRUEBA DOCTOR	ASTM-D-4952 <sup>(48)</sup>	POSITIVA	NEGATIVA	-
CORROSIÓN AL COBRE (3 horas a 50°C)	ASTM-D-130 <sup>(49)</sup>		1b	
REMOCIÓN DE MERCAPTANOS	% EN PESO		96.0%	

Tabla 12

#### 4. Ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada purificada

DETERMINACIÓN	MÉTODO	NAFTA DE ENTRADA	NAFTA DE SALIDA	NaOH SALIDA
RSH, ppm	UOP-163 <sup>[41]</sup>	350-400 ppm	< 2.0 ppm	-
RSNa, ppm	UOP-209 <sup>[41]</sup>	-	-	<2.0 ppm
PRUEBA DOCTOR	ASTM-D-4952 <sup>[41]</sup>	POSITIVA	NEGATIVA	-
CORROSIÓN AL COBRE (3 horas a 50°C)	ASTM-D-130 <sup>[41]</sup>		1a	
REMOCIÓN DE MERCAPTANOS	% EN PESO		98.0%	

Tabla 13

1a, b = ver la sección correspondiente a 2.4.3. corrosión al cobre <sup>[41]</sup>

### 3.3.1 ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

De los resultados anteriores se pueden mencionar los siguientes puntos:

#### a) ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada sin purificar

El catalizador que consiste en una mezcla de compuestos sulfonados, y que se emplea regularmente en la refinería, permitió una adecuada transformación de los compuestos mercaptánicos a sus correspondientes disulfuros. La concentración de ácido sulfhídrico y de mercaptanos como especies activas (prueba doctor negativa) es insuficiente para causar problemas de corrosión (prueba de corrosión al cobre) o de mal olor, en uso normal.

El sistema de reacción alcanzó un rendimiento de remoción y transformación de la cantidad de azufre presente como mercaptanos del 99%. Sin embargo, en las operaciones de endulzamiento en la refinería se sabe<sup>[77]</sup> que la presencia de impurezas en los catalizadores sulfonados, afectan la actividad catalítica y reducen sensiblemente la capacidad de oxidación de los mercaptanos.

Las impurezas, que disminuyen la actividad catalítica son aquellas que afectan la capacidad de coordinación del átomo metálico central en la ftalocianina, y que desactivan el complejo metálico y no permiten un adecuado intercambio de ligantes, lo que afecta la formación de la cantidad y reactividad del tiolato RS<sup>-</sup>, que es la principal especie activa en el endulzamiento de los mercaptanos

#### **b) ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada pura**

El catalizador no perdió su actividad catalítica, por lo que el sistema de reacción aun conserva intacta la capacidad de transformar los compuestos mercaptánicos a sus correspondientes disulfuros, la concentración del ácido sulfhídrico y de mercaptanos como especies activas, del hidrocarburo endulzado con este catalizador, fue insuficiente para causar problemas de mal olor y de corrosión

El sistema de reacción alcanzó un rendimiento de remoción y transformación de la cantidad de azufre presente como mercaptanos de 99%, que es igual a la del anterior catalizador, sin embargo el compuesto puro, no tendrá ninguno de los problemas mencionados anteriormente, ocasionados por impurezas

#### **c) ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada sin purificar**

La remoción y transformación de los mercaptanos con este catalizador fue del 96%, la cantidad de compuestos de azufre aun sigue siendo aceptable, por lo que la concentración del ácido sulfhídrico y de mercaptanos es insuficiente para causar problemas de corrosión o de mal olor. Sin embargo la capacidad de remover y transformar la cantidad de azufre como ácido sulfhídrico y mercaptanos es menor que con el sistema de endulzamiento que utiliza ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada pura e impura

#### **d) ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada pura**

El catalizador mostró una eficiencia ligeramente mayor que la de su contraparte no purificada, pero no alcanzó el nivel de remoción y transformación de la cantidad de azufre del sistema de reacción con ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada pura e impura. La remoción de los mercaptanos fue del 98%, y la cantidad de compuestos de azufre es aceptable

De manera general, se puede afirmar que los compuestos puros conservan intacta su actividad catalítica, y que su capacidad de remover y oxidar los mercaptanos a sus correspondientes disulfuros, es igual o mayor que la de los catalizadores no puros, además de que tienen la ventaja adicional de no presentar pérdida de la actividad catalítica debida a las impurezas.

