



Universidad Nacional Autónoma de México
FACULTAD DE QUIMICA

**OBTENCION DE ALFA - NAFTOL PARA LA
FABRICACION DE INSECTICIDAS A PARTIR
DE MATERIAS PRIMAS MEXICANAS**



T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A**

ALEJANDRO RUIZ CANCINO

MEXICO, D. F.

1979



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.

CLAS TESIS 1979
AGE M.T.
PCONA 311
PROC _____



Jurado asignado originalmente
según el tema.

PRESIDENTE: Dra. Martha Albores Velasco.
VOCAL: Dr. Víctor Coronado Bravo.
SECRETARIO: Dr. Carlos Rius Alonso.
1er. SUPLENTE: Ing. Quim. Ramón Arnaud Huerta.
2do. SUPLENTE: Ing. Quim. Jaime Medina Oropeza.

Sitio donde se desarrolló el tema: División de Estudios Superiores.
Departamento de Química Orgánica.
Facultad de Química.
U.N.A.M.

Nombre completo y firma del sustentante: Alejandro Ruíz Cancino.

Nombre completo y firma del asesor del tema: Dr. Carlos Rius Alonso.

A Ivan a su bonita presencia

A mi tío Guty

A mis parientes y amigos

A mi amigo
Ing. Quim. José Luis Ramírez González

A la familia Luna Hernández

A la memoria de mi tía Rosita

Mi agradecimiento especial, por su apoyo, estímulo e inmerecida confianza en la realización de este trabajo.

Al Dr. Carlos Rius Alonso.

A la Dra. Martha Albores Velasco

Por sus consejos y valiosa ayuda.

Agradezco al Departamento de Química Orgánica de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química U.N.A.M.

Por las facilidades brindadas para llevar a cabo este trabajo.

A mis maestros.

Que contribuyeron a mi desarrollo intelectual

I N D I C E

	Pag.
I.- INTRODUCCION.....	10
II.- ANTECEDENTES.....	11
1.- 1-Naftil Carbomato de metilo..... ✓	12
1.1 Metabolismo	14
1.2 Sinergismo.....	15
1.3 Usos.....?	16
1.4 Formulaciones..... ✓	19
1.5 Compatibilidad.....	20
1.6 Toxicología..... ✓	22
1.7 Propiedades físicas y químicas..... ✓	28
1.8 Proceso de obtención..... ✓	30
1.9 Aspecto económico.....	36
2.- Materias Primas.....	38
2.1 Principales usos.....	38
2.2 Propiedades físicas y químicas.....	39
2.3 Reacción de sulfonación.....	42
2.4 Fusión alcalina.....	42

	Pag.
3.- Manufactura.....	43
3.1 A partir del alquitrán de hulla.....	43
3.2 A partir de petróleo.....	51
3.3 Aspecto económico.....	51
4.- Acido sulfúrico.....	54
4.1 Aspecto económico.....	54
5.- Hidróxido de sodio.....	55
5.1 Aspecto económico.....	55
6.- Cloruro de sodio.....	60
6.1 Aspecto económico.....	60
7.- Cloruro de amonio.....	61
7.1 Aspecto económico.....	61
8.- Productos intermedios.....	64
8.1 1-Naftalen sulfonato de sodio.....	64
8.2 Métodos de sulfonación comercial.....	65
8.3 Proceso "bach".....	66
8.4 Técnica de operación.....	68
8.5 1-Naftol (Alfa Naftol, 1-Hidroxinaftaleno)	70
8.6 Aspecto económico.....	74

	Pag.
III.- PARTE EXPERIMENTAL.....	76
1.- Nivel laboratorio.....	76
1.1 Obtención de l-Naftalen sulfonato de sodio	76
1.2 Obtención de l-Naftol.....	77
1.3 Operación.....	79
2.- Nivel Piloto.....	80
2.1 Obtención de l-Naftalen sulfonato de sodio	80
2.2 Obtención de l-Naftol.....	80
3.- Determinación de pureza.....	82
3.1 Determinación de cloruro de sodio por titu lación con nitrato de plata.....	82
3.2 Técnica.....	83
4.- Cálculo para la determinación de pureza por ul- travioleta.....	87
5.- Determinación de pureza de compuestos orgánicos por infrarrojo.....	89
6.- Análisis de aguas madres.....	91
6.1 Cálculos.....	91
IV.- RESULTADOS (Tablas).....	93
V.- DISCUSION.....	121
VI.- CONCLUSIONES.....	127
VII.- BIBLIOGRAFIA.....	130

I

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

La industria de los plaguicidas en México, se ha venido desarrollando en los últimos años a ritmo acelerado.

Sin embargo, todavía se siguen importando un gran número de los ingredientes utilizados.

Uno de los insecticidas de mayor consumo lo constituye el 1-NAFTIL CARBAMATO DE METILO, el cual se importa en su totalidad.

En el año de 1977 las importaciones alcanzaron un volumen de 3,080 toneladas.

En la presente tesis se hizo un estudio sobre la obtención de 1-Naftol, una de las materias primas esenciales para la fabricación de este insecticida.

Partiendo del naftaleno se hizo primero, una sulfonación y posteriormente una fusión alcalina.

Estas reacciones se realizaron a escala de laboratorio y a escala piloto.

II

A N T E C E D E N T E S

1.- 1-NAFTIL CARBAMATO DE METILO.

Desde su introducción en 1958, el 1-naftil carbamato de metilo, conocido comercialmente con el nombre de Sevin o carbaril, ha mostrado ser un compuesto efectivo para numerosos usos en el control de pestes de insectos y en cultivos. (1)

Es el primer carbamato desarrollado como insecticida que ha sido usado a gran escala, tiene un amplio intervalo de actividad y una rápida a moderada velocidad de acción con propiedades residuales moderadas, comparados con otros insecticidas agrícolas, tiene una baja toxicidad en humanos, pájaros, peces y animales.

En los tratamientos con Sevin se utiliza de 0.6 a 2.3 Kg. de ingrediente activo por hectárea, pudiéndose usar en cultivo de: algodón, maíz, frijol de soya, legumbres, frutos pequeños, cítricos, plátanos, piña, aceitunas, cacao, café, avellana, girasol, sorgo, arroz, caña de azúcar, árboles frondosos y plantas ornamentales. Algún follaje delicado puede ser lesionado si la lluvia o la alta humedad persiste por algunos días siguiendo la aplicación.

En la parte oriental de los EE.UU. el Sevin ha causado daños foliares en la manzana cuando es usado sin precaución. También se aplica para el control de saltamontes, lagartijas, langostas e insectos caseros.

Controla las cucarachas a una razón de 0.9 Kg. de ingrediente activo por 37.8 litros de agua, controla la garrapata negra de perros a una razón de 0.4 Kg. de ingrediente activo por 37.8 litros de agua.

Generalmente no es fitotóxico para los cultivos y no tiene efecto adverso en el sabor de los alimentos, por lo que puede ser usado en cosechas de forraje tales como: la alfalfa, habas, maíz, hierbas, cacahuates y frijol de soya dejando residuos muy bajos. Las pruebas de sabor en manzana, tomates, patatas, berenjena, nabos, cerezas y fresas, no han mostrado un sabor indeseable cuando estas cosechas han recibido un tratamiento de lleno, siguiendo el plan de Sevin a razones normales y con formulaciones normales. (1)

El Sevin controla más de 200 diferentes insectos dañinos en 90 diferentes frutos y cultivos. Mata a los insectos por contacto y por envenenamiento estomacal.

El Sevin es efectivo contra larvas y adultos de ciertos insectos lepidópteros como el gusano bellotero del algodón, la piña y en éstos, los controla desde la etapa de huevecillos (escarabajo). (1)

Cuando es aplicado contra pestes en plantíos bajo condiciones normales, presenta un moderado efecto residual.

El período de control de insectos tiene un promedio de 10 días, pero —

puede tener un intervalo de 1 día a 4 semanas dependiendo de la defensa de los insectos y de la formulación y las condiciones climatológicas que prevalecen durante y después de la aplicación.

El Sevin presenta una baja presión de vapor y es estable a la luz ultravioleta.

Un promedio de vida media para la mayor parte de residuos de Sevin en cosechas de áreas lluviosas es de 3 a 4 días, siendo factores determinantes el desgaste y dilución por crecimiento de la planta.

La cantidad de toxificante usado y la susceptibilidad de las especies de insectos determinan la velocidad de acción del insecticida; actuando en corto tiempo cuando son usadas dosificaciones óptimas o cuando insectos altamente sensibles son tratados.

Sin embargo, su velocidad efectiva de control es de 1 a 3 días a temperaturas controladas de 10°, 35° y 37°C.

Los estudios de laboratorio con insecticida Sevin en cucarachas alemanas (*Blattella germanica*) y moscas domésticas (*Musca domestica*) indican que la eficiencia de la actividad insecticida generalmente incrementa cuando aumenta la temperatura.

1.1 METABOLISMO

La biotransformación vía oxidación e hidroxidación rápidamente con-

vierte al Sevin en algunos metabolitos, los cuales son menos tóxicos que el Sevin.

Estos metabolitos han sido sintetizados y evaluados para ver su toxicidad en animales de laboratorio, no lo acumulan en el cuerpo -- siendo excretado en orina, excrementos y gases respiratorios, casi totalmente dentro de 24 a 96 horas después de la administración. --

(1)

Ninguno de estos productos persiste en el ambiente. Usualmente la mitad del Sevin presente en el follaje de la planta es degradado -- por completo y la mitad de residuo en tierra vegetal es eliminado -- de 7 a 9 días. La vida media del Sevin, en agua, generalmente es -- de 1 a 5 días dependiendo del p^H y temperatura.

Los residuos de Sevin así como el 1-naftol producto de su hidrólisis, puede ser determinado por análisis colorimétrico. (3)

Este procedimiento comprende la extractación, el aislamiento y la -- hidrólisis del residuo, el color es revelado con un reactivo fluoroborato y una sensibilidad de 0.1 ppm. es obtenido en la mayoría -- de las cosechas. (1)

1.2 SINERGISMO.

La actividad del Sevin puede ser sinergizada con metilen dioxifenil,

obteniéndose respuesta positiva con moscas caseras y cucarachas empleando al metilen dioxifenil como sinergista con insecticida Sevin en ensayos de laboratorio.

Sin embargo, hoy en día el uso de sinergistas no es práctico bajo estas condiciones primarias debido al costo.

1.3 USOS.

a) Jardines.- Los cebos que contienen 5% de Sevin, se usan para proteger flores aplicándose de 22.6 a 45.2 Kg. por hectárea, -- controla gusanos cortadores, gusanos soldadores, insectos, saltamontes, escarabajos y grillos.

b) Mosquitos adultos.- En regiones tropicales y subtropicales controla mosquitos adultos cuando se aplica a una razón de 0.9 Kg. de ingrediente activo por 37.8 litros de agua

Los mosquitos adultos, pueden ser controlados en pasturas y tierras no cultivables con la siguiente dosis:

METODO DE APLICACION	INGREDIENTE ACTIVO Kg./Ha.
Ventilador de neblina	0.20 - 0.57
Rociados por aire y polvos	0.57 - 0.86
Rociados por tierra a baja presión y rociados arrastrados por tractor	1:13
Rociado hidráulico	120 g./100 litros.

c) Insectos acuáticos y mariscos.- El Sevin muestra toxicidad en varias especies de insectos acuáticos y mariscos. Los peces -- tienen una tolerancia media, el límite es en general entre 5 y 13 ppm. en agua.

d) Abejas.- El Sevin es altamente tóxico en abejas expuestas en -- tratamiento directo o residuos en casillas. Es importante el -- no hacer uso de Sevin cuando los beneficios que traen las abe-- jas como son la polinización, son más importantes que el con-- trol de insectos.

La toxicidad por contacto, no necesariamente establece un grado de peligro a las abejas en el campo con algún pesticida particu-- lar. En general, los rociados por su volatilidad son menos pe-- ligrosos que los polvos.

e) Aves.- El Sevin ha sido usado por algunos años como un mate-- rial de tratamiento directo para el control de parásitos exter-- nos en aves de corral y pájaros caseros.

No fueron observados efectos indeseables en producción de hue-- vos en la empolla, supervivencia de pollitos y crecimiento cuan-- do fue usado directamente. (1)

Numerosos estudios de campo (controlados por agencias gubern-- mentales) siguiendo el rociado para el control de insectos, han

acabado grandes áreas, demostrándose que comparado con otros insecticidas agrícolas, el Sevin tiene una baja toxicidad en pájaros. (1)

También es usado en el control de piojos, ácaros y pulgas en: - pollos, gansos, aves de casa, palomas y pavos. (1)

- f) Ganadería.-- No fueron observados efectos indeseables en la leche de ganado vacuno al ser alimentado con 450 ppm. de Sevin en forraje seco durante 2 semanas ni en la carne de ganado vacuno, a una razón de 200 ppm. por 4 semanas, en aplicaciones con rociado que contienen 1% de Sevin activo, no se observaron efectos tóxicos en ganado vacuno, carnero, cabras y cerdos cuando fue aplicado 2 veces por semana. Estas y otras observaciones experimentales de uso normal demuestran la relativa baja toxicidad de este insecticida.

El Sevin es rápidamente metabolizado y excretado como es indicado por análisis de leche, orina y heces. (1)

- g) Poda química en manzanos.-- El Sevin se utiliza en la poda química de manzanos, lográndose un incremento en la calidad, muchos factores influyen el grado de poda que los árboles obtienen con el Sevin como son: la edad, la variedad, la nutrición

si hubo cosechas previas y el tiempo de florecimiento. (1)

1.4 FORMULACIONES.

- a) Polvos mojables.- El insecticida Sevin es comunmente disponible en 3 formulaciones de polvos mojables: Sevin W, Sevin rociabile y Sevin 85 espolvoreable.

Muchas mezclas de polvos mojables contienen Sevin y otros pesticidas han sido mezclados satisfactoriamente. (1)

- b) Polvos.- Los polvos son particularmente adaptados para el control de insectos en algodón, tabaco, hortalizas, uvas, aves de corral y pestes caseras. Concluida la temporada, los polvos contienen de 2 a 10% de ingrediente activo; las formulaciones con altas concentraciones de 25 a 50% de ingrediente activo, son disponibles para el control de insectos en el algodón con ambos equipos aéreos y terrestres.

Los polvos han sido almacenados hasta 28 meses; el 50% de polvos mojables y formulaciones espolvoreables hasta 5 años sin disminuir su potencial de insecticida.

Arcillas u otros diluyentes básicos no podrían ser usados en la manufactura de Sevin en polvo. (1, 5)

- c) Granulaciones.- Varias formulaciones granulares son disponibles, con ingrediente activo en un intervalo de 5 a 10%.

Son designados para diferentes usos en el campo, en cosechas semejantes como: caña de azúcar, arroz, maíz y césped. Las formulaciones granulares guardan residuos del pesticida en un mínimo por colocación del producto químico donde es necesitado, ya sea en el maíz bajo de una planta, hortalizas o abajo en el césped.

El Sevin puede ser formulado como un insecticida granular por 3 - procesos básicos: adhesión, impregnación y granulación.

Estas formulaciones son preparadas por varios distribuidores químicos agrícolas. (1)

- d) Líquidos.- El Sevin micropulverizado suspendido en un medio acuoso de melaza sirve para ser diluido con agua, formando una aspersión comunmente para que sea usado en rociado. Es compatible con un amplio intervalo de otros insecticidas, cuando es diluido 1:1 con agua y puede ser manejado como un líquido.

1.5 COMPATIBILIDAD.

- a) Combinaciones pesticidas.- Muchas formulaciones de Sevin han sido sucesivamente combinadas con un gran número de pesticidas en laboratorios y pruebas de campo y uso comercial. El Sevin espol-

voreable es también compatible con aceite, tan usado en cítricos.

(1)

- b) Materiales alcalinos.- El Sevin no controlará insectos si se --
combina con cal u otros materiales altamente alcalinos, tal como
la mezcla bordeaux, cal sulfurosa o cal caseinada porque es inacu
tivo en soluciones alcalinas. (1)

1.6 TOXICOLOGIA.

El insecticida Sevin es moderadamente tóxico en ratas, como se muestra por un DL₅₀ de 500 mg./Kg. de peso de una prueba normal representado por Gaines (1960). (4)

La toxicidad oral aguda relativa de Sevin comparado con otros insecticidas comunmente usados, se muestra en la tabla siguiente:

TOXICIDAD ORAL AGUDA EN RATAS ADULTAS

NO HACE

MATERIAL EN SOLUCION DE ACEITE DE MAIZ	DL ₅₀ EN mg./Kg. EN :	
	MACHOS	HEMBRAS
PARATION	13.0	3.6
PHOSDRIN	6.1	3.7
GUSATION	13.0	11.0
PARATION METILICO	14.0	24.0
DIELDRIN	46.0	46.0
DIAZINON	108.0	76.0
TOXAFENO	90.0	80.0
LINDANO	88.0	91.0
DDT	113.0	118.0
CLORDANO	335.0	430.0
SEVIN	850.0	500.0
MALATION	1375.0	1000.0

Las formulaciones del insecticida Sevin no penetran facilmente en la piel de los mamíferos como es indicado por un DL₅₀ tan grande como 4000 -- mg./Kg. de ingrediente activo administrado en conejos, en una solución al 10% de dimetil ftalato. Similar resultado ha sido llevado a cabo con ratas.

Los datos comparando la toxicidad dérmica de algunos insecticidas en ratas aparecen en la siguiente tabla: (4)

TOXICIDAD DERMICA AGUDA EN RATAS ADULTAS

no las hice

COMPUESTO	DL ₅₀ EN mg./Kg. EN :	
	MACHOS	HEMBRAS
PHOSDRIN	4.7	4.2
PARATION	21.0	6.8
PARATION METILICO	67.0	67.0
DIELDRIN	90.0	60.0
ALDRIN	98.0	98.0
DDVP	107.0	75.0
GUSATION	220.0	220.0
HEPTACLORO	195.0	250.0
CLORDANO	840.0	690.0
DIAZINON	900.0	455.0
LINDANO	1000.0	900.0
SEVIN	4000.0	4000.0
MALATION	4444.0	4444.0

Los cerdos de Guinea han inhalado polvo de Sevin y formulaciones de polvos mojables con un efecto muy visible, excepto un lagrimeo.

La experiencia de su manufactura indican que los polvos de Sevin - pueden ser ligeramente irritantes a la piel de algunas personas. Pero el 10% de insecticidas Sevin en acetona, no irrita la sensible - piel del vientre de los conejos; ni el 10% en propilen glicol daña los ojos de los conejos. Es sin embargo, acertado evitar el contacto de la piel. Sugiriéndose lavar inmediatamente después de expo--nerse accidentalmente. (1)

La salud de perros que permanecen sin infección cuando son alimentados con Sevin en 400 ppm. en dieta seca 5 días de la semana por un año, o en ratas alimentadas en una dieta conteniendo 200 ppm. por 2 años. Estos no fueron efectos reproducidos en ratas alimentadas -- con 200 mg./Kg. en su dieta por 3 generaciones. (1)

La aplicación de Sevin de baja densidad es poco tóxica cuando comparada con otros insecticidas agrícolas y reportes de enfermedad han sido raras y siempre asociadas con descuidado uso y máxima sobreexposición. (1)

La rápida reversibilidad de la inhibición de la colinesterasa permite un pronto alivio de síntomas, mientras la atropina es un antídoto efectivo. Su uso ha sido requerido sólo ocasionalmente en persona

nas enfermas por sobreexposición. (1)

Los envenenamientos graves reportados, solamente han sido por raros casos de admisión accidental por niños y por ingestión en adultos, intentando el suicidio con Sevin.

El Sevin en pocas ocasiones ha sido alejado cuando aparece una irritación primaria en la piel pero, cuando es investigado, otros agentes están involucrados. (1)

Las reacciones de sensibilización como la dermalitis o el asma bronquial no han sido problema en el uso de Sevin.

a) Mecanismo de acción.-- El insecticida Sevin ejerce una ligera a moderada acción inhibitoria de la colinesterasa en mamíferos de un grado menor, que el mínimamente saciado con los insecticidas a base de fosfatos orgánicos. Su acción es mucho menor que la del paratión y no tiene tendencia a atacar el sistema nervioso central. (1)

La inhibición causada por el Sevin es espontaneamente reversible. Este fenómeno acontece por la rápida recuperación notada en reportes clínicos en relación con la sobreexposición accidental de individuos con Sevin. (1)

- b) Síntomas.- La sobreexposición de síntomas son principalmente las mismas que las producidas por insecticidas fosforados orgánicos, con un ligero efecto de inhibición de la colinesterasa, esto es: dolor de cabeza, náuseas, vómito y oscurecimiento de la vista.

Los síntomas pueden progresar a confusión, transpiración, profunda debilidad, salivación, dolor en el pecho, retortijón abdominal y diarrea.

- c) Antídoto.- El antídoto es la atropina. No usar 2-PAM (2-piridina aldoxina metiliodato).

Los opiatos o colinesterasa inhiben los medicamentos si el Sevin ha sido tomado internamente, el vómito podría ser inducido tan pronto como sea posible. (1)

- d) Mutagénesis.- Desde su introducción industrial en 1958 el gobierno y los laboratorios independientes, han hecho estudios variados en diferentes especies de animales con una exagerada dosis administrada por algunas rutas de introducción. Los estudios válidos de este tipo usando animales que no son semejantes al hombre en metabolismo de Sevin, la ruta no ha sido perjudicial en la reproducción por encima de la dosificación previamente demostrada. (1)

El carbaril no causa cáncer. Acordado por reconocidos expertos quienes han revisado los resultados. (1)

1.7 PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.

NOMBRE COMERCIAL	Insecticida Sevin
NOMBRE COMUN	Carbaril
DESIGNACION QUIMICA	1-Naftil carbamato de metilo

Químicamente puro el 1-naftil carbamato, es caracterizado por estas propiedades físicas. (1, 5)

APARIENCIA	Blanco, sólido, cristalino
OLOR	Escencialmente inodoro
PUNTO DE FUSION	142°C.
PRESION DE VAPOR	Menor de 0.005 mm. Hg. a 26°C.
DENSIDAD	1.2312 g./ml. a 20/20°C.
FORMULA	$C_{12}H_{11}O_2N$
PESO MOLECULAR	201.2
GRAVEDAD ESPECIFICA	1.232 a 20°C.

El Sevin grado técnico contiene un mínimo de 99% del compuesto puro - (comercio normal) y tiene las siguientes propiedades químicas y físicas.

APARIENCIA	Sólido cristalino de color blanco a gris.
OLOR	Escencialmente inodoro
FLAMABILIDAD	Punto de inflamación 193°C. en copa abierta claveland.
ACCION CORROSIVA	Ninguna en los metales y otros materiales usados en el empaque o equipos de aplicación.
ESTABILIDAD	Estable a la luz incluyendo la luz ultravioleta, al calor hasta 70°C. y - bajo almacenamiento prolongado.
DESCOMPOSICION	Se hidroliza rápidamente a 1-naftol en soluciones moderadamente alcalinas P^H 9
SOLUBILIDAD	40 ppm. a 30°C.

*fotocopia de
SECRETADO
MINISTERIO*

Solubilidad de l-naftil carbamato de metilo en disolventes orgánicos grado técnico, porciento en peso a 25°C.

N-metil-2 pirrolidina.....	> 45%	< 50%
Dimetil formamida.....	> 40%	< 45%
Dimetil sulfóxido.....	> 40%	< 45%
Mezcla de cresoles.....	> 35%	< 40%
Acetona.....	> 20%	< 25%
Ciclohexanona.....	> 20%	< 25%
Isoforona.....	> 20%	< 25%
Metil etil cetona.....	> 15%	< 20%
Cloroformo.....	> 10%	< 15%
Cloruro de metileno.....	> 10%	< 15%
Etanol.....	> 5%	< 10%
Butil cellusolve.....	> 5%	< 10%
Acetato de etilo.....	> 5%	< 10%
Nitrobencono.....	> 5%	< 10%
Ciclohexanol.....	> 5%	< 10%
Espesol-1 (mezcla de disolvente orgánico).....	> 1%	< 3%
Tolueno.. ..	> 1%	< 3%
Xileno.....	> 1%	< 3%
Keroseno deodorizado.....		< 1%

1.8 PROCESO DE OBTENCION.

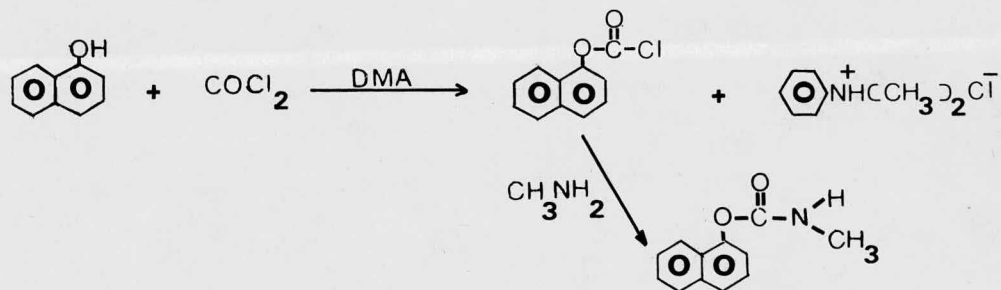
Existen 2 procesos. (5, 6)

- A partir de 1-naftol y fosgeno
- A partir de 1-naftol e isocianato de metilo

A.- A PARTIR DE 1-NAFTOL Y FOSGENO

La fabricación de este producto, parte del 1-naftol con cloruro de carbonilo (fosgeno) y dimetil anilina para formar el cloroformato de 1-naftilo, el cual reacciona con la monometilamina para obtener el 1-naftil carbamato de metilo (Ver diagrama 1). (7)

Reacciones



Inconveniente de este método.

El uso de cloruro de carbonilo (COCl₂) tiene que efectuarse con extrema cuidado.

En tiempos húmedos carece de eficacia por la gran facilidad con que se hidroliza, y está clasificado como un peligroso tóxico pulmonar.

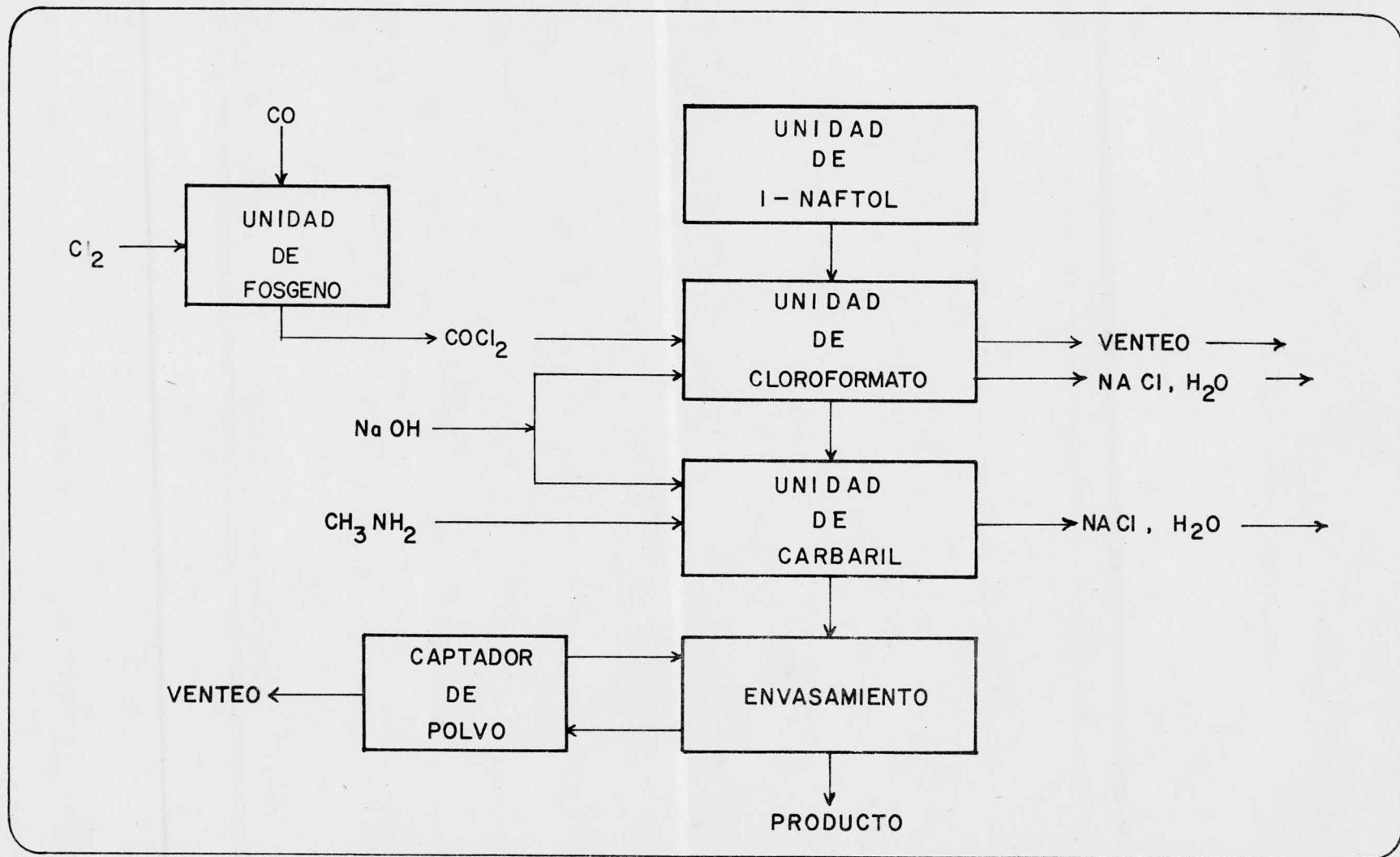
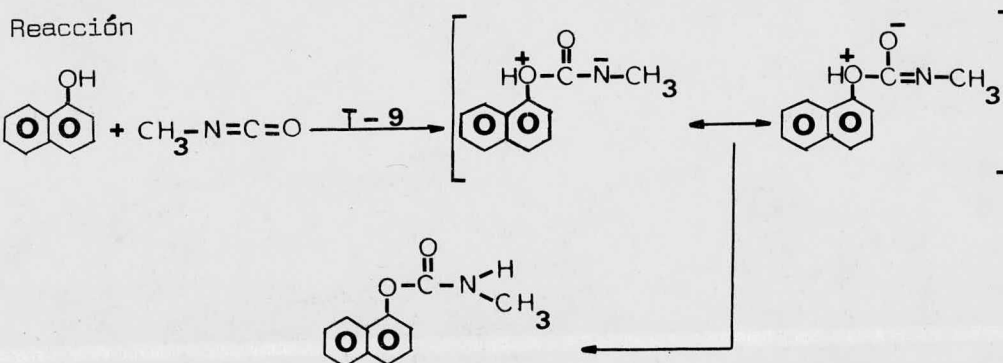


DIAGRAMA. I OBTENCION DE SEVIN (CARBARIL) A PARTIR DE FOSGENO

B.- A PARTIR DE 1-NAFTOL E ISOCIANATO DE METILO.

Proceso. (Ver diagrama 2 del equipo principal que interviene en el proceso). (5)

Este proceso está basado en la reacción de adición del 1-naftol y el isocianato de metilo, controlada por un catalizador de tipo estanoso y en presencia de una atmósfera inerte a base de gas nitrógeno. (5)



Técnica de operación.

Materias primas: 1-naftol, isocianato de metilo, catalizador T-9. El sistema del proceso será del "tipo batch" y consistirá de los siguientes pasos.

- 1) Los tambores con 1-naftol previamente pesados, y fundido el material en la cámara fundidora, se cargarán por medio de vacío, introduciendo un tubo hasta la base del tambor que se estará cargando, y conectado éste a la descarga del reactor. En este paso las válvulas estarán en posición de hacer vacío en el sistema.

- 1- REACTOR
- 2- CONDENSADOR
- 3- MIRILLA
- 4- TANQUE SEPARADOR
- 5- TANQUE DE CONDENSADOS
- 6- MOTOR REDUCTOR
- 7- AGITADOR
- 8- REFLUJO
- 9- EMBUDO

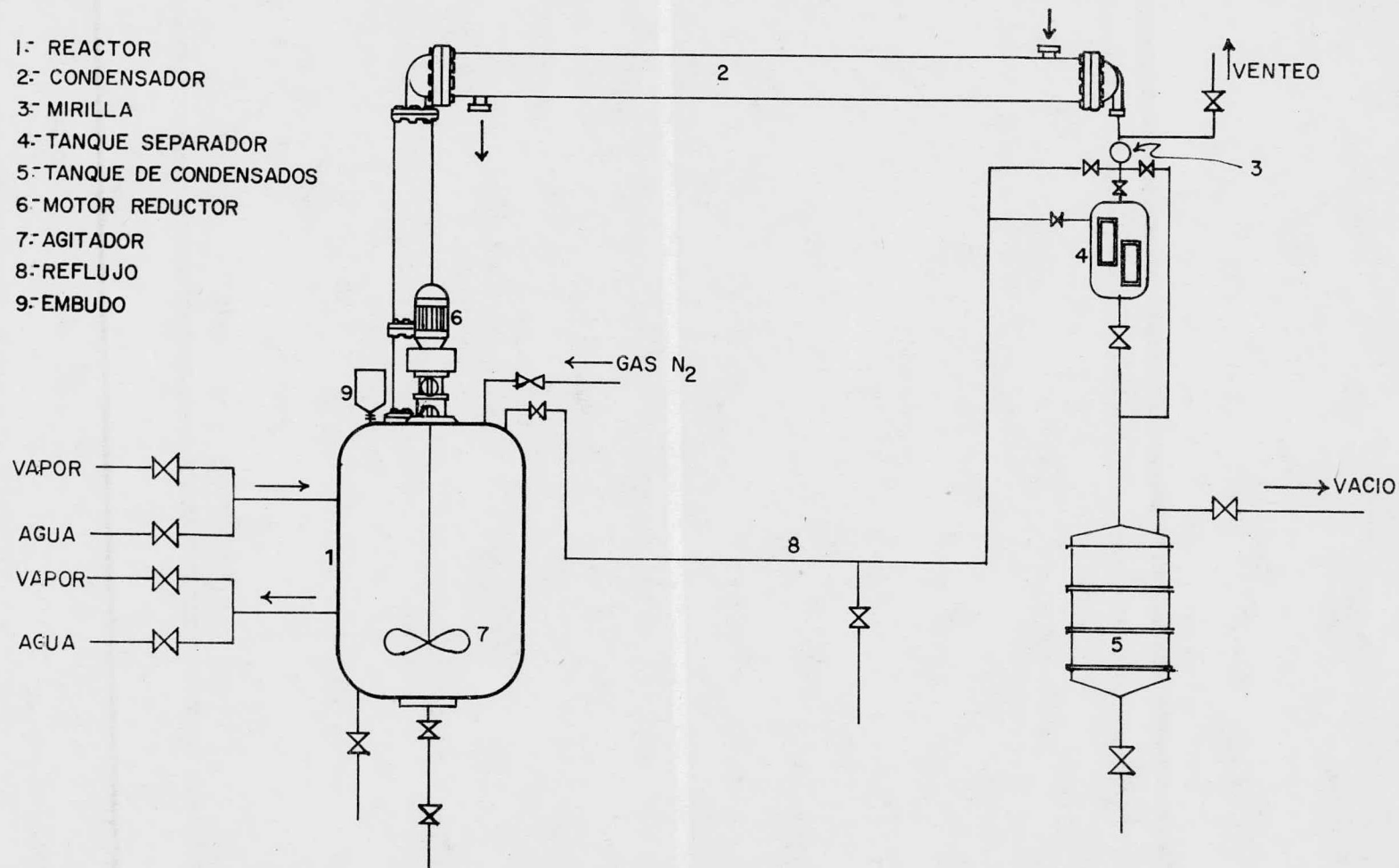


DIAGRAMA 2 EQUIPO PRINCIPAL QUE INTERVIENE EN EL PROCESO

El vacío adecuado marcado por un vacuómetro, colocado visible--
mente sobre el domo del reactor sería un máximo de 20 pulgadas,
suficiente para obtener un gasto alto de material cargado.

- 2) El vacío existente, después de cargado el material se recupera--
rá a presión atmosférica cerrando la válvula de admisión de va--
cío, y abriendo regularmente la de la línea que contiene el gas
nitrógeno para eliminar la presencia de aire que pueda disolver
se en el material.

Precauciones: - La válvula de la ventila cuando el vacuómetro
marque cero, estará abierta, para evitar que -
el reactor se presurice.

- La admisión de vapor en el eyector estará cor--
tada.

- 3) Se arrancará el agitador y se subirá la temperatura hasta - - -
155-160°C, estando las válvulas abiertas de la línea de vapor a
la entrada y salida de la chaqueta del reactor y siempre con --
flujo moderado de gas nitrógeno.
- 4) Al llegar a la temperatura anterior se agregará el isocianato -
de metilo por el embudo del reactor. (Duración: 1 hora aproxi--
madamente).

- 5) La temperatura se mantendrá constante durante el tiempo de reacción y se dará por terminada ésta, cuando alcance un determinado pH.
- 6) Alcanzada la reacción total se procederá a enfriar cerrando las válvulas de vapor, purgando la chaqueta del reactor, y abriendo las válvulas de enfriamiento.
- 7) Cuando la temperatura esté a 20°C., antes del punto de solidificación del producto se suspende el enfriamiento, la admisión de gas nitrógeno y la agitación para proceder a descargar tamizando el producto a las charolas previamente colocadas abajo del reactor.

Las charolas se cubrirán con polietileno para su fácil manejo de las marquetas formadas.

- 8) Las marquetas frías a la temperatura ambiente se pasarán al área de molienda, se envasarán los polvos en bolsas de polietileno a un peso de 25 Kg. c/u., de producto terminado y se pasarán al al macén, para su debido almacenamiento o embarque.

Como este sistema se presta para la elaboración de muchos productos, una vez descargado el producto, el lavado del sistema se podría efectuar mediante el flujo de un disolvente adecuado.

Especificaciones del catalizador T-9.

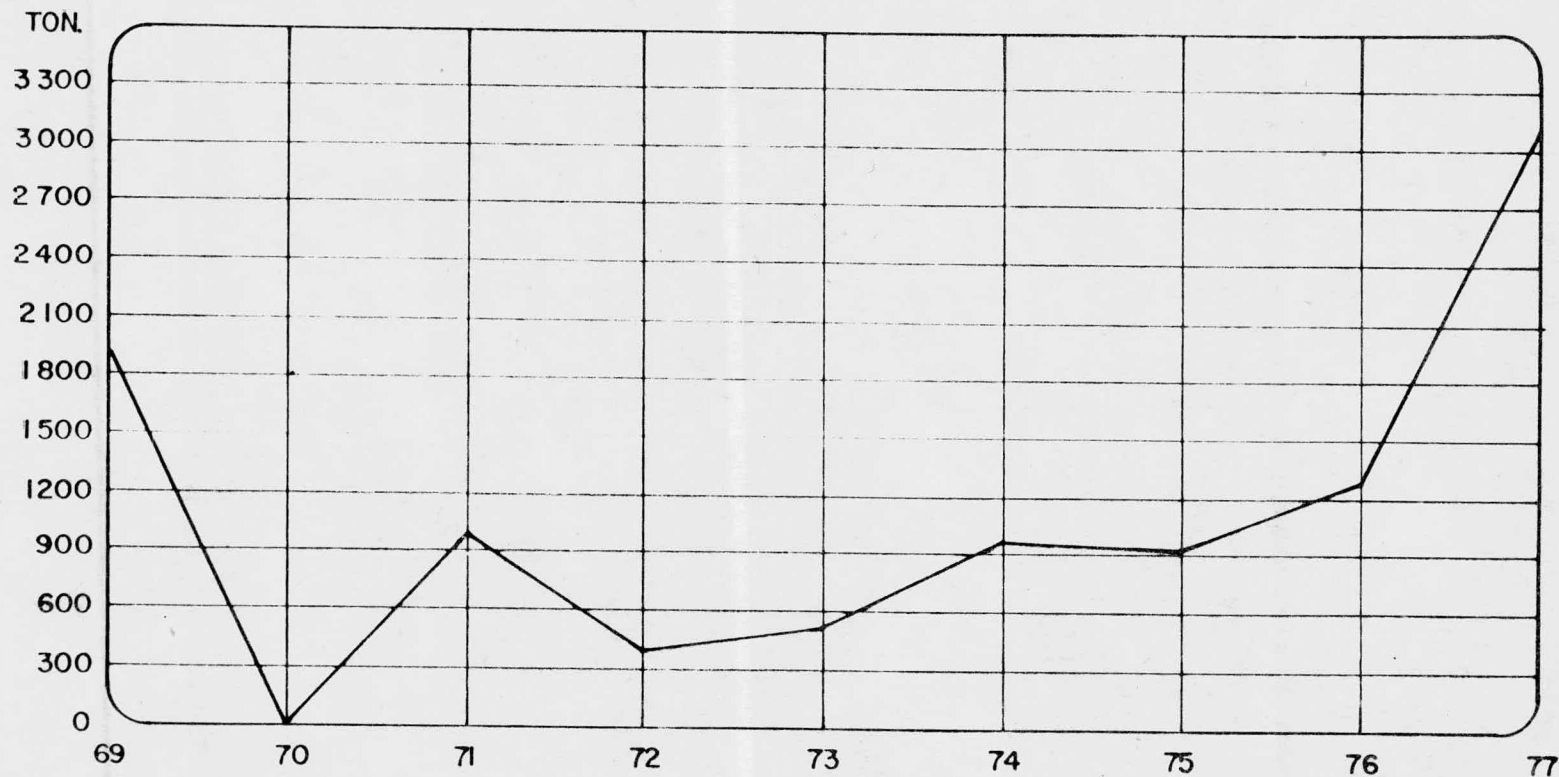
Es un catalizador que tiene mayor uniformidad en su actividad y tiene una acción superior que el octoato estanooso (2-etil hexoato de estaño). Es soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos.