#### 4.1 CONCLUSIONES

La conclusión más importante que se desprende de este trabajo, fue el desarrollo de una metodología que permite separar las impurezas de los compuestos sintetizados utilizando el procedimiento del Instituto Mexicano del Petróleo, y que son difíciles de purificar en forma rutinaria. Los compuestos obtenidos por este método fueron lo suficientemente puros para obtener la información de métodos espectroscópicos como RMN-<sup>1</sup>H y masas, difracción de polvos de rayos-x, flumometría y análisis elemental que nos proporcionaron datos confiables para caracterizar a la ftalocianina de cobalto (II) monosulfonada y la ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada, obtenidas por el método descrito en la sección experimental. Este conjunto de técnicas analíticas aportó la información necesaria para cubrir la falta de información relativa a la verdadera naturaleza, composición y pureza de estos compuestos. Los resultados obtenidos permitieron inferir que se trataba de compuesto puros. Todo esto pudo lograrse con estudios de carácter más científico y de tipo empírico como se hace actualmente.

De la mezcla de las ftalocianinas no existía un análisis específico, sin embargo de los compuestos obtenidos a partir de las mismas, se obtuvieron dos difractogramas, que hasta la realización de este trabajo aun no se encontraban incluidos en el banco de patrones de difracción del equipo de rayos-x que se utilizó para esta tesis, y que cuenta con un archivo de más de 16,500 fichas de compuestos puros. Estos dos nuevos difractogramas permitirán un análisis rápido, exacto y confiable de los compuestos, que es de interés particular para el Instituto Mexicano del Petróleo, debido a que cuenta con una tecnología de preparación de catalizadores sulfonados, y no poseen una herramienta analítica adecuada para la caracterización de los compuestos.

La evaluación de la capacidad de endulzamiento con compuestos puros y no puros proporcionó información de como las impurezas pueden afectar la actividad catalítica. Si la purificación del catalizador eleva la eficiencia del proceso de endulzamiento, esto finalmente se reflejará en sistemas de reacción que necesiten un menor consumo de disolución cáustica y de catalizador, así como la obtención de productos dentro de especificación.

#### 4.1.1 SUGERENCIAS

Los procesos de obtención de ftalocianinas metálicas no han cambiado substancialmente desde hace mucho tiempo, sin embargo son reacciones que emplean temperaturas demasiado elevadas, que en algunos casos sobrepasan los 200°C, el producto suele estar contaminado con una gran cantidad de impurezas difíciles de eliminar, como residuos de las sustancias ftálicas

Actualmente, el empleo de nuevos catalizadores permite que la síntesis de ftalocianina de cobalto (II) se efectúe de manera más fácil y sin generar una gran cantidad de subproductos, y la temperatura de reacción no sobrepase los 80°C, esto permite un control más adecuado de la reacción, por lo que se sugiere el empleo de estos catalizadores<sup>[26]</sup> para futuras síntesis de ftalocianina de cobalto (II) Con respecto a la sulfonación de la ftalocianina de cobalto se recomienda ya no usar oleum como agente sulfonante, debido a que se busca que estos sean más selectivos y menos contaminantes, como el empleo de H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H, como agente sulfonante<sup>[40]</sup> que además de ser selectivo, aumenta el rendimiento del producto, la temperatura de la reacción disminuye a menos de 100°. Y aunque los catalizadores bi y trisulfonados actualmente no tienen tanta utilidad en el área de catálisis como sus contrapartes mono y tetrasulfonadas se propone la separación e identificación de los mismos y el estudio de su comportamiento catalítico

### Bibliografía.

- [1] Brouwer, W.M, Piet, P and German, A.L., *J. Mol. Catal.* (1985), **31**, 169
- [2] *ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS*, 1985, METHOD D 1766-2, VOL **05.01**.
- [3] Diesbach and Von der Weid, *Helv. Chim. Acta* (1927), **10**, 868
- [4] Linstead, R.P., *J. Chem. Soc* (1934), 1016
- [5] Barret, P.A., Dent, C.E and Linstead, R.P., *J. Chem. Soc.* (1936), 1719
- [6] Dent, C.E, Linstead, R.P and Lowe, A.R., *J. Chem. Soc.* (1934), 1033.
- [7] Barret, P.A., Linstead, R.P., Rundall, F.G., and Tucey, G.A.P., *J. Chem.Soc* (1940), 1079
- [8] Moser, F.H and Thomas A.L., The phthalocyanines\_Vol.2\_Manufacture and applications, CRC PRESS Ed 1983
- [9] Linstead, R.P. and Robertson, J.M., *J. Chem. Soc* (1934), 1033
- [10] Barret, P.A., Frye, D.A. and Linstead, R.P., *J. Chem. Soc.* (1938) 1157
- [11] Byrne, G.T., Linstead, R.P and Lowe, A.R., *J. Chem. Soc.* (1934) 1017
- [12] Dahlen, M.A., *Ind. Eng. Chem* (1934) **31**, 839.
- [13] Dolphin, D., The porphyrins\_Part A\_Structure and synthesis Academic Press. New York. Ed. 1978
- [14] Lever, A.B.P., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* (1979) **7**, 27.
- [15] Dictionary of Inorganic Compounds Chapman and Hall Ed 1992.
- [16] Snow, A.W. and Barger, W.R., Phthalocyanines: Properties and Applications VCH New York. 1986.
- [17] Robertson, J.M. and Woodward, I., *J. Chem. Soc.* (1937), 219.