Aspecto físico a 25°C.	Líquido cristalino
Color	Incoloro o amarillo
Gravedad específica a 25°C.....	1.25 a 1.27
Libras por galón	10.4 a 10.6
Porcentaje de estaño total.....	28 a 29%
Porcentaje estaño estanooso del estaño total....	97% mínimo

1.9 ASPECTO ECONOMICO.

Según el informe del Diario Oficial en fecha del 25 de octubre de -- 1977, se dió el permiso para la instalación de una planta para la - producción de Sevin (1-naftil carbamato de metilo) a partir de 1-naftol. (8, 9, 10, 11) (Ver gráfica 1, Importaciones de Sevin).

AÑO	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977
IMPORTACION TONELADAS	1903	—	1003	372	404	1007	965	1288	3080
COSTO MILES DE PESOS	45234	—	17913	7311	7965	21591	25186	41581	82773

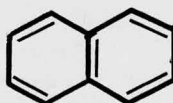


GRAFICA I | IMPORTACIONES Y COSTOS DE SEVIN

2.- MATERIAS PRIMAS.

NAFTALENO.

El naftaleno fue encontrado en alquitrán de hulla por Garden, en 1819 y fue aislado en 1821 por Kidd, quien dió al compuesto su nombre (12) - Faraday determinó la composición empírica en 1825 y Erlenmeyer sugirió en 1866 la fórmula de 2 anillos bencénicos fusionados en posición orto.



NAFTALENO

En la industria del gas el naftaleno era una molestia y tenía que ser separado para evitar su deposición en sistemas de distribución de gas.

En la actualidad es un material muy valioso para la industria química.

El naftaleno es el primer miembro en la serie de los compuestos aromáticos con anillos condensados.

2.1 PRINCIPALES USOS.

- a) Como material crudo para intermediarios (naftoles, naftil aminas etc.) de tintes orgánicos sintéticos.
- b) Para la producción de anhídrido ftálico por oxidación.
- c) Para la producción de disolventes por hidrogenación (tetrahydronaftaleno y decahidronaftaleno).
- d) Bolitas repelentes y como insecticida.

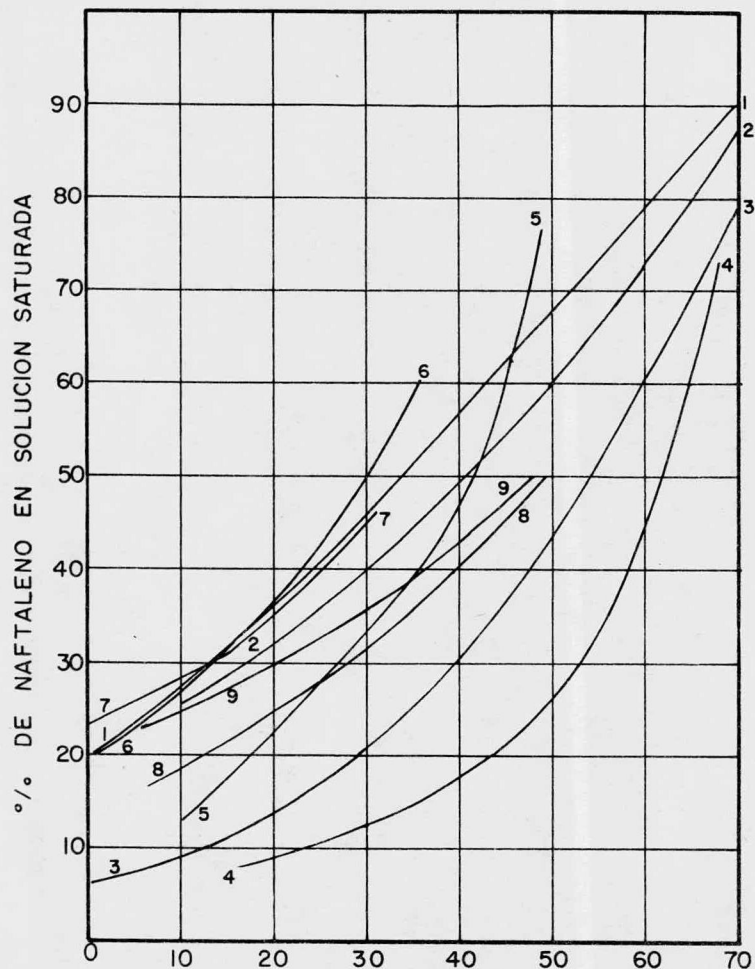
2.2 PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.

Son cristales blancos, transparentes, r**ó**mbicos.

El naftaleno comercial tiene un olor característico el cual es en parte debido a trazas de impurezas. El olor del compuesto puro es menos intenso y menos desagradable. El naftaleno sublima a temperatura ambiente y arde con formación de hollín. (12)

PESO MOLECULAR		128.16
PUNTO DE FUSION		80.290°C.
DENSIDAD	$\frac{20}{4}$	1.169
DENSIDAD	$\frac{85}{4}$	0.9752
DENSIDAD	$\frac{100}{4}$	0.9628
n_D^{20}		1.5898 ± 0.0002 (85°C.)
TEMPERATURA DE IGNICION		558.9°C (13)

El naftaleno es poco soluble en agua (0.019 g/l a 0°C. y 0.030 g/l a 100°C.), pero es soluble en muchos compuestos orgánicos (ver Fig. 1) es un buen disolvente para muchos compuestos incluso algunas sustancias inorgánicas como: fósforo, Iodo, azufre y varios metales sulfurados.



1.- DISULFURO DE CARBONO

2.- CLOROFORMO

3.- HEXANO

4.- ALCOHOL ETILICO

5.- DECAHIDRONAFTALENO

6.- TETRAHIDRONAFTALENO

7.- BENCENO

8.- NAFTA DISOLVENTE PESADO REFINADO

9.- ACEITE DE ALQUITRAN PESADO

FIGURA I

SOLUBILIDAD DE NAFTALENO

PRESIONES DE VAPOR DE NAFTALENO

PRESION mm.Hg.	TEMPERATURA °C	PRESION mm.Hg.	TEMPERATURA °C
1	52.6	60	130.2
5	74.2	100	145.5
10	85.8	200	167.7
20	101.7	400	193.2
40	119.3	760	217.9

(12)

EL NAFTALENO FORMA AZEOTROPOS CON VARIOS COMPUESTOSAZEOTROPOS DEL NAFTALENO

COMPUESTO	b 760 °C	% PESO DE NAFTALENO
ACIDO BENZOICO	217.7	95.0
CATECOL	217.45	88.5
4-CLOROFENOL	216.30	63.5
2-NITROFENOL	215.75	40.0
1, 3, 5 TRIETILBENCENO	216.00	15.0
ACETATO DE BENCILO	214.65	28.0
ALCOHOL BENCILICO	204.10	40.0
M-CRESOL	202.08	72.8
ACETANIDA	199.55	72.8
ETILENGLICOL	183.90	49.0

(12)

2.3 REACCION DE SULFONACION.

El naftaleno reacciona con ácido sulfúrico concentrado, obteniéndose a bajas temperaturas el ácido 1-naftalen sulfónico y el 2-naftalen sulfónico a altas temperaturas. (12)

Los ácidos (di, tri y tetra) naftalen sulfónicos, son obtenidos usando mayor cantidad de ácido sulfúrico fumante conteniendo hasta 70% de óxido de azufre.

Los ácidos naftalen sulfónicos son usados como intermediarios para tintes orgánicos sintéticos, para la manufactura de detergentes orgánicos, agentes mojantes y emulsificantes.

2.4 FUSION ALCALINA.

El ácido 1-naftalen sulfónico puede ser convertido al 1-naftol haciendo su sal de sodio y sometiéndola a una fusión con álcali.

3.- MANUFACTURA.

3.1 A PARTIR DEL ALQUITRAN DE HULLA.

El naftaleno crudo (p.f. 74-78°C.) puede ser recuperado del gas de los hornos de coquización (12) en tres puntos del sistema de recuperación de subproductos como se muestra en el diagrama 3.

Cantidades apreciables de naftaleno son obtenidas del alquitrán mediante destilación fraccionada; prácticamente todo el naftaleno está presente en la destilación entre 200 y 250°C. (aceite semiligero también llamado aceite de creosota o aceite químico). El aceite semiligero se aísla de trazas de alquitrán por lavado con ácido sulfúrico y de ácidos de alquitrán por tratamiento con hidróxido de sodio. El naftaleno es entonces obtenido del aceite ya sea por cristalización o por destilación.

La cristalización es llevada en tachos de acero con aberturas de descarga. Dejándolo de 3 a 10 días en reposo para que cristalice el naftaleno en el aceite. El aceite es drenado y los cristales son centrifugados, lavados con agua en la centrifuga, removiendo muchos de los aceites adheridos. El naftaleno obtenido tiene un punto de fusión de 68°C., y es usado para la producción de naftaleno refinado (ver diagrama 3).

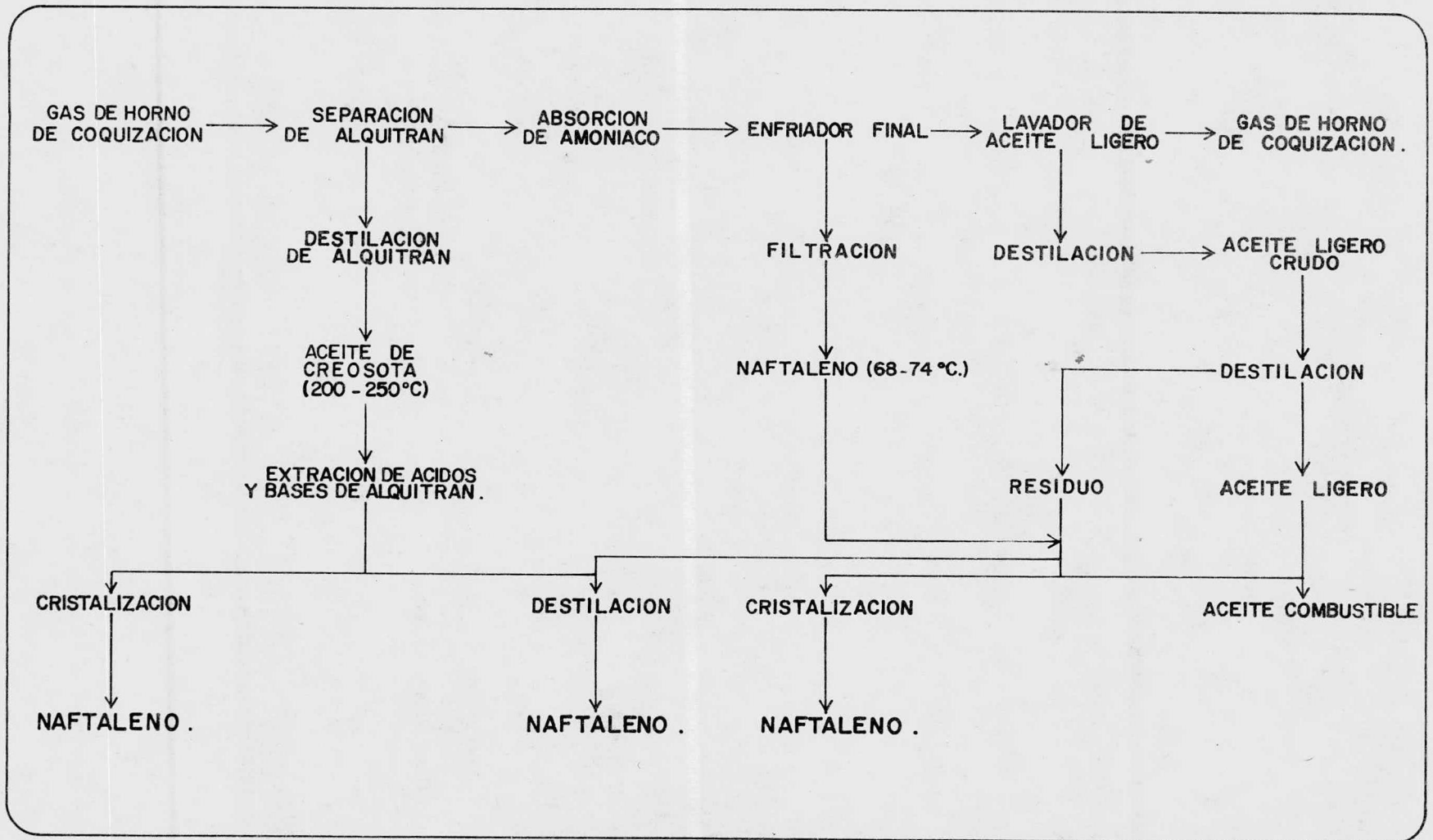


DIAGRAMA 3 RECUPERACION DE NAFTELENO POR GAS DE HORNO DE COQUIZACION

Un crudo vendible de naftaleno de p.f. de 74-76°C es obtenido si el aceite adherido es removido por calentamiento rápido en vez de centrifugarlo.

Otro proceso de recuperación de naftaleno es por destilación de alquitrán de hulla (10 galones por tonelada de carbón de hulla) procedente de la coquización del carbón, (ver diagrama 4). (14)

La destilación del alquitrán produce las siguientes fracciones, basadas en rendimientos promedios en el alquitrán original.

3% de aceite ligero	hasta 200°C.
17% de aceite semiligero	200 a 250°C.
7% de aceite pesado	250 a 300°C.
9% de aceite de antraceno	300 a 350°C.
62% de Brea de alquitrán	Residuo

La fracción de aceite semiligero o aceite de creosota (200 a 250°C.) es la fuente más abundante de naftaleno, aunque pequeñas cantidades están presentes en los aceites ligeros y pesados.

La cantidad de naftaleno presente en el alquitrán de hulla es aproximadamente 10%.

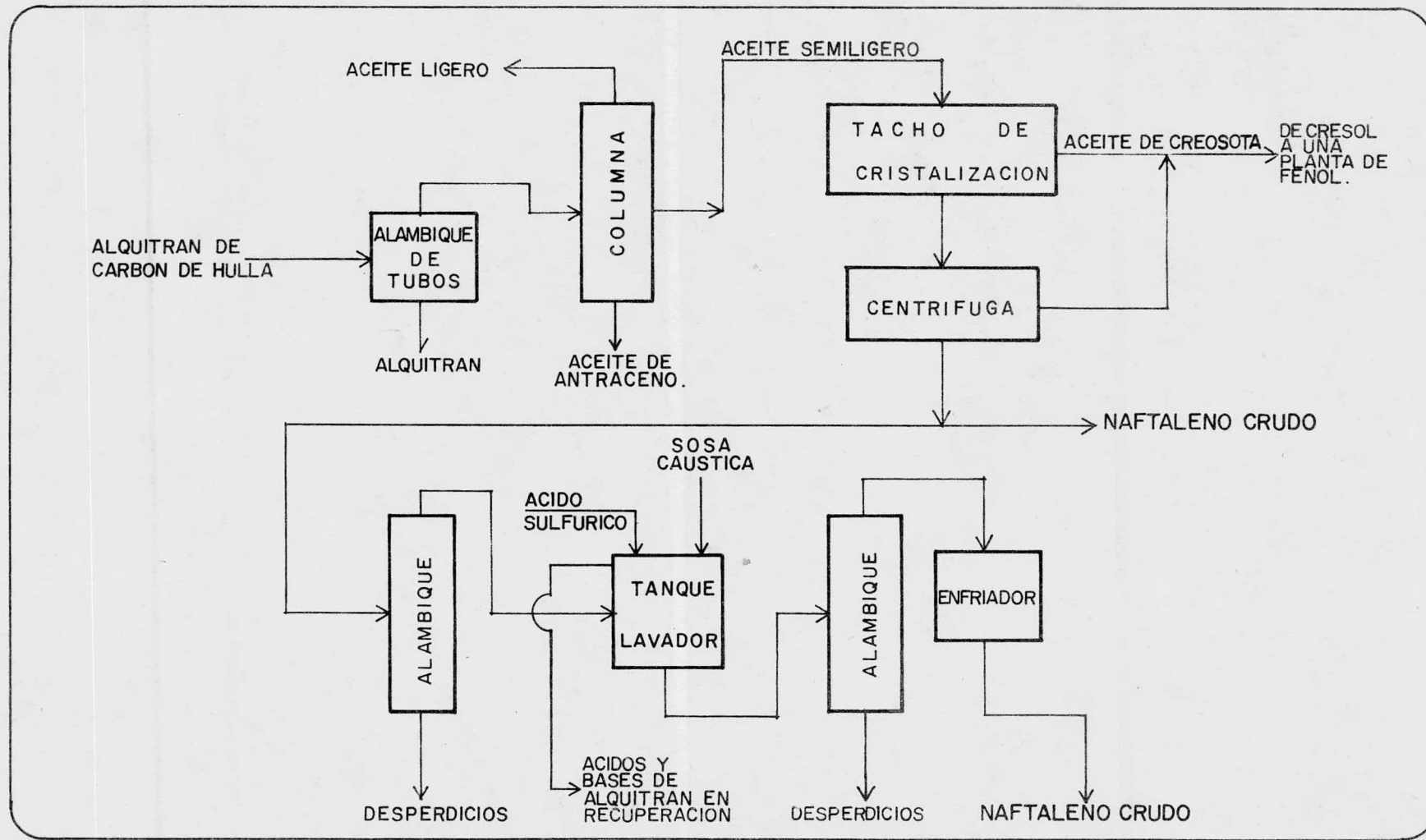


DIAGRAMA 4

OBTENCION DE NAFTALENO A PARTIR DE ALQUITRAN DE CARBON DE HULLA

El alquitrán de hulla crudo es destilado en tubos continuos o alambique que de tubos para dar el tipo deseado de aceite. Estos alambiques consisten esencialmente de un grupo de tubos, arreglados dentro de un horno, a través del cual el alquitrán es bombeado a baja presión, en una corriente continua.

El alquitrán es descargado dentro de un evaporador en el cual se liberan los vapores los cuales son condensados en una columna de fraccionamiento, puesto que el alquitrán permanece en los tubos solamente unos pocos minutos, hay un mínimo de recalentamiento produciendo pequeños porcentajes de carbón libre.

Si el total de destilado se condensa debe de haber un tratamiento -- adicional por destilación en otro equipo ("equipo batch") o alambiques continuos, dependiendo del volumen y grados del alquitrán procesado. Generalmente se obtienen 3 ó 4 fracciones, esto es: aceites ligeros (benceno, tolueno y xileno), aceites semiligeros y aceites pesados (naftaleno, cresol, fenol y aceites del antraceno). La última fracción se combina con el aceite pesado rebajado.

La fracción de aceites semiligeros contienen más de naftaleno y ácidos de alquitrán (fenoles y cresoles) se bombea caliente a tachos --

rectangulares donde es dejado hasta que se enfríe y pueda cristalizar el naftaleno.

Después de drenada, la torta cristalina se quiebra y se carga dentro de una centrifuga "batch", el licor madre es combinado con la cristalización del tacho, drenado y enviado a unidades de recuperación el cresol y fenol.

La torta de naftaleno puede ser lavada con agua caliente para incrementar su pureza siendo descargado entonces como naftaleno crudo.

Este material es adecuado para la manufactura de anhídrido ftálico y es clasificado y vendido de acuerdo a su punto de fusión (generalmente 74, 76 y 78°C.) para naftaleno refinado (p.f. 79°C.) el material crudo es destilado.

El destilado se pasa a un tanque lavador donde primero se agita con una solución caliente de sosa cáustica, removiendo las masas fenólicas. El naftaleno lavado se sublima o se redestila para producir naftaleno refinado o la purificación final; varios pasos acuerdan las especificaciones del producto si el naftaleno lavado es destilado; el destilado se deja enfriar y posteriormente se tritura.

El gas de retortas produce 0.454 Kg. de naftaleno por tonelada de carbón de hulla, hornos de coque 2.73 Kg. por tonelada de carbón de hulla, a altas temperaturas gas de las retortas produce 5 Kg. por tonelada de carbón de hulla.

El rendimiento de naftaleno refinado es cerca de 80% del crudo.

La obtención de naftaleno por destilación se ilustra en el diagrama 5, dando un producto con punto de fusión de 78°C. (12)

El tratamiento de este naftaleno crudo con ácido sulfúrico concentrado y una nueva destilación da el naftaleno refinado que tiene un punto de fusión de 79.6°C.

Las líneas principales del condensador de crudo al tanque intermedio y al tanque de naftaleno deben ser aislados para prevenir la cristalización del naftaleno.

La destilación de naftaleno podría ser llevada a presión reducida y por consiguiente a bajas temperaturas, sin embargo, es difícil mantener las líneas de vacío y las válvulas sin obstrucción por depósitos de naftaleno. Por lo que la destilación a vacío es rara vez llevada a cabo.

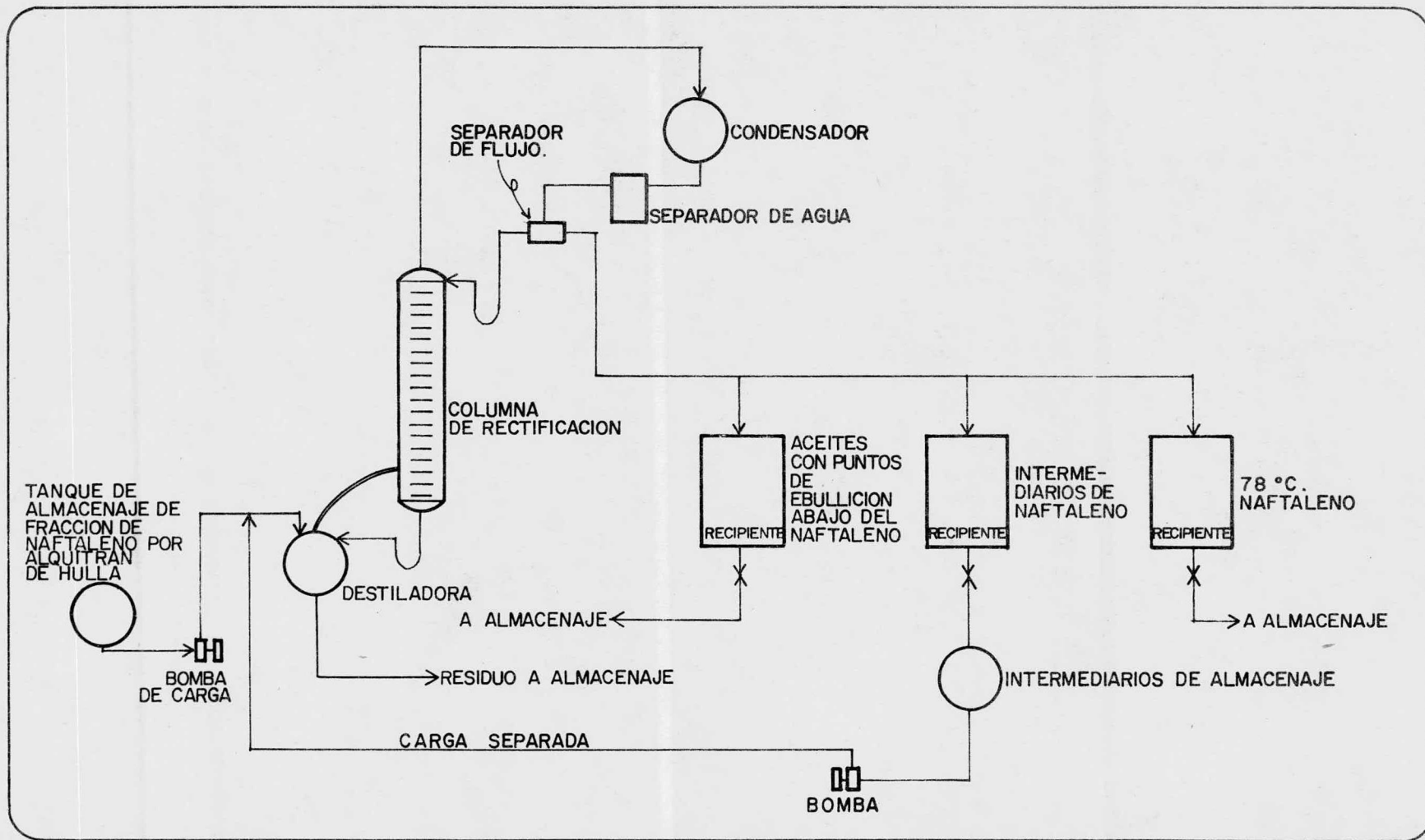


DIAGRAMA 5 RECUPERACION DE NAFTALENO POR DESTILACION

3.2 A PARTIR DE PETROLEO.

Aunque el naftaleno se encuentra en algunos aceites minerales, especialmente en los crudos de Borneo y California, (12), la concentración es del 2% como para permitir una recuperación económica. Los métodos modernos de producción de gasolina (cracking y reformado catalítico), hacen económicamente factible producir naftaleno como un subproducto.

Las fracciones con p.e. en el intervalo de 200-230°C., contienen cerca de 5-15% de naftaleno.

El naftaleno puede ser producido de las fracciones pesadas de petróleo o de metil naftaleno por dealquilación a altas temperaturas y presiones en presencia de hidrógeno con catalizador. (ver diagrama 6).

La fracción de 400°F de un reformado catalítico podría contener un 95% de aromáticos la cual está constituida por un 20 a 30% de alquilbenceno de 10 a 15% de naftaleno y 50 a 60% de metil naftaleno.

3.3 ASPECTO ECONOMICO.

El naftaleno que originalmente sólo provenía del carbón de hulla, ha

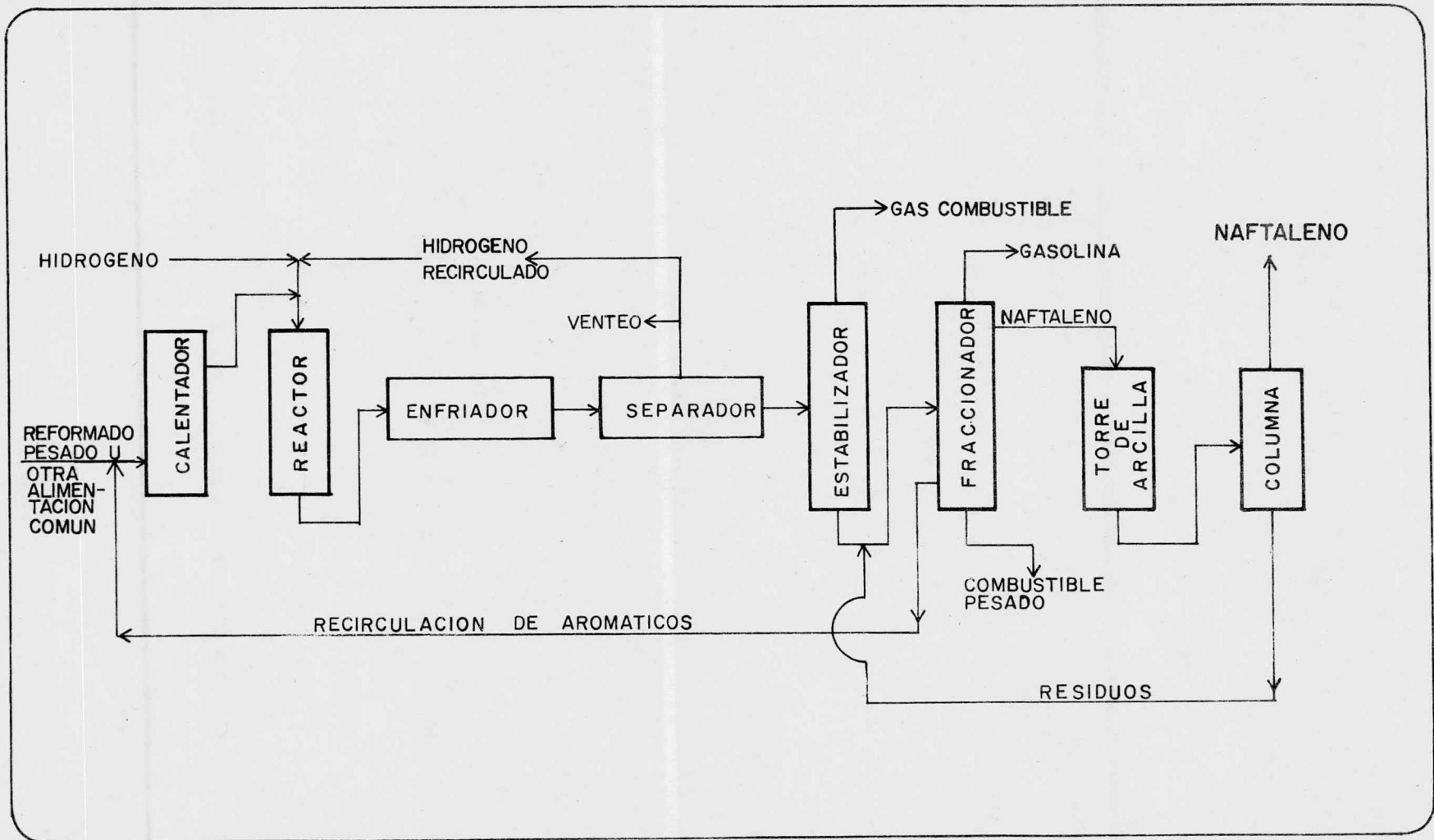


DIAGRAMA 6 **OBTENCION DE NAFTALENO A PARTIR DE PETROLEO**

sido desde 1961, un producto de ambas industrias del carbón de hulla y refinerías de petróleo.

Según informes de exportación en el año de 1975, México exportó un total de 350,020 Kg. (15) de anhídrido ftálico, manufacturado principalmente a partir de naftaleno mexicano, no registrándose importación de naftaleno.

El naftaleno crudo que se produce aquí en México se obtiene como un subproducto del gas producido por destilación seca del carbón bituminoso o hulla. Se presenta como un sólido granulado de color café claro, con una calidad cuyo punto de fusión es de 78°C., equivalente a una pureza de 96.4%.

El naftaleno se envasa en sacos de papel de 25 Kgs., pudiéndolo hacer en tambores de lámina o cartón, y en carro-tanque provisto de serpentín para manejar el naftaleno en estado líquido.

Según reportes de Industrial Minera México, S.A. (16), en la planta que se encuentra ubicada en Nueva Rosita, Coah., tiene una producción de naftaleno de 180 toneladas anuales, con un costo de \$ 3,300.00 por tonelada de crudo.

4.- ACIDO SULFURICO.

4.1 ASPECTO ECONOMICO.

La producción de ácido sulfúrico (14), es conocido como el más viejo de los negocios por dos razones: El uso extenso de una variedad de industrias y la rápida respuesta a cambios de producción; por el -- riesgo fuerte de almacenaje y consecuentemente bajos inventarios.

Por muchos años el proceso de cámaras, fue casi el único método usado para la fabricación de ácido sulfúrico, con el advenimiento del -- proceso de contacto, pasó el proceso de cámara a segundo término.

Las plantas de cámaras raramente producen ácido arriba de 60°Be, -- mientras las plantas de contacto es de 98 y 100%, y cualquiera de -- los dos pueden ser diluidos a concentraciones menores.

De aquí que una planta de contacto tenga mucha mayor flexibilidad -- con ácido concentrado que una planta de cámaras.

En ambos procesos puede usarse azufre o pirita como alternativa de -- selección de materia prima, dependiendo primeramente del precio.

Usando azufre se obtiene mayor pureza y fácil manejo, no así emplean -- do pirita.

Como se podrá observar en el cuadro (A-1) (17) la producción de ácido sulfúrico, tiene su uso principal en la fabricación de fertilizantes.

De acuerdo a informes de Fertimex, su producción actual es de - - - - 1.800,000 toneladas anuales de ácido sulfúrico al 98%, siendo esta empresa la de mayor capacidad actual que hay en México. (8) Ver gráfica 2, producción y consumo aparente nacional de ácido sulfúrico.

(9, 10, 11)

El costo de la tonelada de ácido sulfúrico al 98% LAB* es de \$ 654.00

5.- HIDROXIDO DE SODIO.

5.1 ASPECTO ECONOMICO.

En México los procesos de fabricación (Ver cuadro A-2), son por caustificación y electrólisis. (17)

En el método de caustificación gran parte de la economía del proceso, descansa en dar suficiente lavados al carbonato de calcio precipitado para extraerle la sosa cáustica que lo acompaña. (14)

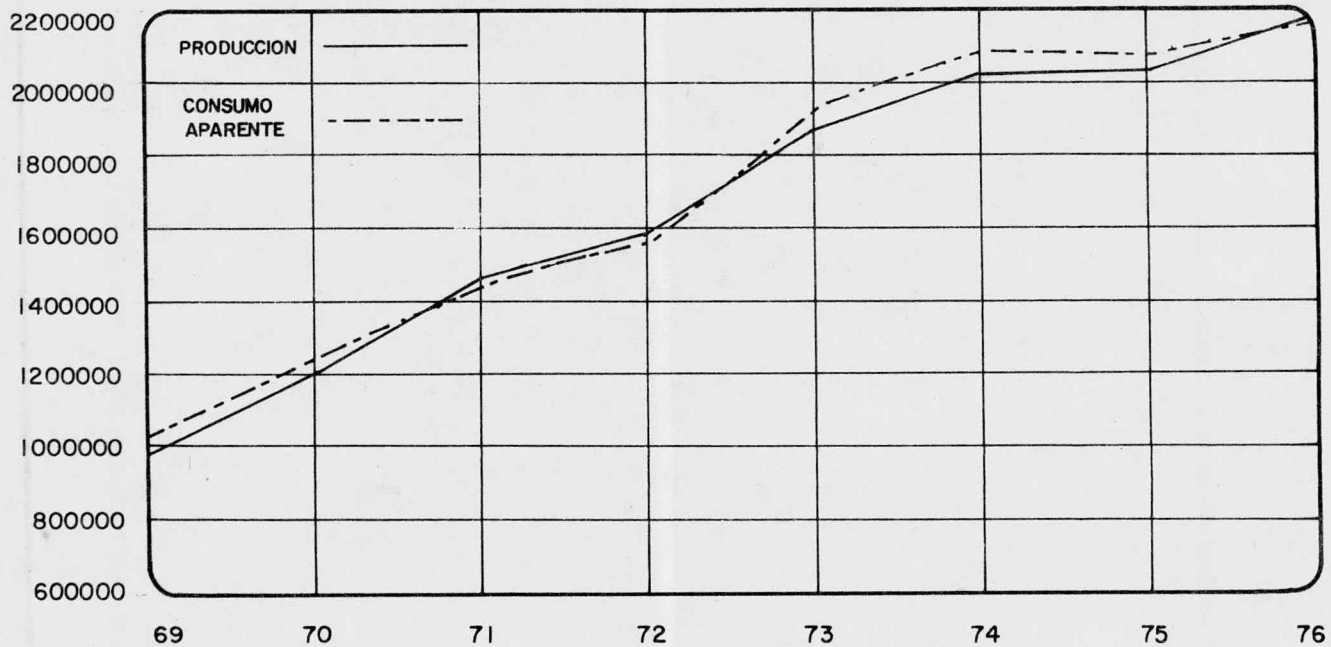
Ver gráfica 3, producción y consumo aparente nacional de sosa cáustica.

* LAB Libre a bordo.

CUADRO A-1. PLANTAS PRODUCTORAS DE ACIDO SULFURICO. 1974

EMPRESA	UBICACION	CAPACIDAD INSTALADA (TONS/AÑO)	PRINCIPALES USOS FINALES
Fertilizantes fosfatados de México, S.A.	Pajaritos, Ver.	1 150 000	Producción de fosfato diamónico
Fertimex, S.A.	Guadalajara, Jal.	150 000	Fertilizantes
Fertimex, S.A.	Cuautitlán, Edo. de Méx.	330 000	Fertilizantes
Fertimex, S.A.	Minatitlán, Ver.	110 000	Fertilizantes
Fertimex, S.A.	Coatzacoalcos, Ver.	65 000	Fertilizantes
Fertimex, S.A.	Ecatepec, Edo. de Méx.	36 000	Varios
Industrias Químicas de México	Guadalajara, Jal.	87 500	Fertilizantes y tratamiento de roca fosfórica.
Industrias Químicas de México	San Luis Potosí, S.L.P.	55 000	Fertilizantes
Industrias Químicas de México	Zacapu, Mich.	55 000	Fertilizantes
Industrias Resistol, S.A.	Lechería, Edo. de Méx.	85 000	Varios
Pigmentos y Productos Químicos, S.A.	Tampico, Tamps.	80 000	Pigmentos
Celulosa y derivados, S.A.	Monterrey, N.L.	60 500	Textiles, pickling de acero, fertilizantes e insecticidas.
Zincamex, S.A.	Saltillo, Coah.	60 000	Explosivos, pickling, diversos.
Metalúrgica Mexicano Penoles, S.A.	Torreón, Coah.	30 000	Refinación de minerales ferrosos y fertilizantes.
Asarco Mexicana, S.A.	San Luis Potosí, S.L.P.	24 000	Fertilizantes
Magnesio, S.A.	Puente de Vigas, Edo. de Méx.	18 000	Varios
Alkamex, S.A.	Tlalnepantla, Edo. de Méx.	14 000	Sulfato de amonio
Soller, S.A.	México, D.F.	7 000	Varios
Compañía Mexicana de Coque y Derivados, S.A.	Monclova, Coah.	5 250	Pickling de acero
Azufrera Panamericana, S.A.	Jáltipan, Ver.	7 500	Consumo cautivo (tratamiento del azufre)

FUENTE: Asociación de la Industria Química, A.C. e investigación directa.



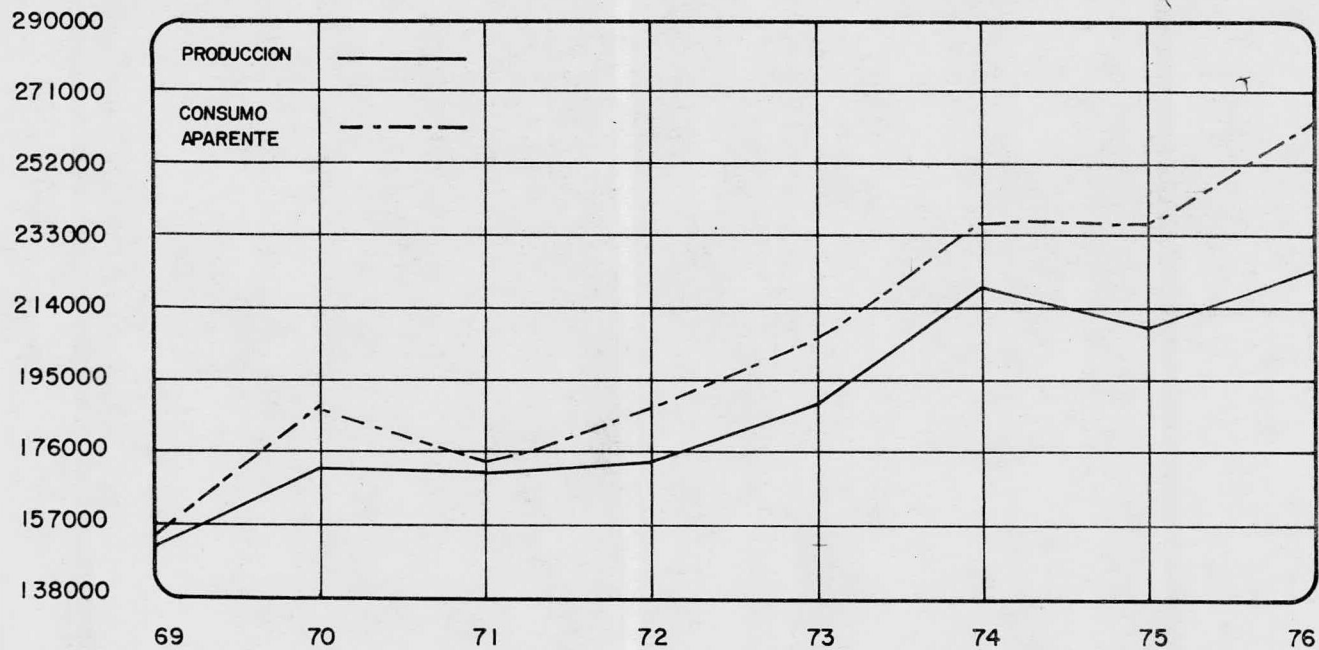
Problemas derivados de la operación de algunas plantas productoras así como en ciertos casos de la distancia geográfica entre algunos consumidores y los centros de producción, traducido en altos costos por fletes, dieron como consecuencia las importaciones que se registran.