- [18] Moser, F.H and Patton, T.C The pigment Handbook, John Wiley Inc New York, 1973
- [19] Moser, F.H and Thomas A.L, The phthalocyanines Vol 1 Properties and applications, CRC (PRESS) Ed 1983
- [20] Falk, J.E, Phorphyrins and metalloporphyrins (Smith, K.M, ed ), Elsevier New York Ed 1975
- [21] Klug, H.P. and Alexander, L.E X-Ray Diffraction Procedures John Wiley Inc New York, 1984
- [22] Venkataraman, K In The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol 1 Academic Press New York, 1952
- [23] Venkataraman, K In The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol 3 Academic Press New York, 1970
- [24] Venkataraman, K In The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol 6 Academic Press, New York, 1972.
- [25] Weber, J.H and Busch, D.H , *Inorg. Chem* (1965) 4, 469
- [26] Enokida, T and Hirohashi, R , *Chem. Mat* (1991) 3, 918
- [27] Basu, B Satapathy, S And Bhatnagar, A.K , *Catal. Rev. Sci. Eng.* , (1993), 35, 571
- [28] Hobson, G.D, Modern Petroleum Technology, Part I, Wiley and Sons, New York Ed. 1986, pp 50-150
- [29] Leitao, A, Costa, C and Rodrigues, A , *Chem. Eng. Sci.* (1990), 45, 679
- [30] Brouwer, W.M., Piet, P. And German, L. , *J. Mol. Catal* (1985), 29, 347
- [31] Powell, P Principles of organometallic Chemistry, Chapman and Hall, Reino Unido 1988.
- [32] Salazar, J.R, Handbook of petroleum Refining Process (Meyers, R.A. ed ), McGraw-Hill, New York Ed 1986 pp 35-50.
- [33] Dunstan, A.E. , Petroleum Refining with Chemicals Elsevier, Amsterdam, Ed. 1956.

- [34] Brouwer, W.M, Piet, P. and German, A.L., *J. Mol. Catal.* (1984),**22**,297.
- [35] Skorobogaty, A. and Smith, T.A., *J. Mol. Cat* (1982) (1982),**16**, 131
- [36] Wallace, T.J., Schriesheim, A., Hurwitz, H. and Glaser, M.B., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev* (1967),**3**,237
- [37] Berezin, B.D., *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*, Wiley and sons, New-York 1981
- [38] Leitao, A., Costa, C. and Rodrigues, A., *Chem. Eng. Sci* (1987),**42**, 2291.
- [39] Leung, P.S.K. and Hoffman, M.R., (1989) *J. Phys. Chem* (1989),**93**, 430
- [40] Shirai, H., Tsuki, H., Masuda, E., Koyama, T., Hanabusa, K. and Hojo, N.T., *J. Mol. Catal* (1990),**60**, 127
- [41] Huendorf, V., Andreev, A., Petrov, L. and Shopor, *Heterog. Cat*, (1987),**6**,73
- [42] Silverstein R.M. and Bassler, C.C. *Spectrometric identification of organic compounds*, 2nd Edition Wiley New York 1991
- [43] *ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS*, 1985, METHOD D 4592-89, VOL **05.10**
- [44] *ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS*, 1985, METHOD D 130-89, VOL **05.06**
- [45] Method UOP 163-167 1976.
- [46] Method UOP 209-76 T
- [47] Tamele, M.W., Tyland, L.B. and Irvine, V.C., *Ind. Eng. Chem. Ana* (1941),**13**,618.
- [48] Lyken, L. and Tuemmler, F.D., *Ind. Eng. Chem. Ana*. (1942),**14**,67
- [49] Uhrig, K. and Levin, H., *Anal. Chem* (1951), **23**, 1334.