GRAFICA 2

PRODUCCION NACIONAL DE ACIDO SULFURICO EN TONELADAS/AÑO

CUADRO A-2. PLANTAS PRODUCTORAS DE SOSA CAUSTICA.

EMPRESA	UBICACION	CAPACIDAD EN 1973 TONELADAS	PROCESO
Sosa Texcoco, S.A.	Ecatepec. Edo. de Méx.	70 000	Por caustificación
Industria Química del Istmo, S.A.	Pajaritos, Ver.	42 500	Por electrólisis
Industria Química Pennwalt, S.A.	Sta. Clara, Edo. de Méx.	32 000	Por electrólisis
Celulosa y Derivados, S.A.	Monterrey, N.L.	18 000	Por electrólisis
Compañía Industrial San Cristóbal, S.A.	Ecatepec, Edo. de Méx.	15 000	Por caustificación
Guanos y Fertilizantes, S.A. (Antes Cloromex La Viga)	Ecatepec, Edo. de Méx.	12 000	Por caustificación
Montrone Mexicana, S.A.	Salamanca, Gto.	10 000	Por electrólisis
Celulosa El Pilar, S.A.	Ayotla, Edo. de Méx.	5 000	Por electrólisis
Productos Básicos Nacionales, S.A.		4 500	Por caustificación
T O T A L		204 000	



A pesar de que la capacidad instalada que se reporta es superior al consumo interno registrado, fue necesario recurrir a las importaciones debido a factores que tradicionalmente impiden alcanzar niveles más cercanos a las capacidades nominales de las plantas productoras.

GRAFICA 3

PRODUCCION NACIONAL DE SOSA CAUSTICA EN TONELADAS/AÑO

El costo de la tonelada de hidróxido de sodio a granel LAB* sobre base 100% es de \$ 3,668.10 (18)

6.- CLORURO DE SODIO

6.1 ASPECTO ECONOMICO.

La manufactura de sal es la Industria química Inorgánica más antigua, (14) encontrándose muy ampliamente distribuida.

El cloruro de sodio puede extraerse del agua de mar (contiene 27.21 -- gr. por litro según Ditmar); de manantiales o lagos salados, por procesos de vaporación (espontánea en los países cálidos y templados) y -- cristalización. (19)

En la región central de México, abundan las lagunas y manantiales salados; y los terrenos salinos. O también extraerse de los depósitos salinos como los de Baja California y Sonora que poseen grandes reservas de sal gema, y en el Istmo de Tehuantepec donde hace pocos años, se -- descubrieron domos salinos.

El Tequesquite de Texcoco contiene más de 37% de cloruro de sodio.

El costo de la tonelada a granel de cloruro de sodio LAB* es de - - -
\$ 525.00 (18)

* LAB Libre a bordo.

7.- CLORURO DE AMONIO.

7.1 ASPECTO ECONOMICO.

Se obtiene como un subproducto del proceso amoniaco-sosa; como se muestra en el diagrama 7. (14)

La purificación es comunmente por cristalización en lugar de la sublimación clásica. El consumo de cloruro de amonio parece ser moderadamente estable.

El cloruro de amonio no se fabrica en México en cantidades que satisfagan la demanda nacional; de ahí la necesidad de importarlo (ver cuadro A-3). (15)

En el proceso de la obtención de 1-naftol se utiliza el cloruro de amonio para abatir la temperatura de fusión alcalina, logrando así, un mejor control de la reacción y un ahorro en una economía relativa en el calor suministrado.

La cantidad de cloruro de amonio como materia prima de consumo, que se utilizaría a nivel industrial en este proceso es muy poca, pero si, de mucha importancia.

El costo de la tonelada de cloruro de amonio grado técnico, LAB, D.F., es de \$ 15,000.00

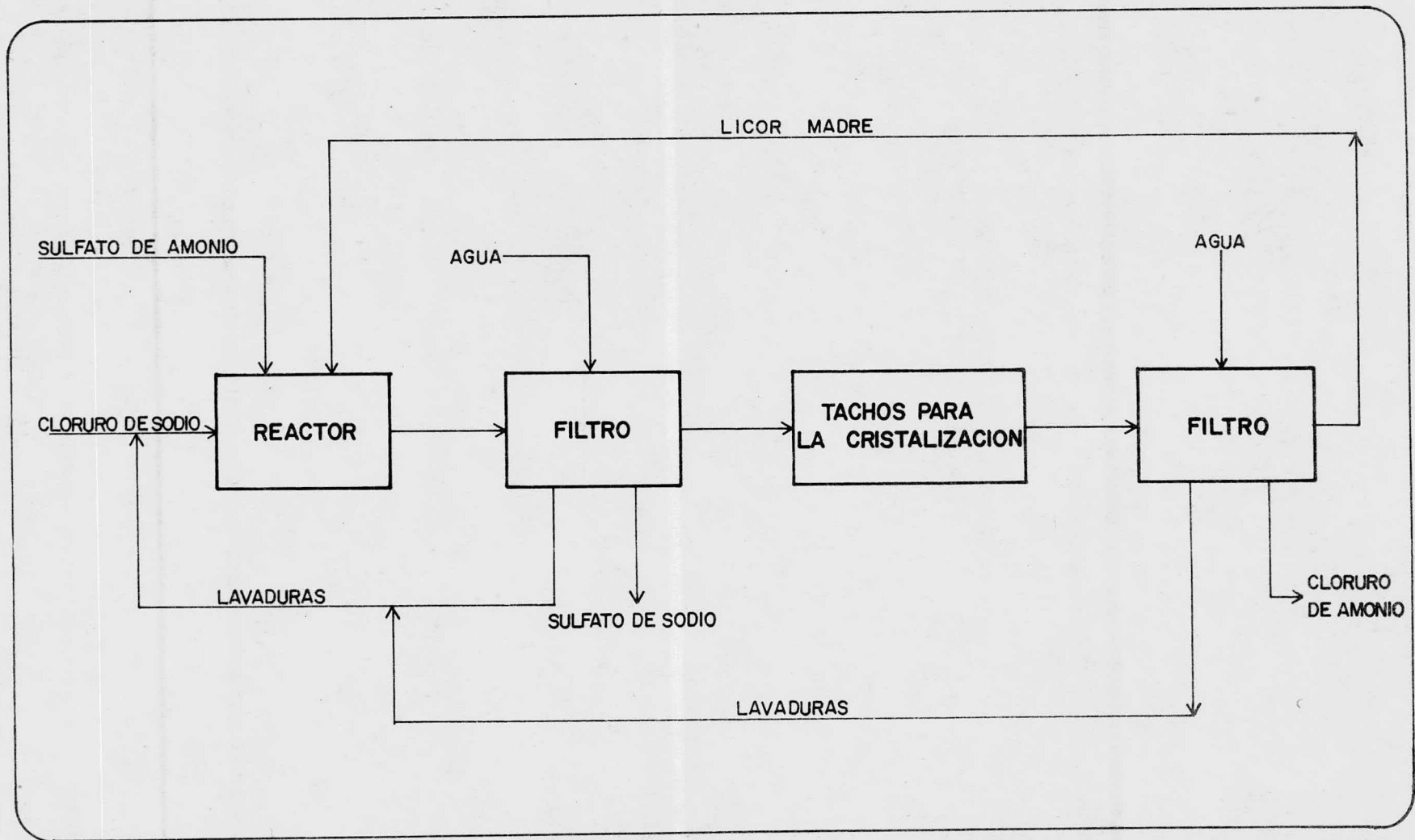


DIAGRAMA 7 CLORURO DE AMONIO REACCION ENTRE SOLUCIONES DE SULFATO DE AMONIO Y CLORURO DE SODIO

CUADRO A-3 IMPORTACION DE CLORURO DE AMONIO EN 1975

P A I S	CANTIDAD EN KG.	VALOR EN PESOS
BRASIL	300 000	1 425 000
ESTADOS UNIDOS	54 856	99 764
JAPON	300 000	712 500
PERIMETROS LIBRES	7 020	26 781
T O T A L	661 876	2 264 045

8.- PRODUCTOS INTERMEDIOS.

8.1 1-NAFTALEN SULFONATO DE SODIO.

La química de la sulfonación del naftaleno ha sido estudiada extensivamente por un gran número de investigadores. (12) Dependiendo de las condiciones, la sulfonación puede dar productos mono, di, tri y tetra sulfonados. Es interesante notar que de esta forma no se aislan productos con grupos sulfónicos vecinos, sino que siempre se encuentran separados.

En 1819, Brande reportó que cuando el naftaleno es calentado con ácido sulfúrico se obtienen productos solubles en agua. (12)

El primero que reconoció que dos ácidos sulfónicos distintos son formados (Alfa y Beta) lográndolos separar en esta reacción, fué Michael Faraday en 1826, por medio de sales de bario.

La proporción y el rendimiento de los isómeros 1 y 2 del ácido naftaleno sulfónico depende de los siguientes factores:

- a.- La cantidad de ácido usado.
- b.- A la concentración de ácido sulfúrico u oleum usada.
- c.- A la temperatura.
- d.- Tiempo de reacción.

En general a temperaturas menores de 80°C., el rendimiento en mayor proporción es para el ácido 1-naftalen sulfónico. Mientras que a temperaturas arriba de 80°C., se incrementa el rendimiento para el ácido 2-naftalen sulfónico. (20)

A una temperatura, a condiciones dadas se obtiene una relación definida entre el isomero uno y dos.

En escala industrial, la sulfonación normalmente se lleva a cabo en -- reactores tanque agitado de hierro colado de 250-2800 galones.

Los sulfonatos encuentran uso como intermediarios en la preparación de compuestos como: fenoles, naftoles (preparados por fusión alcalina de varios sulfonatos).

8.2 METODOS DE SULFONACION COMERCIAL.

Hay dos tipos de procedimientos para la sulfonación industrial "batch" y continuos. (20)

El método "batch" fué en tiempos pasados el más usado, incrementándose su uso repentinamente desde cerca de 1945, paralelamente con el rápido crecimiento de la producción de fenol, detergentes sintéticos, lubricantes aditivos y alcoholes sintéticos (etanol e isopropanol) los cuales involucran la sulfonación como paso intermedio. (20)

La operación continua se usa prácticamente solo cuando la velocidad de reacción es alta y cuando el volumen de producción es grande y relativamente constante. Aunque ocasiona costos elevados de proceso y equipo más especializado. Estas desventajas disminuyen al mejorarse el control del proceso, al obtenerse mejor calidad de producto y substancialmente bajo costo de producción.

El equipo "batch", es simple y mas versátil, pero la operación en una escala "batch" es considerablemente menos eficiente.

8.3 PROCESO "BATCH".

Las sulfonaciones "batch" son conducidas en reactores tanque agitado o autoclaves de tipos normales, de varias capacidades de 30 a 2500 galones. Las partes del diseño de mayor importancia son: La transferencia de calor y agitación. (20)

Estos factores usualmente requieren de consideraciones cuidadosas, puesto que muchas reacciones de sulfonación son mezclas viscosas, con lo cual puede resultar ineficiente el cambio de calor presentándose baja calidad de producto y una reducida productividad.

Un tipo de reactor "batch" de sulfonación es ilustrado en la figura 2.

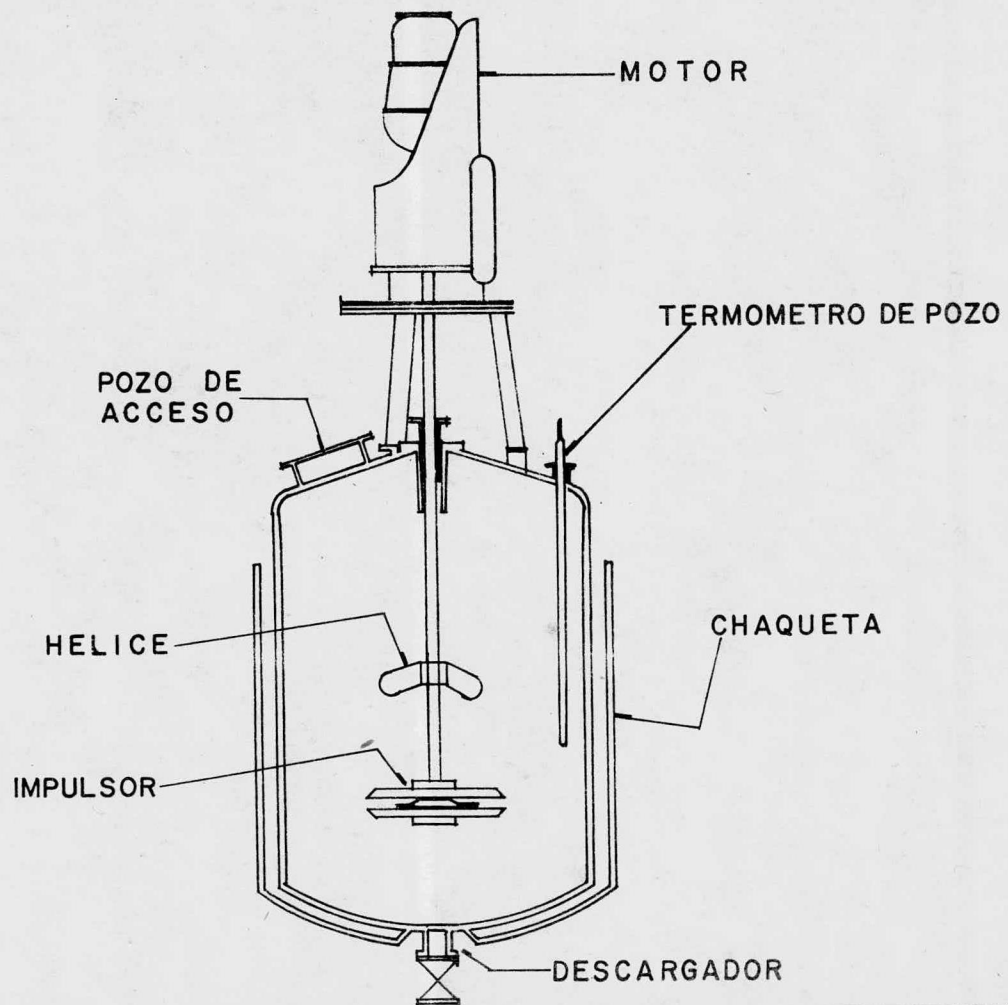


FIGURA 2 REACTOR BATCH DE SULFONACION

Dos tipos comunes de agitadores son mostrados en la misma flecha; propulsor y turbina, éstos son usados para mezclas de reacción de baja - a moderada viscosidad. (20)

Variaciones lógicas en este simple tipo de equipo "batch" son hechas para adaptarse a una reacción particular.

La mayor cantidad de sulfonatos, han sido siempre hechos por procesos "batch".

8.4 TECNICA DE OPERACION.

El naftaleno se carga a un reactor "batch" de hierro colado de 1500 - galones de capacidad, equipado con agitador de hélice y calentado directamente con chaqueta por la cual pasa vapor de agua. (20)

El ácido sulfúrico se adiciona con agitación, la temperatura debe ser menor de 80°C., por 2 horas para que la reacción se lleve a cabo.

El producto de reacción contiene principalmente ácidos monosulfónicos (96% de Alfa y 4% de Beta). (20)

El Beta-sulfónico no deseado se remueve con vapor seco a la carga para una desulfunación por efecto hidrolítico el naftaleno liberado se destila y se recobra.

La mezcla de sulfonación se descarga en agua con una buena agitación y la solución resultante es llevada a la salmuera, para formar la sal de sulfonato de sodio; el producto obtenido se agita por 10 horas a 30°C. dando un precipitado fácilmente filtrable.

La filtración se acompaña por bombeo o venteo. La suspensión de sulfonato de sodio así formada se lleva a un filtro a presión con filtros de madera y chaqueta de hule.

La bomba de filtro es cubierta con una corrosión mínima de naftaleno.

Al filtrado se le adiciona más sal si es necesario y entonces se filtra y se colecta algo de sulfonato adicional que fue cristalizado.

La segunda parte de sulfonato de sodio no es tan pura como la primera.

La torta del filtrado se lava con una mínima cantidad de agua, y estos lavados se emplean como parte del licor en el tanque de dilución del sulfonato de sodio.

La torta de sulfonato de sodio en el filtro contiene cerca de 70%; es comprimida hidráulicamente a 30% de contenido de agua.

Las tortas comprimidas se secan; conteniendo un 5% de humedad; desintegramos y pasándolas a recipientes para la fusión alcalina para la conversión a 1-naftol. (20)

Factores para que resulte una rápida y completa sulfonación en este proceso son:

- 1.- Usar cerca del 25% de ácido en exceso.
- 2.- El uso de un buen control de temperatura menor a los 80°C. (20)

8.5 1-NAFTOL (ALFA-NAFTOL, 1-HIDROXINAFTALENO)

Los dos naftoles conocidos en el comercio son 1-(ó α) naftol y - - 2-(ó β) naftol. (12)

Hasta 1958 el mejor uso de los naftoles fue como intermediarios para la manufactura de tintes. (21)

Actualmente tiene gran auge el 1-naftol para la producción de insecticidas.

Ha sido usado medicinalmente como un antifermentativo y antiséptico

8.5.1 PROPIEDADES (12, 22, 23)

Punto de fusión..... 96°C.

Punto de ebullición..... 278-280°C.

Es volátil con vapor, soluble en etanol, éter etílico, cloroformo, benceno. En agua 1.1 gr/lt. a 20°C., sublima. Calor de -- combustión $C_p = 1188.5 \text{ cal.}$ $K_{OH} = 2.5 \times 10^{-10}$.

El 1-naftol se encuentra presente en muy pequeñas cantidades en el alquitrán de hulla, del cual se puede separar pero no de una forma económicamente comercial.

Existen varios procedimientos reportados en la literatura de patentes para la obtención del 1-naftol. Todos ellos parten del naftaleno como materia prima.

a) Oxidación directa del naftaleno.

El 1-naftol puede obtenerse haciendo reaccionar el naftaleno disuelto en isooctano con aire seco utilizando como catalizador $TiCl_3$. --
(24)

b) Hydrogenación del naftaleno, Oxidación y aromatización de la Tetralina.

Consiste en someter al 1-naftol, a una hidrogenación catalítica hasta el tetrahidronaftaleno ó tetralina, la cual puede ser oxidada en fase de vapor con aire, a temperaturas de 375°C., y usando catalizadores -- de Ni, Cr, Co.

Su posterior deshidrogenación a naftaleno se efectúa en fase vapor a una temperatura de 600°C., la cual varía de acuerdo con el catalizador usado. (25, 26)

Esta aromatización también puede efectuarse usando azufre y un catalizador de óxido de arsenio, de zinc, a una temperatura de 190-200°C. (27)

c) Fusión alcalina del 1-naftalen sulfonato de sodio.

Se ha reportado la obtención de 1-naftol, calentando el 1-naftalen - sulfonato de sodio, con mezcla de cloruro de potasio e hidróxido de calcio a una temperatura de 400°C. (28, 29) O usando cloruro de potasio e hidróxido de sodio a 370°C. (30)

El procedimiento industrial usado consiste en:

Una vez obtenido el 1-naftalen sulfonato de sodio (como se menciona anteriormente) pasa a un reactor "batch", con hidróxido de sodio y - calentado de 305 a 315°C. Generalmente cerca de 1.27 Kg. de sulfonato es adicionado por 0.454 Kg. de hidróxido de sodio. (20)

La fusión se mantiene a una temperatura de 310°C., por un tiempo de 6 horas después se descarga en agua. La solución caliente resultante se filtra, y la torta lavada se adiciona a los residuos del tan--

que de dilución.

El licor madre claro se carga a los acidificadores. La neutralización se lleva a cabo con ácido sulfúrico. El 1-naftol crudo se separa de la capa superficial por decantación.

La capa del fondo, consiste de una mezcla de sulfito de sodio y sulfato de sodio, es enfriada para recobrar el 10% de 1-naftol contenido -- ahí.

La solución de sales puede ser fortificada, con cloruro de sodio en el paso de neutralización.

El 1-naftol crudo es pasado dentro de un tanque y lavado hasta que el agua tenga una gravedad específica de 1.0

Estos lavados se pueden usar para diluir el subsecuente producto de fu sión.

El producto de lavado se carga dentro de una destiladora al vacío donde la tubería principal de la destilación se lleva cerca de 28 in. de vacío y 248°C., el 1-naftol refinado es colectado en recipientes forra dos de zinc donde se solidifica por enfriamiento. (20)

8.6 ASPECTO ECONOMICO.

El 1-naftol es uno de los principales intermediarios en la industria de: insecticidas carbámicos, de tintes, y como tal su producción está estrictamente ligada a sus manufacturas.

En México la producción de 1-naftol a partir de naftaleno no se lleva a cabo. (31)

III

P A R T E E X P E R I M E N T A L

Se trabajó en 2 niveles:

1.- Nivel Laboratorio

2 - Nivel Piloto (aumentado 100 veces al nivel anterior)

1.- NIVEL LABORATORIO.

1.1 OBTENCION DE 1-NAFTALEN SULFONATO DE SODIO.

Se introduce el naftaleno en un tubo de vidrio, este a su vez se coloca dentro de un baño de agua a una temperatura determinada que permanece constante dentro de un intervalo de 1°C., durante todo el tiempo de reacción, mediante un termostato.

Un agitador se introduce dentro del tubo de vidrio, la velocidad de agitación es regulada de acuerdo a la presión con que salga el agua de la llave.

Enseguida se agrega lentamente el ácido sulfúrico correspondiente.

La mezcla de reacción es de color rosa pálido. Una vez terminada la reacción, se vacía en agua el ácido 1-naftalen sulfónico; se solubiliza en el agua, y el naftaleno que no haya reaccionado (ver discusión) se separa por filtración.

La solución con el ácido sulfónico se trata con cloruro de sodio (ver discusión) con agitación vigorosa. Apareciendo un precipitado blanco; Que es la sal del ácido sulfónico, se filtra y se seca.

Ver condiciones de reacción (resultado) en: Tabla I, reacciones de sulfonación nivel laboratorio.

1.2 OBTENCION DE 1-NAFTOL.

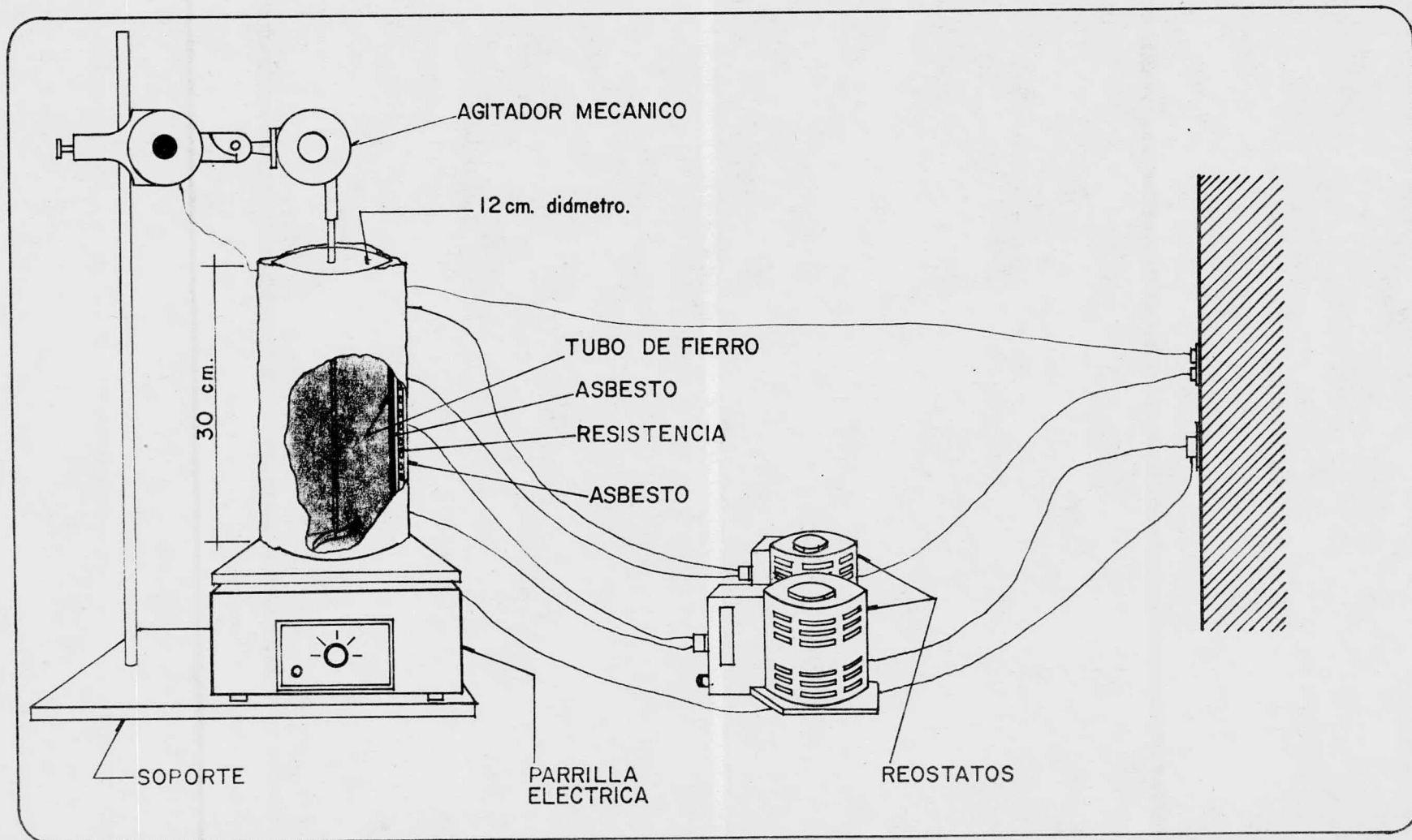
Se usó el equipo mostrado en la figura 3.

El tubo de fierro se aísla con tela de asbesto; para que no haya contacto directo entre la resistencia y el tubo produciéndose un corto - circuito.

La resistencia se enrolla alrededor del tubo dejando una separación de 1 cm. siendo ésta, el medio de calentamiento.

Después de colocada la resistencia, se recubre con varias capas de asbesto; las resistencias se conectan a un reostato mediante el cual se regula la temperatura.

El tubo de fierro, se sujeta con una pinza a un soporte universal de - 1.5 m de altura, se coloca el agitador mecánico; el medio de agitación es una varilla de fierro con hélice.



FIGURA

3

EQUIPO UTILIZADO EN EL LABORATORIO PARA LA FUSION ALCALINA



1.3 OPERACION.

Se coloca el hidróxido de sodio en el tubo y se empieza el calentamiento.

La temperatura de reacción se toma con un termómetro de 0° a 400°C., - dentro de un tubo de vidrio pyrex con mercurio. Cuando la temperatura de fusión es la adecuada; se procede a agregar el sulfonato (1-naftaleno sulfonato de sodio) lentamente (tiempo de adición 10 minutos) con agitación vigorosa y continua.

En el caso de usar cloruro de amonio; este se mezcla perfectamente con el sulfonato, antes de agregarlo al hidróxido de sodio.

El control de la temperatura con el termómetro se hace cada 30 minutos.

En caso de que la temperatura se eleve se puede quemar la reacción.

Una vez terminada la reacción (según el tiempo que se haya fijado) se agrega una determinada cantidad de agua lentamente.

La mezcla es totalmente soluble en agua, presentando una coloración café oscuro. Enseguida se procede a neutralizar la solución con ácido sulfúrico (1:1) presentándose un precipitado de color café claro; se eliminan las aguas madres por filtración; se seca y se hacen los cálculos correspondientes.

Ver Tabla II (Reacciones de fusión alcalina nivel laboratorio)

2.- NIVEL PILOTO.

2.1 OBTENCION DE 1-NAFTALEN SULFONATO DE SODIO.

Se utiliza la misma técnica que se mencionó anteriormente (para el sulfonato) modificándose el tamaño del equipo usado.

Los resultados y condiciones de estas reacciones están en la tabla III. (Reacciones de sulfonación nivel piloto).

2.2 OBTENCION DE 1-NAFTOL (Ver diagrama 8)

La técnica de montaje del equipo y operación es la misma enunciada en el nivel laboratorio en la obtención de 1-naftol, (modificándose el tamaño del equipo usado) con una sola variante; se coloca una parrilla para calentar la parte inferior del tubo, para que sea homogéneo el calentamiento.

El tiempo de adición del 1-naftalen sulfonato de sodio es de 20 minutos; condiciones y resultados de estas reacciones. Ver la tabla IV, (Reacciones de fusión alcalina nivel piloto).

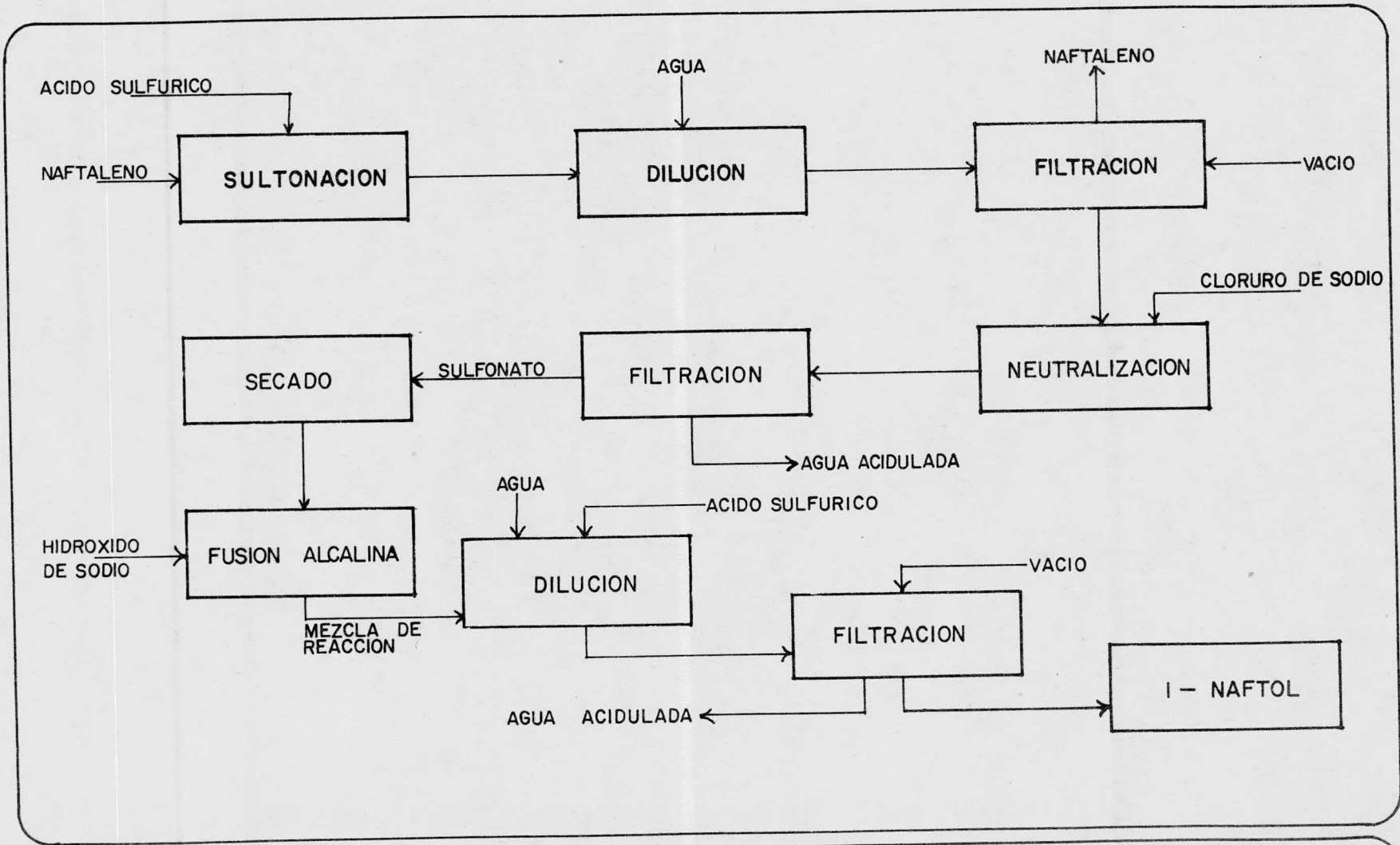


DIAGRAMA 8 O B T E N C I O N D E 1 - N A F T O L

3.- DETERMINACION DE PUREZA.

Para la determinación de pureza de los productos obtenidos en las reacciones de sulfonación y fusión alcalina (1-naftalen sulfonato de sodio y 1-naftol) se utilizaron técnicas de análisis cuantitativo volumétrico e instrumentales como:

- 1) Determinación de cloruro de sodio por titulación con nitrato de plata (AgNO_3) método de Mohr. (32, 33)
- 2) Determinación de pureza (cloruro de sodio) por ultravioleta. (34, 35, 36)
- 3) Determinación de pureza de compuestos orgánicos (1-naftalen sulfonato de sodio y 2-naftalen sulfonato de sodio, así como 1-naftol y 2-naftol por infrarrojo). (37)

3.1 DETERMINACION DE CLORURO DE SODIO POR TITULACION CON NITRATO DE PLATA.

Esta técnica se utilizó para cuantificar cloruro de sodio (NaCl) en la obtención de 1-naftalen sulfonato de sodio.

La finalidad del método es determinar la presencia de cloruro de sodio que pudiera haber coprecipitado.

3.2 TECNICA. (Ver diagrama A)

Se pesa una determinada cantidad de sustancia a tratar (1-naftalen - sulfonato de sodio) en un matraz aforado de 100 ml., con una balanza analítica.

Una vez pesada la sustancia se afora con agua destilada.

Se toma una alícuota de 25 ml. con pipeta volumétrica, la cual se -- transvasa a un matraz erlenmeyer de 250 ml.

La parte alícuota se ajusta a un pH de 6.5 a 10, con hidróxido de so dio al 10% (de 4 a 5 gotas); como indicador se utiliza 1 ml. de soluci ón básica de dicromato de potasio ($K_2 Cr_2 O_7$) al 5%, la cantidad -- que se le agrega de dicromato de potasio a la solución básica es de 1 ml.

Se titula con una solución valorada de nitrato de plata 0.1N con una bureta de 50 ml.

El indicador con la solución a tratar, presenta en el punto final de la titulación, un vire de color amarillo a rojizo ladrillo.

El cloruro de sodio, se determina en forma de un precipitado de cloru ro de plata, equivalente al cloruro de sodio presente en la soluci ón.

SOLUCION PROBLEMA (1-NAFTALEN SULFONATO DE SODIO)
SOLUCION ACIDA, COLOR CRISTALINO.

AJUSTAR P.H. 6.5 a 10 con NaOH
al 5% NO HAY CAMBIO DE COLOR.

1 ml. de $K_2Cr_2O_7$ al 5%
COLOR AMARILLO CRISTALINO

TITUTANTE $AgNO_3$
0.1N

CAMBIO DE COLORACIONES

AMARILLO INTENSO

NARANJA

PUNTO FINAL CAFE ROJIZO

DIAGRAMA A

PROCEDIMIENTO
DE CLORURO

PARA
SODIO

LA

DETERMINACION
EN EL SULFONATO

Los gramos de cloruro de sodio presente en la titulación de determi
nan con la siguiente fórmula:

$$g \text{ NaCl} = \frac{(N_{\text{AgNO}_3}) (V_{\text{AgNO}_3}) (M_{\text{eqNaCl}}) (\text{Aforo})}{\text{Alícuota}}$$

$g \text{ NaCl}$ ----- Gramos de cloruro de sodio presente en la muestra.

N_{AgNO_3} ----- Normalidad del titulante (nitrato de plata).

V_{AgNO_3} ----- Volumen gastado del titulante (nitrato de plata).

M_{eqNaCl} ----- Miliequivalente del cloruro de sodio.

Aforo ----- Aforo de la solución a 100 ml.

Alícuota----- Alícuota de 1/a solución a 25 ml.

Las determinaciones de cloruro de sodio con nitrato de plata, que -
se hicieron con el sulfonato crudo que se utilizó en las reacciones
de fusión alcalina (100 a 133) dieron los siguientes resultados:

Las reacciones 100, 101 y 110 a 133 se utilizó sulfonato que contien
ne 40.44% de cloruro de sodio.

Las reacciones 102 a 109 se utilizó sulfonato que contiene 42.04% -
de cloruro de sodio.

Modificándose los rendimientos del 1-naftol por corección del cloruo
ro de sodio presente en el sulfonato.

NOTA:

Se determinó la cantidad de cloruro de sodio de cada una de las reacciones de sulfonación de la 200 a 205 y de mezclas de sulfonato (de las -- reacciones 1 a la 25) que sirvieron como materia prima para fusiones al calinas. (Nivel piloto y laboratorio respectivamente). Ver tabla V.

4.- CALCULO PARA LA DETERMINACION DE PUREZA POR ULTRAVIOLETA.

El aparato empleado en las determinaciones de ultravioleta fue un espectrofotometro Perkin-Elmer. Hitachi 200.

Para la determinación de pureza de 1-naftalen sulfonato de sodio se sacaron espectros de la sustancia pura; para obtener un promedio de valores confiables de coeficientes de extinción (ϵ).

El 1-naftalen sulfonato de sodio se recristalizó de metanol.

El espectrofotometro fue calibrado $\lambda_{\max} = 330 \text{ nm.}$, para sacar el espectro de ultravioleta el blanco fue agua destilada; en este mismo medio la sal fue disuelta.

Se obtuvo un coeficiente de extinción de la sustancia pura, a

$\lambda_{\max} = 275.3 \text{ nm.}$, así se tiene que:

$$\lambda_{\max_1} = 275.3 \text{ nm} \text{ ----- } \epsilon = 5\ 397.4$$

Para efectuar los cálculos de pureza; el valor del coeficiente de extinción de la sustancia pura es el 100%.

Una vez obtenido el coeficiente de extinción (1-naftalen sulfonato de sodio) de cada una de las reacciones de sulfonación se relacionaron con

el coeficiente de extinción de la sustancia pura, calculándose de esta forma la pureza de cada reacción. (Ver tabla VI)

Para la determinación de pureza de l-naftol se sacaron espectros de la sustancia pura, obteniéndose un promedio de valores confiables de coeficiente de extinción.

El espectrofotómetro fue calibrado $\lambda_{\max} = 370$ nm. Para sacar el espectro de ultravioleta el blanco fue hidróxido de sodio al 3%; en este mismo medio el l-naftol fue disuelto.

Se obtuvieron dos coeficientes de extinción de la sustancia; donde presentó mayor absorción según la longitud de onda.

$$\lambda_{\max_1} = 334 \text{ nm} \text{ ----- } \epsilon = 8155$$

$$\lambda_{\max_2} = 247 \text{ nm} \text{ ----- } \epsilon = 27798$$

Para efectuar los cálculos de pureza, los valores de los coeficientes de extinción de la sustancia pura es el 100%.

Una vez obtenido los coeficientes de extinción del l-naftol de cada una de las reacciones de fusión alcalina, se relacionaron con el coeficiente de extinción de la sustancia pura calculándose de esta forma la pureza del producto obtenido en cada reacción. (Ver tabla VII)

5.- DETERMINACION DE PUREZA DE COMPUESTOS ORGANICOS POR INFRARROJO.

El aparato empleado en las determinaciones fue un espectrofotómetro de infrarrojo de rejilla Perkin-Elmer. 337.

- a) Para la determinación del porcentaje de isómeros presentes en el ácido naftaleno sulfónico, se escogieron las bandas que aparecen en 615 cm^{-1} (para el isómero α) y en 688 cm^{-1} (para el isómero β) se preparó una gráfica patrón variando las concentraciones de los isómeros α y β .

Como línea base, para medir la intensidad de los picos se analizaron dos:

- 1) Pasando por los mínimos de los picos 710 y 538 cm^{-1} dando una línea recta por mínimos cuadrados, cuya ecuación es:

$$* y = -80.344x + 160.797 \dots \dots (I)$$

$$r^2 = 0.9394$$

- 2) Pasando por los mínimos de los picos en 710 y 585 cm^{-1} cuya ecuación es:

$$y = -80.656x + 158.337 \dots \dots (II)$$

$$r^2 = 0.85852$$

* y = ordenada al origen variable dependiente
 x = variable independiente
 r = desviación estándar

Al ser más confiable la línea (I) fue la que se escogió para el --
cálculo de la pureza. (Ver tabla VIII y IX).

- b) Para la determinación del porcentaje de isómeros presentes en el -
naftol, se escogieron las bandas que aparecen en 788 cm^{-1} (para el
isómero α) y en 815 cm^{-1} (para el isómero β). Se preparó un grá-
fica patrón variando las concentraciones de los isómeros α y β .

Como línea base, para medir la intensidad de los picos se analiza--
ron dos:

- 1) Pasando por los mínimos de los picos 720 cm^{-1} y 820 cm^{-1} dando
una línea recta por mínimos cuadrados cuya ecuación es:

$$y = -186.122x + 108.966 \dots \dots \text{(III)}$$

$$r^2 = 0.8154$$

- 2) Pasando por los mínimos de los picos en 630 cm^{-1} y 820 cm^{-1} cu-
ya ecuación es:

$$y = -200.754x + 114.957 \dots \dots \text{(IV)}$$

$$r^2 = 0.58467$$

Al ser más confiable la línea (III) fué la que se escogió. (Ver
tabla X)

6.- ANALISIS DE AGUAS MADRES.

Se analizaron las aguas madres que resultaron de la fusión alcalina, para ver que cantidad de materia prima, de producto y de otros subproductos, - como cloruro de sodio y sulfatos se encontraban en ellas.

Se utilizó el ultravioleta para determinar el naftol y el ácido sulfónico presentes, mediante el siguiente procedimiento.

- a) 1 ml. de aguas madres aforado a 100 ml. con agua destilada presenta - un máximo de absorción en $\lambda_{\max}=275$ nm con una absorvancia de 0.51
- b) El 1-naftol en medio ácido presenta una $\lambda_{\max}=275$ nm pero cuando se - encuentra en medio básico hay un corrimiento a 334 nm. En cambio el ácido naftalen sulfónico no sufre dicho corrimiento.

6.1 CALCULOS.

Utilizando la ley de Beer

$$A_t = \epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 \dots\dots(*)$$

Subíndice 1..... para el ácido naftalen sulfónico

Subíndice 2..... para el naftol

Datos adicionales para el cálculo:

Coefficiente de extinción de l-naftol a $\lambda_{\max}=334$ nm., $\epsilon = 8155$ lt -
mol⁻¹ cm⁻¹.

Coefficiente de extinción de sulfónico a $\lambda_{\max}=275$ nm., $\epsilon_1 = 23.4669$ -
(concentración expresada en gr/lt).

a) En medio básico.

Se tomó 1 ml. de las aguas madres y se aforaron a 100 ml. con -
agua destilada basificada obteniéndose a $\lambda_{\max}=334$ nm., $A=0.38$

Por $C_2 = \frac{A}{b\epsilon}$ se obtiene la concentración del naftol:

$$C_2 = 4.6597 \times 10^{-3} \text{ mol/lt} = 0.67 \text{ 099 g/lt.}$$

b) En medio ácido.

Se obtuvo el coeficiente de extinción del l-naftol en medio áci-
do, a una λ_{\max} en 275 nm., expresando la concentración en g/lt

$$\epsilon_2 = 23.4234$$

Con los datos anteriores se obtiene por (*) la concentración de
sulfónico que se encuentra en las aguas madres.

$$A_t = 0.51$$

$$\epsilon_1 = 23.4669$$

$$\epsilon_2 = 23.4234$$

$$C_2 = 4.6597 \times 10^{-3} \text{ mol/lt}$$

$$C_1 = \frac{A_t - \epsilon_2 C_2}{\epsilon_1}$$

$$C_1 = 0.017082 \text{ mol/lt} = 3.92886 \text{ g/lt}$$

IV

R E S U L T A D O S

TABLA 1.- REACCIONES DE SULFONACION, NIVEL LABORATORIO

REACCION		1	2	3	4	5	6	7
TEMPERATURA DE REACCION	°C	40	40	40	50	50	50	60
TIEMPO DE REACCION	h	2:00	2:00	2:00	2:00	2:00	2:00	2:00
NAFTALENO	g	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60
ACIDO SULFURICO	ml	2.30	2.80	3.30	2.30	2.80	3.30	2.30
PRODUCTO 1-N-S-Na [*] OBTENIDO	g	5.703	8.292	8.410	7.990	8.974	10.348	6.836
NAFTALENO RECUPERADO	g	1.237	0.998	0.619	1.037	0,635	0.024	0.010
RENDIMIENTO **	%	88.15	128.18	130.00	123.52	138.73	159.98	105.67

*.- 1-N-S-Na = 1-naftalen sulfonato de sodio.

**.- Rendimiento de producto crudo conteniendo cloruro de sodio.

CONTINUACION TABLA I

REACCION		8	9	10	11	12	13
TEMPERATURA DE REACCION	°C	60 ✓	60 ✓	80 ✓	75 ✓	70 ✓	70 ✓
TIEMPO DE REACCION	h	2:00	2:00	2:00	2:00	4:50	2:00
NAFTALENO	g	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60
ACIDO SULFURICO	ml	2.80	3.30	2.30	2.30	2.30	2.30
PRODUCTO 1-N-S-Na [*] OBTENIDO	g	7.408	10.628	9.200	7.000	5.400	5.800
NAFTALENO RECUPERADO	g	0.012	0.080	--	--	0.150	0.037
RENDIMIENTO **	%	114.51	164.29	142.22	108	83.480	89.66

*.- 1-N-S-Na = 1-naftalen sulfonato de sodio.

**.- Rendimiento de producto crudo conteniendo cloruro de sodio.

CONTINUACION TABLA I

REACCION		14	15	16	17	18 ^{***}	19 ^{****}
TEMPERATURA DE REACCION	°C	70 ✓	65 ✓	40 ✓	49 ✓	45 ✓	55 ✓
TIEMPO DE REACCION	h	2:00	2:00	2:00	2:00	1:50	2:00
NAFTALENO	g	3.60	3.60	3.55	3.35	3.35	3.35
ACIDO SULFURICO	ml	2.80	3.60	1.80	2.00	2.00	2.00
PRODUCTO 1-N-S-Na [*] OBTENIDO	g	8.200	5.400	1.590	3.475	1.213	4.031
NAFTALENO RECUPERADO	g	--	--	0.750	0.462	0.388	0.210
RENDIMIENTO ^{**}	%	120.57	83.48	24.58	53.71	20.151	66.97

*.- 1-N-S-Na = 1 - naftalen sulfonato de sodio.

**.- Rendimiento de producto crudo conteniendo cloruro de sodio.

***.- Solidificó la mezcla de reacción.

****.- Solidificó a 1:30 h. de haber empezado la reacción, se dejó el tiempo que se indica.

CONTINUACION TABLA I

REACCION		20	21	22	23	24	25
TEMPERATURA DE REACCION	°C	55 ✓	70 ✓	70 ✓	80 ✓	80 ✓	80 ✓
TIEMPO DE REACCION	h	2:00	2:00	2:00	2:00	2:00	2:00
NAFTALENO	g	3.35	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60
ACIDO SULFURICO	ml	2:00	2:00	3.30	2.00	2.80	3.30
PRODUCTO 1-N-S-Na [*] OBTENIDO	g	0.596	5.461	11.021	7.433	7.835	9.294
NAFTALENO RECUPERADO	g	0.796	--	--	--	--	--
RENDIMIENTO **	%	9.90	84.41	170.37	114.91	163.64	143.67

*.- 1-N-S-Na = 1-naftalen sulfonato de sodio.

**.- Rendimiento de producto crudo conteniendo cloruro de sodio.

TABLA II.- REACCIONES DE FUSION ALCALINA NIVEL LABORATORIO

REACCION		100	101	102	103	104	105
TEMPERATURA	°C	315	315	315	315	315	315
TIEMPO	h	2:10	4:00	5:10	5:30	6:00	6:30
HIDROXIDO DE SODIO	g	9	9	9	9	9	9
1-N-S-Na *	g	4	4	4	4	4	4
PRODUCTO OBTENIDO 1-N**	g	0.9361	0.7066	1.1950	0.7550	0.4185	0.4055
RENDIMIENTO CRUDO	%	37.38	28.22	47.717	31.90	16.71	16.19
RENDIMIENTO REAL ***	%	62.76	47.38	82.33	52.01	28.83	27.94

* 1-N-S-Na = 1-naftalen sulfonato de sodio crudo.

** 1-N = 1-Naftol.

*** Eliminando el cloruro de sodio que contiene el sulfonato.

CONTINUACION TABLA II

REACCION		106	107	108	109	110
TEMPERATURA	°C	314	314	314	314	314
TIEMPO	h	6:40	7:00	7:10	7:20	7:30
HIDROXIDO DE SODIO	g	9	9	9	9	9
1-N-S-Na *	g	4	4	4	4	4
PRODUCTO OBTENIDO 1-N **	g	0.7469	0.7897	0.7600	1.0000	0.9630
RENDIMIENTO CRUDO	%	29.82	31.53	30.35	39.93	38.45
RENDIMIENTO REAL ***	%	51.45	54.41	52.36	68.70	64.56

* 1-N-S-Na = 1-naftalen sulfonato de sodio crudo

** 1-N = 1-Naftol

*** Eliminando el cloruro de sodio que contiene el sulfonato.

CONTINUACION TABLA II.

REACCION		111	112	113	114	115	116
TEMPERATURA	°C	315	315	315	315	315	315
TIEMPO	h	8:00	2:00	4:00	6:00	7:00	8:00
HIDROXIDO DE SODIO	g	9	8	8	8	8	8
1-N-S-Na *	g	4	4	4	4	4	4
PRODUCTO OBTENIDO 1-N **	g	1.0505	0.8555	0.8050	0.5895	0.5345	0.3220
RENDIMIENTO CRUDO	%	41.95	34.17	32.15	23.54	21.34	12.86
RENDIMIENTO REAL	%	70.43	58.94	53.97	39.52	35.84	22.18

* 1-N-S-Na = 1-naftalen sulfonato de sodio crudo.

** 1-N = 1-Naftol

*** Eliminando el cloruro de sodio que contiene el sulfonato.

CONTINUACION TABLA II.

REACCION		117	118	119	120	121
TEMPERATURA	°C	315	315	315	315	315
TIEMPO	h	2:00	4:00	5:00	6:00	7:00
HIDROXIDO DE SODIO	g	7	7	7	7	7
1-N-S-Na *	g	4	4	4	4	4
PRODUCTO OBTENIDO 1-N **	g	0.4485	0.5360	0.3515	0.5860	0.7845
RENDIMIENTO CRUDO	%	17.91	21.41	23.40	14.04	31.33
RENDIMIENTO REAL	%	30.90	35.94	39.29	23.57	52.59

* 1-N-S-Na = 1-naftalen sulfonato de sodio crudo

** 1-N- = 1-Naftol

*** Eliminando el cloruro de sodio que contiene el sulfonato.

CONTINUACION TABLA II.

REACCION		122	123	124	125	126	127
TEMPERATURA	°C	315	260	260	260	260	260
TIEMPO	h	8:00	2:00	4:00	5:30	6:30	7:30
HIDROXIDO DE SODIO	g	7	9	9	9	9	9
1-N-S-Na *	g	4	4	4	4	4	4
PRODUCTO OBTENIDO 1-N **	g	0.5245	1.328	0.5200	1.177	0.9345	0.3150
RENDIMIENTO CRUDO	%	20.95	53.04	20.76	47.01	37.32	12.579
RENDIMIENTO REAL ***	%	35.17	89.04	34.86	78.92	62.66	21.12

* 1-N-S-Na = 1-naftalen suldonato de sodio crudo.

** 1-N = 1-Naftol

*** Eliminado el cloruro de sodio que contiene el sulfonato.

CONTINUACION TABLA II.

REACCION		128	129	130	131	132	133
TEMPERATURA	°C	260	246	246	246	246	246
TIEMPO	h	8:00	2:00	4:00	6:00	2:00	4:00
HIDROXIDO DE SODIO	g	9	8	8	8	7	7
1-N-S-Na *	g	4	4	4	4	4	4
PRODUCTO OBTENIDO 1-N **	g	0.648	0.415	0.530	0.592	0.4185	0.279
RENDIMIENTO CRUDO	%	25.878	16.57	21.16	23.63	16.71	11.14
RENDIMIENTO REAL ***	%	43.45	27.83	35.54	39.69	28.06	18.70

*: 1-N-S-Na = 1-naftalen sulfonato de sodio crudo.

** 1-N = 1-Naftol

*** Eliminando el cloruro de sodio que contiene el sulfonato.

TABLA III.- REACCIONES DE SULFONACION NIVEL PILOTO

REACCION		200	201	202	203	204	205
TEMPERATURA	°C	40	40	48	60	80	80
TIEMPO DE REACCION	h	5:00	4:00	2:00	2:00	2:00	2:00
NAFTALENO	G	360	360	360	360	360	360
ACIDO SULFURICO	ml	330	330	330	330	200	230
AGUA	Lts	12	13	10	10	9	9
COLORURO DE SODIO 100% SATURACION	Kg	4.320	4.500	3.500	3.500	1.071	-
80% "	Kg	-	-	-	-	0.810	2.592
60% "	Kg	-	-	-	-	0.610	-
PRODUCTO L-N-S-Na* OBTENIDO	G	887.83	1060	1010	1370	**	-
NAFTALENO RECUPERADO	G	-	-	11.8	-	45.15	8.1
RENDIMIENTO	%	137.24	163.83	156.13	211.78	***	146.86

* L-N-S-Na = L - Naftaleno sulforato de sodio.

NOTA: La reacción 204 una vez terminada; se dividió en tres partes iguales; para tratar cada una de ellas con diferente concentración de cloruro de sodio:

		**	***
1a.	100% Saturación	340	157.68
2a.	80% "	250	115.94
3a.	60% "	210	97.39

T A B L A IV

REACCIONES DE FUSION ALCALINA, OBTENCION DE 1-NAFTOL

RELACION 1:4.106 CON CLORURO DE AMONIO

REACCION		300	301	302	303
TEMPERATURA DE REACCION	°C	275	275	275	280
TIEMPO DE REACCION	h	1:30	3:00	4:15	6:00
HIDROXIDO DE SODIO	g	164.24	164.24	164.24	164.24
1-N-S-Na *	g	230	230	230	230
C-A-D-M-R **	lts	4.16	4.16	4.16	4.16
C-A-S-P-1-N ***	ml	150	160	170	175
1-NAFTOL OBTENIDO	g	70	111	55.5	65.6
RENDIMIENTO ****	%	48.61	77.08	38.54	45.55

* 1-N-S-Na = 1-naftalen sulfonato de sodio crudo.

** Cantidad de agua para disolver la mezcla de reacción.

*** Cantidad de ácido sulfúrico (1:1) para precipitar el 1-naftol.

**** Rendimiento de producto crudo sin corrección por cloruro de sodio que tiene el sulfonato.

NOTA: El hidróxido de sodio que se utiliza en estas reacciones es al 70%.

CONTINUACION TABLA IV
RELACION 1:3.079 CON CLORURO DE AMONIO

REACCION		304	305	306
TEMPERATURA	°C	285	290	278
TIEMPO DE REACCION	h	2:00	4:00	6:00
HIDROXIDO DE SODIO	g	246.36	246.36	246.36
1-N-S-Na *	g	460	460	460
C-A-D-M-R **	lts	5.5	6.0	6.0
C-A-S-P-1-N ***	ml	150	145	140
1-NAFTOL OBTENIDO	g	200	156.6	141
RENDIMIENTO ****	%	69.44	54.37	48.95

* 1-N-S-Na = 1-naftalen sulfonato de sodio crudo.

** Cantidad de agua para disolver la mezcla de reacción.

*** Cantidad de ácido sulfúrico (1:1) para precipitar el 1-naftol.

**** Rendimiento de producto crudo sin corrección por cloruro de sodio que tiene el sulfonato.

NOTA: El hidróxido de sodio que se utiliza en estas reacciones es al 50%.

CONTINUACION TABLA IV

RELACION 1:2.053 CON CLORURO DE AMONIO

REACCION		307	308	309	310
TEMPERATURA DE REACCION	°C	280	302.5	278	280
TIEMPO DE REACCION	h	1:00	1:00	2:00	4:00
HIDROXIDO DE SODIO	g	164.24	164.24	164.24	164.24
1-N-S-Na *	g	460	460	460	460
C-A-D-M-R **	lts	6.0	6.5	6.0	6.0
C-A-S-P-I-N ***	ml	140	160	155	75
1-NAFTOL OBTENIDO	g	140	193	163	120
RENDIMIENTO ****		48.61	67.02	56.60	41.66

* 1-N-S-Na = 1-naftalen sulfonato de sodio crudo.

** Cantidad de agua para disolver la mezcla de reacción.

*** Cantidad de ácido sulfúrico (1:1) para precipitar el 1-naftol.

**** Rendimiento de producto crudo sin corrección por cloruro de sodio que tiene el sulfonato.

NOTA: El hidróxido de sodio que se utiliza en estas reacciones es al 50%.

T A B L A V

DETERMINACION DE CLORURO DE SODIO EN LAS REACCIONES
DE SULFONACION, NIVEL PILOTO

REACCION		200	201	202	203	204 _{1a.}	204 _{2a.}
CANTIDAD DE MUESTRA PESADA	g	1.241	1.859	1.856	0.7195	0.3865	0.273
V.G.T. AgNO ₃ 0.1N **	ml	14.9	31.8	35.9	11.8	8.9	3.6
CLORURO DE SODIO DETERMINADO	g	0.3483	0.7434	0.8392	0.2758	0.2081	0.0842
PORCENTAJE DE CLORURO DE SODIO	%	28.067	39.989	45.218	38.33	53.831	30.824

** Volumen de nitrato de plata gastado en la titulación.

CONTINUACION TABLA V

REACCION		204 _{3a.}	205	206*	207*	208*
CANTIDAD DE MUESTRA PESADA	g	0.3115	0.3295	0.335	0.381	1.1965
V.G.T. AgNO_3 0.1N **	ml	1.8	6.1	5.5	7.2	12.6
CLORURO DE SODIO DETERMINADO	g	0.0420	0.1426	0.1286	0.1683	0.2945
PORCENTAJE DE CLORURO DE SODIO	%	13.483	43.278	38.379	44.177	24.618

* Fueron muestras que se le determinaron al cloruro de sodio presente; éstas se utilizaron para realizar las reacciones de fusión alcalina 309, 306, 308 respectivamente.

** Volumen de nitrato de plata gastado en la titulación.

T A B L A VI

DETERMINACION DE PUREZA POR ULTRAVIOLETA EN LAS REACCIONES
DE SULFONACION NIVEL LABORATORIO

MUESTRA	CONCENTRACION MOL $L^{-1} * 10^{-5}$	λ_{max}	ABSORBANCIA A	COEFICIENTE DE EXTINCION ϵ	PUREZA ϵ	RENDIMIENTO PRACTICO	RENDIMIENTO PURO REAL
1	1.2652	275.3	0.068	5343.43	0.9900	88.155	96.82
2	0.9783	275.3	0.028	2880.59	0.5337	128.178	68.41
3	1.2000	275.3	0.036	3028.48	0.5611	130.000	72.94
4	0.7609	275.3	0.018	2325.19	0.4308	123.520	53.21
5	1.0652	275.3	0.029	2722.49	0.5044	138.731	69.98
6	"	275.3	0.028	2515.18	0.4660	159.980	74.55
7	1.3261	275.3	0.068	5127.82	0.9500	105.670	100.39
8	1.3043	275.3	0.035	2672.79	0.4952	114.510	56.71
9	1.3174	275.3	0.042	3220.12	0.5966	164.290	98.02
10	1.1470	275.3	0.038	3310.68	0.6133	142.220	87.24
11	1.5109	275.3	0.053	3507.84	0.6499	108.213	70.33
12	1.1564	275.3	0.043	2845.97	0.5273	83.480	44.02
13	1.4609	275.3	0.047	3217.20	0.5960	89.660	53.44

CONTINUACION TABLA VI

MUESTRA	CONCENTRACION MOL $L^{-1} * 10^{-5}$	λ_{max}	ABSORBANCIA A	COEFICIENTE DE EXTINCION ϵ	PUREZA ϵ	RENDIMIENTO PRACTICO	RENDIMIENTO PURO REAL
14	1.5652	275.3	0.046	2938.92	0.5445	120.570	65.65
15	1.9348	275.3	0.061	3897.27	0.7220	83.480	60.28
16	0.9383	275.3	0.039	2491.69	0.4616	24.580	11.35
17	1.3913	275.3	0.063	4528.14	0.8389	53.710	45.06
18	1.0574	275.3	0.049	4634.01	0.8586	18.750	16.10
19	1.3804	275.3	0.047	3426.54	0.6348	54.080	37.50
20	0.9978	275.3	0.032	3207.05	0.5942	9.210	5.47
21	1.6739	275.3	0.056	3345.48	0.6198	84.413	52.32
22	1.6391	275.3	0.050	3050.46	0.5652	170.372	96.29
23	2.6087	275.3	0.052	1993.33	0.3693	114.910	42.44
24	1.7522	275.3	0.041	2339.92	0.4335	163.640	70.94
25	1.3261	275.3	0.042	3167.18	0.5867	143.670	84.31

DETERMINACION DE PUREZA POR ULTRAVIOLETA EN LAS REACCIONES
DE FUSION ALCALINA NIVEL LABORATORIO

MUESTRA	CONCENTRACION MOL $L^{-1} * 10^{-5}$	λ_{max}	ABSORBANCIA A	COEFICIENTE DE EXTINCION ϵ	PUREZA ϵ	RENDIMIENTO PRACTICO	RENDIMIENTO PURO REAL
100	3.5556	334	0.243	6833.520	0.8379	62.76	52.59
"	"	247	0.860	24184.476	0.8700	"	54.60
101	1.0333	334	0.069	6677.763	0.8188	47.38	38.79
"	"	247	0.238	23033.001	0.8258	"	39.13
102	3.0208	334	0.073	2416.578	0.2963	82.33	24.39
"	"	247	0.268	8871.822	0.3191	"	26.27
103	4.3889	334	0.167	3805.054	0.4666	52.01	24.26
"	"	247	0.612	13944.269	0.5016	"	26.09
104	6.4618	334	0.203	3141.539	0.3852	28.83	11.11
"	"	247	0.795	12303.073	0.4426	"	12.76
105	7.2153	334	0.167	2314.526	0.2838	27.94	7.93
"	"	247	0.593	8218.646	0.2957	"	8.22
106	4.6944	334	0.197	4196.489	0.5146	51.45	26.48
"	"	247	0.750	15976.482	0.5747	"	29.57

CONTINUACION TABLA VII

MUESTRA	CONCENTRACION MOL $L^{-1} * 10^{-5}$	λ Max	ABSORBANCIA A	COEFICIENTE DE EXTINCION ϵ	PUREZA ϵ	RENDIMIENTO PRACTICO	RENDIMIENTO PURO REAL
107	6.7361	334	0.195	2895.850	0.3549	54.41	19.31
"	"	247	0.779	11564.555	0.4160	"	22.63
108	4.1181	334	0.146	3545.324	0.4347	52.36	22.76
"	"	247	0.505	12262.936	0.4411	"	23.09
109	6.1944	334	0.207	3341.728	0.4098	68.70	28.15
"	"	247	0.812	13108.618	0.4716	"	32.39
110	5.6736	334	0.144	2538.071	0.3112	64.56	20.09
"	"	247	0.548	9658.770	0.3474	"	22.43
111	4.9132	334	0.124	2523.813	0.3095	70.43	21.80
"	"	247	0.501	10197.020	0.3668	"	25.83
112	3.0694	334	0.201	6548.511	0.8030	58.94	47.33
"	"	247	0.789	25705.349	0.9247	"	54.50
113	3.5139	334	0.156	4439.512	0.5444	53.97	29.38
"	"	247	0.607	17274.253	0.6178	"	33.34

CONTINUACION TABLA VII

MUESTRA	CONCENTRACION MOL $L^{-1} * 10^{-5}$	λ_{max}	ABSORBANCIA A	COEFICIENTE DE EXTINCION ϵ	PUREZA ϵ	RENDIMIENTO PRACTICO	RENDIMIENTO PURO REAL
114	2.033	334	0.159	7820.954	0.9590	39.52	37.90
"	"	247	0.548	26955.238	0.9697	"	38.32
115	3.4722	334	0.216	6220.839	0.7628	35.17	27.34
"	"	247	0.864	24883.359	0.8951	"	32.08
116	3.4792	334	0.211	2064.612	0.7436	22.18	16.49
"	"	247	0.801	23022.530	0.8282	"	18.37
117	3.7083	334	0.292	7874.228	0.9655	30.90	29.83
"	"	247	0.959	25726.074	0.9254	"	28.59
118	3.4791	334	0.246	7070.794	0.8670	35.94	31.16
"	"	247	0.790	22707.022	0.8169	"	29.36
119	5.9653	334	0.247	4140.613	0.5077	39.29	19.95
"	"	247	0.791	13260.020	0.4770	"	18.74
120	3.0625	334	0.192	6269.387	0.7688	23.57	18.12
"	"	247	0.699	22824.489	0.8211	"	19.35

CONTINUACION TABLA VII

MUESTRA	CONCENTRACION MOL $L^{-1} * 10^{-5}$	λ max	ABSORBANCIA A	COEFICIENTE DE EXTINCION ϵ	PUREZA ϵ	RENDIMIENTO PRACTICO	RENDIMIENTO PURO REAL
121	2.7014	334	0.179	6626.194	0.8125	52.59	42.73
"	"	247	0.630	23321.241	0.8389	"	44.12
122	3.2780	334	0.205	6267.579	0.7686	35.17	26.76
"	"	247	0.719	21982.390	0.7910	"	27.82
123	4.5000	334	0.197	4377.777	0.5368	89.04	47.79
"	"	247	0.686	15244.444	0.5484	"	48.83
124	4.6944	334	0.197	4196.489	0.5146	34.86	17.94
"	"	247	0.750	15976.480	0.5747	"	20.03
125	2.4306	334	0.154	6335.884	0.7769	78.92	61.31
"	"	247	0.641	26372.089	0.9487	"	74.87
126	4.1146	334	0.260	6318.962	0.7749	62.66	48.56
"	"	247	0.959	23307.240	0.8384	"	52.53
127	3.6250	334	0.236	6510.344	0.7983	21.12	16.86
"	"	247	0.8965	24731.034	0.8896	"	18.79

CONTINUACION TABLA VII

MUESTRA	CONCENTRACION MOL $L^{-1} * 10^{-5}$	λ_{max}	ABSORBANCIA A	COEFICIENTE DE EXTINCION ϵ	PUREZA ϵ	RENDIMIENTO PRACTICO	RENDIMIENTO PURO REAL
128	0.8715	334	0.069	7917.383	0.9708	43.45	42.18
"	"	247	0.237	27194.492	0.9782	"	42.50
129	2.4097	334	0.167	6930.323	0.8498	27.83	23.60
"	"	247	0.588	24401.377	0.8778	"	24.43
130	1.9375	334	0.147	7587.097	0.9304	35.54	33.07
"	"	247	0.509	26270.968	0.9451	"	33.59
131	2.3611	334	0.166	7030.621	0.8621	39.69	34.22
"	"	247	0.601	25454.237	0.9157	"	36.34
132	2.3883	334	0.161	6741.196	0.8266	28.06	23.19
"	"	247	0.558	23384.834	0.8412	"	23.65
133	2.7778	334	0.152	5471.956	0.6709	18.70	12.55
"	"	247	0.607	21869.825	0.7864	"	14.71

T A B L A VIII

PUREZA DE ISOMERO α POR INFRARROJO DEL ACIDO
SULFONICO, NIVEL LABORATORIO

REACCION	PORCENTAJE DE ISOMERO α
1	82.54
2	97.288
3	102.28
4	98.97
5	89.66
6	83.54
7	93.16
8	94.92
9	94.12
10	92.66
11	94.97
12	93.87
13	98.83
14	97.21

CONTINUACION TABLA VIII

REACCION	PORCENTAJE DE ISOMERO α
15	101.89
16	92.37
17	95.74
18	102.14
19	97.98
20	100.54
21	91.95
22	88.97
23	81.29
24	90.32
25	82.01

T A B L A IX

PUREZA DE ISOMERO α (ALFA) POR INFRARROJO DEL
 ACIDO NAFTALEN SULFONICO, NIVEL PILOTO

REACCION	PORCENTAJE ISOMERO α
200	90.14
201	83.10
202	87.49
203	89.25
204	81.15
205	80.92

T A B L A X

PUREZA DE ISOMERO α (ALFA) POR INFRARROJO
DEL NAFTOL, NIVEL PILOTO

REACCION	PORCENTAJE DE ISOMERO α
300	95.33
301	92.80
302	95.69
303	89.68
304	88.42
305	88.50
306	89.48
307	76.43
309	74.08
310	89.43

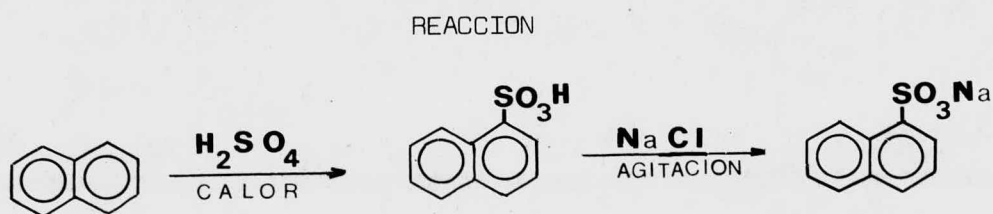
V

D I S C U S S I O N

El método elegido para la obtención de 1-naftol en la presente tesis, fue haciéndose primero una sulfonación y posteriormente una fusión al calina; utilizándose las materias primas mencionadas en los antecedentes, ya que los métodos reportados en la literatura de patentes (24, 25, 26, 27, 28, 29, 30) presentan condiciones de reacción más complicadas.

En el presente trabajo, se trató de encontrar las condiciones óptimas para la obtención del isomero α , para lo cual se variaron la temperatura, el tiempo de reacción y la cantidad de ácido sulfúrico presente en la reacción.

Según se ha mencionado (14, 20) que en la reacción de sulfonación la temperatura, es el parámetro fundamental para la obtención de los ácidos α y β -naftalen sulfónicos. Variándose la temperatura en un intervalo entre 40 y 80°C., ya que a una temperatura mayor se obtiene el isomero Beta.



El tiempo de reacción y la cantidad de ácido sulfúrico se estudiaron - con la finalidad de aumentar el rendimiento de la reacción. (Ver ta-- blas I y III)

En algunas de las reacciones se vió que quedaba algo de naftaleno sin reaccionar, y se encontró que los siguientes factores son los que contribuyen a esto:

- a) El tamaño de partícula del naftaleno
- b) La cantidad de ácido sulfúrico utilizada
- c) La temperatura de reacción
- d) Al tiempo de reacción

Para lograr una reacción total hay que controlar estos factores.

Debido a la solubilidad del ácido naftalen sulfónico en agua, para poderlo recuperar se vierte la mezcla de sulfonación sobre una solución saturada de cloruro de sodio, precipitando el sulfonato de sodio con - algo de cloruro de sodio. Se encontró que la cantidad coprecipitada - de cloruro de sodio no fue constante sino que variaba de reacción a -- reacción.

La preparación de los isómeros α y β obtenidos en las reacciones de sulfonación pudieron ser determinados mediante el uso del infrarrojo, ya que el isómero α presenta un pico en 615 y el β en 688 cm^{-1} .

Mediante comparación con una gráfica patrón, preparada con los espectros obtenidos de diferentes proporciones de los isómeros α y β , se pudo determinar la cantidad de isómero.

A temperatura de 80°C., se reduce la proporción del isómero α . Según se ve en las tablas VIII y IX. Temperaturas inferiores a esta (80°C.) da un porcentaje de isómero α del 90 a 100%.

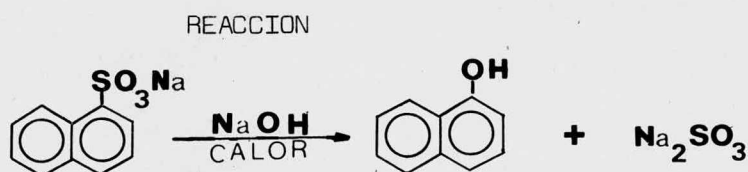
Las cantidades de ácido sulfúrico en estas reacciones fué muy importante: cuando se trabajó la escala pequeña, sí se usaban proporciones bajas de ácido sulfúrico. Las reacciones no se llevaron a cabo por completo quedando naftaleno sin reaccionar. Cuando se realizaron las pruebas a escala piloto se logró reducir la cantidad de ácido sulfúrico necesario sin detrimento a la reacción.

El tiempo de reacción no fue un parámetro muy importante ya que después de 2 horas casi todo el naftaleno había reaccionado.

La concentración de la salmuera utilizada para las precipitaciones fue a saturación (35.7 gr. de cloruro de sodio por 100 gr. de agua).

Se vió que al reducir la concentración de cloruro de sodio hasta en un 40%, la recuperación del ácido sulfónico siguió siendo alta.

Las materias primas utilizadas en las reacciones de fusión alcalina, fueron las obtenidas en las reacciones de sulfonación, utilizándose como producto crudo.



Para las fusiones alcalinas a nivel laboratorio, se usó siempre una cantidad en exceso de hidróxido de sodio ya que los intentos para reducir la proporción de hidróxido de sodio traían como consecuencia que se quemara la mezcla de reacción.

En las reacciones de fusión alcalina a nivel piloto, las relaciones estequiométricas de los reactivos (1-naftalen sulfonato de sodio e hidróxido de sodio) se pudieron bajar hasta una relación molar de 1 a 2 (1 Kg-mol de 1-naftalen sulfonato de sodio por 2 Kg-mol de hidróxido de sodio).

En la obtención del producto de la fusión alcalina (1-naftol) el tiempo juega un papel importante en cuanto al rendimiento. (Ver tablas II y IV)

Con el objeto de abatir la temperatura de reacción se añadió cloruro de amonio en las reacciones de fusión alcalina; obteniéndose resultados positivos; ya que se logró un decremento considerable en la temperatura de reacción.

Mediante el análisis de los espectros de infrarrojo del 1-naftol que se obtuvieron, se vió que el cloruro de amonio no interfirió en la obtención del 1-naftol.

Esto nos permite un mejor control de la temperatura de reacción, y menos desgaste del equipo utilizado, en pérdidas por la corrosión -- causada por el alcali fundido. Provocando con esto un ahorro en la economía del proceso.

VI

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

- 1.- Se analizaron los parámetros para la reacción de sulfonación del naftaleno, encontrándose que la mayor proporción del isomero α se obtiene cuando la temperatura es inferior a 80°C.
- 2.- El tiempo de reacción para la sulfonación no es muy importante - excepto cuando la temperatura de reacción es muy baja.
- 3.- La salmuera utilizada para la precipitación del ácido sulfónico puede ser del 60 al 100% de concentración.
- 4.- Es necesario que el ácido sulfúrico se encuentre en un gran exceso cuando las reacciones son en pequeña escala, pero cuando aumenta la escala puede reducirse la proporción de ácido sulfúrico.
- 5.- En la fusión alcalina; el cloruro de amonio permite una reducción considerable en la temperatura de reacción, sin afectar el producto final.
- 6.- Las fusiones alcalinas a nivel laboratorio se quemaban cuando se redujo la proporción de hidróxido de sodio con relación al 1-naftalen sulfonato de sodio, en cambio a nivel piloto pueden realizarse en proporciones molares de 1:2 (1 Kg-mol de 1-naftalen sulfonato de sodio por 2 Kg-mol de hidróxido de sodio).

7.- El tiempo de la fusión alcalina es importante, encontrándose un óptimo después del cual decrece el rendimiento.

VII

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

- (1) Technical Information ✓
Sevin Carbaril insecticide.
Union carbide corporation
agricultural products and services
U.S.A. (1976)
- (2) C. F. Wilkinson ✓
Insicticide Biochemistry and physiology
Cap. 5
Pág. 202
Plenum press
New York and London (1976)
- (3) D. P. Jhonson, Union carbide corporation
J. Ass. Oficial Agr. Chem. 47 (2):283-286
April (1964)
- (4) Gaines, T.B., Toxicol & Appl. Pharm 2:88-99 (1960) ✓
- (5) Tesis. Jiménez Gonzáles Cosío Eduardo ✓
Estudio Técnico Económico para la instalación
de una planta de Sevin.
Facultad de Química U.N.A.M.
México (1971)
- (6) Union carbide chemicals Co.,
U.S. 2 903 478 y 3 009 855
- (7) Pesticides process encyclopedia ✓
Chemical technology Review No. 81

- (8) Información directa
Fertimex
Morena No. 804 Col. Narvarte
México 12, D.F. (1978)
- (9) Asociación Nacional de la Industria Química
Investigación directa.
Av. Vicente Suárez No. 13
México 11, D.F. (1978).
- (10) Secretaría de Industria y Comercio
Dirección General de Estadística
Artículo 123 No. 88 - 2º Piso
México. (1978)
- (11) Secretaría de Hacienda y Crédito Público
Dirección General de Aduanas
(1976)
- (12) Raymond E. Kirk, Donald F. Othmer
Encyclopedia of chemical technology
Vol. 9, Naphthalene
Pág. 216-228
The intersciencie encyclopedia, Inc.
New York (1960)
- (13) Moulton, R.S.
National Fire Codes, Natl. Fire Protect. Assoc.
Vol. I.
Boston (1948)

- (14) W.L. Faith, Donald B. Keyes, Ronald L. Clark
Industrial chemicals
Ammonium chloride, Beta-naphthol, naphthalene,
Sodium chloride, sodium hydroxide, sulphuric acid.
Pág. 85-88; 147-149; 528; 675; 699; 748.
John Wiley & Sons, Inc.
New York, London (1965)
- (15) Anuario Estadístico del Comercio Exterior de
los Estados Unidos Mexicanos
Pág. 509
México (1975)
- (16) Información directa
Industrial Minera México, S.A.
Baja California 200
México 11, D.F., (1978)
- (17) Guía de los mercados de México
Pág. 148
México (1975-1976)
- (18) Información directa
Sosa Texcoco, S.A.
Sullivan 51,
México 4, D.F. (1978)
- (19) Modesto Bargallo
Tratado de Química Inorgánica, fundamental y sistemática
Cap. 17, elementos representativos y sus compuestos
Pág. 374-375
Editorial Porrúa, S.A.
México (1972)

- (20) P. H. Groggins
Unit process inorganic synthesis
Cap. 7, sulfonación y sulfatación
Pág. 316, 364-367, 379-381
Mc. Graw-Hill Company
U.S.A. (1958)
- (21) Encyclopedia of Sciencia and Technology
Vol. 9
Pág. 2, 3.
Mc. Graw-Hill Book company, Inc.
U.S.A. (1960)
- (22) Dicctionary of organic compunds
Vol. 4
Pág. 2372, 2378.
Eyre & spttiswood publishers. LTD.
London (1965)
- (23) The Merck Index
Merck I Co. Inc.
eighth ed.
U.S.A. (1968)
- (24) William E. Loch.
U.S. 3 033 903
May 8, 1962.
- (25) Robert Johnson
U.S. 2 595 266
May 6, 1956.

- (26) Henry C. Chitwood, John T. Fitzpatrick
George W. Fowler, Benjamin T. Frevre
U.S. 2 640 084
May 26, 1953.
- (27) Emil Laage
U.S. 1 879 337
Sep. 27, 1932.
- (28) Daniel Tyrer
U.S. 2 407 045
Sep. 3, 1946
- (29) William J. Cotton
U.S. 1 962 137
Jun. 12, 1934
- (30) Daniel Tyrer
U.S. 2 452 404
Oct. 26, 1948
- (31) Información directa
Union Carbide, S.A.
México (1978)
- (32) Mario Gutiérrez Contreras
Manual de análisis cuantitativo
Cap. VII. Reacciones de precipitación, argentimetría
Pág. 327-330
Comisión de operación y Fomento de actividades
Académicas del I.P.N.
México, D.F. (1960)

- (33) H. A. Flaschka A. J. Barnard, Jr. P. E. Sturrock
Química analítica cuantitativa
Cap. 10 Titulaciones argentométricas
Pág. 144-146
Compañía Editorial Continental, S.A.
México, D.F. (1973)
- (34) Robert L. Pecsok, L. Donald Shields
Métodos Modernos de Análisis Químicos.
Cap. 9. Análisis cuantitativo por absorción
de radiación electromagnética
Pág. 155-160
Editorial Limusa
México (1973)
- (35) Douglas A. Skoog, Donald M. West
Análisis Instrumental
Cap. 3. Técnicas e instrumentos para medir la
absorción de radiación ultravioleta y
visible.
Pág. 27-37
Editorial Interamericana, S.A. de C.V.
México, D.F. (1975)
- (36) John R. Dyer
Applications of absorption spectroscopy
of organic compounds.
Cap. 2 Ultraviolet spectroscopy
Pág. 4-5
Cap. 3. Infrared spectroscopy
Pág. 29
Prentice-Hall, Inc.
London (1965)
- (37) Sadtler standard spectra
infrared spectrogram
U.S.A. (1972).